

3°) NON-REPRODUCTIBILITE DES ESSAIS D'HYDRATATION EN CALORIMETRIE

Actuellement d'usage courant, la microcalorimétrie isotherme en tant que méthode de suivi de la cinétique d'hydratation des liants calciques a été introduite par CALVET lui-même en collaboration avec LONGUET (36). DE TOURNADRE (37) a poursuivi l'étude de l'hydratation des aluminates de calcium par cette méthode mais semble avoir rencontré des difficultés dues à la non-reproductibilité des essais. LONGUET signale par ailleurs (148) cette difficulté dans le cas de l'hydratation de l'aluminate monocalcique (nous avons déjà rencontré ce problème au paragraphe 2°).

Deux prises d'essai de la même préparation de CA, dans des conditions d'hydratation identiques, n'ont pas le même temps d'hydratation, ni des périodes de latence de même durée. Pourtant, tous les paramètres fixés par l'expérimentateur ont dans les deux cas des valeurs égales (masse, rapport d'hydratation, etc).

Au cours de notre travail, nous nous sommes heurtés longtemps à cette difficulté, qui rend vaine toute étude sérieuse de la réactivité de l'aluminate monocalcique vis à vis de l'eau par cette méthode expérimentale. Ceci est d'autant plus surprenant que, dans les mêmes conditions, la cinétique d'hydratation du Sulfate de Calcium est bien reproductible et qu'apparemment celle du ciment Portland à base de silicates de chaux le serait aussi.

Nous avons cherché à déterminer le ou les paramètres qui, à notre insu, n'étaient pas fixés dans nos conditions opératoires. La solution que nous avons finalement trouvée au terme d'une investigation d'autant plus laborieuse que les essais d'hydratation sont longs, n'est pas sans incidence sur l'idée qu'on peut se faire du mécanisme d'hydratation.

3.1. Influence de la nature du produit sur la reproductibilité.

La non-reproductibilité de la cinétique d'hydratation de l'aluminate monocalcique est un phénomène général (quoique à des degrés divers) quelles que soient l'origine et la température de cuisson des préparations considérées. On l'observe aussi bien avec des produits synthétisés au laboratoire que sur du SECAR commercial, mélange co-cuit de CA et de CA₂. Le ciment alumineux (qui contient aussi de la Silice et du Fer) serait le seul à échapper à cette caractéristique (nous ne l'avons pas nous-mêmes expérimenté).

../...

Les variations autour du temps d'hydratation moyen, pour une même préparation et dans des conditions opératoires identiques, prennent des proportions importantes. Pour des produits qui s'hydratent en une quinzaine d'heures et qui généralement contiennent des traces de $C_{12}A_7$, elles dépassent rarement 30%. Par contre, pour des préparations comportant des traces de CA_2 et qui atteignent à température ordinaire des temps d'hydratation de l'ordre de 24 h, il n'est pas rare que les écarts dépassent les 100% de cette durée d'hydratation. Les écarts de reproductibilité sont donc d'autant plus importants que le temps d'hydratation est long, non seulement en valeurs absolues mais encore en valeurs relatives par rapport à cette durée d'hydratation.

3.2. Influence des conditions d'hydratation sur la reproductibilité.

La dispersion des résultats n'est pas affectée par les variations des conditions dans lesquelles est réalisée l'hydratation dans cette méthode expérimentale de calorimétrie (masse de la prise d'essai allant de 125 mg à 1 g, rapport Eau/Solide variant de 0,4 à 2).

On peut craindre cependant, que la cellule de réaction en acier inoxydable ne soit polluée d'un essai à l'autre, par des traces de produit hydraté qui auraient adhéré fortement aux parois au cours de l'hydratation précédente, et que le nettoyage à l'acide chlorhydrique dilué n'aurait pas complètement éliminées.

Si, d'autre part, la force du nettoyage à l'acide augmente les parois de la cellule de réaction en acier inoxydable sont attaquées et, malgré les nombreux rinçages, peuvent contaminer ensuite par des traces de chlorure l'hydratation suivante. Nous avons alors eu recours au dispositif décrit au chapitre II utilisant des fonds de tube à essai en verre pour y effectuer la réaction d'hydratation. Ce fond de tube est renouvelé à chaque opération. Le contact thermique avec la cellule en acier inox est assuré par du Mercure. L'adoption de ce dispositif a été une première étape dans l'amélioration de la reproductibilité des essais mais ne permet pas à elle seule une fiabilité complète.

3.3. Influence de la température sur la reproductibilité.

On remarque encore qu'à 25°C, on se situe dans la partie fortement croissante de la courbe de vitesse d'hydratation en fonction de la température (cf paragraphe 1°). Pour un écart de température de 0,5°C seulement, le temps d'hydratation varie de plus de 2 heures. Pourtant, la régulation de température du bloc calorimétrique oscille de moins de 0,1°C autour de la valeur de la consigne (quand la température du local reste inférieure de quelques degrés). .../..

Pensant alors que la non-reproductibilité des essais pouvait provenir de la superposition dans cette zone de transition, des 2 réactions de formation de CAH_{10} et C_2AH_8 dont la proportion pourrait varier de manière importante en fonction d'écart minime de température, nous avons effectué des essais d'hydratation à 20 et à 35°C. Les variations du temps d'hydratation pour des conditions opératoires identiques y apparaissent de la même façon.

Nous avons ensuite observé que, par rapport au Sulfate de Calcium, l'aluminate monocalcique est un produit qui se mouille mal. Si l'on fait tomber doucement une goutte d'eau sur du CA étalé dans un verre de montre, celle-ci met un certain temps à mouiller la poudre. Les propriétés de tension superficielle du CA sont encore mises en évidence lorsqu'on le mélange à de l'eau dans un bécher et qu'il a tendance à garder emprisonnées des bulles d'air. Sur la base des observations précédentes, on peut craindre qu'à certains moments il y ait "mottage" de la poudre qui créerait ainsi des conditions locales venant perturber l'ensemble du processus d'hydratation. Plutôt que d'injecter l'eau d'hydratation au même endroit de la prise d'essai et de lui laisser le soin ensuite de se répartir, nous avons préféré entre chacune des microimpulsions de la seringue d'injection (*cf chapitre II*) faire tourner celle-ci sur elle-même de façon à arroser autant que cela était possible toute la surface de la prise d'essai. L'adoption de cette manière de procéder n'a pas sensiblement amélioré la reproductibilité des essais. Toujours dans l'idée de favoriser le contact eau-solide et prenant le parti de rompre l'équilibre thermique du bloc calorimétrique par son ouverture, nous avons tenté alors de gâcher la pâte, manuellement durant quelques minutes, juste après l'injection d'eau dans celle-ci. Toutes ces tentatives sont restées sans effet.

4.4. Influence de la granulométrie sur la reproductibilité.

Le fait de séparer des tranches granulométriques a immédiatement amélioré la reproductibilité des essais d'hydratation. Il est apparu alors que non seulement l'hydratation des fines particules ($\phi < 40\mu$) n'était pas reproductible en elle-même, mais encore que ces fines particules venaient perturber l'hydratation des fractions granulométriques supérieures. Il n'est pas rare par exemple que l'effet thermique correspondant à l'hydratation des fines particules soit composé de la superposition de deux pics et à ce titre présente deux maxima de hauteurs inégales.

Les moyens classiques de tamisage (tables vibrantes) se sont révélés insuffisants pour séparer des plus grosses ces fines particules qui, dans la

plupart des cas, représentent 80% du total. Le seul moyen efficace pour les séparer complètement et arriver à des fractions granulométriques pour lesquelles l'hydratation est vraiment reproductible à 5% près, est d'utiliser une tamiseuse à circulation d'air du type "ALPINE" (134-149). Les courbes d'hydratation présentées au paragraphe 2° (*figure 24*) montrent les écarts qui existent pour les deux fractions granulométriques $40\mu < \phi < 100\mu$ et $\phi < 40\mu$ ainsi séparées. La figure qui suit montre la dispersion des résultats obtenus avec la même préparation avant tamisage (*cf. figure 29*). Encore s'agit-il d'une de ces préparations à hydratation rapide pour lesquelles les écarts ne sont pas très importants.

4.5. Discussion.

Plutôt que la nature du produit, c'est donc sa répartition granulométrique qui est la cause de la plus ou moins grande reproductibilité de son hydratation.

Ainsi, pour une même préparation, suivant le mode de broyage utilisé, nous avons obtenu dans un cas un produit dont la cinétique d'hydratation est bien reproductible, et dans l'autre cas des durées d'hydratation variables.

- Dans le premier cas, le broyage est effectué en plusieurs temps en ne reprenant pour l'opération suivante que la partie du solide qui ne passe pas au travers des mailles de 100μ du tamis.

- Dans le second cas, le solide est broyé en totalité jusqu'à ce qu'il n'y ait plus aucun refus au tamis de 100μ .

Dans ce deuxième mode de broyage, les particules inférieures à 100μ continuent à être broyées pendant toute la durée de l'opération et la répartition granulométrique ainsi obtenue comporte certainement une plus forte proportion de particules ultra-fines.

Si la non-reproductibilité est fonction de la répartition granulométrique, n'y aurait-il pas à ce niveau des variations d'une prise d'essai à l'autre ? Leur masse de 250 ou 500 mg est suffisamment importante par la population des grains qui la constituent pour que statistiquement la répartition granulométrique soit constante entre prélèvements dans une même préparation. Pour la même raison, la moyenne des variations de composition que peuvent présenter ces grains entre eux, sera la même d'un échantillon à l'autre.

Comment expliquer alors que cette non-reproductibilité soit liée à la présence de très fines particules ?

HYDRATATION EN CALORIMÉTRIE
($E/S = 1$, pas d'agitation, 25°C)

(Préparation de CA comportant des
traces de C_{12}A_7 résiduel)

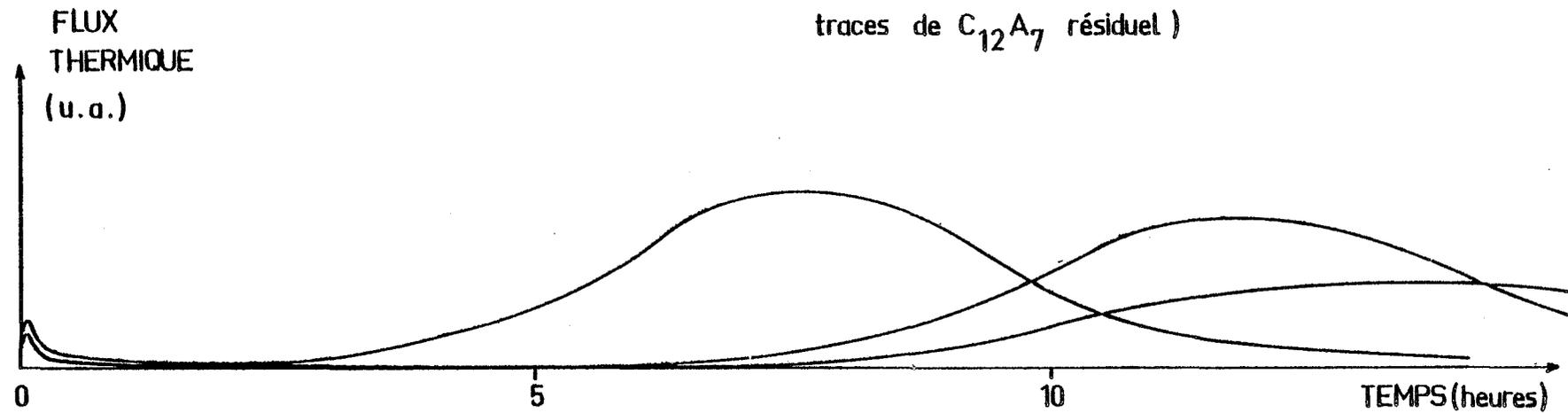


Figure 29 : EXEMPLE DE LA NON-REPRODUCTIBILITÉ DE LA CINÉTIQUE D HYDRATATION DU CA
(Produit NON-TAMISÉ)

Au terme d'une recherche où beaucoup d'autres possibilités ont été envisagées, le seul moyen qui nous a permis d'obtenir des essais d'hydratation vraiment reproductibles a été de séparer efficacement ces très fines particules. Cette opération laisse des grains calibrés, donc présentant des espaces intergranulaires relativement bien réguliers. Ceci laisse à penser que le paramètre qui n'était pas fixé était précisément la géométrie de la poudre et du système réactionnel. Des grains calibrés ne peuvent guère s'accoler les uns aux autres ou se tasser au delà d'un certain seuil. Par contre, des prises d'essai ayant une répartition granulométrique seulement bornée supérieurement $\phi < 100\mu$ ou $\phi < 40\mu$ et comportant une certaine proportion de particules ultra-fines, peuvent différer entre elles (ou d'un endroit à l'autre) par le tassement des grains entre eux, c'est à dire par la dimension des espaces intergranulaires qu'elles comportent.

Dans les essais de calorimétrie cités ici et réalisés avec le microcalorimètre ARION, le fond de tube à essai en verre utilisé comme cellule de réaction a un diamètre de 16 mm. D'autres essais ont été réalisés avec un deuxième microcalorimètre dont nous disposions (*cf chapitre II*) dont les cellules de réaction, toujours en verre, ont un diamètre de 8 mm seulement. Du fait même de la géométrie de ce deuxième réacteur, la prise d'essai est disposée suivant une plus grande épaisseur (et est surmontée aussi par une plus grande hauteur de surnageant liquide - Nous avons pris la précaution de vérifier que le fond se mouillait bien et rapidement). Dans cette configuration, ne serait-ce que sous son propre poids, au cours des opérations de mise en place de la cellule, le produit se trouve inévitablement plus ou moins tassé. Les variations à ce niveau sont certainement plus importantes que dans le premier cas, où la poudre est répartie sur une surface plus grande. Avec ce deuxième dispositif réactionnel, nous avons toujours obtenu, pour les mêmes produits, des essais beaucoup moins reproductibles qu'avec les cellules de réaction plus larges. Ce fait même nous a fait renoncer à employer ce deuxième appareil alors qu'il aurait pu nous permettre de multiplier les essais d'hydratation dont la durée unitaire limite considérablement l'étude qu'on peut en faire. Nous y voyons une confirmation de l'importance des paramètres fixant la géométrie du système réactionnel sur la réactivité d'une poudre, dans les conditions de l'hydratation en pâte.

4°) ETUDE DE L'HYDRATATION DE L'ALUMINATE MONOCALCIQUE PAR CONDUCTIMETRIE

La non-reproductibilité des essais de calorimétrie nous a amené à développer une autre technique expérimentale de suivi de l'hydratation, la conductimétrie électrique. L'application de cette technique au cas de l'aluminate monocalcique et les résultats obtenus sont exposés dans les sous-paragraphes 4-2 et 4-3. Il faut auparavant préciser les conditions dans lesquelles nous avons synthétisé les CA de réactivités différentes nécessaires à cette étude (*sous paragraphe 4-1*).

4.1. Préparation du CA.

La plupart des résultats précédents (*paragraphes 1°), 2°) et 3°)* ont été obtenus avec le CA dont la préparation et la caractérisation ont été présentées au début du premier paragraphe. Leur généralisation nous a cependant obligé à faire référence à d'autres CA de réactivités différentes. La non-reproductibilité de l'hydratation dans les essais de calorimétrie amène par ailleurs à s'interroger sur la possibilité d'obtenir un aluminate monocalcique vraiment pur. Toutes ces questions nous ont également conduit à envisager les problèmes posés par la synthèse du CA.

1°) Préparation du CA par Réaction Solide-Solide entre la chaux et l'alumine.

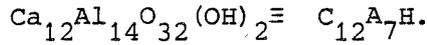
C'est ce procédé qui a permis à l'origine la synthèse et la découverte (99) des différents aluminates de chaux et qui est utilisé industriellement pour les fabriquer. On peut encore obtenir l'aluminate monocalcique par fusion de ces mêmes mélanges d'Alumine et de Chaux (ou de Calcite), ainsi que par déshydratation de CAH_{10} .

L'avènement de la technique de diffraction des rayons X a permis de nouveaux développements dans l'étude de cette réaction Solide-Solide (151 à 157). Citons en particulier les travaux de AUDOUZE (165) et de DE KEYSER (166 à 169). Des études plus récentes encore (170) utilisent l'Analyse Thermique Différentielle à haute température (171) pour déterminer le mécanisme de réaction.

Le but poursuivi dans les premiers travaux (100-101-158 à 164) était essentiellement la détermination du diagramme de phase $CaO - Al_2O_3$. Plusieurs points restent cependant mal connus. L'aluminate $C_{12}A_7$, en particulier, ne se formerait qu'en présence de traces d'humidité dans l'atmosphère du four

.. / ...

et n'aurait de place véritable que dans un diagramme ternaire $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-CaO-H}_2\text{O}$. Certains (173 à 176) attribuent à des groupes ioniques OH la stabilisation de la structure de ce corps dont la composition s'écrirait :



D'autres (172) trouvent qu'il contient de l'oxygène en excès par rapport à la stoechiométrie 12 (CaO), 7(Al_2O_3). Dans la première hypothèse, le diagramme de phase CaO- Al_2O_3 en atmosphère sèche présenterait un point eutectique entre C_3A et CA à 1360°C (cf figure 30). Par ailleurs, la fusion de CA à $1602 \pm 5^\circ\text{C}$ serait incongruente.

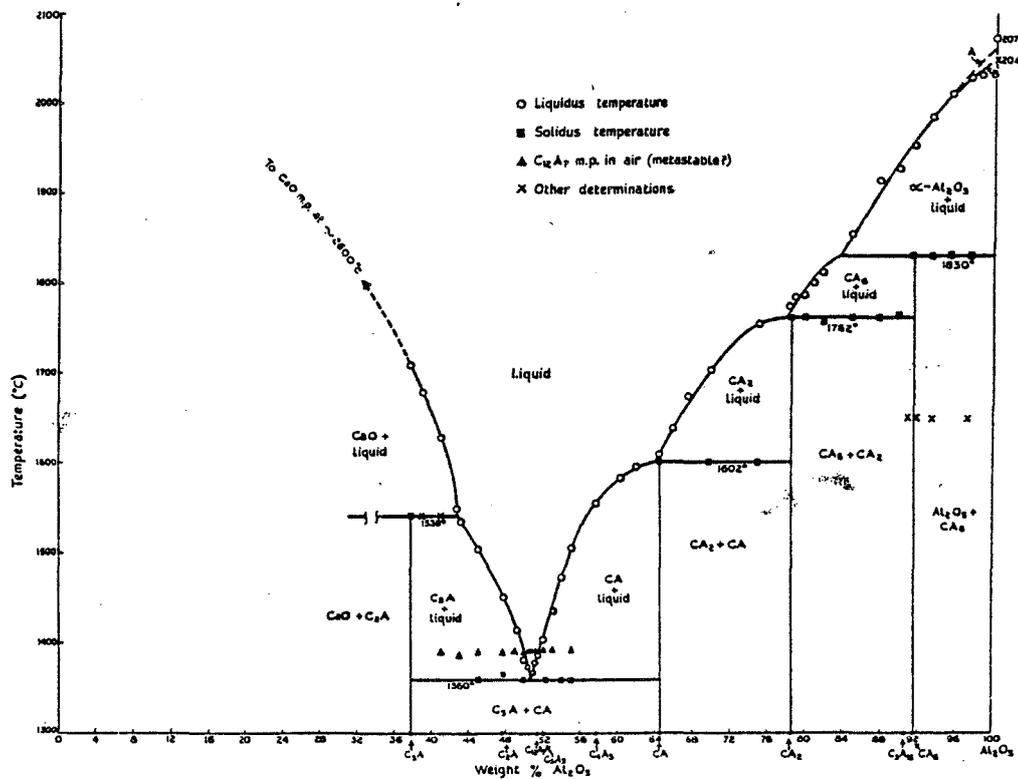


Figure 30: SYSTEME CaO - Al_2O_3 EN ATMOSPHERE EXEMPTÉ D'HUMIDITÉ

2°) Mode opératoire.

Des différentes études de la réaction Solide-Solide, Chaux-Alumine à haute température (1400°C environ), il découle qu'on ne peut synthétiser par ce moyen un CA véritablement pur. Il contient inévitablement des traces d'un des produits intermédiaires de la réaction, qui sont d'autres aluminates de composition C_{12}A_7 et CA_2 .

Il peut y avoir à cela plusieurs raisons :

- Un certain nombre de contraintes pratiques empêchent d'obtenir des degrés d'avancement atteignant l'unité. Il faut supposer alors que le CA ainsi synthétisé est sous ou sur-stoechiométrique en fonction de la composition du second aluminate qui se forme en traces en même temps que le CA.
- Il est inévitable aussi qu'au cours de la préparation, un peu de mélange soit perdu dans les opérations de transvasement, ou par volatilisation dans le four. De ce fait, il est très difficile, dans la pratique, de conserver, du début à la fin de la préparation, la chaux et l'alumine exactement dans le rapport stoechiométrique fixé lors de la pesée des réactants.

Ces préoccupations ont présidé à la définition de notre mode opératoire. Nous avons cherché à obtenir un degré d'avancement aussi poussé que possible et à mélanger aussi intimement qu'on le pouvait les deux réactifs solides. On sait, en effet, (177) que le degré d'avancement d'une réaction Solide-Solide dépend en grande partie du nombre de contacts qui existent entre grains.

Par ailleurs, nous avons évité toute opération de transvasement avant que le mélange intime des réactants ne soit réalisé.

. Choix des Réactants.

Notre choix s'est plus particulièrement porté sur les caractéristiques de l'Alumine, composé relativement inerte d'un point de vue chimique. Sachant que l'alumine β est très peu réactive, nous avons préféré une alumine basse teneur en soude (moins de 0,05%). Il s'agit d'une alumine α (RHONE-POULENC LS 20) dont la calcination à relativement basse température (1250°), laisse espérer par ailleurs qu'elle garde encore une certaine réactivité. Sa surface spécifique (8 à 10 m²/g) de valeur moyenne réalise un compromis entre les grandes surfaces de contact et la tendance à l'agglomération des particules qui en est la contre partie.

Le carbonate choisi est très pur lui aussi (qualité R.P.E. "Carlo Erba"). La chaux vive obtenue par décarbonatation d'un produit déjà très divisé aura certainement une surface spécifique élevée.

L'alumine est au préalable desséchée quelques heures sous air dans un four à 850°C et le carbonate dans un autre four à 400°C. Ces deux produits, après refroidissement au dessiccateur, sont pesés dans la proportion stoechiométrique $C/A = 1$ ou $\frac{Ca}{Al} = 0,5$ pour une masse totale de 15 g \pm 1 mg.

../...

. Mélange des deux poudres.

Cette opération est à la fois très délicate et très importante quand il s'agit comme ici de poudres très fines. En effet le nombre de contacts entre les grains de chacune des deux poudres et l'homogénéité du mélange en dépendent en grande partie. Nous avons pu observer en particulier que les différents mélanges à sec de ces deux poudres (même au moyen d'un appareil "TURBULA") sont très notablement imparfaits. Pour obtenir un mélange homogène, la mise en suspension des poudres en milieu liquide est un moyen efficace à recommander.

Les réactifs étant peu solubles, le plus simple est d'utiliser l'eau que semble en outre bien dissocier les agrégats entre grains d'une même poudre. On pourrait utiliser aussi des solvants organiques volatils (acétone, méthanol,..) et même l'azote liquide. Pour favoriser encore la dispersion des agrégats et le mélange intime des deux poudres, nous avons réalisé cette opération dans la jarre de broyage (en Carbure de Tangstène) d'un broyeur planétaire et, dans un deuxième temps, cobroyé en milieu liquide (assez étendu) les deux réactifs pendant quelques minutes. L'eau est ensuite évaporée sous agitation constante de la suspension, de façon à éviter d'éventuelles ségrégations par décantation. Ce mélange en milieu liquide, outre qu'il réalise un bon contact entre les deux poudres, élimine tout collage sur les parois avant mélange, ce qui ne manque pas d'arriver dans les opérations à sec, quelles qu'elles soient. Les deux prises d'essai sont ainsi mélangées en totalité et de manière uniforme. Si de petites quantités sont perdues ou restent collées au cours des opérations ultérieures de transvasement, on peut espérer que le rapport C/A n'en sera pas affecté puisqu'il s'agira alors d'un mélange homogène de Chaux et d'Alumine.

En effectuant le mélange par une mise en suspension en milieu liquide, nous retrouvons les conditions dans lesquelles est réalisée industriellement cette opération dans le procédé par "voie humide". La dispersion des agrégats entre particules solides doit encore pouvoir être améliorée en ajoutant des produits tensio-actifs qui agissent en de très faibles proportions. (Ces derniers (Produits dispersants "COULTRONICS") sont d'ailleurs utilisés dans ce but. dans la technique expérimentale de comptage des particules "COULTER-COUNTER"). De nature organique, ils seraient ensuite éliminés par combustion au cours de l'opération de décarbonatation qui suit.

. Décarbonatation.

Le mélange pulvérulent ainsi obtenu est ensuite disposé dans une nacelle en platine, et porté à 1000°C sous air dans un four, pendant 1 heure 30 mn environ. Cette opération est destinée à décomposer le carbonate en chaux vive.

La décarbonatation in situ assure une répartition encore meilleure de la chaux vive dans le mélange pulvérulent, et accroît encore ses possibilités de contact avec l'alumine.

Pastillage.

Là encore, cette opération est destinée à assurer pour la cuisson le plus grand nombre possible de contacts entre grains des deux réactifs. Sur le plan pratique cependant, elle se révèle très délicate. En effet, l'alumine α , produit très abrasif, est, dans notre cas, introduite sous forme d'une poudre très fine, et provoque des grippages fréquents de la matrice à pastiller.

Ce problème a été résolu par la conception et l'utilisation d'une matrice en 4 parties que l'on peut facilement démonter lors de l'opération de mise en forme de la poudre (carottes d'environ 5 cm de long pour 15 mm de diamètre). La pression appliquée est d'environ 2,5 tonnes/cm².

Cuisson.

La carotte placée dans une nacelle en platine, elle-même disposée dans un tube en alumine, est alors portée à haute température pour provoquer la réaction à l'état solide entre la chaux et l'alumine. Dans la mesure où l'on recherche un degré d'avancement aussi poussé que possible, la température de cuisson est aussi élevée que le permet la technologie du four utilisé. Avec des résistors en Carbure de Silicium, on peut opérer jusqu'à 1450°C. La durée des paliers à cette température de cuisson est d'environ 6 h, non compris une montée en température très progressive d'environ 2 heures. A l'issue de cette cuisson à l'air, l'alimentation est brusquement arrêtée et le four se refroidit naturellement compte-tenu de son inertie thermique. La carotte solide que l'on retire est alors d'une grande dureté et présente un retrait important par rapport à ses dimensions initiales.

Concassée, broyée, elle peut être repastillée à nouveau pour une deuxième ou une troisième cuisson. Après ces cuissons supplémentaires, elle n'atteint pas une compacité aussi élevée qu'après la première et est alors relativement friable. Ces cuissons supplémentaires à 1450°C ne font progresser que très faiblement le degré d'avancement de la réaction solide-solide. A titre d'exemple, pour une préparation contenant des traces de CA₂ résiduel, le rapport des pics principaux de diffraction X (CA₂ par rapport à CA) passe ainsi de 1 à 0,5% seulement. Compte-tenu de la difficulté pratique et de la longueur de ces opérations de préparation, une seule cuisson de 6 h est généralement suffisante.

En suivant ce mode opératoire, nous avons obtenu diverses préparations de CA et, en faisant varier les proportions de Chaux et d'Alumine à la pesée, différents aluminates. Ces produits ont été utilisés ensuite pour nos différents essais d'hydratation, en particulier en conductimétrie.

4. 2. Application de la méthode de conductimétrie au suivi de l'hydratation du CA.

Tracé des Courbes de WELLS.

Il est possible d'observer l'avancement de la réaction à travers la concentration en ions de l'eau d'hydratation. Cette méthode de suivi de l'hydratation donne lieu à l'établissement de courbes de concentration de la solution en fonction du temps, appelées courbes de WELLS (43). On effectue, à intervalles réguliers, des prélèvements de la solution sur lesquels on procède à une analyse chimique des espèces dissoutes. On observe ainsi des paliers de sursaturation de plusieurs heures qui finissent, comme pour le Sulfate de Calcium, par retomber au niveau fixé par l'équilibre de solubilité des produits finaux.

De telles études ont été plus particulièrement développées par BARRET et Coll. (44-45). Elles ont montré en particulier, que l'eau d'hydratation, une fois séparée par filtration de la phase solide, reste sursaturée pendant plusieurs heures et suit la même évolution qu'en présence du CA solide (178-179). La similitude des évolutions en l'absence et en présence du solide initial, met en évidence l'existence de la germination homogène dans le processus d'hydratation de l'aluminate monocalcique. Toutefois, quand la phase solide est présente, rien ne prouve qu'il s'agit du seul mode de germination effectif.

L'intérêt de cette méthode est de déterminer très précisément la concentration de chacune des espèces chimiques en solution et de permettre ainsi le suivi du rapport C/A en solution au cours de l'hydratation. On a pu montrer ainsi que ce rapport C/A en solution varie au cours de l'hydratation de l'aluminate monocalcique (180-181), alors que le rapport

$$\frac{\text{Ca}^{2+}}{\text{SO}_4^{2-}} = 1$$

reste constant au cours de l'hydratation du Sulfate de Calcium. L'inconvénient majeur de cette méthode semi-continue est qu'elle nécessite, pour chaque tracé de courbe, un nombre très important d'analyses.

../...

Méthode de Conductimétrie Electrique.

En enregistrant la conductibilité électrique de la suspension, on compte de la même façon tous les porteurs de charge en solution, et on reste dans l'ignorance de leurs proportions relatives. On dispose toutefois ainsi d'une méthode de suivi en continu, dont la facilité de mise en oeuvre permet de multiplier les essais. Cette méthode, à la fois globale et simplifiée, sans avoir la rigueur de la précédente, vient la compléter. Il faudra bien entendu rester prudent au niveau de l'interprétation, puisque, dans le cas de l'aluminate monocalcique, on peut obtenir la même conductivité électrique avec des rapports C/A en solution différents.

La durée du palier de sursaturation donne une mesure de la réactivité de l'aluminate monocalcique dans les conditions d'hydratation de la conductimétrie. Cette hydratation se prolongeant plusieurs heures, il faut éviter l'évaporation partielle de l'eau d'hydratation et sa recondensation sur le couvercle du vase de mesure, ces phénomènes étant loin d'être négligeables.

Pour cela, le vase dans lequel plonge la cellule de conductimétrie (cf chapitre 2 et figure 5), est placé dans un caisson dont la température est supérieure de plusieurs degrés à celle du système réactionnel (25°C). Cette température est maintenue constante par la circulation d'un liquide thermorégulé dans la double enveloppe du vase de mesure .

Non-Reproductibilité des essais de Conductimétrie dans le cas du CA.

Malgré cette précaution, l'hydratation du CA dans les conditions de la conductimétrie, n'est pas non plus reproductible. Comme pour la calorimétrie, deux prises d'essai de la même préparation de CA, dans des conditions d'hydratation identiques, n'ont pas le même temps d'hydratation, c'est à dire ici des paliers de sursaturation de même durée . Là encore, les écarts de reproductibilité sont d'autant plus importants que le temps d'hydratation est plus long. Non seulement les valeurs absolues de ces écarts vont croissant, mais aussi leurs valeurs relatives par rapport à la durée d'hydratation.

On remarque à ce propos, contrairement à ce qu'on observe pour le Sulfate de Calcium, que la vitesse d'agitation et le rapport d'hydratation E/S ont une influence sur la durée du palier de sursaturation de l'aluminate monocalcique. L'hydratation est accélérée pour des rapports E/S plus faibles (E/S = 10 au lieu de 20) et pour des vitesses d'agitation plus élevées. Ces variations de réactivité

en fonction des paramètres fixant les conditions d'hydratation sont observées pour des conductivités correspondantes de la solution sursaturée apparemment inchangées. Il importe donc de toujours opérer dans les mêmes conditions, mais cela ne suffit pas à assurer la reproductibilité des essais d'hydratation (cf figure 31).

La cause apparente de la non-reproductibilité de la cinétique d'hydratation dans les conditions de la conductimétrie peut être observée visuellement. On constate en effet que dès le mouillage de l'aluminate, une fine pellicule de particules ultra-fines se porte à la surface et stagne à l'interface Liquide-Air. Il y a donc inévitablement une partie du système réactionnel dont les conditions d'agitation et de mouillage ne sont pas celles fixées par l'expérimentateur pour l'ensemble de celui-ci. Cette pellicule stagnante s'épaissit progressivement, montrant par là que l'hydratation s'amorce toujours dans cette zone mal agitée (peut-être par formation de Monocarboaluminate Hydraté au contact du CO_2 de l'air (129)). Or, en pratique, on ne peut contrôler les conditions de formation de cette pellicule. Il est très probable que, d'un essai à l'autre, la manière de s'agglomérer de ces particules suit des variations importantes et c'est précisément dans cette zone sujette à de telles modifications que s'amorce l'hydratation. On comprend que dans ces conditions, la cinétique de cette réaction ne puisse pas être reproductible.

Le seul moyen d'empêcher la formation de cette pellicule serait d'ajouter dans l'eau d'hydratation des produits tensio-actifs (Produit dispersant "COULTRONICS") qui ont cependant par ailleurs, le grave inconvénient de modifier le mécanisme d'hydratation en venant s'adsorber sur les surfaces solides. De très petites quantités de ces adjuvants suffisent à assurer un mouillage uniforme à la totalité des particules solides quelle que soit leur taille. Il paraît toutefois impossible d'ajouter ces produits en de si faibles proportions d'une manière qui soit elle-même reproductible. Même en leur présence, on observe, outre une modification de la courbe d'hydratation, des variations dans la durée de celle-ci. Les écarts sont cependant moins importants.

La technique de conductimétrie, contrairement à ce qui pouvait être espéré à l'origine, ne résoud donc pas le problème de la non-reproductibilité de l'hydratation de l'aluminate monocalcique. Toutefois, comme nous allons le voir, elle est susceptible d'apporter un certain nombre d'informations semi-quantitatives quant au mécanisme d'hydratation de ce composé.

../...

4. 3. Réactivité du CA dans les conditions d'hydratation de la conductimétrie.

Observations préliminaires.

La conductibilité électrique de la solution au cours de l'hydratation de l'aluminate monocalcique est d'environ 3 mS (cf. figure 31). Elle est pratiquement inférieure de moitié à celle obtenue avec le Sulfate de Calcium.

Avec cette technique expérimentale de suivi en continu de l'hydratation, nous n'avons jamais observé, à proprement parler, de véritables paliers de sursaturation. Il s'agit plutôt de maxima fortement aplatis. Nous les avons obtenus également tant avec nos propres préparations d'aluminate qu'avec celles dont nous avons pu disposer par ailleurs.

Une analyse des phases solides, présentées juste après la chute de la conductibilité électrique de la solution, montre que le CA anhydre initial est loin d'être hydraté en totalité à cette échéance.

Un certain nombre d'"irrégularités" (qui se retrouvent pour toutes les prises d'essai d'une même préparation - cf figure 31) apparaissent quelquefois sur les courbes d'hydratation, notamment à la fin du palier de sursaturation. Elles se produisent autant avec des produits synthétisés en laboratoire qu'avec du "SECAR 250".

Contrairement à ce qu'on observe dans le cas du Sulfate de Calcium, la granulométrie de la prise d'essai modifie la courbe d'hydratation de l'aluminate monocalcique dans les conditions de la conductimétrie (cf. figure 31). On constate aussi que la dissolution des gros grains ($40\mu < \phi < 100\mu$) est plus lente que celle des fines ($\phi < 40\mu$).

Réactivité de l'aluminate monocalcique.

Le principal facteur de la réactivité semble être la composition minéralogique du matériau de départ : la réactivité dépend, en premier lieu, de la présence à l'état de traces, d'aluminates autres que $\text{Ca Al}_2 \text{O}_4$. On observe en effet, quand la préparation de CA étudiée contient des traces de CA_2 résiduel plutôt que de C_{12}A_7 , des temps d'hydratation beaucoup plus longs. En relation avec cette durée d'hydratation, la conductibilité électrique de la solution

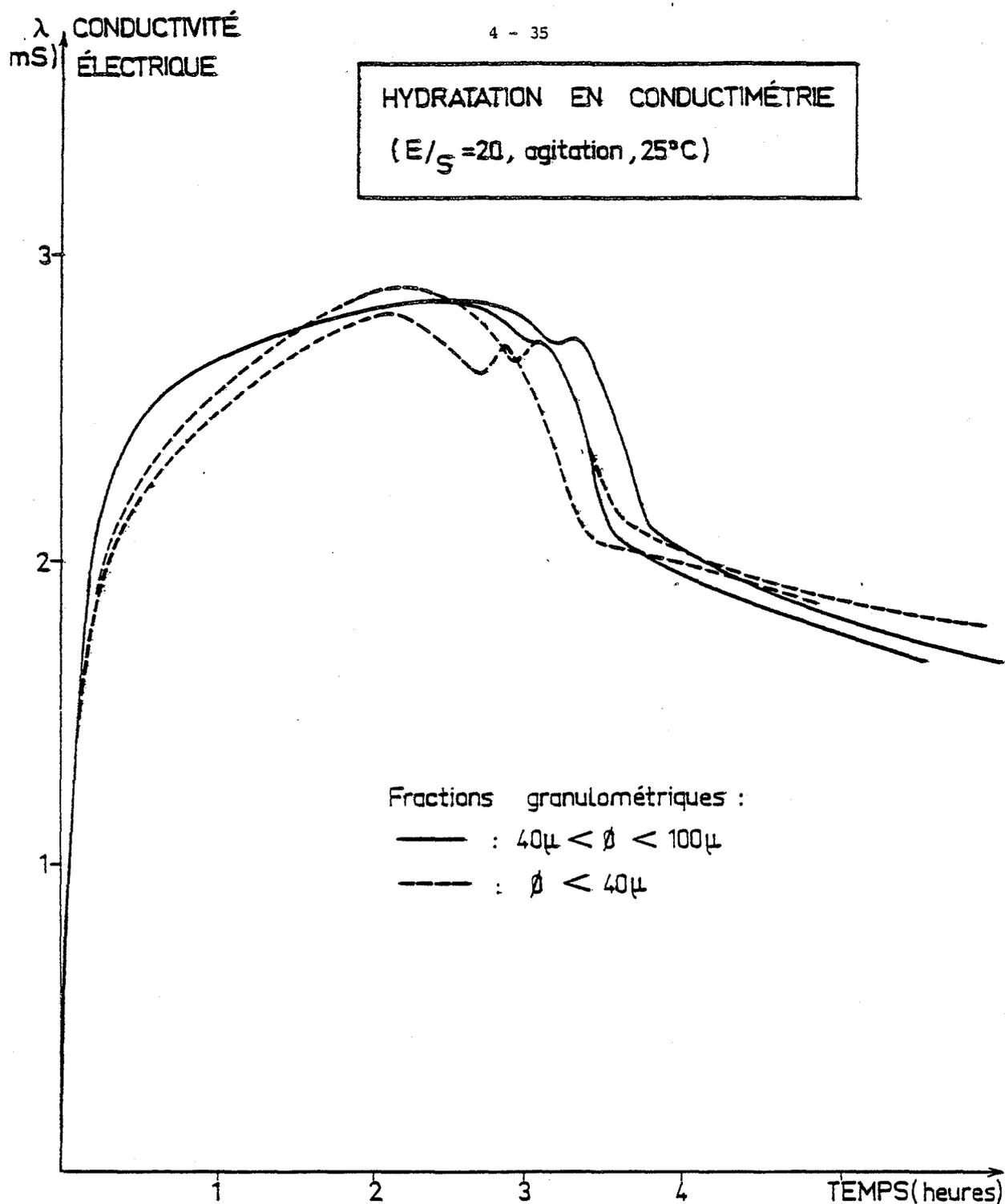


Figure 31 : PRÉPARATION DE CA CONTENANT DES TRACES DE $C_{12}A_7$ RÉSIDUEL (cf paragraphe 1°)

atteint des niveaux de plus en plus bas. La mise en solution se fait aussi plus lentement (*cf figure 32*). Ce résultat rejoint un fait déjà connu puisque lorsqu'on veut préparer un CA peu réactif, on a coutume de surdoser légèrement en Alumine le mélange initial pour être certain d'obtenir après cuisson, du CA_2 comme aluminat résiduel.

On sait par ailleurs que la combinaison avec l'eau de cet aluminat CA_2 pur ne se produit qu'à très long terme. Il est synthétisé pratiquement pur par réaction Solide-Solide à $1450^\circ C$ suivant le mode opératoire exposé au paragraphe 4°)-1 (il comporte alors des traces de CA résiduel). Son hydratation, dans les conditions de la conductimétrie, participe à l'évolution générale précédemment décrite : sa mise en solution est très lente et la conductivité électrique de la solution met plus de 30 heures à atteindre le niveau de solubilité des produits d'hydratation finaux. Le degré de sursaturation atteint est minime et retombe presque aussitôt à ce niveau (*cf figure 33*).

A l'opposé, en surdosant en chaux le mélange initial destiné à être transformé par réaction solide-solide à $1450^\circ C$, on obtient des préparations d'aluminat monocalcique comportant des proportions croissantes d'aluminat $C_{12}A_7$. En fonction de ces quantités, la mise en solution est plus rapide, le temps d'hydratation plus court, et la conductibilité électrique de la solution a tendance à être augmentée. Pour des proportions de $C_{12}A_7$ supérieures à 10%, un décrochement dans la première partie, fortement croissante, de la courbe de conductivité commence à apparaître (*cf figure 32*).

Effet accélérateur des ajouts de $C_{12}A_7$.

Dans les essais d'hydratation en calorimétrie, il est bien connu que des ajouts en proportion croissante de $C_{12}A_7$ raccourcissent chaque fois un peu plus le temps d'hydratation d'une préparation de CA. Dans les essais de conductimétrie, le même effet accélérateur par le $C_{12}A_7$ peut être observé pour des ajouts de ce composé inférieurs à 1% en poids (*cf figure 34*).

L'évolution des courbes de conductimétrie, en fonction de la proportion de $C_{12}A_7$ ajoutée en mélange, est similaire à celle obtenue pour des préparations de CA comportant des quantités croissantes de $C_{12}A_7$ formées au cours de leur synthèse (comparaison des figures 32 et 34). Dans le cas des mélanges toutefois, ces effets se manifestent pour des proportions bien plus faibles de $C_{12}A_7$ ajouté. En particulier, le décrochement, déjà signalé précédemment, apparaît ici pour des additions de $C_{12}A_7$ inférieures à 1%. Ceci prouve que cette irrégularité est bien due à la présence dans le CA de $C_{12}A_7$ résiduel.

Qu'en est-il dans le cas de l'hydratation du $C_{12}A_7$ pur ?
 .. / ...

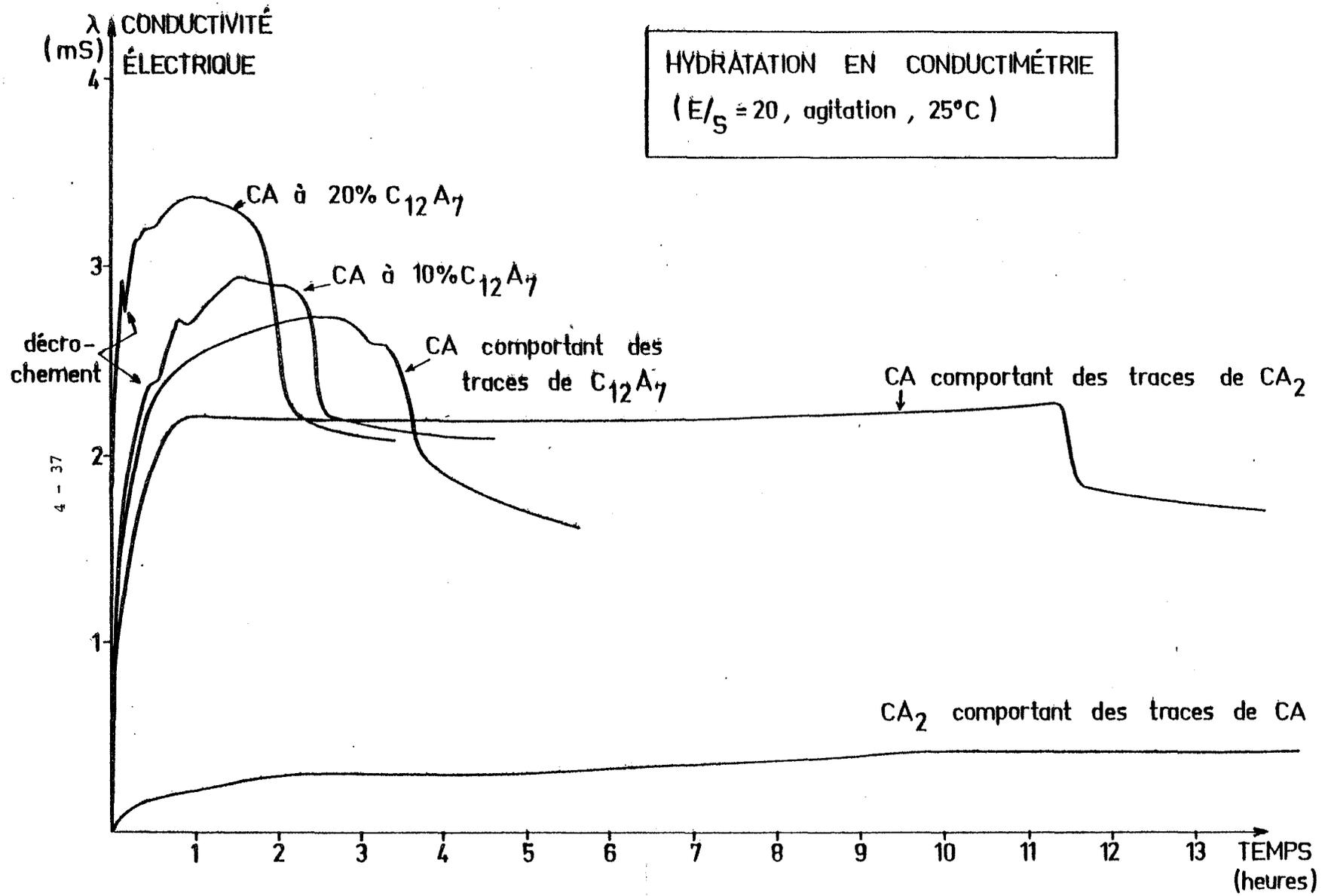


Figure 32 : RÉACTIVITÉ DE DIFFÉRENTES PRÉPARATIONS DE CA

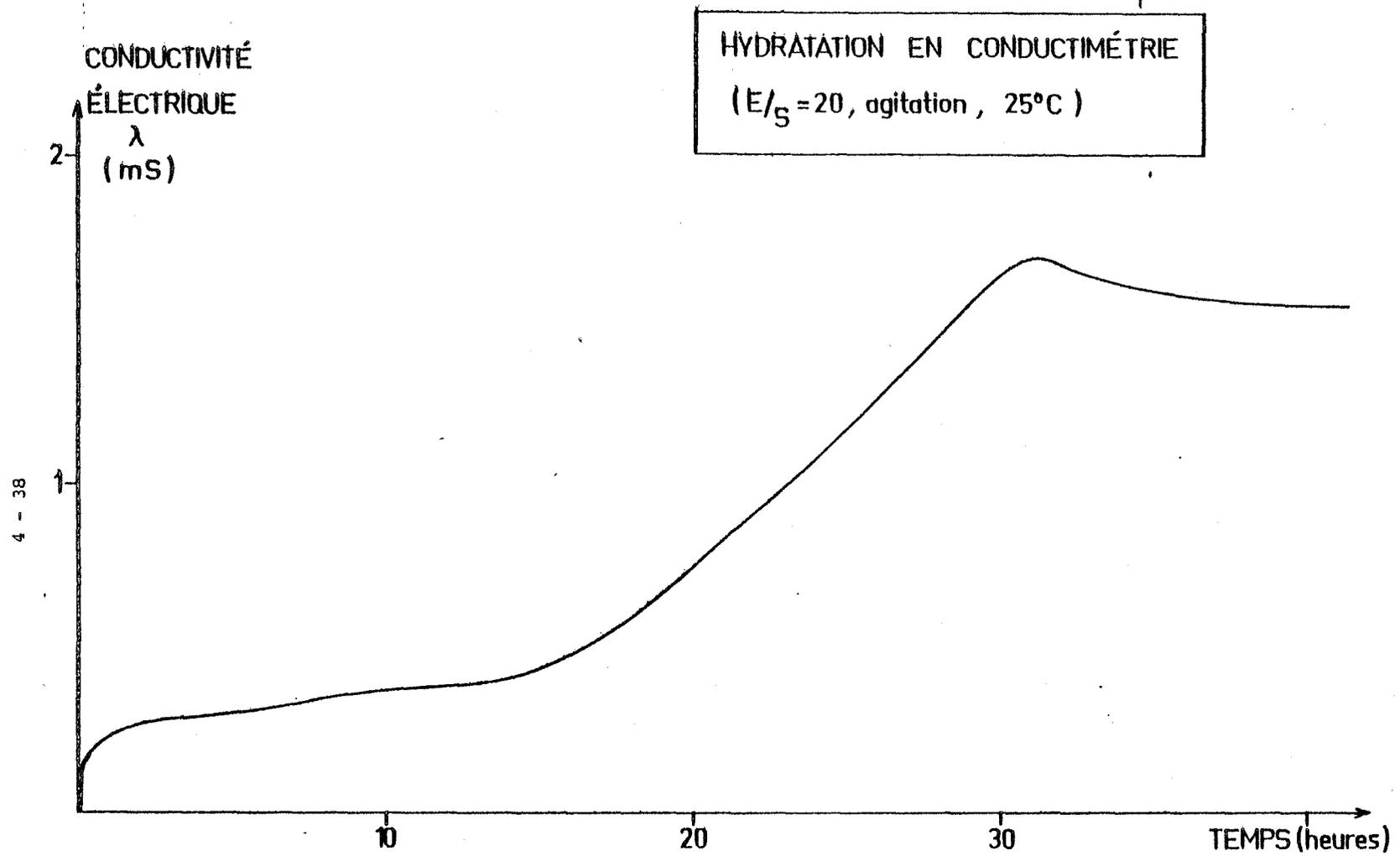


Figure 33 HYDRATATION DU CA PRATIQUEMENT PUR
(comportant des traces de CA résiduel)

La fusion du $C_{12}A_7$ se produit vers $1350^{\circ}C$ (103). Au dessous de cette température, on peut préparer ce corps par réaction Solide-Solide suivant le mode opératoire décrit au paragraphe 4°)-1. Il est alors synthétisé pratiquement pur, mais comporte du CA résiduel. Dès son premier contact avec l'eau, la conductibilité électrique de la solution croît très rapidement, à la verticale, et retombe tout aussi brusquement à un niveau intermédiaire (cf figure 35). Ce phénomène transitoire dure moins de 1 mn. La conductibilité électrique de la solution croît à nouveau ensuite, mais beaucoup plus progressivement et donne un court palier de sursaturation (cf figure 35).

On pouvait déjà observer avec des additions croissantes de $C_{12}A_7$ dans du CA que l'amplitude du décrochement augmentait en proportion des quantités ajoutées (cf figure 34). Avec du $C_{12}A_7$ pratiquement pur, ce phénomène transitoire est bien plus accusé encore (cf figure 35).

Cette brusque retombée de la conductivité électrique, associée à la concentration des espèces ioniques en solution, ne peut être attribuée qu'à la précipitation à cet instant d'un produit d'hydratation.

Cette observation montre donc que des produits hydratés existent dès les premiers instants de l'hydratation. Elle rejoint notre mise en évidence de C_2AH_8 et de gel d'Alumine dès le début de la période athermique, dans les conditions d'hydratation de la calorimétrie (cf paragraphe 2°).

Cette précipitation, peu après le contact avec l'eau, n'empêche pas pour autant l'établissement d'un palier de sursaturation qui peut se maintenir durant plusieurs heures ensuite. La sursaturation se maintient donc en présence de quantités de produits hydratés notables si l'on en juge par l'amplitude du décrochement que provoque leur apparition. Il paraît logique alors de considérer que ces paliers sont le résultat d'une compétition entre la précipitation de ces produits d'hydratation qui se poursuit et la dissolution du CA. Ceci correspond d'ailleurs au fait qu'ils sont d'autant plus hauts et d'autant plus courts que la dissolution de la préparation considérée est plus rapide. La nature cinétique de ces paliers est encore confirmée par leur forme de maxima aplatis que nous observons au cours de ces mesures en continu.

Il semble donc que la conception du mécanisme d'hydratation que nous avons proposée à propos du Sulfate de Calcium puisse s'appliquer dans ses grandes lignes à l'hydratation de l'aluminate monocalcique.

./....

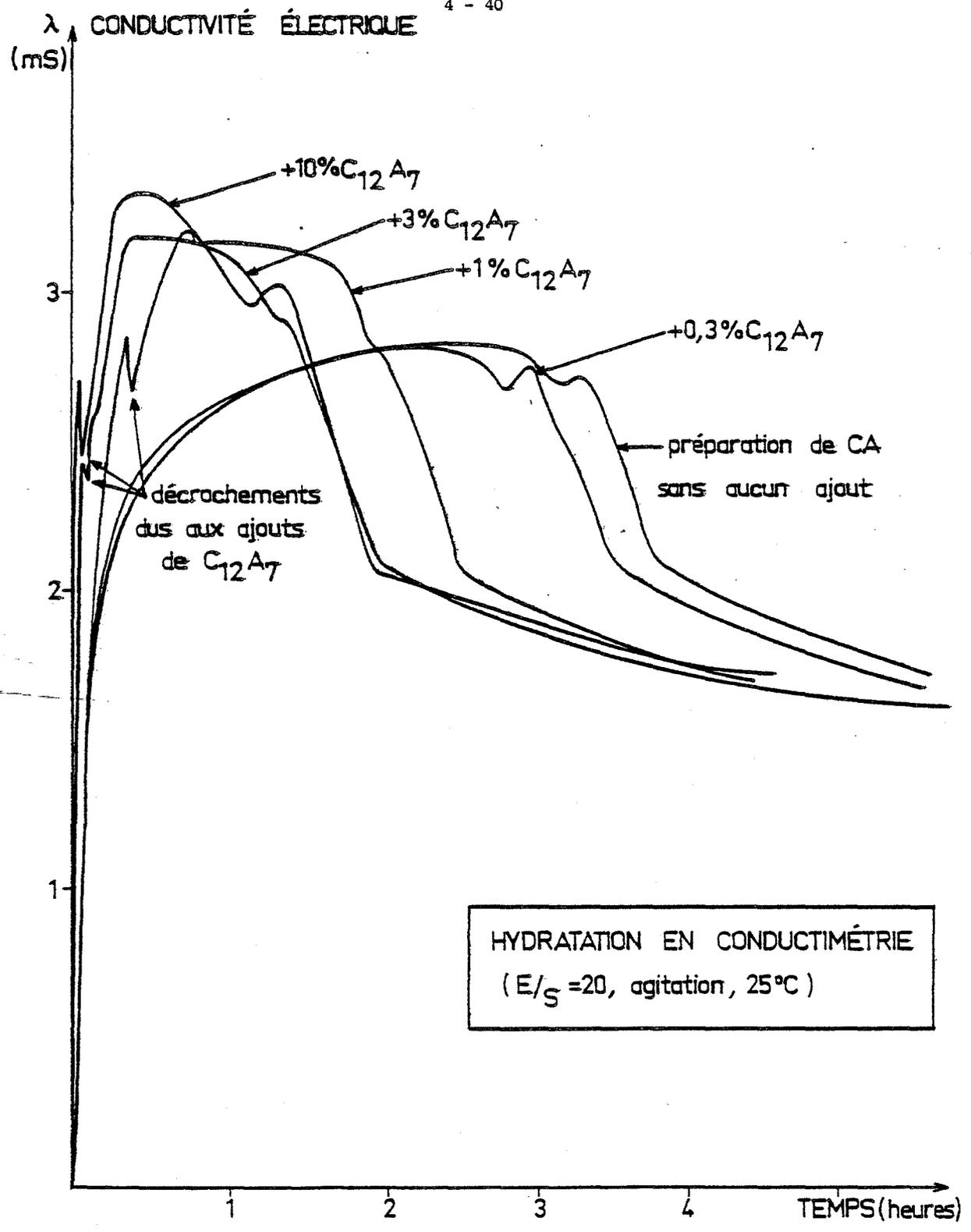


Figure 34 : AJOUTS DE C₁₂A₇

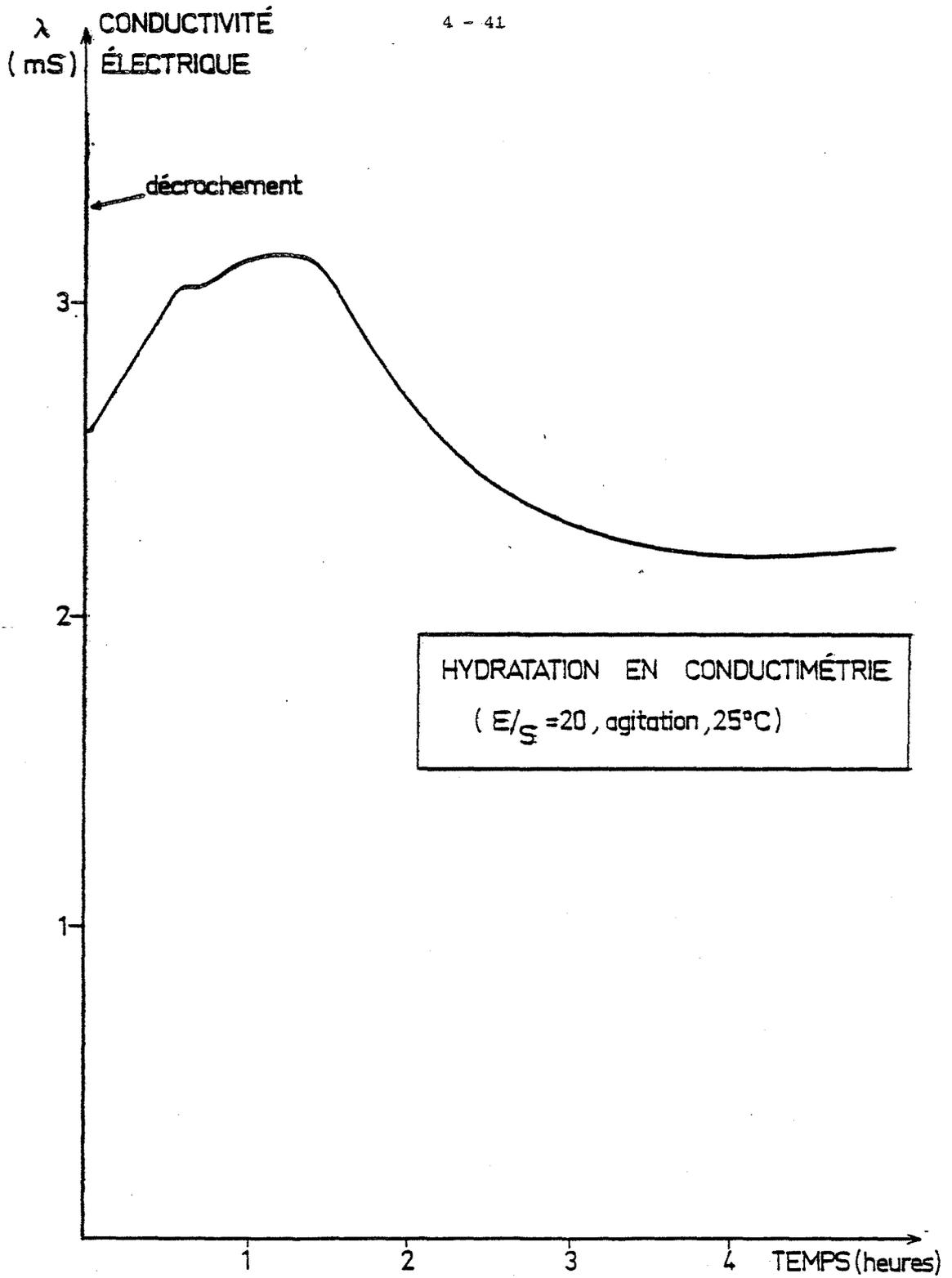


Figure 35 : HYDRATATION DU $C_{12}A_7$ PRATIQUEMENT PUR
(comportant des traces de CA résiduel)

Effet accélérateur d'ajouts de chaux vive CaO.

LE CHATELIER (182) avait déjà remarqué que l'adjonction de chaux provoquait une précipitation prématurée. On observe ainsi que des ajouts de chaux vive CaO, mélangés à une préparation de CA provoquent une évolution similaire aux additions de $C_{12}A_7$ (cf figures 32, 34 et 36). En particulier, ils font apparaître de la même façon, un décrochement dans la première partie fortement croissante de la courbe de conductivité relative à ces mélanges. L'amplitude de ces effets est d'autant plus marquée que les proportions de chaux ajoutée sont plus importantes. Elles restent toutefois bien inférieures aux quantités de $C_{12}A_7$ qu'il est nécessaire d'ajouter pour obtenir des effets équivalents.

P. BARRET a présenté un certain nombre de courbes de WELLS relatives à des ajouts en proportion croissante de chaux dans une préparation de CA (180-181). L'allure générale de ces courbes rejoint nos propres observations expérimentales faites par conductimétrie (cf figure 36). Or, en plus des phénomènes de décrochement, des ajouts de $C_{12}A_7$ comme de chaux CaO, en raccourcissant le temps d'hydratation, ont tendance à augmenter, dans la période de sursaturation de la solution, la conductibilité électrique de celle-ci (cf figures 32, 34 et 36). On peut penser que ceci est dû à une augmentation du rapport C/A en solution en fonction des quantités de $C_{12}A_7$ ou de chaux ajoutés. Ceci pourrait être établi par la détermination expérimentale de ce rapport C/A en solution pour différentes quantités de tels ajouts, à partir des courbes de WELLS correspondantes.

D'autre part, le fait que des adjonctions de $C_{12}A_7$ et de chaux vive CaO provoquent des effets analogues (bien que pour des quantités différentes), laisse penser aussi que le rôle accélérateur de $C_{12}A_7$ dans l'hydratation du CA, est dû à une libération préférentielle de la chaux constitutive du $C_{12}A_7$. En particulier, le phénomène transitoire (d'amplitude très marquée) que le $C_{12}A_7$ présente lorsqu'il est pur dès son premier contact avec l'eau pourrait s'expliquer précisément par un passage très rapide en solution de la chaux qu'il comporte.

La chaux vive seule, donne d'une manière tout à fait analogue dès son premier contact avec l'eau, un pic très rapide ; la conductibilité de la solution retombe ensuite au niveau de la solubilité du produit d'hydratation final, à savoir ici la chaux éteinte $Ca(OH)_2$ (cf figure 37). Le $C_{12}A_7$ libérerait ainsi en solution sa chaux à une vitesse plus importante que l'alumine qui le constitue. A titre d'exemple, le silicate tricalcique C_3S est connu pour libérer préférentiellement en solution la chaux qu'il comporte, mais, dans ce cas, la silice ne se dissout que faiblement et reste sur place sous forme d'un "squelette" solide.

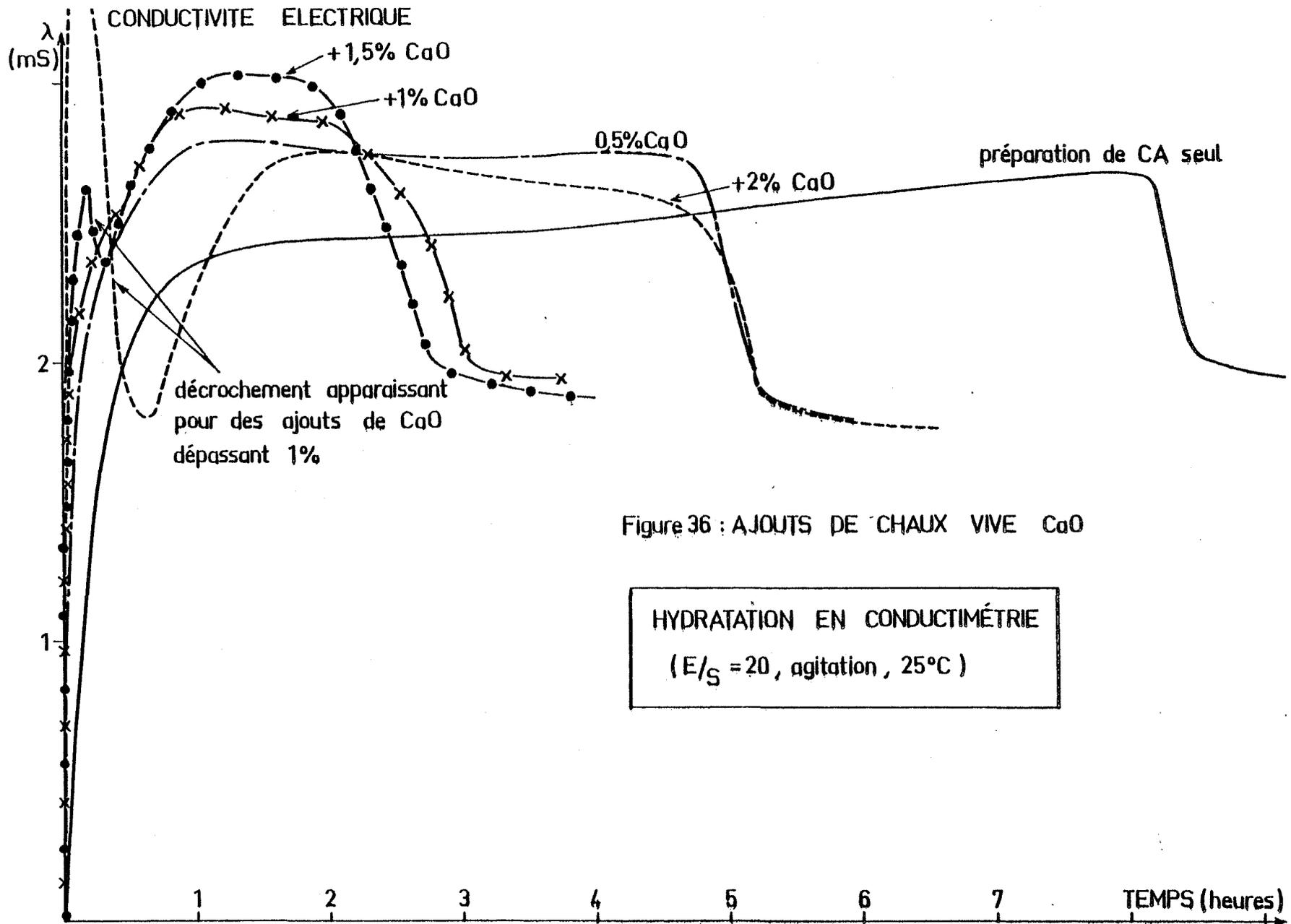


Figure 36 : AJOUTS DE CHAUX VIVE CaO

HYDRATATION EN CONDUCTIMÉTRIE

($E/S = 20$, agitation, 25°C)

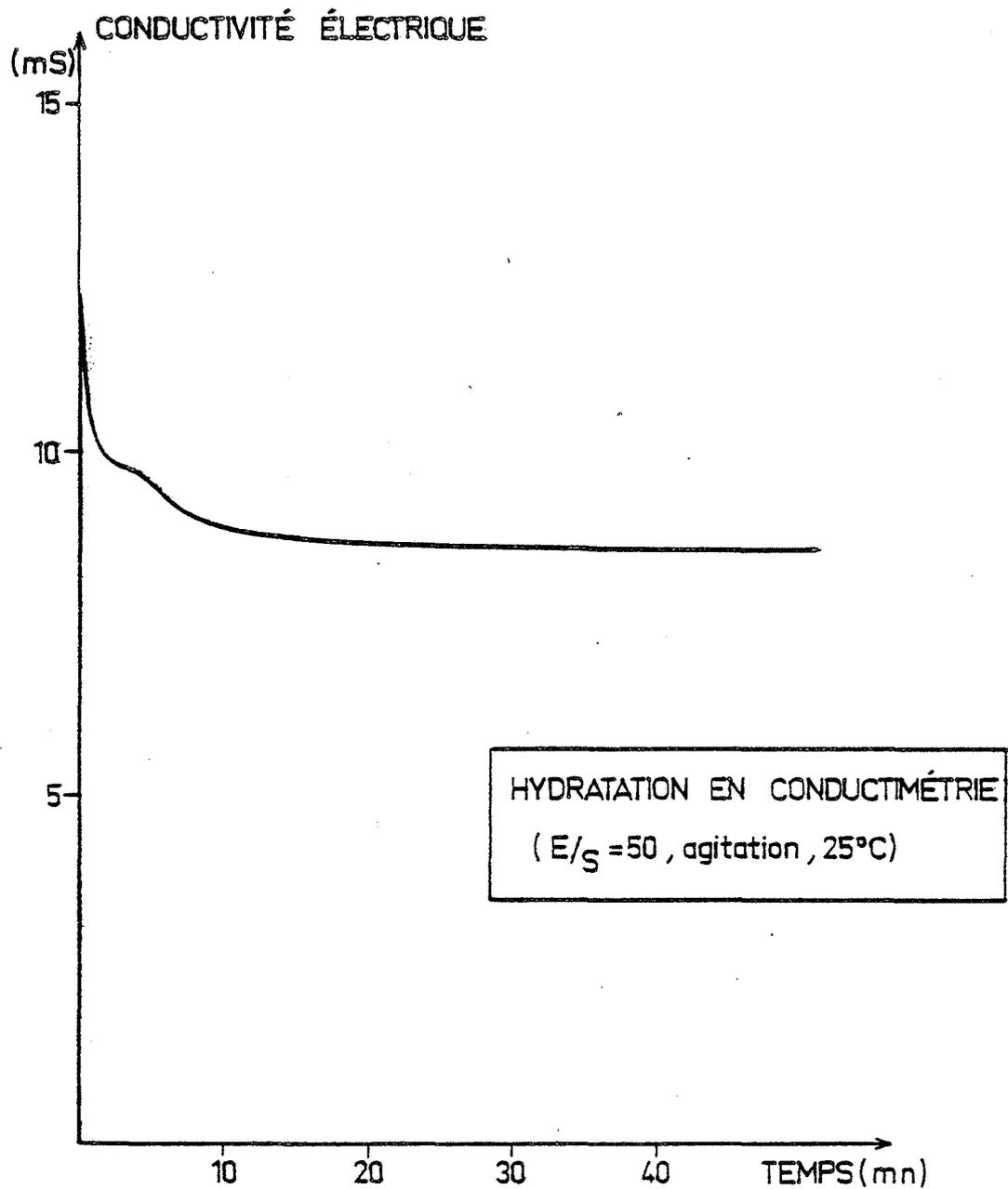


Figure 37: HYDRATATION DE LA CHAUX VIVE CaO PURE

CONCLUSION GÉNÉRALE

L'étude de la réactivité des liants calciques permet de préciser leur mécanisme d'hydratation. Le développement de la technique expérimentale de conductimétrie électrique en tant que méthode de suivi de la réaction permet de nouveaux progrès dans ce domaine. Son intérêt principal est d'adjoindre, à l'étude du solide en cours d'hydratation, la connaissance de la concentration de la solution.

L'augmentation de la solubilité apparente des préparations d'hémihydrate sous faible pression de vapeur d'eau est ainsi mise en évidence. Cette observation montre l'insuffisance des explications habituelles de ces variations de réactivité. Des modifications de l'aptitude de ces préparations à former des germes de manière hétérogène ne rendent pas compte des modifications correspondantes de la concentration de la solution.

Le broyage de l'hémihydrate provoque lui aussi une augmentation de la solubilité apparente de ce corps. De faibles ajouts d'hémihydrate broyé accélèrent l'hydratation en même temps qu'ils augmentent la concentration de la solution. Il peut donc s'agir d'un procédé d'accélération de la prise du plâtre qui conduit en même temps à un accroissement des résistances mécaniques. Son efficacité et sa facilité de mise en oeuvre le rendent applicable à des fabrications industrielles.

Les variations de solubilité apparente de l'hémihydrate ainsi mises en évidence amènent à remettre en cause une hypothèse généralement admise dans le cadre des théories du mécanisme d'hydratation, à savoir l'établissement d'équilibres de solubilité correspondant aux paliers de sursaturation. Il est en effet possible d'obtenir des paliers de concentration de même type qui ne sont pas pour autant des paliers d'équilibre.

On est donc ramené à la théorie première de LE CHATELIER qui voyait dans l'établissement d'une sursaturation de la solution le résultat même de la compétition entre la dissolution de l'hémihydrate et la précipitation du Gypse. L'égalité momentanée des vitesses de ces deux actions contraires donne lieu à l'établissement d'un état quasi-stationnaire, avant que la précipitation autocatalytique du Gypse ne finisse par l'emporter. A ce titre, les appellations "Période de Latence" ou "Période dormante", en entretenant l'idée d'une phase de gestation et de retard à la cristallisation, induisent en

erreur sur la véritable nature du phénomène considéré. Il serait plus exact d'employer la dénomination de "Période athermique".

Dans le cadre de cette conception cinétique, les variations de la sur-saturation en fonction des conditions de préparation de l'hémihydrate ou de son broyage s'expliquent aisément par les modifications de la vitesse de dissolution de ces produits à tous moments du processus de compétition. Ainsi qu'on l'observe de manière analogue à propos de l'action du broyage sur la dissolution du Gypse, celles-ci proviennent des variations de surface spécifique et de la concentration moyenne à l'interface de ces produits. Ce dernier facteur peut lui-même être attribué à la formation de défauts de structure et d'une certaine proportion de particules de très petites tailles qui accompagnent l'augmentation de surface spécifique qu'on mesure sur ces produits.

L'influence de la granulométrie de l'hémihydrate sur sa réactivité ne se manifeste que dans les conditions d'hydratation de la calorimétrie. La durée de la réaction dépend aussi dans ces conditions du tassement de la poudre. On peut en déduire que lorsque le système réactionnel n'est pas agité, les phénomènes de diffusion en phase liquide au sein du milieu pâteux sont loin d'être négligeables. Il apparaît donc que l'étude de la réactivité des liants calciques doit également prendre en compte des phénomènes de cinétique physique, et considérer des paramètres géométriques qui caractérisent l'état pulvérulent de la prise d'essai (répartition granulométrique, espaces intergranulaires...)

Dans les conditions d'hydratation de la conductimétrie par contre, les termes de diffusion sont fixés par l'agitation du système et les paramètres géométriques relatifs à la poudre sont sans influence notable.

L'aluminate monocalcique est synthétisé par réaction solide-solide à haute température. Le mélange des poudres est ici réalisé par une mise en suspension de celles-ci dans un milieu liquide. Malgré les précautions prises, il ne paraît pas possible de préparer par cette méthode du CA vraiment pur. Il contient inmanquablement des traces d'autres aluminates CA_2 ou $C_{12}A_7$ qui sont des produits intermédiaires de la réaction Solide-Solide de synthèse.

Dans les conditions d'hydratation de la calorimétrie, les durées d'hydratation entre prises d'essai issues d'une même préparation de CA ne sont pas reproductibles. Pour remédier à cette difficulté très importante, la solution pratique trouvée consiste à séparer complètement et efficacement les fines particules, en utilisant une tamiseuse à entraînement par courant d'air.

Toujours pour les conditions de la calorimétrie, en fonction de la température d'hydratation, la vitesse de la réaction est croissante dans les zones où les hydrates CAH_{10} et C_2AH_8 se forment seuls. A température ordinaire, il y a précipitation d'un mélange de ces deux hydrates et la vitesse d'hydratation est alors décroissante en fonction de la température. Dans la zone des basses températures ($\theta < 27^\circ C$) où CAH_{10} est formé, soit seul jusqu'à $17^\circ C$, soit concurremment à C_2AH_8 de 17 à $27^\circ C$, les fines particules sont moins réactives que les gros grains issus de la même préparation d'aluminate monocalcique.

La détermination d'un mode opératoire de stoppage de la réaction qui ne modifie pas les échéances de l'hydratation permet de mettre en évidence des produits d'hydratation dès le début de la période athermique en calorimétrie isotherme à $25^\circ C$. Il s'agit de gel d'alumine et de C_2AH_8 mal cristallisé ou sous forme de particules ultra-fines. Ces premiers produits d'hydratation ne sont pas stables dans les conditions de conservation habituelles à l'air.

La réactivité de préparations d'aluminate monocalcique dépend, en premier lieu, de leur composition minéralogique, c'est à dire des quantités résiduelles des autres aluminates CA_2 ou $C_{12}A_7$ qu'elles contiennent. Avec les prises d'essai comportant du $C_{12}A_7$, soit qu'il ait été formé en même temps à la synthèse, soit qu'il ait été ajouté après coup, on observe, sur les courbes de conductivité, un décrochement avant l'établissement du palier de sursaturation. Cette irrégularité met en évidence, là encore, la précipitation d'un hydrate dès les premiers instants de la réaction d'hydratation. L'établissement postérieur du palier de sursaturation laisse penser que ce dernier est lui-même dû à la compétition entre la précipitation de ces produits d'hydratation et la dissolution de l'anhydre. La nature cinétique de ces paliers est confirmée par l'allure des courbes de conductivité pour des préparations d'aluminate monocalcique de réactivité croissante. Plus la dissolution est rapide, plus la conductivité de la solution est élevée et plus les paliers de sursaturation sont courts. La conception du mécanisme d'hydratation proposée pour le Sulfate de Calcium s'applique donc, dans ses grandes lignes, à celle de l'aluminate monocalcique.

La similitude des courbes de conductimétrie obtenues avec des ajouts de chaux vive CaO et de $C_{12}A_7$, montre que cet aluminate libère préférentiellement la chaux qu'il contient, lors de son premier contact avec l'eau. Ceci laisse penser qu'il accélère l'hydratation du CA en augmentant le rapport C/A de la solution. L'établissement de courbes de WELLS pour des préparations de CA contenant des quantités croissantes de $C_{12}A_7$ permettrait de le vérifier.

../...

L'introduction de la technique expérimentale de conductimétrie en tant que méthode de suivi de la réaction d'hydratation permet donc un certain nombre de progrès dans la connaissance du mécanisme d'hydratation du Sulfate de Calcium et de l'Aluminate monocalcique. Appliquée à l'étude du silicate tricalcique, constituant principal du ciment Portland, elle peut permettre encore de nouveaux développements dans la connaissance du mécanisme de prise des liants calciques.

La généralisation du mécanisme d'hydratation proposé pour le Sulfate de Calcium aux autres liants calciques, est limitée dans le cas de l'Aluminate Monocalcique par les grandes difficultés pratiques que présente l'étude expérimentale de ce corps. Une importante simplification interviendrait déjà si on arrivait à préparer cet aluminate vraiment pur. Ceci sera certainement plus facile à réaliser par la déshydratation de CAH_{10} ou par la fusion de mélanges de chaux et d'alumine, que par des réactions Solide-Solide entre ces composés.

BIBLIOGRAPHIE

- (1) M. TRIOLLIER Thèse, Grenoble 1979
- (2) R.SCHICHT, D.DALIGAND Rev.Mat.Const., 1980, 724, 145
- (3) A. LAVOISIER Oeuvres complètes, t.III, p.106
- (4) A. LAVOISIER Mém. Math.Phys., 1768, 5, 341
- (5) H. LE CHÂTELIER C.R. Acad.Sci., 1883, 96, 11, 715
- (6) MARIIGNAC Ann. Chim.Phys., 1874, 1, 275
- (7) H. LE CHÂTELIER Recherches expérimentales sur la constitution des mortiers hydrauliques, Dunod éd., 1887
- (8) R. MAGNAN Congrès Eurogypsum, Stockholm, 1972
- (9) E. KARMAZSIN Thèse, Lyon 1978
- (10) G.H.NANCOLLAS, N.PURDIE Quart.Rev. (London Chem.Soc.); 1964, 18, 1
- (11) S.T. LIU, G.H.NANCOLLAS J.Cryst.Growth, 1970, 6, 281
- (12) O.J.SCHIERHOLTZ Can.J.Chem., 1958, 36, 1057
- (13) E.R.Mc CARTNEY, A.E.ALEXANDER J.Col.Sci., 1958, 13, 383
- (14) G.H.NANCOLLAS, M.M.REDDY, F.TSAI J.Cryst. Growth, 1973, 20, 125
- (15) B.R.SMITH, F.SWEET J.Col.Int.Sci., 1971, 37, 3, 612
- (16) C.H. DESCH Trans. Ceram.Soc., 1918, 18, 15
- (17) K. SCHILLER J.Appl. Chem., 1962, 12, 135
- (18) W.H.POWER, B.M.FABUSS, C.N.SATTERFIELD J.Chem.Eng.Data, 1964, 9, 3, 437
- (19) P. PASCÂL Nouveau traité de chimie minérale, 2ème édition, Masson, Paris, 1956, IV, 421
- (20) W.C.HANSEN Mat.Res Stand., 1963, 3, 5, 359
- (21) P.P. BUDNIKOFF Kolloid - Z, 1927, 42, 148
- (22) H.C.FISCHER A.S.T.M. Bull., 1953, 192, 43
- (23) R.MAGNAN, B.COTTIN, J.J.GARDET Rev.Mat.Const., 1975, 692, 41
- (24) M.J. RIDGE Australian J.Appl.Sci., 1958, 9, 163
- (25) G. JEANDOT Thèse, Lyon 1972
- (26) M.J. RIDGE Revs. Pure Appl. Chem., 1960, 10, 4, 243
- (27) M.TRIOLLIER, B.GUILHOT C.R.Acad.Sc., 1975, 281, 27
- (28) M.TRIOLLIER, B.GUILHOT Bull.Soc.Chim., 1977, 1-2, 1
- (29) E. EIPeltaUER Zem.-Kalk-Gips, 1963, 16, 9
- (30) M.J.RIDGE, J.BERETKA Rev.Pure and Appl. Chem., 1969, 19, 17
- (31) H.B.WEISER-F.B.MORELAND J.Phys.Chem., 1932, 36, 1
- (32) W.A.CUNNINGHAM, R.M.DUNHAM, L.L.ANTES, Ind.Eng.Chem., 1952, 44, 10, 2402
- (33) D.A. POWELL Nature, 1956, 178, 428
- (34) D.A. POWELL Austr.J.of Appl.Sci., 1958, 9, 1, 24

- (35) H.A.NEVILLE J. Phys. Chem., 1926, 30, 1037
- (36) E. CALVET, H.PRAT Récents progrès en microcalorimétrie,
Monographie DUNOD N°6
- (37) M. DE TOURNADRE Thèse, Marseille, 1964
- (38) R. MAGNAN Amer.Ceram.Soc.Bul., 1970, 49, 3, 314
- (39) L. CHASSEVENT Ann. Chim., 1926, 10, 6, 244
- (40) P.GALTIER, B.GUILHOT, Primo Convegno Nazionale di Calorimetria ed Analisa
E.KARMAZSIN, M.MURAT, A.NEGRO Termica, FIRENZE (Italia), 17-19 Déc. 1979
- (41) P.GALTIER, B.GUILHOT, M.MURAT 7e Congrès International de Chimie des Ciments,
A.BACCHIORINI, A.NEGRO PARIS, 1980, Septima, vol II, P 11-214
- (42) M.MURAT, P.GALTIER, C.R.Acad.Sci., 1980, C-168, 2919
B.GUILHOT, A.NEGRO
- (43) L.S.WELLS, E.T.CARLSON J.Res. Nat.Bur.Stand., 1956, 57, 6, R.P. 2723
- (44) D. MENETRIER Thèse, Dijon, 1977
- (45) D. BERTRANDIE Thèse, Dijon, 1977
- (46) A. BAOUMANN Rev. Mat. Const., 1957, 497 C, 42
- (47) J.S. DUNN Chem.Ind. (Rev.), 1938, 16, 144
- (48) M.J. RIDGE, R.D. HILL Aust. J.Appl. Sci., 1960, 11, 180
- (49) M.J. RIDGE, M.SURKEVICIUS J. Appl. Chem., Lond., 1962, 12, 246
- (50) M.J. RIDGE, M.SURKEVICIUS J. Appl. Chem, Lond., 1962, 12, 252
K.I. LARDNER
- (51) M.J. RIDGE Aust. J.Appl. Sci., 1959, 10, 218
- (52) G. PANNETIER, P.SOUCRAY Cinétique chimique, MASSON éd. Paris, 1964, page 241
- (53) M. VOLMER, A. WEBER Z. Phys. Chem., 1925, 119, 477
- (54) M. VOLMER "Kinetik der Phasenbildung", EDWARD BROS., Ann Arbor,
MICHIGAN, 1945
- (55) P. GALTIER, M. COURNIL *à paraître*,
- (56) J.J. GRUFFAT, M. SOUSTELLE Ann. Chim., 1974, 9, 277
- (57) B. DELMON Introduction à la cinétique hétérogène,
Editions TECHNIP, Paris 1969
- (58) P. BARRET Cinétique Hétérogène, GAUTHIER-VILLARS Edit.,
Paris 1973
- (59) DUNNING dans "Chemistry of the Solid State", éd .GARNER W.E.,
Butterworths, London, 1955.
- (60) G. EMSCHWILLER Chimie Physique, PUF édit., Paris, 1961
- (61) M.J. RIDGE, H. SURKEVICIUS Nature, Lond., 1963, 200, 1089
- (62) M.J. RIDGE, H. SURKEVICIUS Nature, Lond., 1961, 191, 704
A. MILNE
- (63) M. TRIOLLIER, B. GUILHOT Cement Conc. Res., 1976, 6, 507
- (64) M. TRIOLLIER, B. GUILHOT Cement Conc..Res., 1978, 8, 311
- (65) K. SCHILLER *dans* "Colloques Internationaux de la R.I.L.E.M.",
1977, MURAT et FOUCAULT éditeurs, p 205

- (66) K. SCHILLER J. Appl. Chem., 1962, 12, 135
- (67) K. SCHILLER J. Appl. Chem., 1963, 13, 572
- (68) K. SCHILLER J. Appl. Chem., 1964, 14, 209
- (69) K. SCHILLER J. Appl. Chem., 1965, 15, 581
- (70) K. SCHILLER J. Appl. Chem. Biot., 1974, 24, 379
- (71) J.H. TAPLIN Nature, 1962, 194, 471
- (72) J.H. TAPLIN Nature, 1965, 205, 864
- (73) J.H. TAPLIN J. Appl. Chem. Biot., 1973, 23, 349
- (74) M. TRIOLLIER, B. GUILHOT Brevet Français N° 77 08 892, 1977
- (75) E. FRIES, C. MARHIC Bull. Soc.Fr.Mineral.Cristallogr., 1973, 96, 91
- (75bis) A. GUINIER "Théorie et technique de la Cristallographie", DUNOD, 1964
- (76) B. GUILHOT Thèse, Grenoble, 1970
- (77) P. JENIN 2ème thèse, "Mécanismes de dissolution des cristaux" LYON, 1968
- (78) A.F.M.BARTON, N.M. WILDE Trans.Farad.Soc.,GB, 1971, 67, 12, 3590
- (79) S.T.LIU, G.H.NANCOLLAS J.Inorg.nucl.Chem., 1971, 33, 2311
- (80) W. NERNST Z.Phys.Chem., 1904, 47, 52
- (81) A. BERTHOUD J.Chim.Phys., 1912, 10, 625
- (82) N.A. KARAZHANOV Russ.J.Phys.chem., 1964, 38, 4, 497
- (83) B.MUTAFSCHIEV, H.CHAJES, R.GINDT dans "Adsorption et croissance cristalline" édition du CNRS, PARIS, 1965,152, p 419
- (84) C. WERT J.Appl.Phys., 1949, 20, 943
- (85) C. ZENER J.Appl.Phys., 1949, 20, 950
- (86) A.E.NIELSEN "Kinetics of precipitation", Pergamon Press, LONDON 1964
- (87) D.W. READEY, A.R. COOPER Chem. Eng. Sci., 1960, 21, 10, 917
- (88) M. YAMAMOTO Sci. Repts.Research Inst., Tohoku Univ.Serv A., 1961, 13, 151
- (89) R.B. BIRD, W.E. STEWART, E.N. LIGHTFOOT "Transport Phenomena", John Wiley and Sons, 1960
- (90) P. GAY Miner.Mag., 1965, 35, 347
- (91) O.W. FLORKE N. Jb. Mineral. Abb. Dtsh., 1952, 84, 189
- (92) W.A.DEER, R.A.HOWIE, J.ZUSSMAN "Rock Forming Mineral", Longmans Green and Co.Ltd., LONDON, 1962, p.202-225
- (93) M. MURAT dans "Colloques Internationaux de la R.I.L.E.M." 1977, MURAT et FOUCAULT éditeurs, p.59-172.
- (94) F. SKVARA, B. ZBUZEK Silikaty Ceskosl, 1966, 10, 4, 373
- (95) I. PRIGOGINE "Introduction à la Thermodynamique des processus Irréversibles", 1968, Monographie, DUNOD.

- (96) P. GLANSDORFF, I. PRIGOGINE "Structure, stabilité et fluctuations", 1971, PARIS Masson,
- (97) P. VAN RYSSELBERGHE "Thermodynamics of irreversible processes", 1963, PARIS, Hermann.
- (98) J.P. MERIC Rev. Mat. Const., 1975, 693, 66
- (99) J.BIED "Recherches industrielles sur les chaux, ciments et mortiers", PARIS, 1926
- (100) H. LAFUMA "Liants hydrauliques, propriétés, choix et conditions d'emploi", Dunod, PARIS, 1952
- (101) P.M. LEA "The chemistry of Cement and Concretes", Edward Arnold LTD (Ed.), LONDON, 1956
- (102) T.D.ROBSON "High-Alumina Cements and Concretes", John Wiley and Sons, LONDON, 1962
- (103) H.F.W.TAYLOR "The chemistry of Cement", Academic Press, LONDON, 1964
- (104) F. LAVANANT Thèse, DIJON, 1963
- (105) J.P. CASPAR Thèse, LYON, 1970
- (106) P. BARRET, M.T. GRANGE C.R. Acad.Sci,PARIS, 1953, 257, 2492
- (107) H.J. KUZEL N.Jb.Miner.Mh., 1969, 9, 397
- (108) H. BARTL N.Jb. Miner. Mh., 1969, 9, 404
- (109) M.C. BALL, N.G. LADNER J.A. TAYLOR Thermo chimica Acta, 1976, 17, 207
- (110) G. EMSCHWILLER, L. HENRY R.RABOT, MT.MOUNIER J. Chim. Phys., 1962, 59, 419
- (111) G. EMSCHWILLER, L. HENRY C. TROYKNDOWSKY, J. VOLANT C.R. Acad. Sci., PARIS, 1964, 259, 1329
- (112) O. HENNING Silikattechnik, 1966, 17, 329
- (113) J. BENSTED Tonind-Ztg., 1976, 100, 10, 365
- (114) S.J. SCHNEIDER J. Amer.Ceram.Soc., 1959, 42, 4, 184
- (115) S. CHATTERJI, J.W. JEFFERY Trans.Brit.Ceram.Soc., 1968, 67, 8, 177
- (116) J.F. YOUNG Cem. Concr.Res., 1971, 1, 113
- (117) H.G. MIDGLEY, K.PETTIFER Trans.Brit. Ceram.Soc., 1972, 71, 2, 55
- (118) V.S. RAMACHANDRAN, R.F. FELDMAN Cem.Concr. Res., 1973, 3, 729
- (119) V.M. NIKUSHCHENKO VI Int.Congress on Chem. of Cement, MOSCOU, 1974
P.F. RUMYANTSEV Supplementary Paper, III- 4
V.S. KHOTIMCHENKO
- (120) K. MISHIMA IV Int. Congress on chem. of Cement, TOKYO, 1968
Supplementary Paper, III-88 (p. 167-)
- (121) R. TSUKAYAMA IV Int. Congress on Chem. of Cement, TOKYO, 1968
Supplementary Paper, III-123 (p. 316)
- (122) P.K. MEHTA IV Int. Congress on Chem. of Cement, TOKYO, 1968
Supplementary Paper, II-67 (p. 148)
- (123) J. TALABER VI Int. Congress on Chem. of Cement, MOSCOU, 1974
Principal Paper
- (124) H.G. MIDGLEY, A. MIDGLEY Cem. Concr. Res., 1975, 27, 91, 60

- (125) H.G. MIDGLEY, J.F. RYDER Cem. Concr. Res., 1977, 7, 669
- (126) C. BRADBURY, P.M. CALLAWAY Mat. Sci. Engin. , 1976, 23, 43
D. D. DOUBLE
- (127) L. CUSSINO, M. MURAT, A. NEGRO; Il Cemento, 2/1976, 73, 77
- (128) A. NEGRO, L. CUSSINO, A. BACCHIORINI ; Il Cemento, 3/1978, 75, 285
- (129) L. CUSSINO, A. NEGRO 7e Int. Congr. on Chem. of Cement; PARIS 1980
- (130) M.T. FAURIE-MOUNIER Rev. Mat. Const., 1968, N° 635-636, p.1
- (131) V.M. NIKUSHCENKO
V.S. KHOTIMCHENKO Cem. Conc.Res., 1973, 3, 625
P.F. RUMYANTSEV
A.I. KALININ
- (132) P.F. HANSEN, B. OSBAECK Br. Ceram. Soc., 2nd Meeting Chem.Cement and Mate-
rials, 1973, ABERDEEN
- (133) P. LHOPITALIER IV Int.Symposium on chem. of Cement, WASHINGTON,
1960, Communication n°17
- (134) M. MALHOTRA Indian Concr. J., August, 1967, pp. 305-309
- (135) B. COTTIN Cem.Concr.Res., 1971, 1, 177
- (136) B. COTTIN Cem.Concr. Res, 1971, 1, 273
- (137) A. NEVILLE Il Cemento, 1978, 75, 285
- (138) V.S. BOBROV, G.I. ZALDAT Iz vest. Akad. Nauk SSSR, Neorg.Mater., 1973, 9,
11, 1986
- (139) C.M. GEORGE Bull. Soc. Fr. Ceram, 1979, 123, 37
- (140) W. WIELAND Zement Kalk Gips , 1958, n°6, 253
- (141) H.G. MIDGLEY J.Therm.Anal. , 1978, 13, 515
- (142) H.G. MIDGLEY Trans. Brit.Ceram.Soc., 1967, 66, 161
- (143) V.S.RAMACHANDRAN, J. Appl. Chem. Biotechnol, 1973, 23, 625
R.F. FELDMAN
- (144) P.A. BARNES, J.H. BAXTER Thermo. Acta, 1978, 24, 427
- (145) J.P. DIXON "Some applications of the DU PONT DSC Cell in
quantitative analysis" 1st European Symposium on
thermal analysis
- (146) R.S. KALYONCU, M.E.TADROS, J. Therm.Anal., 1976, 9, 233
A.M.BARATTA, J.SKALNY
- (147) R. MAGNAN, B.COTTIN, Rev. Mat. Const., 1975, 692, 41
J.J. GARDET
- (148) P. LONGUET Communication au XXIVème Congrès International de
Chimie Industrielle : "Quelques résultats nouveaux
dans l'étude du système Al_2O_3 -CaO-H₂O" (1952)
- (149) O. LAUER "Grain Size Measurements", 1966, AUGSBURG, édité par
"ALPINE A.G."
- (150) P. DUFOUR, P. BARRET C.R. Acad.Sc., PARIS, 1979, 288, C-343
- (151) P.J. BALDOCK, A. PARKER J. Appl. Cryst. 1970, 3, 188
I. SLADDIN
- (152) W.HÖRKNER, HK. MULLER- J. Inorg. Nucl. Chem., 1976, 38, 983
BUSCHBAUM
- (153) S. ITO, K. IKAI, K. SUZUKI J. Amer. Ceram. Soc., 1975, 58, 1-2, 79
N. INAGAKI

- (154) T. ISEKI, H. TAGAI J. Amer. Ceram.Soc., 1970, 53, 10, 582
- (155) S.G. AMPIAN Report US Bureau of Mines, n° 6428
- (156) H.E. SWANSON, N.T. GILFRICH, N. B.S. Circular 539, 1955, 5, 9
G.Z. UGRINIC
- (157) H.E. SWANSON, M.I. COOK, N.B.S. Circular 539, 1960, 9, 20
T. ISAACS, E.H. EVANS
- (158) E.S. SHEPHERD, G.A. RANKIN Amer.J.Sci., 1909, 28, 166, 193
F.E. WRIGHT
- (159) W. DYCKERHOFF Zement, 1925, 14, 4, 60
- (160) S. NAGAI, R. NAITO J.Soc.Chim.Ind., Jap., 1929, 32, 635, puis 641
732, 965, et 991
- (161) S. NAGAI, R. NAITO J. Soc. Chim. Ind., Jap, 1930, 33, 37, puis 129
et 290
- (162) A. RAMUZ Thèse, MONTPELLIER, 1947
Résumé dans Ann. Chim., 1948, 3, 12, 271
- (163) H. UCHIKAWA, A. TSUMAGARI, C.A.J., 1963, p 32
H. KOIKE
- (164) V.K. SINGH, M.D.NARASIMHAN Trans, Ind. Ceram.Soc., 1975, 34, 1, 13
- (165) B. AUDOUZE Thèse, CLERMONT FERRAND, 1958
Résumé dans Silicates Industriels, 1961, 26, 179
- (166) W. DE KEYSER Bull. Soc. Chim. Belg., 1951, 60, 516
- (167) W. DE KEYSER Bull. Soc. Chim. Belg, 1953, 62, 235
- (168) W. DE KEYSER Bull. Soc. Chim. Belg, 1954, 63, 40
- (169) W. DE KEYSER Bull. Soc. Chim. Belg, 1955, 64, 395
- (170) M. DELIGNE, P. FIERENS Silicates Industriels, 1977, 6, 261
A. PICQUET, J. VOTQUENNE
- (171) B. COURTAULT Publication Technique du C.E.R. I. L. H. n°140
- (172) J.A. IMLACH, L.S. DENT GLASSER : Cem. Concret. Res., 1971, 1, 57
F.P. GLASSER
- (173) R.W. NURSE, J.H. WELCH Trans. Brit.Ceram. Soc., 1965, 64, 323
A.J. MAJUMDAR
- (174) R.W. NURSE, J.H.WELCH, Trans. Brit. Ceram. Soc., 1965, 64, 9, 409
A.J.MAJUMDAR
- (175) A.J. MAJUMDAR Silicates Industriels, 1967, 29, 297
- (176) W. GUTT Silicates Industriels, 1962, 27, 285
- (177) M. COUNIL Thèse, GRENOBLE, 1980
- (178) P.BARRET, D.MENETRIER, Cem. Concret. Res., 1974, 4, 545
D. BERTRANDIE
- (179) P.BARRET, D.MENETRIER, Cem. Concret. Res., 1974, 4, 723
D. BERTRANDIE
- (180) P.BARRET, D.BERTRANDIE C.R. Acad.Sc., PARIS, 1979, 288, 10, C, 291
- (181) P.BARRET, D.BERTRANDIE C.R. Acad.Sc., PARIS, 1979, 288, 11, C, 323
- (182) H. LE CHATELIER Ann. Mines, 1887, 11, 345

dernière page de la thèse

AUTORISATION DE SOUTENANCE

VU les dispositions de l'article 3 de l'arrêté du 16 avril 1974,

VU les rapports de présentation de M. COTTIN et M. GUILHOT.

M. GALTIER Pierre

est autorisé à présenter une thèse en soutenance pour l'obtention
du diplôme de DOCTEUR-INGENIEUR, spécialité Chimie minérale physique.

Fait à Saint-Etienne, le 3 avril 1981.

Le Directeur de l'EMSE,





