

## Chapitre 2 - TECHNIQUES EXPÉRIMENTALES PERMETTANT DE SUIVRE L'AVANCEMENT DE LA RÉACTION D'HYDRATATION

### Méthodes industrielles.

Les progrès de la réaction d'hydratation s'accompagnant du durcissement de la masse solide, on utilise traditionnellement dans l'industrie du plâtre un certain nombre de méthodes mécaniques (aiguille de vicat, test de Gilmore, test du couteau, ...). Elles permettent de suivre le développement de la prise et l'apparition des résistances mécaniques. Ces méthodes ont pour inconvénient de dépendre de la dextérité de l'expérimentateur et de mesurer seulement la résultante de plusieurs phénomènes dont chacun devrait être étudié séparément. Tout en étant encore très utilisées pour la détermination pratique du temps de prise, elles apportent peu d'informations sur l'aspect fondamental des mécanismes.

### Thermométrie et Calorimétrie adiabatique.

Le dégagement de chaleur produit par l'hydratation peut être enregistré au moyen de thermomètres ou de thermocouples plongés dans la pâte. Le système est alors placé dans une enceinte adiabatique pour limiter les interférences du milieu extérieur. C'est par de telles techniques de thermométrie et de calorimétrie adiabatique que Neville (35) a mis en évidence la Période de Latence. Les conclusions et équations de RIDGE (26) reposent sur des expérimentations du même type. Toutefois on n'est jamais sûr dans ce type d'expérience qu'une partie des phénomènes observés ne soit pas due à l'élévation de température du système.

### Calorimétrie Isotherme.

En réalisant un appareillage permettant de mesurer les flux de chaleur instantanés, avec une très forte sensibilité, TIAN et CALVET ont posé à la fois les bases de la calorimétrie isotherme et de la microcalorimétrie. Une des premières applications de leur calorimètre (36) porta sur l'hydratation des ciments, qui donne lieu à un dégagement de chaleur particulièrement lent. Le thermogramme enregistre, en fonction du temps, le flux de chaleur instantané dégagé au cours de l'hydratation qui se poursuit en régime isotherme. Par rapport à celle obtenue en calorimétrie adiabatique, on a une courbe dérivée dont l'intégrale donne la chaleur de réaction. Considérée en fonction du temps, cette courbe donne une mesure de la cinétique d'hydratation. DE TOURNADRE (37) étudia de

../...

cette manière l'hydratation des aluminates de chaux et l'action d'adjuvants organiques. MAGNAN (38) recommande cette méthode pour l'étude de l'hydratation des liants calciques.

### Conductimétrie Electrique.

Sachant qu'à la transformation du solide correspond une variation dans la composition de la solution, CHASSEVENT (39) dès 1926 proposa d'ajouter à l'étude de la masse faisant prise celle de la solution se formant au contact du solide. Or l'état physique d'une pâte ne permet pas l'étude analytique de la solution. Pour arriver à en déterminer la composition, il est nécessaire d'augmenter la proportion d'eau. Compte-tenu de la lenteur des diffusions, il faut alors agiter énergiquement pour uniformiser la concentration dans tout le système et mettre en contact le solide avec toutes les parties de la solution. De cette manière, pour des rapports Eau/Solide élevés, on se rapproche des conditions existant dans une pâte où la très petite dimension des espaces intergranulaires fait que le liquide interstitiel est tout de suite en relation avec la phase solide malgré l'absence d'agitation.

Les méthodes d'analyse de prélèvements risquent de donner des résultats inexacts par la perturbation qu'elles apportent au système et du fait de la rapidité de l'hydratation du plâtre.

Seules des mesures de CONDUCTIBILITE ELECTRIQUE permettent de suivre en continu et in situ les changements de concentration de la solution au contact du solide. Elles présentent cependant l'inconvénient de ne pas distinguer entre elles les espèces ioniques qui contribuent au passage du courant.

### Méthodes expérimentales retenues pour la présente étude.

Chacune d'entre elles étant bien adaptée à une étude fondamentale, nous avons utilisé les deux méthodes de CALORIMETRIE ISOTHERME et de CONDUCTIMETRIE ELECTRIQUE pour suivre la réaction d'hydratation des liants calciques. La comparaison de leurs résultats, obtenus dans des conditions d'hydratation et d'agitation différentes, est susceptible d'apporter une meilleure compréhension de phénomènes qui peuvent être liés aux modes d'hydratation correspondants à chaque méthode. La mise en relation de plusieurs techniques à propos d'une même étude, permet souvent, par la convergence et la diversité qu'elles apportent une meilleure analyse des mécanismes mis en jeu.

Au cours de notre étude, nous avons utilisé d'autres techniques expérimentales en particulier pour la caractérisation des solides (Radiocristallographie, Surfaces Spécifiques B.E.T., Thermoluminescence, Analyses Thermiques

A.T.G. et A.T.D., ....). Ces techniques sont plus ou moins classiques et leur utilisation au laboratoire a déjà fait l'objet de publications (1). Pour ne pas alourdir cet exposé, nous ne les détaillerons donc pas.

En outre, les collaborations poursuivies avec d'autres équipes de recherche ont permis, par des essais interlaboratoires, de vérifier un certain nombre de résultats expérimentaux obtenus avec ces différentes techniques (40, 42).

## 1°) - CALORIMETRIE ISOTHERME

### a) Appareil "ARION".

L'appareil que nous avons principalement utilisé est un microcalorimètre, isotherme et différentiel commercialisé sous la marque "ARION".

#### - Régime Isotherme -

La température du bloc calorimétrique est réglable et contrôlée par un régulateur électronique. La température usuelle d'hydratation est de 25°C. Nous avons pu vérifier durant plusieurs heures, que cette valeur était stable à moins de 0,1°C. Le raccordement en différentiel des flux mètres à semi-conducteurs assure une bonne stabilité à la ligne de base.

#### - Mise en contact des phases Eau et Solide -

Elle est réalisée à l'intérieur même du calorimètre, après un temps suffisant d'équilibrage thermique de l'ensemble.

L'injection du liquide se fait à l'aide d'une seringue microdoseuse, sans aucune production d'énergie d'origine mécanique. L'eau est envoyée sur le solide situé au fond d'une cellule de réaction en acier inoxydable de diamètre 18 mm, par une série d'injections de 10 µl chacune (cf Figure 4).

En faisant pivoter la seringue sur elle-même entre deux injections, on réalise une meilleure répartition de l'eau pour le mouillage de la surface du solide.

Les conditions usuelles d'hydratation portent sur des masses de solide de 250 ou 500 mg, avec un rapport d'hydratation Eau/Solide en poids de  $E/S = 1$ .

Le système n'est pas agité.

#### - Dispositif spécial pour l'hydratation des ciments -

Dans le cas du plâtre, le nettoyage de la cellule de réaction en

../...

2 - 4

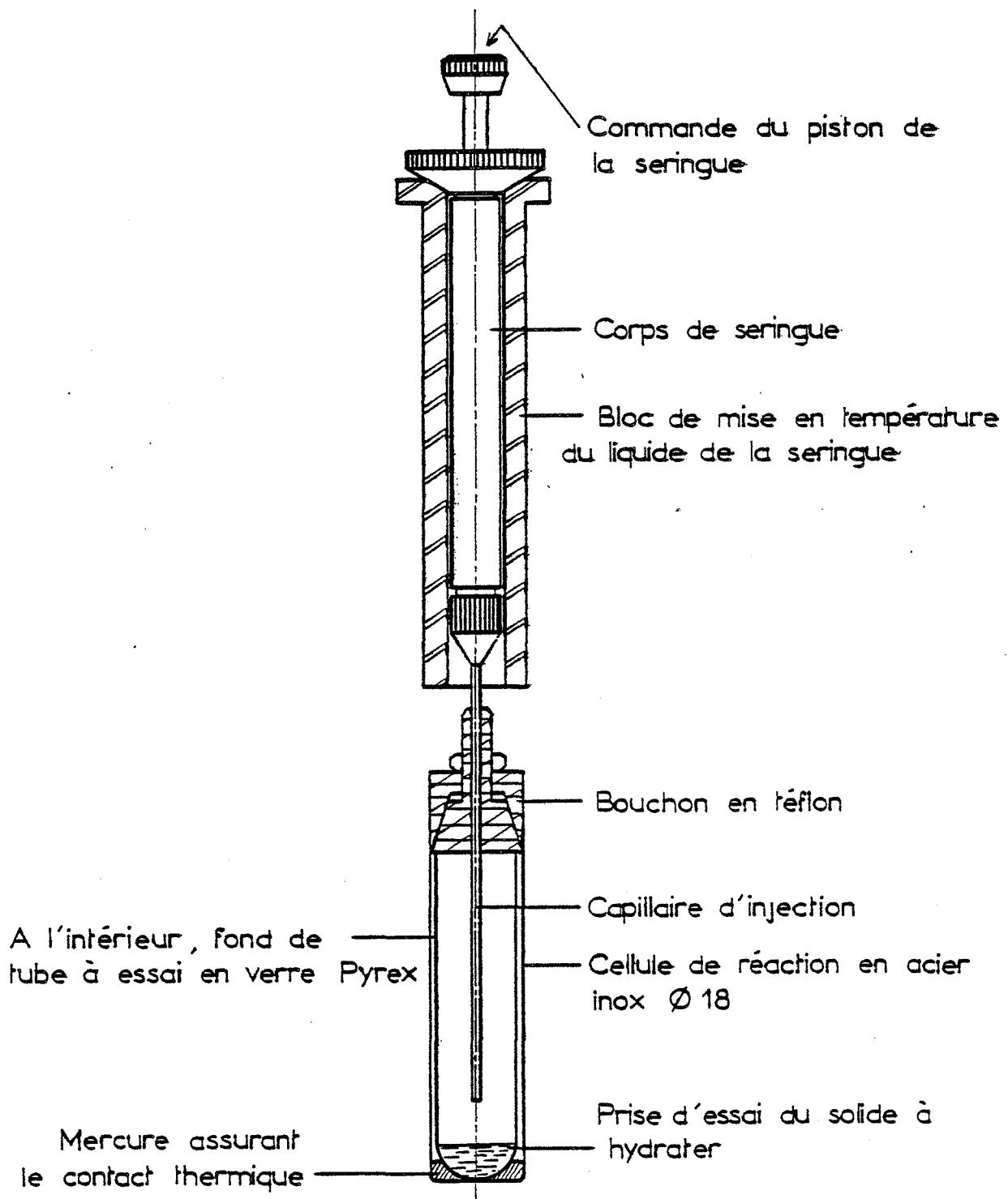


Figure 4 : CELLULE DE REACTION ET SYSTEME D'INJECTION

inox ne pose pas de problème. En effet le Sulfate de Calcium n'étant pas un liant calcique "hydraulique", le bloc formé après hydratation se défait facilement et perd sa cohésion quand il est maintenu sous eau.

Le ciment par contre a pour inconvénients d'adhérer fortement aux parois et d'être fort peu soluble, sinon dans les acides. Dans ce cas, le problème était d'éliminer chaque fois toute trace de produit d'hydratation provenant d'essais antérieurs et tout résidu du nettoyage à l'acide dilué. Nous avons donc dû concevoir un système à usage unique, constitué de fonds de tubes à essai en verre pyrex, calibrés au diamètre, et maintenus au fond par le bouchon de la cellule inox (cf *Figure 4*). Le contact thermique est assuré par une petite quantité de mercure entre les deux parois. L'inertie thermique surajoutée par ce dispositif ne semble pas constituer un handicap important compte-tenu de la durée d'hydratation des ciments. L'adoption d'un tel système nous a permis d'améliorer notablement (mais, comme nous le verrons au chapitre IV, pas complètement) la reproductibilité de nos essais.

b) Appareil "LKB".

Un certain nombre d'essais comparatifs (cf *Chapitre IV*) ont été conduits sur un deuxième microcalorimètre (LKB 2107) dont nous disposons aussi. Le bloc calorimétrique, avec ses flux-mètres à semi-conducteur, est ici disposé dans une enceinte thermorégulée. Nous y avons adapté des cellules de réaction en verre d'un diamètre (8mm) plus petit que dans le montage précédent et un système similaire d'injection d'eau au dessus de la poudre à l'aide d'une seringue.

c) Montage KARMAZSIN-MURAT

Des essais couplés de conductimétrie et de calorimétrie ont pu être effectués avec le montage réalisé par MURAT et KARMAZSIN (9). La régulation en température est ici assurée par une climatisation de toute la pièce où est installé cet appareil.

2°) - CONDUCTIMETRIE ELECTRIQUE.

La conductivité électrique de la suspension est déterminée en y plongeant une cellule de mesure comportant deux électrodes en platine raccordées à un pont de mesure "TACUSSEL CD 75". Les essais sont effectués sous agitation magnétique dans un vase à double paroi, étanche de capacité 5 ml, thermorégulé à 25°C.

../...

La mesure de la conductivité électrique de *suspensions* impose certaines particularités à l'appareillage, ainsi que des précautions supplémentaires au niveau du mode opératoire et de la mesure elle-même.

### Cellule de Mesure et Mode Opératoire.

La cellule de mesure est du type "TACUSSEL CM 05 G". Les électrodes en platine ont pour surface  $5 \times 5 \text{ mm}^2$  et sont espacées de 5 mm.

. Le renfort de maintien en verre entre les électrodes est ici supprimé, afin d'éviter la sédimentation du solide à cet endroit et donc des modifications importantes de la constante de cellule pendant l'hydratation (cf. Figure 5). Cette innovation s'avère indispensable pour des mesures portant non seulement sur des suspensions, mais sur des produits qui, même en milieu dilué, ont tendance à s'agglomérer, durcir et adhérer au cours de la réaction.

. L'abrasion des particules entraînées par l'agitateur ne permet pas non plus de maintenir à la surface des électrodes un dépôt platiné. Aussi faut-il se contenter, avant chaque essai,

- de régénérer chacune de ces surfaces par un courant d'électrolyse dans une solution d'acide sulfurique dilué à 5%,

- et de réajuster la constante de cellule avec du KCl 0,1 N étalon de conductibilité 12,88 mS à 25,0°C.

Il faut éviter au maximum la formation de "grumeaux" et de bulles d'air au moment du mélange initial de l'eau et du solide. A cet effet, il paraît plus commode de verser, au moyen d'une pipette, l'eau (préalablement mise à la même température) sur le solide que d'effectuer l'opération inverse.

Le vase est fermé hermétiquement. Pour les expériences sur les ciments qui durent plusieurs heures, on évite évaporation et condensation sur l'intérieur du couvercle en plaçant le vase et sa cellule de mesure dans un caisson chauffé à plus de 25°C (cf Figure 5). Il ne nous a pas paru opportun de purifier l'atmosphère de son gaz carbonique. Le bullage de gaz inerte qu'il aurait alors fallu réaliser aurait perturbé fortement la mesure effectuée sur des quantités restreintes (usuellement 4 ml d'eau, 200 mg de solide, E/S = 20).

### Mesure de la conductibilité électrique des suspensions étudiées.

Les mesures sont effectuées avec une fréquence de 4 kHz. Pour tous les corps étudiés, elles restent inférieures à 10 m S.

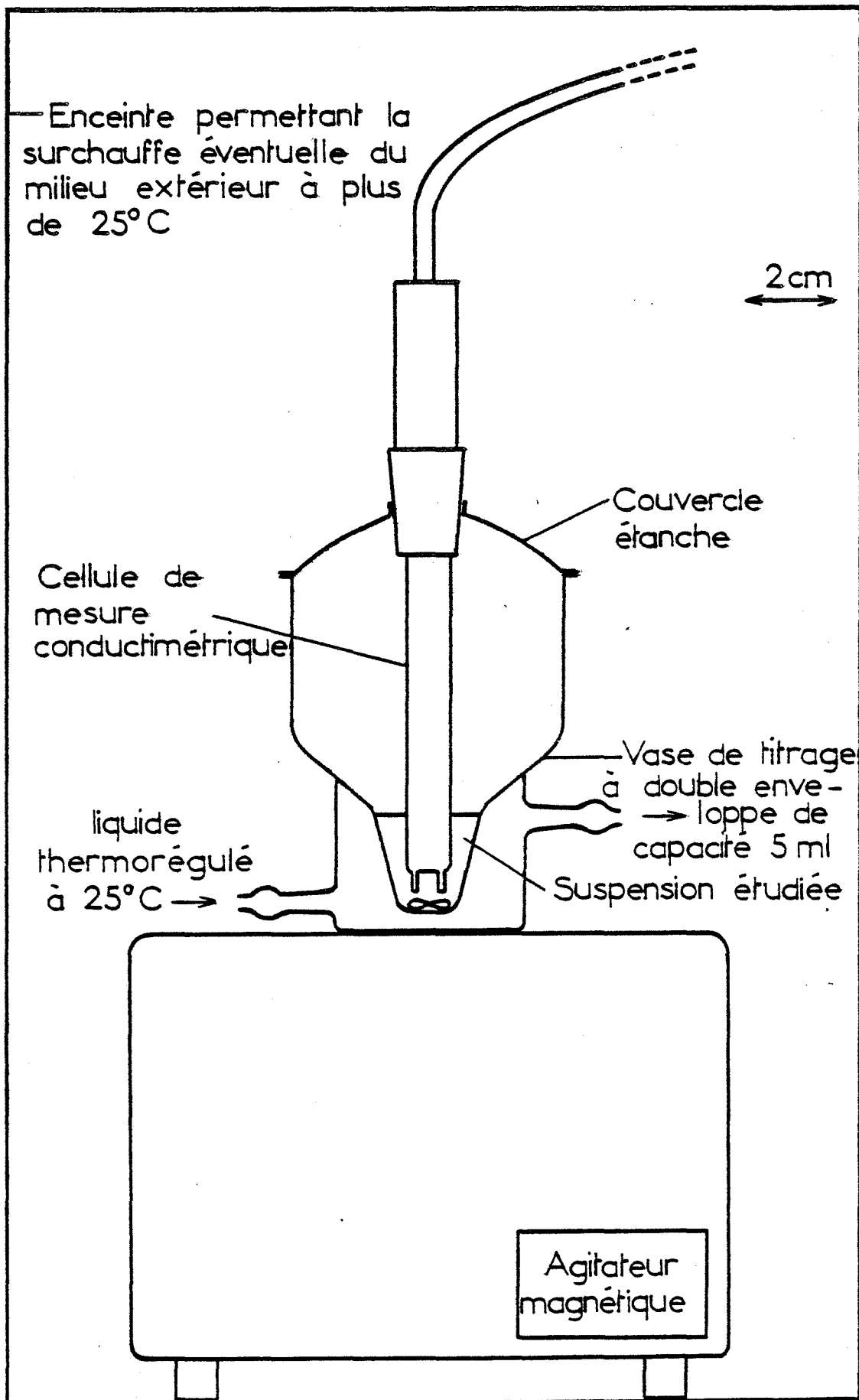


Figure 5 : MONTAGE EXPERIMENTAL DE CONDUCTIMETRIE

La présence de particules solides dans la solution ajoute une résistance au passage du courant et modifie la mesure de la conductibilité de la solution. L'importance de ce terme peut être appréciée sur une solution en équilibre stable avec la suspension solide : on compare successivement les valeurs mesurées sous agitation et après arrêt de l'agitation quand les particules solides ont décanté. L'écart systématique ainsi introduit est largement négligeable par rapport aux phénomènes que nous étudions. Il semble, en outre, indépendant de la granulométrie de la phase solide (du moins pour les valeurs habituelles de celle-ci  $< 100\mu$ ). L'influence des particules solides sur la mesure n'est décelable que pour des rapports d'hydratation de 3 ou de 5 quand la consistance du mélange est proche de celle d'une pâte.

Toutes ces particularités des essais de conductimétrie sur des suspensions affectent la précision des mesures, mais pas suffisamment pour modifier sensiblement les conductibilités assez élevées que nous mesurons (gamme de travail 50 mS). La précision est suffisante pour suivre des évolutions et mener des essais comparatifs avec un même rapport d'hydratation, car il ne s'agit pas pour nous de mesurer exactement des valeurs absolues.

#### Mesure de conductivité et détermination de la concentration.

La conductivité électrique d'un électrolyte en solution n'est qu'approximativement proportionnelle à sa concentration. En toute rigueur, pour relier entre elles ces deux grandeurs caractéristiques d'une même solution, il faudrait introduire un facteur correctif variable en fonction de la concentration, ou établir une courbe d'étalonnage.

Mais dans cette étude, les valeurs exactes de la concentration importent moins que leur comparaison dans différents essais. A défaut de pouvoir facilement comparer entre elles des valeurs de concentration, nous comparerons les mesures correspondantes de conductivité électrique (qui reste une fonction monotone croissante de la concentration).

Par ailleurs, nous travaillerons avec des rapports d'hydratation suffisamment élevés  $E/S \geq 3$  pour pouvoir considérer la concentration en eau comme constante et ne pas avoir à introduire une nouvelle correction pour tenir compte de ce facteur dilution (ce qui est le cas pour les pâtes de  $E/S \leq 2$ ).

Dans le cas du Sulfate de Calcium, toutes ses formes hydratées, de par leur stoechiométrie, libèrent ou consomment au cours de leur dissociation ou

.../...



de leur cristallisation, des quantités égales d'ions Calcium  $\text{Ca}^{2+}$  et d'ions Sulfate  $\text{SO}_4^{2-}$ . La conductimétrie permet donc de suivre pleinement l'évolution de la concentration commune aux deux espèces ioniques en solution. On pourra ainsi, grâce à cette méthode comparer l'hydratation de différentes préparations de Sulfate de Calcium (*cf Chapitre III*).

#### Application de cette technique aux aluminates de calcium.

Les aluminates de calcium et leurs différentes formes hydratées font intervenir en des proportions stoechiométriques différentes les espèces qui les composent. Une mesure globale de conductivité ne suffit plus, et il faut étudier séparément la concentration de chacune des espèces ioniques en solution. En l'absence d'électrodes spécifiques fiables, la mesure en continu n'est plus possible et on doit revenir à l'analyse chimique de prélèvements. Cette méthodologie, conduisant à la détermination par points des évolutions de concentration, dites courbes de WELLS (43), a été particulièrement développée par BARRET et Coll (44-45).

Nous verrons cependant au chapitre IV que bien que manquant de rigueur (et il faudra être prudent au niveau de l'interprétation), un suivi en continu au cours de l'hydratation apporte un certain nombre d'informations qualitatives qui échappent à l'analyse de prélèvements nécessairement espacés dans le temps.

Cette méthode de conductimétrie présente, en outre, l'avantage d'être facile d'utilisation et de mise en oeuvre, là où l'établissement de courbes de WELLS reste une opération laborieuse ne permettant pas la multiplication d'un grand nombre d'essais. Elle peut permettre ainsi d'ouvrir de nouvelles perspectives dans la compréhension de ces phénomènes, qui pourront ensuite faire l'objet d'études plus précises.

