

MINISTRE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR  
ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE

UNIVERSITE DES SCIENCES ET DE LA TECHNOLOGIE D'ORAN



« MOHAMED BOUDIAF »

Faculté de chimie

Département de Génie des matériaux

*Spécialité :*  
*Génie des procédés*

*Option :*  
*Elaboration et Durabilité des Eco-Matériaux Minéraux*

*Mémoire pour l'obtention du diplôme de*

**MAGISTER**

Présenté par M<sup>elle</sup> BOUHA Faiza Nabila

---

**« Détermination de la composition minéralogique d'un clinker  
bélitique et de l'activité pouzzolanique par la méthode Rietveld »**

---

*Soutenu devant le jury composé de :*

<b>Président</b>	<b>Mr. BETTAHAR Nouredine</b>	<b>Professeur</b>	<b>U.S.T.O.- M.B.</b>
<b>Examineur</b>	<b>Mme. BELKHADEM Fatiha</b>	<b>Professeur</b>	<b>U.S.T.O.- M.B.</b>
<b>Examineur</b>	<b>Mr. BEKKA Ahmed</b>	<b>Professeur</b>	<b>U.S.T.O.- M.B.</b>
<b>Encadreur</b>	<b>Mr. KACIMI Larbi</b>	<b>Professeur</b>	<b>U.S.T.O.- M.B.</b>

# Remerciements

Ce travail de Magister a été réalisé au Laboratoire des Eco-Matériaux Fonctionnels et Nanostructurés au sein du Département de Génie des Matériaux de l'Université des Sciences et de la Technologie d'Oran – Mohamed Boudiaf

Tout d'abord, je remercie Dieu le tout-puissant de m'avoir donné la volonté de réaliser ce travail. Qu'il m'accorde plus de courage, de volonté et une bonne santé pour atteindre toutes mes ambitions.

Je tiens à exprimer mes plus sincères remerciements à M. Larbi Kacimi, Professeur à l'Université des Sciences et de la Technologie d'Oran. Son encadrement, son aide mais également ses critiques, son soutien, sa confiance, la liberté qu'il m'a accordé m'ont permis de mener à bien cette étude.

J'adresse également mes remerciements à M. Nouredine Bettahar, Professeur à l'Université des Sciences et de la Technologie d'Oran pour m'avoir fait l'honneur de Présider le jury de soutenance. J'adresse également mes remerciements à Mme Fatiha Belkhadem, Professeur à USTO-MB, M. Ahmed Bekka, Professeur à USTO-MB pour m'avoir fait l'honneur de participer au jury de ce mémoire de Magister.

Je tiens à remercier Madame M. Ángeles Gómez de la Torre Professeur à l'Université de Malaga pour sa collaboration et son appui technique pour les analyses par Diffraction des RX et les analyses thermique (ATD/ATG).

Je tiens à remercier mes collègues pour leur soutien moral et en particulier Wafaa Mazzouzi.

Merci en particulier à mes parents et à ma famille pour m'avoir toujours soutenu et encouragé, pour m'avoir toujours aidé dans mes choix et avoir cru en moi et d'avoir toujours été présent à mes côtés, notamment le jour de ma soutenance

Je dédie ce modeste travail à eux.



# **Table des matières**

# TABLE DES MATIERES

<b>Remerciement</b>	
<b>Liste des Figures</b>	<b>i</b>
<b>Liste des Tableaux</b>	<b>v</b>
<b>Introduction Générale</b>	<b>1</b>



## **Chapitre I**

### **Les pouzzolanes et les ciments pouzzolaniques et bélitiques**

<b>I. Introduction</b>	<b>3</b>
<b>II. Définition et classification des pouzzolanes</b>	<b>4</b>
<b>III. Utilisation des pouzzolanes</b>	<b>6</b>
<b>III.1. Mélange de chaux-pouzzolane</b>	<b>6</b>
<b>III.2. Activité et réaction pouzzolaniques</b>	<b>6</b>
1- Cas de l'excès en hydroxyde de calcium	7
2- Cas de l'excès de pouzzolane	7
<b>III.3. Produits de la réaction pouzzolanique</b>	<b>8</b>
<b>III.4. Méthodes d'activation pouzzolanique</b>	<b>9</b>
<b>III.4.1. Traitement mécanique</b>	<b>9</b>
<b>III.4.2. Traitement thermique</b>	<b>10</b>
<b>III.4.3. Traitement chimique</b>	<b>10</b>
<b>III.4.3.1. Activation alcaline</b>	<b>11</b>
<b>III.4.3.2. Activation sulfatique</b>	<b>12</b>
<b>III.5. Evaluation de l'activité pouzzolanique</b>	<b>13</b>
<b>III.5.1. Indice de l'activité de résistance</b>	<b>13</b>
<b>III.5.2. Essai de Frattini</b>	<b>13</b>
<b>III.5.3. Essai de chaux saturée</b>	<b>14</b>
<b>III.5.4. Test de Chapelle</b>	<b>15</b>
<b>III.5.5. Mesures de la chaleur d'hydratation, de la conductivité et de la calorimétrie</b>	<b>15</b>
<b>IV. Ciments à base de pouzzolanes (ciments pouzzolaniques)</b>	<b>15</b>
<b>IV.1. Cinétique de l'hydratation des ciments pouzzolaniques</b>	<b>16</b>

IV.1.1. Chaleur d'hydratation	17
IV.1.2. Teneur en portlandite	17
IV.1.3. Eau liée	17
IV.1.4. Degré d'hydratation de l'alite et autres composés du clinker	18
IV.1.5. Degré de la réaction des pouzzolanes	19
IV.2. Minéraux composant les pâtes des ciments pouzzolaniques	19
IV.2.1. Ettringite	19
IV.2.2. Aluminate tétracalcique hydratée	20
IV.2.3. Gel de C-S-H	20
IV.2.4. gehlenite ( $C_2ASH_8$ )	20
IV.2.5. Portlandite [ $Ca(OH)_2$ ]	20
V. Ciments bélitiques	21
V.1. Polymorphisme de la bélite ( $C_2S$ )	21
V.2. Travaux de recherche sur les ciments bélitiques	23



## Chapitre II

### Application de la méthode de Rietveld pour la quantification des phases minéralogiques


I. Introduction	26
II. Analyse quantitative par diffraction des rayons X (DRX)	27
III. Analyse quantitative des minéraux de ciment par la diffraction des rayons X en utilisant les méthodes classiques	28
IV. Analyse des données de la Diffraction des Rayons X par la méthode de Rietveld	29
IV.1. Description de la méthode de Rietveld	29
IV.2. L'aspect mathématique	30
IV.3. Examen des divers facteurs de l'équation (2)	33
IV.3.1. Bruit de fond	33
IV.3.2. Fonctions de profil de réflexion ( $\phi$ )	33
IV.3.3. Orientation préférentielle ( $P_k$ )	36
IV.3.4. Facteur de structure $F_k$	36
IV.3.5. Microabsorption	37
IV.3.6. Extinction	38
IV.4. Facteurs d'accord dans l'affinement de Rietveld	39
V. Analyse quantitative des phases par la méthode de Rietveld	40
V.1. Relation analytique de la méthode de Rietveld	41
V.2. Avantages de la quantification des phases par la méthode de Rietveld	41
VI. Round robin sur l'analyse quantitative des phases par la méthode de Rietveld	41
VII. Application de la méthode de Rietveld pour quantifier les phases minéralogiques de ciment	43
VIII. Programmes utilisés dans la méthode de Rietveld	45



## **Chapitre III**

### **Matériaux utilisés et techniques d'analyse et de caractérisation**

<b>I. Introduction</b>	<b>47</b>
<b>II. Matériaux utilisés et leurs modes de préparation</b>	<b>47</b>
<b>II.1. Vase de barrage hydraulique</b>	<b>47</b>
<b>II.2. Boue de forage des puits de pétrole</b>	<b>48</b>
<b>II.3. Matière première source de chaux du mélange cru du clinker bélitique</b>	<b>49</b>
<b>III. Méthodes d'activation pouzzolanique des matériaux</b>	<b>50</b>
<b>III.1. Traitement thermique</b>	<b>50</b>
<b>III.2. Traitement hydrothermale</b>	<b>50</b>
<b>IV. Méthodes chimiques d'analyse de l'activité pouzzolanique</b>	<b>50</b>
<b>IV.1. Dosage de la silice réactive</b>	<b>50</b>
<b>IV.2. Essai de chaux saturée</b>	<b>51</b>
<b>IV.3. Essai de Frattini</b>	<b>52</b>
<b>V. Elaboration du clinker bélitique</b>	<b>53</b>
<b>VI. Préparation des pâtes des matériaux pour analyses</b>	<b>53</b>
<b>VI.1. Préparation des pâtes du clinker bélitique</b>	<b>53</b>
<b>VI.2. Préparation des pâtes du mélange « chaux-vase du barrage »</b>	<b>53</b>
<b>VII. Techniques utilisées pour la caractérisation minéralogique</b>	<b>54</b>
<b>VII.1. Analyse chimique par Fluorescence des Rayons X (FRX)</b>	<b>54</b>
<b>VII.2. Diffraction des Rayons X sur poudre (DRX)</b>	<b>54</b>
<b>VII.3. Calcul de Bogue</b>	<b>55</b>
<b>VII.4. Analyses thermiques</b>	<b>55</b>
<b>VII.4.1. Analyse Thermique Différentielle (ATD)</b>	<b>55</b>
<b>VII.4.2. Analyse thermogravimétrie</b>	<b>56</b>
<b>VII.5. Traitement des données de la diffraction des rayons X par la méthode de Rietveld en utilisant le logiciel « X'Pert HighScore Plus »</b>	<b>56</b>



## **Chapitre IV**

### **Détermination de l'activité pouzzolanique de la vase par la méthode de Rietveld sur DRX**

<b>I. Introduction</b>	<b>59</b>
<b>II. Détermination de l'activité pouzzolanique de la vase de barrage hydraulique par méthodes chimiques</b>	<b>60</b>
<b>III. Caractérisation qualitative de la vase avant et après traitement par diffraction des rayons X (DRX)</b>	<b>61</b>
<b>IV. Quantification minéralogique de la vase brute et traitée par la méthode de Rietveld</b>	<b>62</b>
<b>V. Etude de l'activité pouzzolanique du mélange « chaux-Pouzzolane » par la méthode de Rietveld</b>	<b>66</b>
<b>V.1. Caractérisation qualitative des pâtes « chaux-pouzzolane »</b>	<b>66</b>
<b>V.2. Caractérisation quantitative des pâtes « chaux-pouzzolane »</b>	<b>68</b>
<b>V.2.1. Simulation des diffractogrammes RX des pâtes « Chaux hydraulique-Vase brute » par le logiciel X'pert High Score Plus</b>	<b>69</b>
<b>V.2.2. Simulation des diffractogrammes RX des pâtes « Chaux hydraulique-</b>	<b>71</b>

Vase calcinée » par le logiciel X'pert High Score Plus	
V.2.3. Simulation des diffractogrammes RX des pâtes « Chaux hydraulique- Vase traitée hydrothermiquement » par le logiciel X'pert High Score Plus	74
VI. Etude de l'activité pouzzolanique de la vase avant et après traitement par analyse thermique gravimétrique (ATG)	77
VII. Quantification de la phase amorphe présente dans les pâtes de la vase brute et traitée	80
VII. Conclusion	82



## Chapitre V

### Quantification des phases d'un ciment bélitique anhydre et hydraté par la méthode de Rietveld

I. Introduction	84
II. Caractérisation minéralogique du clinker bélitique anhydre	84
II.1 Étude qualitative par diffraction des rayons X	84
II.1.1. Clinker bélitique de boue de forage	84
II.1.2. Clinker bélitique de vase de barrage	85
II.2. Quantification des phases minéralogiques des clinkers bélitiques par la méthode de Rietveld	86
II.2.1. Simulation du diffractogramme RX des clinkers bélitiques synthétisés	87
III. Quantification minéralogique des pâtes des clinkers bélitiques	90
III.1. Etude qualitative par diffraction des rayons X	90
III.2. Quantification minéralogique des pâtes des ciments bélitiques par la méthode de Rietveld	91
III.2.1. Simulation des diffractogrammes des pâtes du ciment bélitique de boue de forage après 2, 7 et 28 jours de durcissement, par le logiciel X'pert High Score Plus	92
III.2.2. Simulation des diffractogrammes des pâtes du ciment bélitique de vase de barrage après 2, 7 et 28 jours de durcissement, par le logiciel X'pert High Score Plus	94
III.2.3. Etude de l'évolution du durcissement des pâtes des ciments bélitiques selon les résultats de la quantification minéralogique par la méthode de Rietveld	95
IV. Etude de l'hydratation des ciments bélitiques synthétisés par analyse thermogravimétrique (ATG)	97
V. Quantification de la phase amorphe présente dans les pâtes des ciments bélitiques synthétisés	100
VI. Conclusion	101



Conclusion Générale	103
Références bibliographiques	106
Annexe	120



## LISTE DES FIGURES

<b>Figure I.1.</b> Classification des pouzzolanes présentée lors du 6 <sup>ème</sup> congrès international sur la chimie du ciment de Moscou en 1974	<b>5</b>
<b>Figure 2.</b> Transformation allotropique des phases de la bélite (C <sub>2</sub> S)	<b>22</b>
<b>Figure II.1.</b> Largeur à mi hauteur H	<b>35</b>
<b>Figure III. 1.</b> Diffractogramme RX de la vase brute de Brezina.	<b>48</b>
<b>Figure III. 2.</b> Diffractogramme RX de la bentonite.	<b>49</b>
<b>Figure III.3.</b> Diffractogramme RX de la poussière de chaux éteinte.	<b>50</b>
<b>Figure III.4.</b> : Interface du traitement Rietveld par le logiciel « X'Pert HighScore Plus ».	<b>59</b>
<b>Figure IV.1.</b> : Résultat de l'essai de Frattini sur la vase brute et traitée.	<b>60</b>
<b>Figure VI.2.</b> : Résultat de l'essai de chaux saturée sur la vase brute et traitée.	<b>60</b>
<b>Figure VI.3.</b> : Diffractogramme RX de la vase avant et après traitement.	<b>61</b>
<b>Figure IV.4.</b> DRX de la vase brute après affinement par X'pert High Score Plus	<b>64</b>
<b>Figure IV.5.</b> DRX de la vase calcinée à 800°C après affinement par X'pert High Score Plus	<b>64</b>
<b>Figure IV.6.</b> DRX de vase traitée hydrothermiquement après affinement par X'pert High Score Plus.	<b>64</b>
<b>Figure IV.7.</b> Compositions minéralogiques quantitatives (% mas), déterminées par la méthode de Rietveld de la vase brute et traitée.	<b>65</b>
<b>Figure VI.8.</b> Évolution de la réaction pouzzolanique de la vase brute dans le temps.	<b>67</b>
<b>Figure IV.9.</b> Evolution de la réaction pouzzolanique de la vase calciné à 800°C dans le temps.	<b>67</b>
<b>Figure IV.10.</b> Evolution de la réaction pouzzolanique de la vase traitée hydrothermiquement dans le temps.	<b>67</b>
<b>Figure IV.11.</b> Diffractogramme RX de la pâte du mélange « Chaux -Vase brute» après 2 jours de durcissement, simulé par le logiciel X'pert High Score Plus.	<b>69</b>
<b>Figure IV.12.</b> Diffractogramme RX de la pâte du mélange « Chaux -Vase brute» après 7 jours de durcissement, simulé par le logiciel X'pert High Score Plus.	<b>69</b>

<b>Figure IV.13.</b> Diffractogramme RX de la pâte du mélange « Chaux -Vase brute» après 28 jours de durcissement, simulé par le logiciel X'pert High Score Plus.	<b>70</b>
<b>Figure IV.14.</b> Compositions minéralogiques quantitatives (% massique), déterminées par la méthode de Rietveld, des pâtes « Chaux éteinte-Vase brute » après 2, 7 et 28 jours de durcissement	<b>71</b>
<b>Figure IV.15.</b> Diffractogramme RX de la pâte du mélange « Chaux -Vase calcinée» après 2 jours de durcissement, simulé par le logiciel X'pert High Score Plus	<b>72</b>
<b>Figure IV.16.</b> Diffractogramme RX de la pâte du mélange « Chaux -Vase calcinée » après 7 jours de durcissement, simulé par le logiciel X'pert High Score Plus	<b>72</b>
<b>Figure IV.17.</b> Diffractogramme RX de la pâte du mélange « Chaux -Vase calcinée » après 28 jours de durcissement, simulé par le logiciel X'pert High Score Plus	<b>72</b>
<b>Figure IV.18. :</b> Compositions minéralogiques quantitatives (% massique), déterminées par la méthode de Rietveld, des pâtes « Chaux éteinte-Vase calcinée » après 2, 7 et 28 jours de durcissement	<b>73</b>
<b>Figure IV.19.</b> Diffractogramme RX du mélange « Chaux -Vase traitée hydrothermiquement » après 2 jours simulé par le logiciel X'pert High Score Plus.	<b>74</b>
<b>Figure VI.20.</b> Diffractogramme RX du mélange « Chaux-Vase traitée hydrothermiquement » après 7 jours simulé par le logiciel X'pert High Score Plus.	<b>74</b>
<b>Figure IV.21.</b> Diffractogramme RX du mélange « Chaux-Vase traitée hydrothermiquement » après 28 jours simulé par le logiciel X'pert High Score Plus.	<b>75</b>
<b>Figure IV.22. :</b> Compositions minéralogiques (% massique), déterminées par la méthode de Rietveld, des pâtes « Chaux éteinte-Vase traitée hydrothermiquement » après 2, 7 et 28 jours de durcissement	<b>76</b>
<b>Figure IV.23.</b> Comparaison de l'activité pouzzolanique de la vase brute (VB), la vase calcinée (VC) et traitée hydrothermiquement (VHT) pour les différents âges de durcissement des pâtes (résultats de la quantification minéralogique par la méthode de Rietveld)	<b>77</b>
<b>Figure IV.24.</b> Diagrammes DTG de la pâte « Chaux éteinte - Vase brute » après 2,7, et 28 jours de durcissement	<b>78</b>
<b>Figure IV.25.</b> Diagrammes DTG de la pâte « Chaux éteinte - Vase traitée hydrothermiquement » après 2,7, et 28 jours de durcissement	<b>78</b>
<b>Figure IV.26.</b> Diagrammes DTG de la pâte « Chaux éteinte - Vase calcinée »	<b>78</b>

après 2,7, et 28 jours de durcissement	
<b>Figure VI.27.</b> Variation du pourcentage de la chaux éteinte [Ca(OH) <sub>2</sub> ] avec le temps de durcissement des trois pâtes (P-VB, P-VHT et P-VC)	<b>79</b>
<b>Figure IV.28.</b> Evolution de la quantité de la phase amorphe dans les pâtes « chaux éteinte-vase brute et traitée » après 2, 7 et 28 jours de durcissement, déterminée par la méthode d'étalon externe associée à la méthode de Rietveld	<b>82</b>
<b>Figure V.1.</b> Diffractogramme des rayons X du clinker bélitique de boue de forage (CBB).	<b>85</b>
<b>Figure V.2.</b> Diffractogramme des rayons X du clinker bélitique de vase de barrage (CBV).	<b>85</b>
<b>Figure V.3.</b> Diffractogramme RX affiné du clinker bélitique de boue de forage (CBB) simulé par le logiciel « X'Pert HighScore Plus »	<b>88</b>
<b>Figure V.4.</b> Diffractogramme RX affiné du clinker bélitique de vase (CBV) simulé par le logiciel « X'Pert HighScore Plus »	<b>88</b>
<b>Figure V.5.</b> Composition minéralogique (% massique) des clinkers bélitiques synthétisés (CBB, CBV), déterminée par la méthode de Rietveld	<b>89</b>
<b>Figure V.6.</b> Diffractogrammes des pâtes du ciment bélitique de boue de forage (P-CBB) après 2, 7 et 28 jours de durcissement	<b>90</b>
<b>Figure V.7.</b> Diffractogrammes des pâtes du ciment bélitique de vase (P-CBV) après 2, 7 et 28 jours de durcissement	<b>90</b>
<b>Figure V.8.</b> Diffractogramme RX de la pâte du clinker bélitique de boue de forage après 2 jours de durcissement, simulé par le logiciel X'pert High Score Plus	<b>92</b>
<b>Figure V.9.</b> Diffractogramme RX de la pâte du clinker bélitique de boue de forage après 7 jours de durcissement, simulé par le logiciel X'pert High Score Plus	<b>92</b>
<b>Figure V.10.</b> Diffractogramme RX de la pâte du clinker bélitique de boue de forage après 28 jours de durcissement, simulé par le logiciel X'pert High Score Plus	<b>93</b>
<b>Figure V.11.</b> Diffractogramme RX de la pâte du clinker bélitique de vase après 2 jours de durcissement, simulé par le logiciel X'pert High Score Plus	<b>94</b>
<b>Figure V.12.</b> Diffractogramme RX de la pâte du clinker bélitique de vase après 7 jours de durcissement, simulé par le logiciel X'pert High Score Plus	<b>94</b>
<b>Figure V.13.</b> Diffractogramme RX de la pâte du clinker bélitique de vase après 28 jours de durcissement, simulé par le logiciel X'pert High Score Plus	<b>95</b>
<b>Figure V.14.</b> Evolution du pourcentage de la portlandite avec l'âge de	<b>97</b>

durcissement des pâtes des ciments bélitiques de bentonite (P-CBB) et de vase (P-CBV)	
<b>Figure IV.15.</b> Diagramme DTG de la pâte de ciment de boue de forage après 2, 7 et 28 jours de durcissement	<b>97</b>
<b>Figure IV.16.</b> Diagramme DTG de la pâte de ciment de vase de barrage après 2, 7 et 28 jours de durcissement.	<b>98</b>
<b>Figure V.17.</b> Evolution du pourcentage de l'eau liée au C-S-H/C-A-H avec l'âge de durcissement des pâtes des ciments bélitiques de boue de forage (P-CBB) et de vase (P-CBV), déterminé par ATG	<b>99</b>
<b>Figure V.18.</b> Evolution du pourcentage de la portlandite avec l'âge de durcissement des pâtes des ciments bélitiques de boue de forage (P-CBB) et de vase (P-CBV), déterminé par ATG	<b>99</b>
<b>Figure V.19.</b> Evolution du pourcentage de la phase amorphe (C-S-H/C-A-H) avec le temps de durcissement des pâtes de ciment (P-CBB, P-CBV)	<b>101</b>

## LISTE DES TABLEAUX

<b>Tableau I.1.</b> Données cristallographiques des phases du silicate bicalcique (C <sub>2</sub> S).	<b>22</b>
<b>Tableau II.1.</b> Fonctions de profils de réflexion	<b>34</b>
<b>Tableau III.1.</b> Composition chimique (% massique) de la vase de Brezina.	<b>48</b>
<b>Tableau III.2.</b> Composition chimique (% massique) de la bentonite.	<b>48</b>
<b>Tableau III.3.</b> Composition chimique (% massique) de la chaux éteinte.	<b>49</b>
<b>Tableau IV.1.</b> Données cristallographiques des minéraux dans la vase brute et traitée.	<b>62</b>
<b>Tableau IV.2.</b> Données des différentes phases analysées par la méthode de Rietveld.	<b>63</b>
<b>Tableau IV.3.</b> Compositions minéralogiques quantitatives (% mas), déterminées par la méthode de Rietveld de la vase brute et traitée.	<b>65</b>
<b>Tableau IV.4.</b> Données cristallographiques des hydrates formés.	<b>68</b>
<b>Tableau IV.5.</b> Codes des différents hydrates formés dans les mélanges étudiés	<b>68</b>
<b>Tableau IV.6.</b> Compositions minéralogiques quantitatives (% massique) des pâtes « Chaux hydraulique-Vase brute » déterminées par la méthode de Rietveld	<b>70</b>
<b>Tableau IV.7.</b> Compositions minéralogiques quantitatives (% massique) des pâtes « Chaux hydraulique-Vase calcinée » déterminées par la méthode de Rietveld.	<b>73</b>
<b>Tableau IV.8.</b> Composition minéralogique (% massique) des pâtes « Chaux-Vase traitée hydrothermiquement ».	<b>75</b>
<b>Tableau. IV.9.</b> Compositions minéralogiques massiques des pâtes « chaux éteinte-vase brute et traitée » après 2, 7 et 28 jours de durcissement, déterminées par la méthode d'étalon externe associée à celle de Rietveld	<b>81</b>
<b>Tableau V.1.</b> Données cristallographique des phases contenues dans les clinkers synthétisés	<b>86</b>
<b>Tableau V.2.</b> Références des différentes phases utilisées dans l'affinement Rietveld	<b>87</b>
<b>Tableau V.3.</b> Composition massique (%) des minéraux des clinkers bélitiques synthétisés	<b>88</b>
<b>Tableau V.4.</b> Codes des différents hydrates et minéraux utilisés dans l'affinement Rietveld.	<b>91</b>

**Tableau V.5.** Compositions minéralogiques quantitatives (% mas), déterminées par la méthode de Rietveld des pâtes des deux ciments bélitiques après 2, 7 et 28 jours de durcissement **96**

**Tableau. V.6.** Compositions minéralogiques (% massique), en phases cristallines et amorphes déterminées par la méthode de Rietveld associée à celle d'étalon interne, des pâtes des ciments bélitiques de boue de forage et de vase après 2, 7 et 28 jours de durcissement. **100**



# **Introduction Générale**

# Introduction Générale

La réduction des émissions des gaz à effet de serre, principalement le dioxyde de carbone qui est responsable à 80 % de l'effet de serre imputable aux pays industrialisés, est aujourd'hui un enjeu planétaire soulevé dans le protocole de Kyoto. Du fait de la grande consommation d'énergie et de la matière première riche en calcaire utilisée dans leur fabrication, les matériaux de construction sont concernés en premier lieu [1]. L'industrie du ciment est connue comme l'un des utilisateurs les plus importants des combustibles à base de carbone comme source d'énergie thermique [2].

L'industrie cimentaire doit relever ce défi et répondre aux nouvelles exigences environnementales qui visent à réduire l'impact écologique des matériaux cimentaires. La nécessité de réduire la consommation d'énergie et les émissions de CO<sub>2</sub> a commencé à prendre place dans l'esprit des industriels, dont beaucoup d'efforts ont été déployés pour améliorer les procédés de fabrication du ciment [3].

Un certain nombre d'approches ont été proposées ou adoptées pour limiter les besoins en énergie et/ou réduire l'émission de CO<sub>2</sub> dans la fabrication des matériaux cimentaires. L'un des moyens d'y parvenir est de réduire la teneur en CaO, ce qui conduit à l'augmentation du taux de la bélite au détriment de celui de l'alite dans le clinker. Ceci diminue la consommation de la chaleur et réduit l'émission de CO<sub>2</sub> [4,5]. L'autre alternative pour remédier à ces problèmes est de diminuer la quantité de clinker dans le ciment en le substituant par des matériaux pouzzolaniques (pouzzolane naturelle, déchets et sous produits industriels comme le laitier de haut fourneau, les cendres volantes, la fumée de silice, etc.). Ces matériaux de substitution ont un impact sur l'amélioration des propriétés du ciment et ces performances, comme ils contribuent effectivement à la diminution des émissions de CO<sub>2</sub>.

Néanmoins, la prédiction de la durée de vie et des performances de ces éco-ciments à long terme est un problème important, qui n'est pas encore complètement résolu. Ce problème peut être résolu partiellement grâce à une connaissance précise de la composition minéralogique du ciment pour calculer la composition de la pâte du ciment hydraté à partir de la composition chimique du ciment anhydre. Cette méthode, bien qu'elle soit facile, nécessite une maîtrise de l'assemblage des phases stables possibles [6]. De ce fait, les chercheurs ont essayé de mettre en place une méthode simple et rapide permettant la différenciation des différents polymorphes et la minimisation maximum des erreurs.



Le présent travail s'inscrit dans le contexte des recherches menées par notre Laboratoire des Eco-Matériaux Fonctionnels et Nanostructurés (LEMFN), USTOMB, sur l'étude et l'amélioration des éco-ciments, tel que les ciments bélitiques à faible émission de CO<sub>2</sub> et les ciments pouzzolaniques, avec la collaboration du Laboratoire de Chimie Inorganique, Cristallographie et Minéralogie de l'Université de Malaga. Le principal objectif de cette étude, est d'appliquer la méthode de Rietveld pour quantifier les phases actives d'un clinker bélitique synthétisé à basse température (1150°C) à partir d'un mélange de poussière de chaux éteinte, de boue de forage des puits de pétrole et de la vase de barrage hydraulique, ce qui permet d'évaluer les performances de ces éco-ciments. Cette méthode est utilisée également pour déterminer le degré de pouzzolanité des pouzzolanes synthétisées en déterminant les pourcentages de chaux et de silice résiduelles, ainsi que le taux des C-S-H/C-A-H formés lors de la réaction pouzzolanique.

Ce mémoire comporte cinq chapitres. Le premier est consacré à l'étude bibliographique sur les pouzzolanes, leur activité pouzzolanique, les ciments pouzzolanique et les ciments bélitiques. Le deuxième chapitre décrit les bases théoriques et l'aspect mathématique de la méthode de Rietveld et ses applications. Dans le troisième chapitre nous avons présenté les matériaux employés dans cette étude et les différentes techniques d'analyse et de caractérisation utilisées, tel que la Fluorescence des Rayons X (FRX), la Diffraction des Rayons X (DRX), les analyses thermique (ATD/ATG), la méthode de Rietveld et les différentes méthodes de traitement et d'activation pouzzolanique. Tandis que, le quatrième et le cinquième chapitre sont dédiés à la présentation des résultats de la simulation des diffractogrammes par le logiciel d'affinement Rietveld X'Pert HighScore Plus, ce qui a conduit à déterminer la composition massique des phases minéralogiques des ciments bélitiques anhydres et hydratés et à évaluer l'activité pouzzolanique de la vase du barrage hydraulique de Brezina afin de l'utiliser comme ajout dans le ciment. Pour confirmer la fiabilité des résultats nous avons utilisé d'autres techniques de caractérisation, tel que l'analyse thermique et le calcul de Bogue. Le mémoire est finalisé par une conclusion générale et une liste des perspectives à développer dans le cadre de la thèse de Doctorat.



# Chapitre I

**Les pouzzolanes et les ciments pouzzolaniques et bélitiques**

# Chapitre I

## Les pouzzolanes et les ciments pouzzolaniques et bélitiques

### I. Introduction

La fabrication du ciment Portland nécessite une forte consommation de l'énergie électrique et thermique, ainsi qu'une grande quantité de matières riches en carbonate de calcium. En effet la production d'une tonne de ciment produit environ d'une tonne de dioxyde de carbone ( $\text{CO}_2$  : gaz à effet de serre) libéré par le carburant, et une tonne supplémentaire libéré par les réactions chimiques qui transforment la matière première en clinker. Par conséquent, la fabrication du ciment est responsable de l'émission de plus de 8% de la quantité globale de  $\text{CO}_2$  émis à l'atmosphère [7], ce qui constitue un réel danger écologique.

Traditionnellement, l'industrie cimentière emploie 4/5 de calcaire riche en carbonate de calcium engendrant le  $\text{CO}_2$  et 1/5 d'argile pour fabriquer du ciment. Afin de pallier ces problèmes environnementaux, de nouveaux liants ont été développés en utilisant des sous-produits industriels (ou déchets) en substitution des matières premières sans modifier la qualité du ciment. Ainsi, l'une des méthodes développées, qui sont largement utilisées actuellement avec interférence limitée dans le processus de production conventionnel, est l'addition de matériaux à caractère liant (pouzzolanes) dans le ciment Portland ordinaire (OPC) [8]. Le remplacement partiel du clinker du ciment par des pouzzolanes entraîne une diminution proportionnelle du coût économique et environnemental du produit final. En outre, l'utilisation des pouzzolanes dans le ciment composé a pour objectif l'amélioration de la durabilité du ciment, en particulier la vulnérabilité à l'attaque chimique [9].

Les matériaux pouzzolaniques sont composés principalement de matières d'aluminosilicates actives ayant le pouvoir de réagir avec la portlandite [ $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ] résultant de l'hydratation des minéraux du ciment pour produire de nouveaux hydrates à propriété liante. Ce processus de réaction chimique est appelé réaction pouzzolanique [10].

La réactivité d'une pouzzolane (ou activité pouzzolanique) est généralement authentifiée par la vitesse de la réaction pouzzolanique, habituellement mesurée en fonction de l'évolution de la fraction massique de portlandite ou de la concentration de  $\text{Ca}^{2+}$  dans la solution interstitielle de la pâte du ciment au fil du temps [10,11].

Les matériaux pouzzolaniques classiques, tels que la fumée de silice, les cendres volantes, les laitiers des hauts fourneaux, la cendre de balle de riz et le métakaolin, sont utilisés actuellement dans le ciment pour développer des bétons à hautes performances (BHP) avec une maniabilité et durabilité améliorées et une perméabilité réduite. La réaction pouzzolanique modifie avantageusement la microstructure du matériau cimentaire en améliorant les caractéristiques physicochimiques des hydrates (C-S-H/C-A-H) résultant de la réaction entre l'hydroxyde de calcium (Portlandite : CH) et la silice ou l'alumine réactives de la pouzzolane. Ceci réduit la porosité microstructurale et améliore la durabilité [12].

L'utilisation des ciments pouzzolaniques dans les bétons augmentent le temps de prise et diminuent les performances mécaniques du matériau à court terme, mais permettent des gains notables en terme de durabilité. En effet, l'addition de pouzzolanes au clinker diminue la chaleur d'hydratation qui, quand elle est trop importante, provoque une fissuration précoce des ouvrages. De plus, les mortiers et les bétons qui contiennent des pouzzolanes présentent aussi de meilleures résistances aux attaques sulfatiques et à l'expansion d'alcali-silice [13]. Les avantages techniques de l'utilisation des pouzzolanes sont additionnés à ceux économiques et écologiques [14]. Les ciments pouzzolaniques sont de nos jours des produits industriels standardisés par les normes NF EN 197-1 et ASTM-C-618.

## II. Définition et classification des pouzzolanes

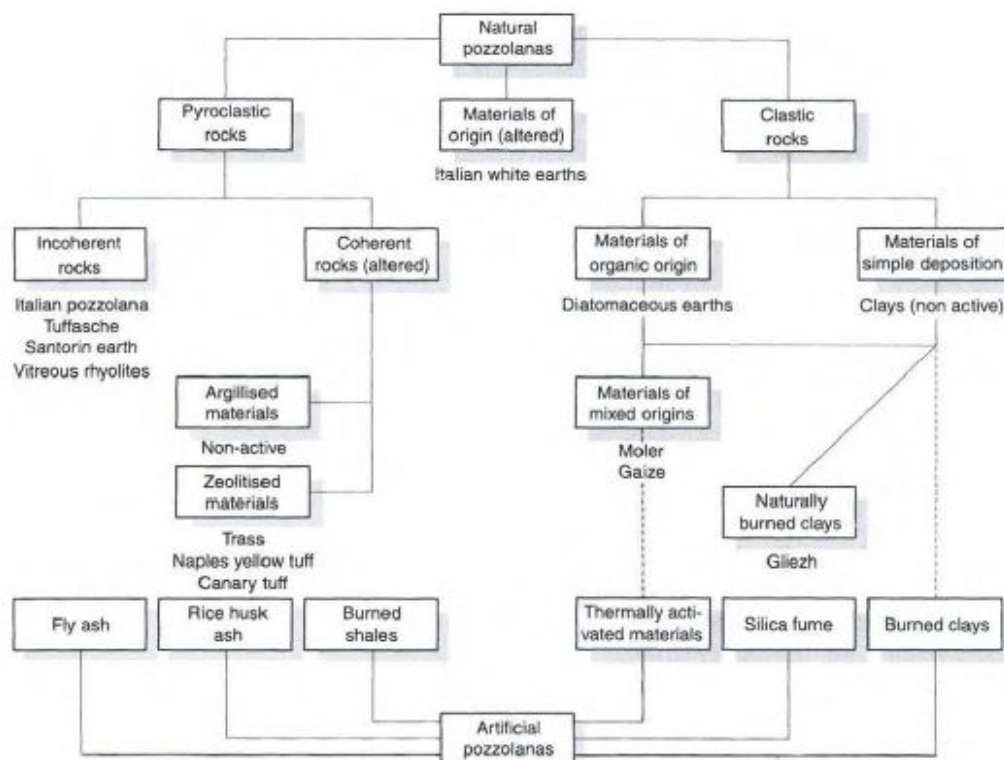
Le nom « pouzzolane » découle du nom de la ville portuaire « Pouzzoles » près du Vésuve (Italie), où historiquement on attribue la première exploitation industrielle des cendres volcaniques pour leur utilisation comme matériaux liants en présence de la chaux. La découverte de ce type de matériaux, de propriétés remarquables, dans d'autres pays européens tels que l'Allemagne (dans la région d'Eifel) et la France (dans le Massif Central), a permis d'utiliser cette dénomination « pouzzolane » pour l'ensemble des pyroclastes ayant la capacité de faire prise en présence de chaux.

La définition donnée par Lea's [14] énonce que : les pouzzolanes sont des matériaux n'ayant pas des propriétés liantes en eux-mêmes mais, en se combinant avec de la chaux à température ordinaire et en présence d'eau, forment des composés insolubles stables possédant des propriétés liantes. Selon la norme ASTM C 340-58 T, la définition est particulièrement identique : les pouzzolanes se définissent comme étant des matériaux siliceux ou silico-alumineux, qui ne possèdent pas de propriétés liantes, mais qui sous forme de poudre fine et en présence d'humidité, réagissent chimiquement avec l'hydroxyde de calcium ( $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ) à température ordinaire pour former des composés possédant des propriétés liantes. On remarque qu'aucune de ces deux définitions n'est basée sur la nature du

matériau, mais seulement sur son aptitude à se combiner avec l'hydroxyde de calcium en présence de l'eau pour former des composés possédant des propriétés liantes.

L'activité pouzzolanique désigne cette aptitude du matériau à fixer l'hydroxyde de calcium et à durcir sous l'eau. Le durcissement des produits de réaction n'est pas une conséquence obligatoire de la fixation de l'hydroxyde de calcium ; il se peut que de grandes quantités de chaux soient fixées par un matériau pouzzolanique mais les propriétés liantes des produits de réaction sont faibles. Les matériaux à caractère pouzzolanique sont donc définis, en fonction de leur emploi, comme matériaux liants, indépendamment des phénomènes chimiques et chimico-physiques qui sont responsables du durcissement. Beaucoup de matériaux, qui diffèrent les uns des autres par leur origine, leur composition chimique et leurs constituants minéralogiques, peuvent réagir avec l'hydroxyde de calcium. [15]

De nos jours, le terme « pouzzolane » est étendu à tous les matériaux inorganiques (naturels ou artificiels) qui ont des propriétés pouzzolaniques. L'ensemble de ces matériaux a fait l'objet d'une classification présentée dans la Figure I.1 lors du 6<sup>ème</sup> congrès international de la chimie des ciments [16].



**Figure I.1.** Classification des pouzzolanes présentée lors du 6<sup>ème</sup> congrès international sur la chimie du ciment de Moscou en 1974 [16]

### III. Utilisation des pouzzolanes

#### III.1. Mélange de chaux-pouzzolane

Jusqu'au XIXe siècle, les mélanges de chaux-pouzzolane étaient les seuls mortiers hydrauliques capables de durcir dans l'eau et, en même temps, de résister à l'attaque des eaux agressives y compris l'eau de mer. En raison de leur lenteur de durcissement, les mélanges de chaux-pouzzolane ont progressivement été remplacés par les ciments pouzzolaniques. Le système « chaux-pouzzolane-eau » est plus simple que le système « clinker-pouzzolane-eau », qui permet de formuler une interprétation correcte du comportement et des propriétés des pouzzolanes utilisées [14].

#### III.2. Activité et réaction pouzzolaniques

L'activité pouzzolanique est l'aptitude d'un matériau à réagir avec l'hydroxyde de calcium pour former des hydrates qui durcissent en présence de l'eau à température ambiante. Cette propriété caractérise les matériaux riches en silice et/ou alumine réactives, qu'ils soient d'origine naturelle (gaize, diatomite, cendre volcanique...) ou artificielle (cendres volantes, fumée de silice, argile calcinée...) [16]. Elle couvre toutes les réactions qui se produisent entre les constituants actifs des pouzzolanes, de chaux et d'eau. La définition, bien qu'approximative, est cependant acceptable d'un point de vue technique et pratique.

La réaction pouzzolanique est une réaction de dissolution-précipitation en milieu aqueux [17-19]. Selon Garcia Diaz [18], cette réaction est un processus de quatre étapes :

- Dissolution par réaction hydroxylique de la pouzzolane en milieu basique. Cette dissolution est assurée par les ions hydroxydes provenant de la dissolution des phases anhydre du ciment ou d'une solution d'hydroxyde de calcium. Elle conduit à la formation d'anions,  $[Al(OH)_4]^-$  et  $[H_2SiO_4]^{2-}$ , en solution.
- Saturation de la solution en ions aluminates, silicates et calcium.
- Germination et précipitation d'hydrates, tels que C-S-H,  $C_2ASH_8$ ...
- Croissance des hydrates.

Selon le même auteur, deux cas limites peuvent être distingués lors de l'étude d'un système hydroxyde de calcium-pouzzolane-eau :

**1- Cas de l'excès en hydroxyde de calcium :** la solution est sursaturée en calcium et le pH est constant. Ce dernier est imposé par le produit de solubilité de l'hydroxyde de calcium. La sursaturation en ions par rapport aux hydrates est rapidement atteinte et la vitesse de précipitation des hydrates est supérieure à la vitesse de dissolution de la pouzzolane. Ainsi, des hydrates silico et alumino-calciques précipitent sur des grains de pouzzolane. Ces

hydrates se présentent, soit sous forme de cristaux, soit sous forme de gels avec des stœchiométries relativement constantes [20]. A terme, les hydrates précipitant sur les grains de pouzzolane forment une couche qui isole le grain de pouzzolane de la solution et conduit à un blocage cinétique de la réaction si cette couche n'est pas éliminée [21].

**2- Cas de l'excès de pouzzolane :** la solution devient insaturée en hydroxyde de calcium, ce qui diminue le pH rapidement en bloquant la dissolution de la pouzzolane. En effet, la dissolution de la pouzzolane engendre une consommation des ions hydroxydes. La précipitation des hydrates consomme également des ions hydroxydes et des ions de calcium [17]. Les produits néoformés seront donc des gels de silicates et d'aluminates de calcium hydratés avec des stœchiométries très variables, contenant moins de calcium que les produits formés en excès d'hydroxyde de calcium [20].

Malgré la difficulté de suivre l'évolution des phases actives de la pouzzolane dans tout le processus d'hydratation, l'état d'avancement de la réaction pouzzolanique est généralement évaluée en termes de diminution de la chaux libre dans le système ou l'augmentation de la silice et alumine solubles dans l'acide [22].

Le terme « activité pouzzolanique » comprend deux paramètres, à savoir :

- La quantité totale d'hydroxyde de calcium qu'une pouzzolane est capable de fixer.
- La rapidité de fixation de l'hydroxyde de calcium par la pouzzolane [23].

Ces deux facteurs dépendent de la nature de pouzzolane et, plus précisément, de la qualité et la quantité des phases actives. De manière générale, les paramètres influençant les réactions pouzzolaniques sont la nature des phases actives et leurs proportions :

- La teneur en  $\text{SiO}_2$ ,
- Le rapport chaux /pouzzolane dans le mélange,
- La durée de cure,
- La finesse de la pouzzolane,
- Le rapport E/C du mélange,
- La température [24].

Il y a des matériaux siliceux, avec ou sans alumine, qui fixent très rapidement d'importantes quantités de chaux, mais qui ne donnent que de faibles résistances mécaniques. La présence d'alumine réactive augmente considérablement les résistances mécaniques, surtout à court terme [15].

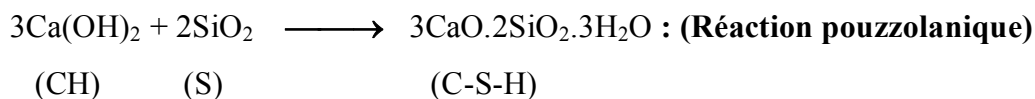
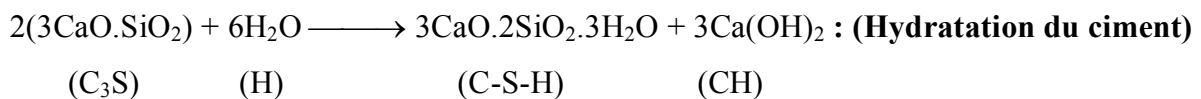
Deux théories principales ont été avancées pour expliquer les propriétés des pouzzolanes : l'échange de base et la combinaison directe. Selon la première théorie, les pouzzolanes auraient la propriété d'échanger leurs alcalis contre le calcium. Cette propriété est la même que celle possédée par les résines échangeuses d'ions qui sont utilisées pour déminéraliser

l'eau (permutation). De nombreux travaux ont montré la limite de cette théorie, dont l'échange d'ions ne joue qu'un rôle secondaire. La combinaison progressive de la chaux avec la pouzzolane, selon la deuxième théorie, a pu être confirmée de plusieurs manières [15].

### III.3. Produits de la réaction pouzzolanique

La réaction pouzzolanique est une réaction chimique, l'étude des produits de réaction s'est révélée cependant difficile et les composés identifiés à ce jour sont très nombreux. La réaction des mélanges de chaux- pouzzolane produit les mêmes minéraux que ceux de l'hydratation du ciment Portland car les compositions chimiques des deux mélanges sont semblables. En effet, différents types de pouzzolanes produisent les mêmes aluminates et silicates hydratés. Les différences sont mineures et, en général, influent sur la quantité plutôt que sur la nature des phases hydratées. Ainsi, toute distinction faite en ce qui concerne les différents groupes de pouzzolanes n'est pas relatif à leur comportement chimique.

Les réactions pouzzolanique et hydraulique peuvent s'écrire globalement comme suit :



La réaction pouzzolanique consomme de l'hydroxyde de calcium [Ca(OH)<sub>2</sub>], contrairement à l'hydratation du clinker qui en libère [26]. R. Dron [27] et Massazza [28] ont montré que la réaction pouzzolanique ne peut se produire que lorsque la silice et l'alumine sont en état vitreux ou amorphe, à l'exception des zéolites qui sont des minéraux cristallisés.

En 1960, lors du 4<sup>ème</sup> Congrès International de la Chimie des Ciments à Washington, Malquori Giovanni [25] a présenté un récapitulatif des produits d'hydratation de mélanges pouzzolane/chaux :

- Le gel de silicate de calcium hydraté (C-S-H),
- L'aluminate tétracalcique hydratée hexagonale (C<sub>4</sub>AH<sub>13</sub>),
- La gehlenite hydratée (C<sub>2</sub>ASH),
- L'ettringite (C<sub>6</sub>A $\bar{3}$ H<sub>32</sub>) et le monosulfoaluminate (C<sub>4</sub>A $\bar{3}$ H<sub>12</sub>).



### III.4. Méthodes d'activation pouzzolanique

De nombreux travaux de recherche ont été effectués pour optimiser l'activation des pouzzolanes dans les pays disposant de ce matériau, en utilisant différentes méthodes [24] :

- la calcination,
- le traitement à l'acide,
- l'addition d'alcalins dans le ciment contenant de la pouzzolane,
- le broyage prolongé.

Les trois premières méthodes sont trop coûteuses pour un moindre gain de performances. Les solutions les plus rentables sont l'augmentation de la finesse par broyage poussé et l'élévation de la température lors des cures des pâtes « chaux-pouzzolane » destinées à la préfabrication d'éléments de construction.

#### III.4.1. Traitement mécanique

Le traitement mécanique des matériaux contenant un pourcentage important de silice et/ou d'alumine consiste à effectuer un broyage poussé par écrasement des grains. Ce broyage a pour but de réduire les grains en une poudre suffisamment fine afin de rendre la matière plus réactive (plus la surface spécifique est élevée, plus la réactivité chimique est importante). La pulvérisation forte des grains permet de détruire la structure de la surface des minéraux en créant ainsi des valences électriques libres qui conduisent facilement aux réactions physicochimiques du matériau et donc à une activité pouzzolanique.

L'incorporation des particules fines dans le ciment améliore la maniabilité et réduire la demande en eau, à l'exception des ajouts de grande finesse telle que la fumée de silice. Ce traitement a de nombreux avantages, on cite principalement :

- Un avantage fonctionnel qui concerne l'amélioration des propriétés mécaniques et la durabilité du matériau de ciment, ainsi que la diminution de la chaleur d'hydratation dégagée du ciment, ce qui diminue la fissuration d'origine thermique.
- Un avantage écologique qui concerne la diminution de l'émission de CO<sub>2</sub> de l'industrie cimentière et l'élimination des sous-produits industriels de la nature par leur valorisation comme ajout pouzzolanique dans le ciment [95].

#### III.4.2. Traitement thermique

Lorsqu'on les chauffe, de nombreuses pouzzolanes subissent des transformations chimiques et structurales qui peuvent changer de façon positive ou négative, leur réactivité à la chaux. Les effets positifs couvrent la perte d'eau en phases vitreuses ou zeolithiques et la destruction de la structure cristalline en minéraux argileux ; l'effet négatif est mis en évidence par la diminution

de la surface spécifique, la dévitrification et la cristallisation. Le traitement thermique provoque une augmentation ou diminution de l'activité pouzzolanique en fonction de la nature de la pouzzolane, de la température et de la durée de chauffage. [29]

Les effets opposés induites par la température expliquent les contradictions apparentes qui se produisent parfois dans le même matériau. Par exemple, il a été signalé que la chaux combinée diminue [30] ou augmente [29] en chauffant une pouzzolane (Latium) à 700°C, et si l'augmentation de la température de calcination se fait étape par étape, la chaux combinée augmente au départ et diminue par la suite [29]. Il a été montré également que le chauffage est suivi par une diminution de la surface spécifique de pouzzolane. Cela signifie que pour chaque pouzzolane, le traitement thermique optimal doit être établi au moyen des tests appropriés. Pour plusieurs pouzzolanes naturelles, la température optimale est de 700-800°C. La réactivité des argiles et kaolins calcinés dépend de la température de cuisson et de la nature minéralogique du matériau. Par exemple, la chaux combinée atteint un maximum (0,8g de CaO / g de kaolin) lorsque le kaolin est calciné entre 600 et 800°C [31].

### III.4.3. Traitement chimique

L'hydroxyde de calcium est l'un des hydrates solubles qui se forment par réaction entre l'eau et le ciment Portland ordinaire. Il existe dans la zone interfaciale de la pâte de ciment dans laquelle de microfissures peuvent avoir lieu. La teneur de  $\text{Ca(OH)}_2$  peut être réduite par la formation de plus de C-S-H après addition d'un matériau pouzzolanique, ce qui contribue à l'amélioration de la résistance mécanique. Cela est dû à la réaction entre la silice contenue dans la pouzzolane et le  $\text{Ca(OH)}_2$  formé après hydratation du ciment [32]. Il a été signalé que l'utilisation d'activateurs chimiques (activateurs alcalins et sulfatiques) peut intensifier la réactivité des cendres volantes. Les activateurs sulfatiques largement étudiés par les chercheurs sont le gypse ( $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ) et les sulfates de calcium, de sodium et de potassium ( $\text{CaSO}_4$ ,  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{K}_2\text{SO}_4$ ), alors que le NaOH, KOH et le  $\text{Ca(OH)}_2$  sont utilisés comme activateurs alcalins.

#### III.4.3.1. Activation alcaline

L'activation alcaline est connue comme une méthode qui transforme la structure d'un réseau vitreux en un composite bien cimenté et très compact [33]. L'ajout des activateurs alcalines interrompent les liaisons Si-O et Al-O dans la structure des laitiers et accélère ainsi le taux de dissolution des ions  $\text{Si}^{4+}$  et  $\text{Al}^{3+}$  dans la phase liquide. Les substances chimiques les plus utilisés par les chercheurs dans l'activation alcaline sont  $\text{Ca(OH)}_2$ , NaOH et KOH [34].

Martinez-Ramirez et Palomo [35] ont défini l'activation alcaline comme un processus chimique où la structure amorphe se transforme en un squelette qui détermine les propriétés de la pâte de ciment. Un gel polymère, avec une composition variable, est formé lorsqu'une solution de haute alcalinité réagit avec les matières de départ. La principale caractéristique des produits formés dans ces conditions est l'augmentation des propriétés mécaniques au jeune âge de l'hydratation.

Palomo et al. [33] ont montré que l'activation alcaline des cendres volantes a permis de détruire les liaisons covalentes Si-O-Si et Al-O-Al et les ions  $\text{Si}^{4+}$  et  $\text{Al}^{3+}$  se déplacent vers la phase liquide, ce qui conduit à la condensation de la structure en formant un matériau cimentaire avec une structure désordonnée et possède de bonnes propriétés de résistance.

Alonso et Palomo [36] ont montré que l'activation alcaline du métakaolin produit, en présence de  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ , un aluminosilicate de sodium de structure amorphe avec des caractéristiques semblables à celles d'un gel de géopolymère. Le produit formé est similaire à celui obtenu par le métakaolin activé en absence de  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ , avec une présence secondaire d'un gel de C-S-H. Cependant, la quantité d'additifs utilisés dans l'activation alcaline doit être limitée ; l'addition d'alcalins en excès conduirait à la dégradation de la pâte du ciment [28].

Puertas et al. [37] ont utilisé des solutions de NaOH comme activateurs dans les pâtes de cendres volantes et laitiers. Ils ont constaté que l'addition d'une solution de NaOH (10M) dans un mélange constitué de 50% de cendres volantes et 50% de laitier permet de réaliser une résistance mécanique d'environ 50 MPa à 28 jours d'hydratation.

#### III.4.3.2. Activation sulfatique

Le principe de l'activation sulfatique est la dissolution de la structure du réseau du verre dans le matériau [38]. Ceci peut être réalisé par l'addition de gypse ( $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ) dans les matériaux pouzzolaniques, où les ions sulfates ( $\text{SO}_4^{2-}$ ) réagissent avec l'aluminate contenue dans la pouzzolane (ex. les cendres volantes). Des études antérieures [39] ont étudié le mécanisme d'activation sulfatique qu'on peut résumer dans les points suivants :

- L'introduction d'activateurs sulfatiques accélère la réduction de  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  dans le système ciment-cendres volantes, au début de l'hydratation [40].
- A court terme, l'ettringite généré dans le système cendres volantes-ciment est plus important en présence de l'activateur, et la structure du réseau de verre est décomposée dans un milieu alcalin [41].
- L'addition d'activateur sulfatique affecte la distribution des pores dans les pâtes « cendres volantes-ciment », lorsque la taille des pores diminue, et réduit la porosité [42].

- A court terme, la résistance mécanique du mortier à base de cendres volantes est renforcée par la présence d'activateur, mais à long terme l'évolution de cette résistance diminue pour rejoindre les valeurs d'un mortier sans activateur [38].

L'ettringite formée au début de l'hydratation dans les pâtes de « cendres volantes-ciment » augmente de quantité avec l'addition de  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  et  $\text{K}_2\text{SO}_4$  du fait de l'accélération de la réaction entre les ions  $\text{SO}_4^{2-}$  et l'aluminate tricalcique ( $\text{C}_3\text{A}$ ) du ciment. A 7 jours d'hydratation, l'ettringite est principalement formé mais il se transforme en monosulfate ( $\text{C}_2\text{ASH}_8$ ) plus tard. Cela montre que la production d'ettringite est influencée par l'addition de  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  et  $\text{K}_2\text{SO}_4$  qui contribuent au développement de la résistance initiale des mortiers composés de cendres volantes et ciment.

Selon Shi et Day, l'ajout d'autres produits chimiques outre que les substances alcalines et sulfatiques, comme  $\text{CaCl}_2$ , a une influence importante sur la résistance mécanique à court terme et aux âges intermédiaires. Ils ont montré que la résistance à la compression des pâtes contenant 3 à 5 % de  $\text{CaCl}_2$  augmente sensiblement à 90 et 180 jours d'hydratation.

L'activation alcaline permet d'accélérer la réaction pouzzolanique dans la pâte du mélange « ciment-pouzzolane ». Ceci est dû à la destruction des liaisons de la structure du verre contenu dans le matériau pouzzolanique.

### III.5. Evaluation de l'activité pouzzolanique

Beaucoup de méthodes ont été proposées et employées pour évaluer l'activité pouzzolanique. Actuellement on distingue deux catégories d'essais qui sont utilisés pour contrôler la réaction pouzzolanique en mettant en évidence les produits d'hydratation, leurs propriétés liantes et leur influence sur les caractéristiques mécaniques de la pâte du ciment.

Ces deux catégories sont basées sur deux facteurs :

- La résistance mécanique des mortiers et bétons confectionnés avec des mélanges de chaux ou ciment Portland et pouzzolane.
- La diminution de la teneur de l'hydroxyde de calcium dans le ciment pouzzolanique durci [15].

#### III.5.1. Indice de l'activité de résistance

La procédure utilisée repose sur la normalisation anglaise « British Standard » (BS 3892) [44] qui consiste à déterminer le rapport entre la résistance à la compression du mortier du ciment avec 20% de pouzzolane et celle du mortier du ciment sans pouzzolane après 7 et 28 jours de durcissement. Selon BS 3892 [44], les cendres volantes sont considérées pouzzolaniques lorsque l'indice d'activité de résistance est supérieur à 0,80 après 28 jours de durcissement de

la pâte du ciment renfermant 30% cette pouzzolane. Par contre selon la norme américaine ASTM C618 [45], l'indice d'activité de résistance doit être supérieur à 0,75 après 7 et 28 jours de durcissement pour les cendres volantes et pouzzolanes naturelles avec un taux de remplacement de ciment de 20%.

Dans une étude de Donatello et ses collaborateurs [46], toutes les pouzzolanes testées ont présenté une diminution de la résistance mécanique après 7 jours par rapport à l'échantillon témoin. A l'exception des échantillons de métakaolin, cette diminution se poursuit jusqu'à 28 jours de durcissement. Selon cette étude, qui a considéré le sable comme référence pour l'activité pouzzolanique, le métakaolin a une importante pouzzolanité, par contre la fumée de silice et les cendres volantes ont une légère activité pouzzolanique et la boue d'épuration de sable est inactive.

### III.5.2. Essai de Frattini

La procédure de cet essai est spécifiée dans la norme Européenne EN 196-5 [47]. Cette méthode d'essai accéléré est basée sur la réduction du taux de CaO dans le mélange ciment-pouzzolane pour évaluer l'activité pouzzolanique d'un matériau. L'essai proposé par le chercheur « Frattini » en 1950 est actuellement admis universellement par beaucoup d'organismes de recherche. Il consiste à comparer la quantité d'hydroxyde de calcium présente dans la solution aqueuse du liant hydraté à celle de l'hydroxyde de calcium pouvant saturer un milieu de même alcalinité. Les ciments pouzzolaniques donnent toujours des solutions sous-saturées en chaux. Frattini a tracé un diagramme de pouzzolanité qui relie la concentration des ions Calcium de la solution aqueuse du mélange ciment-pouzzolane avec la concentration des hydroxydes OH. La courbe de solubilité de la chaux  $[\text{Ca}(\text{OH})_2]$  représente la frontière de pouzzolanité des matériaux. En effet, un matériau est considéré pouzzolanique si le point ( $[\text{OH}^-]$ ,  $[\text{Ca}^{2+}]$ ) sur le diagramme est au dessous de la courbe de solubilité de la chaux.

Des essais ont été réalisés sur des ciments contenant 20% de pouzzolanes [46] en utilisant le test de Frattini, dont les résultats ont montré que la fumée de silice, les cendres volantes et le métakaolin sont pouzzolaniques, tandis que le sable et la boue d'épuration sont inactifs.

### III.5.3. Essai de chaux saturée

Au cours de l'hydratation du ciment sans ajout (CEM-I), le  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  est précipitée sous forme de portlandite. Cette portlandite à caractère basique réagit avec la silice et l'alumine contenues dans la pouzzolane. Le changement d'équilibre chimique de la réaction permet au  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  solide de dissoudre davantage jusqu'à l'épuisement de la pouzzolane ou la

portlandite. Une approche plus simple est utilisée dans le test de chaux saturée [48-49], dans lequel une quantité de matériau est ajoutée à une solution de chaux saturée en utilisant la même procédure du test de Frattini. La quantité de chaux fixée par le matériau testé peut être quantifiée. Les résultats sont présentés sous forme de mmole CaO fixé ou %CaO total fixé par gramme de pouzzolane. Il est intéressant de noter que la solubilité de portlandite est régie par sa chaleur de dissolution ; la solubilité chute lorsque la température augmente. La quantité de  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  dissout à la température ambiante peut précipiter à  $40^\circ\text{C}$  avant qu'elle re-dissout et réagit avec la pouzzolane. Néanmoins, la quantité absolue de  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  dans le système est fixe et la température élevée assure une réaction rapide avec la pouzzolane.

Selon une étude menée par Donatello et ses collaborateurs [46], utilisant l'essai de chaux saturée comme test de pouzzolanité, le sable est considéré comme non-réactif avec la chaux et donc non pouzzolanique. Durant les trois premiers jours, la boue d'épuration de sable et la fumée de silice ont fixé la chaux plus rapidement que les cendres volantes qui n'ont montré aucune consommation de la chaux. Après 7 jours, aucune différence significative dans la consommation de la chaux n'a été observée entre la boue d'épuration, les cendres volantes, le métakaolin et la fumée de silice, qui ont fixé environ de 90% de la chaux.

#### **III.5.4. Test de Chapelle**

Le test de Capelle consiste à mettre le matériau à propriété pouzzolanique en contact d'une solution bien connue de la chaux à une température de  $90^\circ\text{C}$ . Après une durée de 24 heures, les quantités d'hydroxyde de calcium fixé par la pouzzolane et de la chaux résiduelle sont évaluées. Cette méthode évalue l'activité pouzzolanique d'un matériau par concept chimique, mais elle demeure insuffisante pour prévoir la résistance mécanique espérée [50]. En outre, les études menées sur le test chapelle n'ont montré aucune corrélation entre l'indice de pouzzolanité et le développement de la résistance à la compression des pâtes de ciment à 3 jours de durcissement [51].

#### **III.5.5. Mesures de la chaleur d'hydratation, de la conductivité et de la calorimétrie**

L'hydratation du ciment est un phénomène complexe au cours duquel les différentes phases du matériau s'hydratent selon des cinétiques très différentes [52,53]. Au contact de l'eau, les silicates et les aluminates de calcium se dissolvent sous forme d'ions qui présentent une phase de diffusion.

La mesure de la chaleur d'hydratation suivant les normes britannique BS 4550 et Américaine ASTM C 186-94, consiste à mesurer la chaleur de dissolution du ciment hydraté et non

hydraté dans un mélange d'acide nitrique et fluorhydrique. La différence entre les deux valeurs correspond à la chaleur d'hydratation [54].

Les mesures de conductivité et de calorimétrie conduit à analyser à travers l'évolution de la chaleur et de la conduction électrique l'activité pouzzolanique du matériau. La progression de la réaction d'hydratation peut être suivie par des mesures de calorimétrie et de conductivité.

#### **IV. Ciments à base de pouzzolanes (ciments pouzzolaniques)**

Lorsqu'on mélange la pouzzolane avec de l'eau et de ciment Portland, elle réagit avec l'hydroxyde de calcium formé au cours de l'hydratation des silicates de calcium contenus dans le clinker. A la suite de cette réaction, la teneur en portlandite dans les produits d'hydratation demeure inférieure à celle contenue dans la pâte de ciment sans pouzzolane. Ceci est valable pour toutes les pouzzolanes, naturelles et artificielles. La présence simultanée du ciment Portland et de la pouzzolane modifie les réactions d'hydratation. Cette influence mutuelle doit être soigneusement étudiée afin de déterminer les conditions qui permettent l'obtention des meilleures performances.

Le ciment pouzzolanique est par définition un mélange de ciment Portland et de pouzzolane qui, s'il est dispersé dans un excès d'eau et conservé dans certaines conditions, donne lieu à la formation de solution d'hydroxyde de calcium insaturée. [55-57]. Néanmoins, les ciments de pouzzolanes ne garantissent pas impérativement cette propriété car leur contenu en pouzzolane est insuffisant, en termes de qualité et de quantité, pour combiner toute la portlandite, formée au cours de l'hydratation des silicates de calcium du clinker, et donner ainsi la solution de chaux insaturée. La teneur en portlandite résiduelle dépend de l'activité de la pouzzolane, la quantité de la chaux libre du ciment, ainsi que le rapport pouzzolane/ciment. Pour les ciments pouzzolaniques de pouzzolanes naturelles ou cendres volantes, la proportion de pouzzolanes au ciment Portland est approximativement de 1/2. Les ciments contenant de pouzzolanes sont normalisés et classés par le Comité Européen de Normalisation (CEN) [58].

##### **IV.1. Cinétique de l'hydratation des ciments pouzzolaniques**

Le clinker (avec du gypse) et la pouzzolane suivent des différents processus de réaction et réagissent à des vitesses différentes. Toutefois, les deux matériaux ont une influence réciproque. Il est généralement connu que la réaction pouzzolanique devienne évidente, au moins avec les plus courants pouzzolanes (naturelles et artificielles), après 3 à 14 jours de durcissement du ciment, dont 70 à 80% de l'alite contenue dans le ciment Portland ordinaire aurait réagi [59,60]. La vitesse de la réaction pouzzolanique dépend des propriétés de la

pouzzolane et du mélange, ainsi que des températures de cure. La période d'incubation de la réaction pouzzolanique s'explique par la forte dépendance de la solubilité de la partie vitreuse de la pouzzolane sur l'alcalinité de la solution interstitielle. Ainsi, la réaction pouzzolanique ne démarrera que si le pH est atteint la valeur souhaitée [61].

La cinétique d'hydratation du ciment Portland (clinker et gypse) est modifiée par la présence de pouzzolane, même au début du processus. L'influence de la pouzzolane se révèle par des changements dans la chaleur d'hydratation, la teneur en portlandite, l'eau combinée, le degré d'hydratation de l'alite et le degré de la réaction de pouzzolane.

Il est évident qu'il existe aussi d'autres phénomènes qui caractérisent l'effet de la pouzzolane sur l'hydratation, tels que le degré de polymérisation de la silice.

#### **IV.1.1. Chaleur d'hydratation**

Le processus d'hydratation peut être contrôlé par la vitesse d'évolution de la chaleur totale d'hydratation libérée par le mélange. La détermination de la vitesse d'évolution de la chaleur est une méthode sensible pour connaître les changements induits par la pouzzolane sur l'hydratation du ciment du début de la réaction jusqu'à 3 à 7 jours. La chaleur cumulée d'hydratation est la somme algébrique de toutes les variations d'enthalpie associées à chaque réaction lors de l'hydratation du ciment. La chaleur cumulée d'hydratation augmente avec le temps jusqu'à une certaine valeur asymptotique suivant une trajectoire typique.

#### **IV.1.2. Teneur en portlandite**

L'état d'avancement de l'hydratation des ciments Portland a souvent été suivi en mesurant l'accroissement de la teneur en portlandite dans le temps. Toutefois, cette méthode doit être appliquée avec précaution en exprimant le degré d'hydratation du ciment, car la teneur en portlandite décroît légèrement [62] ou distinctement [63] après 28 à 90 jours, malgré l'évolution de l'hydratation.

La présence de pouzzolane dans le ciment modifie son processus d'hydratation. Ainsi, la teneur en portlandite dépend non seulement du degré d'hydratation du clinker, mais aussi de la cinétique de la réaction pouzzolanique, de la composition des hydrates et du mélange, du type de pouzzolane, de la température, du rapport eau/ciment et du rapport pouzzolane/clinker.

Les comportements des pouzzolanes naturelles et des cendres volantes sont assez similaires. Cependant, si on les compare avec différents ciments contenant 30% de différentes pouzzolanes, cendres volantes et calcaire broyé, on constate que les échantillons de pouzzolanes naturelles peuvent fixer plus de chaux que les cendres volantes [64]. Malgré ces réserves, la détermination de la chaux libre fournit des informations utiles concernant le



processus d'hydratation, quand elle est effectuée simultanément sur le ciment pouzzolanique et le ciment Portland ordinaire correspondant.

#### **IV.1.3. Eau liée**

Le degré d'hydratation du ciment Portland est souvent estimé par la détermination de la teneur en eau non évaporée de la pâte, en mesurant la perte de poids qui se produit dans l'échantillon par chauffage entre 105 et 1000°C. L'eau non évaporée inclut aussi tous les produits d'hydratation et donc de l'hydroxyde de calcium. La teneur en eau non évaporée n'est qu'un indicateur de l'évolution de l'hydratation du ciment Portland, car la composition des hydrates n'est pas exactement connue et une certaine quantité de l'eau liée est perdue lors du séchage de l'échantillon à 105° C.

La teneur d'eau chimiquement liée aux silico-aluminates hydratées est obtenue par soustraction de la teneur de l'eau liée au  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  de celui non évaporée. En raison du changement provoqué par les matériaux pouzzolaniques sur la quantité des différents silicates hydratés et leurs compositions chimiques, le dosage de l'eau non évaporée est loin d'être utile pour déterminer le degré d'hydratation des ciments composés de pouzzolanes [65]. Néanmoins, cette méthode peut être significative si on compare les résultats de l'eau non évaporée dans les pâtes de ciments pouzzolaniques à celle du ciment Portland ordinaire utilisé comme référence. La quantité d'eau non évaporée et l'eau liée des pâtes du ciment de cendres volantes est inférieure à celle des pâtes de ciment ordinaire [66], mais elle est plus importante si elle est référée à la fraction du ciment [62,66-69]. Ainsi, il a été constaté qu'après 3 jours, la teneur en eau non évaporée dans la fraction ciment dans le ciment pouzzolanique est plus importante par rapport à celle du ciment sans ajout, dont la différence a été enregistrée même après 1 jour d'hydratation [62]. A court terme, cette différence peut être interprétée par l'accélération d'hydratation dans la fraction ciment et, à long terme, par la cinétique de la réaction pouzzolanique provoquant un accroissement dans la teneur de C-S-H. L'augmentation de la teneur en eau non évaporée pourrait être due également à une augmentation de l'eau chimiquement liée au C-S-H.

#### **IV.1.4. Degré d'hydratation de l'alite et autres composés du clinker**

La détermination de l'alite non réagissant dans la pâte de ciment est une méthode utile pour connaître la cinétique d'hydratation des ciments composés et ordinaires. Le degré d'hydratation de l'alite augmente lorsque le ciment renferme des matériaux pouzzolaniques [59, 66-62, 70]. Après 28 jours de durcissement, quatre types de ciments étudiés [66], contenant 25% de cendres volantes, ont montré que la quantité d'alite réagissant était plus

grande de 3 à 9% que celle de la pâte de ciment ordinaire. L'effet d'accélération dépend du type des cendres volantes [66] et augmente avec l'accroissement de la quantité du ciment Portland substitué [59]. La variation du taux d'hydratation de l'alite a été également enregistrée à un âge inférieur à 1 jour [59,66], mais il n'est normalement établi qu'après plusieurs jours [59].

La détermination de la teneur en aluminat calcique ( $C_3A$ ) résiduelle dans les pâtes hydratées n'est pas une méthode utile pour évaluer l'influence des pouzzolanes sur l'hydratation de ce minéral en raison de sa faible présence dans le ciment ordinaire. Néanmoins, certains chercheurs suggèrent que les cendres volantes peuvent légèrement augmenter le taux d'hydratation de l'aluminat [59], comme c'est le cas lorsque  $C_3A$  est hydraté en présence de gypse [82,83]. Le taux d'hydratation de la bélite (silicate bicalcique) ne change pas en présence des cendres volantes jusqu'au 14<sup>ème</sup> jour de durcissement [59] ou 28<sup>ème</sup> jour [71], mais à long terme elle est consignée [71].

#### IV.1.5. Degré de la réaction des pouzzolanes

La quantité non réagissant des pouzzolanes naturelles ou artificielles peut être déterminée quantitativement en utilisant des méthodes de dissolution sélective avec l'acide salicylique-méthanol [72], l'acide salicylique-méthanol et des solutions de sucre-eau et d'hydroxyde de potassium [59], ou solution d'acide picrique-méthanol-eau [73]. Avec ces méthodes, la fraction de pouzzolane qui réagit est calculée par la différence entre le résidu insoluble déterminée avant et après une période d'hydratation donnée.

Le verre des cendres volantes contenues dans un mélange de ciment réagit progressivement, cependant, après 1 an la fraction n'ayant pas réagi peut rester encore élevée (50%) [59]. Il est montré que la fumée de silice est plus réactive que les cendres volantes pauvres en calcium, mais après 3 jours la quantité de silice réagie s'élève très lentement, malgré que le rapport eau/liant du ciment de fumée de silice est supérieur à celui du ciment de cendres volantes [73]. La réactivité d'une pouzzolane peut être sous-estimée si l'hydroxyde de calcium ne peut pas migrer et réagir avec les particules de pouzzolane en raison de certains obstacles possibles [74].

#### IV.2. Minéraux composant les pâtes des ciments pouzzolaniques

Les produits de réaction résultant de l'hydratation des ciments pouzzolaniques sont les mêmes que ceux qui se produisent dans les pâtes du ciment Portland. Les différences concernent uniquement les rapports des différents composés ainsi que leur morphologie. Les hydrates principaux trouvés dans les pâtes durcies sont : l'ettringite, l'aluminat tétracalcique hydraté

(souvent gazéifiée), le monosulfoaluminate de calcium, le gel de silicate de calcium hydraté (C-S-H), la gehlenite ( $C_2ASH_8$ ), la portlandite [ $Ca(OH)_2$ ], la calcite ( $CaCO_3$ ).

#### IV.2.1. Ettringite

Il se forme rapidement dans les ciments contenant des pouzzolanes naturelles [75] ou cendres volantes [67,76]. L'ettringite est observé au bout de 5 h jusqu'à 28 jours dans les ciments contenant des cendres volantes [67], et jusqu'à 1 an dans les ciments contenant des pouzzolanes naturelles [75]. L'ettringite peut disparaître après 3 jours [70] et se transformer en monosulfates. Sa transformation est observée dans la pâte de ciment à cendres volantes contenant un faible taux de  $SO_3$  [66]. La transformation d'ettringite en monosulfates dépend de la quantité de  $SO_3$  disponible et de la teneur de  $CO_2$  de la pâte de ciment. En effet, le dioxyde de carbone réagit avec l'aluminate de calcium hydraté excédentaire et donne des carboaluminates, ce qui lui empêche de réagir avec l'ettringite pour former des monosulfates [77]. C'est la raison pour laquelle l'ettringite est souvent trouvée avec l'aluminate de carbone hydraté. Des résultats similaires ont été obtenus avec un ciment contenant 15% de fumée de silice durci pendant 10 ans [78].

#### IV.2.2. Aluminate tétracalcique hydratée

Ce minéral peut être présent dans les pâtes, selon le rapport  $Al_2O_3/SO_3$  dans le ciment, mais elle est généralement carbonatée, soit par la réaction avec  $CO_2$  de l'atmosphère [75], soit par la présence de la calcite dans le ciment [67].

#### IV.2.3. Gel de C-S-H

Le gel C-S-H peut être observé dans la pâte de ciment pouzzolanique après 24 h d'hydratation seulement [79], car l'hydratation de l'alite est accélérée par la présence des matériaux pouzzolaniques. Sa concentration augmente avec le temps. En plus du C-S-H provenant de l'hydratation des silicates calciques du clinker ( $C_3S$  et  $C_2S$ ), le C-S-H formé lors de la réaction pouzzolanique est également présent, mais sa composition chimique est différente par rapport au premier. Selon Massazza [80], les différences de compositions chimiques entre les C-S-H de la pâte de ciment pouzzolanique et ceux du ciment Portland sont liées au degré de polymérisation de l'anion silicaté, qui est plus important dans le premier cas.

#### IV.2.4. gehlenite ( $C_2ASH_8$ )

La gehlenite peut se former dans les ciments contenant des cendres volantes de haute teneur en chaux en présence des C-S-H [76]. Si le gypse est ajouté aux ciments, la gehlenite diminue graduellement pour disparaître après 60 jours.

#### IV.2.5. Portlandite [ $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ]

Dans le ciment pouzzolanique, la quantité de pouzzolane présente ne suffit pas de combiner toute la portlandite résultant de l'hydratation des silicates calciques du clinker, ce qui justifie la présence de portlandite à long terme (même après une décennie) [78]. La présence d'hydroxyde de calcium libre dans les pâtes durcies de ciments pouzzolaniques pour une longue période peut être attribuée à la lenteur de la réaction pouzzolanique et aux difficultés rencontrées dans la diffusion des ions de calcium et de silicate [81].

### V. Ciments bélitiques

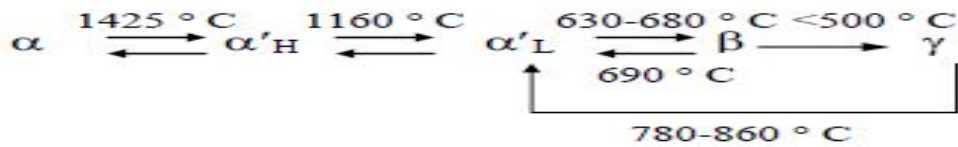
Pour des raisons économiques et écologiques, les chercheurs ont entamé la fabrication de ciments à des températures plus basses et avec des facteurs de saturation en chaux plus faibles que le ciment ordinaire. Des ciments bélitiques (riches en bélite et pauvres en alite) de bonnes performances ont été fabriqués à l'échelle industrielle à partir de calcaire, d'argile, de cendres volcaniques, de cendres de pyrite et de gypse. Le refroidissement rapide appliqué sur le clinker sortant du four de ces ciments contribue à l'amélioration de leur activité hydraulique et, par conséquent leurs propriétés physiques et mécaniques, en stabilisant les phases réactives de la bélite. La fabrication de ces ciments, caractérisés par des propriétés convenables à de nombreuses applications avec une meilleure durabilité, constitue une bonne alternative aux ciments conventionnels [84].

Afin de produire des ciments avec une résistance mécanique adéquate et un facteur de saturation en chaux réduit (inférieure à 85%), la bélite présente doit être dotée d'une grande réactivité chimique. Plusieurs approches pour l'amélioration de la réactivité chimique de la bélite ( $\text{C}_2\text{S}$ ) ont été suggérées par les chercheurs, nous citons [85] :

- La trempe rapide du clinker, afin de stabiliser un polymorphe de haute température ;
- L'introduction dans la structure cristalline des minéraux du ciment des ions d'impuretés (alcalins, sulfates, etc.) aux cours du processus de clinkérisation, pour stabiliser les polymorphes de haute température caractérisés par une grande réactivité ;
- L'ajout de clinker de ciment ordinaire au clinker de  $\text{C}_2\text{S}$  afin d'accélérer l'hydratation et augmenter la teneur en hydrates [86,85].

#### V.1. Polymorphisme de la bélite ( $\text{C}_2\text{S}$ )

Les clinkers bélitiques doivent contenir plus de 50% de  $\text{C}_2\text{S}$ , qui est le composant principal de ce type de ciment. La bélite pure présente cinq formes polymorphes selon la température et la pression au cours de leur formation (Figure 2). Toutes ces formes sont métastables sauf la variété  $\gamma$ .



**Figure 2.** Transformation allotropique des phases de la bélite ( $C_2S$ )

Dans le ciment Portland, la température d'équilibre entre  $\alpha$  et  $\alpha_H$  est de  $1280^\circ C$ , dont la conversion atteint un taux maximal à  $1100^\circ C$ . Avec le refroidissement, la phase  $\alpha_H$  tend à dominer, dont la bélite est composée entièrement de cette forme qui se transforme en  $\beta-C_2S$  après avoir traversé la forme  $\alpha_L$  [87]. La forme  $\beta$  existe dans le ciment Portland et réagit lentement avec l'eau pour former des minéraux hydratés. Les phases  $\alpha$  et  $\alpha$  sont également hydrauliques. La vitesse d'hydratation du  $\beta-C_2S$  peut augmenter si un choc thermique est appliqué sur le clinker lors du refroidissement. La réactivité de cette phase peut également augmenter par le biais de la formation de petites cristallites en utilisant les techniques de gel ou de séchage dans la préparation du mélange cru avant cuisson à des températures comprises entre  $750-940^\circ C$  [9]. La structure de chacun de ces polymorphes est construite à partir des ions  $Ca^{2+}$  et  $[SiO_4]^{4-}$ . L'arrangement de ces ions est très semblable dans les cas de  $\alpha$ ,  $\alpha_L$ ,  $\alpha_H$  et  $\beta$ , mais dans  $\gamma-C_2S$  il est un peu différent. Le  $\gamma-C_2S$  est beaucoup moins dense que les autres polymorphes. Ceci est provoqué par la formation de cristaux ou de masses frittées de  $\beta-C_2S$  qui tombent en poudre plus volumineuse lors du refroidissement. Ce phénomène est appelé « saupoudrage ». Si les cristallites de  $\beta-C_2S$  sont suffisamment fines, la transformation ne peut se produire même en absence de stabilisateurs [88].

Les phases  $\alpha$ ,  $\alpha_L$ ,  $\alpha_H$  et  $\gamma$  ont une structure orthorhombique, alors que la structure  $\beta$  est monoclinique. Le système cristallin et les paramètres de réseau des variétés de  $C_2S$  sont donnés dans le Tableau I.1.

**Tableau I.1.** Données cristallographiques des phases du silicate bicalcique ( $C_2S$ ).

Paramètres cristallins	$\alpha$	$\alpha_H$	$\alpha_L$	$\beta$	$\gamma$
	Trigonal	Orthorhombique	Orthorhombique	Monoclinique	Orthorhombique
a [Å]	5,532	6,871	20,527	5,502	5,081
b [Å]	5,532	5,601	9,496	6,745	11,224
c [Å]	7,327	9,556	5,590	9,297	6,778
$\alpha$ [°]	90	90	90	90	90
$\beta$ [°]	90	90	90	94.6	90
$\gamma$ [°]	120	90	90	90	90
T [°C]	1545	1250	1060	20	T. ambiante

Les grains de la bélite dans le clinker des ciments Portland montrent souvent des structures complexes striées. Celles-ci ont été étudiées longuement par des chercheurs en utilisant la microscopie. Yamaguchi et Ono [89,90] ont également étudiés la structure de la bélite en utilisant la technique de DRX et d'autres méthodes. Groves [91] et Fukuda et Maki [92] ont utilisé la diffraction des électrons d'un monocristal et d'autres méthodes pour étudier cette structure. L'analyse par la diffraction des rayons X des poudres montre que la variété la plus rencontrée dans le clinker, est principalement ou entièrement la  $\beta$ -C<sub>2</sub>S [89,93]. La co-présence des phases  $\alpha$  et  $\alpha'$  avec  $\beta$ -C<sub>2</sub>S a été montrée par d'autres chercheurs [89, 90, 93,94].

Il est à signaler que la détermination des formes polymorphes de C<sub>2</sub>S est très difficile en raison de la complexité de leurs structures et leur similitude.

## V.2. Travaux de recherche sur les ciments bélitiques

Au cours des dernières années, il ya eu un regain d'intérêt pour la fabrication des ciments bélitiques en raison des succès dans la synthèse de la bélite réactive à basse température en utilisant de nouvelles méthodes telles que le traitement sol-gel, le traitement hydrothermal, etc. La valeur réelle des ciments bélitiques réactifs a été considérée, non seulement dans son potentiel d'économie d'énergie et son impact écologique, mais également dans leur durabilité.

Arjunan et ses collaborateurs [96] ont étudié la préparation et la caractérisation d'un ciment écologique avec des performances similaires à celles du ciment Portland. Ce ciment a été préparé en utilisant la poussière de four à chaux, les cendres volantes à faible teneur en calcium et les boues d'épuration de sable. Les résultats préliminaires ont montré la formation des phases de sulfoaluminate de calcium ( $4\text{CaO} \cdot 3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SO}_3$ ) et de silicate bicalcique ( $2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ ) à des températures relativement basse ( $1250^\circ\text{C}$ ). Les phases des ciments développés ont été estimées par calcul en utilisant la méthode de Bogue modifiée. D'autre part, Ftikos [97] a étudié trois clinkers élaborés au laboratoire à partir de sous produits industriels et contenant un pourcentage variable de C<sub>2</sub>S (28-57%). Ces clinkers ont été refroidis à l'air et caractérisés par Diffraction des Rayons X (DRX). Il a conclu que le refroidissement rapide du clinker a stabilisé les formes cristallines réactives de la bélite ( $\alpha$  et  $\alpha'$ -C<sub>2</sub>S). Les phénomènes d'hydratation des ciments de ces clinkers ont été également étudiés par la technique d'analyse thermique (ATD-TG) et la DRX sur des pâtes durcies à 2, 7, 28 et 90 jours. L'eau combinée et le Ca(OH)<sub>2</sub> libéré ont été déterminés quantitativement par la thermogravimétrie (ATG) en étudiant l'évolution de l'hydratation des pâtes de ces ciments. Ftikos [97] a conclu que le taux d'hydratation de ces ciments est différent à un âge précoce, mais il progresse avec la même vitesse au-delà de 28 jours. Aucune différence significative dans les produits d'hydratation de ces ciments n'a été observée par DRX.

Garcia [98] a élaboré des clinkers avec un taux de bélite élevé (36-60%) par cuisson à 1350°C de mélanges composés de déchets de céramique et de minéralisateurs ( $\text{CaF}_2$ ,  $\text{CaSO}_4$ ). La réactivité de ces clinkers bélitiques a été analysée par calorimétrie isotherme de conduction. Il a été trouvé que ces clinkers sont fortement réactifs si le mélange est de facteur de saturation en chaux de 90% et renferme 2,60% de  $\text{CaSO}_4$ . Kacimi et ses collaborateurs [99] ont étudié la synthèse d'un clinker réactif complètement bélitique à basse température (1150°C) à partir d'un mélange de calcaire et de marne de faible facteur de saturation en chaux (67%). La réactivité de ce clinker a été améliorée par l'augmentation de la vitesse de refroidissement en utilisant la trempe à l'eau qui stabilise la forme réactive de la bélite. La baisse de température de cuisson de ce clinker a été réalisée par l'addition de minéralisateurs ( $\text{NaF}$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ). L'ajout de 2% de  $\text{NaF}$  et la trempe à l'eau étaient à l'origine de l'amélioration des propriétés chimiques, minéralogiques et structurales de ce clinker et des propriétés hydrauliques de son ciment.

Bing et ses collaborateurs [100] ont étudié l'activation de la bélite dans le ciment bélitique de sulfoaluminate par l'ajout de pouzzolanes industrielles, tels que les cendres volantes. Les résultats obtenus ont montré que le polymorphe de la bélite, qui se transforme de  $\beta$  à  $\alpha'$ , dépend principalement de la concentration de tétraborate de sodium contenus dans les cendres volantes utilisées. L'incorporation de ces cendres dans le ciment bélitique de sulfoaluminate a permis d'améliorer le processus d'hydratation du mélange du fait de la réaction pouzzolanique entre les cendres et la portlandite libérée de l'hydratation de la bélite activée.

En outre,  $(\text{Na,Ca})_8(\text{Si,Al})_{12}\text{O}_{24}(\text{SO}_4)_2$ , formé en présence du sodium dans les cendres volantes, est un minéral tectosilicaté de module de compression important qui contribue à l'amélioration de la résistance à la compression à long terme. Le pourcentage optimum des cendres volantes dans le ciment de sulfoaluminate est de 5 à 12%.

La synthèse de ciments bélitiques de cendres volantes de lignite peut être réalisée à basse température entre 750 et 1200°C seulement, ce qui réduit les émissions de dioxyde de carbone et économise de l'énergie. Deux méthodes de synthèse de ciments bélitiques réactives ont été utilisées par Pimraksa [101] : la clinkerisation supportée par calcination et la méthode hydrothermale. Les cendres volantes de lignite ont été utilisées comme matière première principale. Pour le processus de clinkerisation, les températures de cuisson, les types d'additifs et le rapport (Ca/Si) ont été étudiés. Dans ce processus, la réaction entre les cendres volantes et les carbonates de calcium produit de la gehlenite ( $2\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot\text{SiO}_2$ ) qui n'est pas souhaitable en raison de sa mauvaise propriété hydraulique. Une bélite d'activité modérément élevée a été obtenue en utilisant les ions sulfate comme dopants avec un rapport Ca/Si élevé. Cependant, la réactivité de gehlenite que renferme ce ciment bélitique est très faible. Les

processus hydrothermal et de calcination ont permis d'obtenir des minéraux réactifs dans le ciment bélitique synthétisé, en l'occurrence, la bélite  $\alpha_L$  et la mayenite ( $12\text{CaO}\cdot 7\text{Al}_2\text{O}_3$ ) qui sont souhaitables, car ils possèdent des propriétés hydrauliques importantes.

Mazouzi et ces collaborateurs [102] ont synthétisé un clinker bélitique de forte réactivité hydraulique par la méthode hydrothermale en utilisant une vase de barrage hydraulique et une poussière de chaux éteinte récupérée des ateliers d'ensachage. Les résultats ont montré que la méthode hydrothermale utilisée permet de synthétiser un ciment bélitique réactif par cuisson à une température basse ( $1000^\circ\text{C}$ ). Le ciment obtenu renferme un très faible taux de chaux libre et une phase réactive de la bélite ( $\alpha_L\text{-C}_2\text{S}$ ). Les tests de réactivité, effectués par DRX, ATG, prise et résistance à la compression sur des pâtes de ce ciment bélitique, ont confirmé sa bonne réactivité hydraulique.





# Chapitre II

**Application de la méthode de Rietveld pour la  
quantification des phases minéralogiques**

# Chapitre II

## Application de la méthode de Rietveld pour la quantification des phases minéralogiques

### I. Introduction

Le ciment Portland est un matériau multiphasique complexe, dont ses propriétés physiques et chimiques sont liées à la nature et l'abondance des phases minéralogiques [103]. L'analyse minéralogique quantitative des phases composant le ciment est nécessaire pour prévoir ses performances finales. Les équations de Bogue [104] sont utilisées dans l'industrie du ciment pour estimer la composition minéralogique du produit à partir de sa composition chimique déterminée par analyse classique ou par Fluorescence des Rayons X (FRX). Cette méthode est largement utilisée pour contrôler les différentes étapes du processus de fabrication du clinker et la qualité du ciment, malgré ses limites [104] en raison de l'hétérogénéité chimique des phases, qui est due au manque d'équilibre thermodynamique dans le four, et la présence de phases amorphes.

D'autres méthodes ont été utilisées pour la détermination quantitative des phases des ciments en se basant sur la mesure d'une propriété intrinsèque de la phase, nous citons :

- La méthode magnétique (susceptibilité magnétique) : si une des phases du matériau présente un ferri ou ferromagnétisme, cette mesure peut déterminer leur abondance.
- La méthode de dissolution sélective : le taux de dissolution des phases dans les acides ou bases peut-être appliqué à l'analyse quantitative.
- La méthode de mesure de densité : la différence de densité peut être utilisée pour la séparation physique des phases et, par conséquent, pour la détermination de l'abondance de ces phases dans un mélange. On peut également déterminer la cristallinité des phases.
- La méthode optique : elle est basée sur les propriétés optiques du minéral (biréfringence, constante optique) qui sont une fonction de la morphologie des phases. Cette technique utilise la microscopie optique après traitement préalable de l'échantillon (polissage du grain et attaque chimique sélective pour coloration des phases).

- La méthode thermique : elle est basée sur l'étude des transitions des phases qui se produisent lors du chauffage. La quantité de chaleur échangée pendant le processus de transformation de phases est une mesure de l'abondance de la phase en question.

- La méthode de diffraction des rayons X : cette technique mesure directement la structure cristalline des phases présentes. L'étendue de la zone des pics de diffraction est liée à l'abondance de chaque phase dans le mélange [103].

La détermination quantitative des phases anhydres et hydratés des ciments Portland en utilisant la diffraction des rayons X (DRX) et l'affinement de Rietveld est devenue une méthode fiable. Ces dernières décennies, plusieurs auteurs ont étudié la quantification des phases des ciments Portland par la méthode de Rietveld sur DRX [105,106], et ont montré les conditions et les limites de son utilisation.

## **II. Analyse quantitative par diffraction des rayons X (DRX)**

L'analyse quantitative des phases par diffraction des rayons X date depuis 1925 quand Navias [107] a déterminé quantitativement la quantité de mullite dans les fils de céramique. A ce stade, l'analyse a été basée sur la comparaison des raies de diffraction d'un échantillon inconnu avec ceux de mélange contenant des phases connues. Il s'agit de la méthode de l'étalon externe. Pawloski [108] a utilisé la méthode de l'étalon externe adaptée par Chung [109] et appliquée sur les tufs volcaniques. Le gros problème de cette méthode est l'effet d'absorption, qui affecte directement l'intensité des pics de diffraction. La meilleure façon de résoudre ce problème est d'ajouter une quantité connue de standard dans le mélange. Clark et Reynolds [110] ont publié la méthode d'étalon interne appliquée aux cendres des mines en choisissant le quartz comme standard.

L'analyse quantitative par diffraction des rayons X a commencé à se développer grâce aux progrès de la technologie de l'appareil de Debye Scherrer et Hull [111,112]. Cette technique a contribué à la collection de standards des minéraux et des composés chimiques par DRX. En 1938, Hanawalt et Coll [113] ont publié 1000 fiches ASTM (American Society for Testing Materials), c'est la première contribution qui a permis la création de la base de données de diffraction de poudre (fichier de Diffraction de poudre, PDF).

Les méthodes décrites jusqu'ici sont basées sur l'étude d'un pic isolé ou un nombre réduit des pics. Avec le développement de l'informatique, il est devenu plus facile de résoudre les diffractogrammes de rayons X y compris les fonds [114].

Deux méthodes d'analyse des diffractogrammes RX sont utilisées jusqu'à présent : la première, connue comme méthode de décomposition de diffractogramme, est basée sur la séparation du diffractogramme totale en profils individuel [115,116]. La deuxième méthode de traitement est proposée par Rietveld en 1969 [117]. Ces méthodes s'articulent sur le principe de minimisation, par moindres carrés, de la somme des différences entre les spectres observés et calculés des mélanges de minéraux. La principale différence entre les deux méthodes se situe au niveau du calcul des intensités diffractées, qui dépend des paramètres structuraux des minéraux pour la seconde, ce qui n'est pas le cas pour la première (variables indépendantes). L'utilisation de ces techniques présente certains avantages par rapport aux méthodes classiques. Ainsi, elles permettent de minimiser ou éliminer les effets des extinctions primaires ou secondaires, de la microabsorption, des orientations préférentielles et de la superposition des raies [118]. Par contre, elles sont généralement plus complexes à utiliser.

### **III. Analyse quantitative des minéraux de ciment par la diffraction des rayons X en utilisant les méthodes classiques**

La diffraction des rayons X sur poudre (DRXP) permet la détermination qualitative et quantitative des phases et de leurs polymorphes et cristallinité [119,120]. Néanmoins, quelques difficultés sont rencontrées, telles que :

- Le chevauchement des pics, qui rend difficile la détermination de l'intensité des pics dans chaque phase.
- Les substitutions ioniques dans les phases, qui modifient l'intensité et la position des pics.
- Le bruit de fond qui limite la détection des phases en petites quantités.
- La présence de plusieurs formes polymorphes pour la même phase.
- La difficulté de trouver des normes appropriées pour effectuer des étalonnages si nécessaire.

Ces facteurs aggravent la difficulté de détermination quantitative des phases dans un ciment du fait de leurs structures cristallines similaires, provoquant le chevauchement des pics, et de la présence de solutions solides en petites quantités. La microabsorption n'est généralement pas un problème grave dans ces systèmes.

Le premier ouvrage de la quantification minéralogique du ciment à l'aide de la diffraction des rayons X a été publié par Copeland et al en 1959 [121]. Dans ce travail, les phases de clinker

ont été synthétisées et mélangées pour élaborer des standards DRX. Ils ont utilisé la méthode de l'étalon interne en additionnant au mélange 10% en poids de silicium (Si), comme un standard pour les positions et intensités des pics. Chaque pic isolé de chaque phase a été analysé, mais il a été montré que les pics sélectionnés n'étaient pas complètement libres des chevauchements avec les autres phases. Pour aboutir à un résultat fiable, ils ont combiné les données de l'analyse chimique et de la diffraction des rayons X. Dans les œuvres ultérieures, la diffraction des rayons X a continué d'être utilisée en étudiant des pics isolés pour déterminer la chaux libre et même de prédire la résistance mécanique des pâtes de ciments [122]. La fiabilité de ces méthodes s'améliore avec le nombre de pics analysés ainsi, l'utilisation de tout le diffractogramme est sollicitée. Le premier exemple de ce type d'analyse a été publié par Berger et al. en 1966 [123]. La méthode utilisée a été fondée sur l'ajustement du diffractogramme mesuré avec le diffractogramme redimensionné des phases individuelles. Le diffractogramme des phases a été déduit de l'analyse de 20 clinkers en prenant la moyenne de leur DRX. Bien que l'application de cette méthode dans la quantification des minéraux de tel matériau a été considérée comme une grande innovation, son utilisation a montré certaines limites dues aux variations des solutions solides du matériau et l'effet d'orientation préférentielle.

Dans le cas des ciments d'aluminate de calcium, Midgley [124] a étudié la quantification de ces matériaux par la technique de Diffraction des Rayons X et la méthode proposée par Chung [109], en analysant les réflexions isolées de chaque phase. Gutteridge [120] a utilisé la Diffraction des Rayons X pour l'analyse quantitative des ciments. Après synthèse d'un grand nombre de phases minéralogiques du ciment, il a établi des mélanges standards auquel a été ajouté le rutile. La technique de dissolution a été utilisée pour produire un résidu riche en alite et bélite à partir d'une solution aqueuse d'hydroxyde de potassium et de sucrose, avant de procéder à l'analyse qualitative pour déterminer les polymorphes présents. Ces résultats ont été considérés très prometteurs, mais le protocole avait quelques inconvénients car il est très laborieux et nécessite des normes.

## IV. Analyse des données de la Diffraction des Rayons X par la méthode de Rietveld

### IV.1. Description de la méthode de Rietveld

La plupart des méthodes d'analyses utilisant la DRX est basé sur la hauteur ou la surface des pics individuels de diffraction. Ce n'est pas le cas de la méthode de Rietveld qui prend en compte plusieurs autres facteurs. Quelques caractéristiques propres à cette méthode sont l'utilisation du signal de bruit de fond, la séparation des pics qui se chevauchent, ainsi que l'utilisation des données obtenues pour les petits et les grands angles. Il est possible de simuler un diffractogramme complet si les paramètres suivants sont connus :

- Le groupe d'espace,
- Les dimensions de la maille élémentaire,
- La nature des atomes,
- Les coordonnées relatives des atomes dans la maille.

La méthode de Rietveld consiste donc à calculer le diffractogramme à partir d'un modèle structuré puis tenter à minimiser la différence avec le diffractogramme réel en utilisant la méthode des moindres carrés. Pour cela, la nature des différentes phases d'intérêt doit être connue ; il n'est toutefois pas nécessaire de connaître toutes les phases présentes [125]. Dans un affinement de Rietveld, les intensités des pics de diffraction sont affinées en faisant varier légèrement la position des atomes, les taux d'occupation et les facteurs d'agitation thermique. Les taux d'occupation est de 1 si l'atome occupe sa position originaire dans la maille de la structure cristalline. Naturellement, il arrive souvent qu'un atome abondant remplace occasionnellement certains d'autres atomes de nature similaire, donnant ainsi un taux d'occupation inférieur à 1. Les facteurs d'agitation thermique représentent les mouvements des atomes par rapport à leur position moyenne en raison de la température. Il devient plus important de considérer cette valeur lors des expériences à haute température. Cette méthode est différente de la méthode de simulation de « pic par pic » car dans ce cas chaque point est considéré en tant que tel [126].

Pour comprendre la méthode de Rietveld, ou toute autre méthode basée sur les données de diffraction de poudre, plusieurs propriétés et problèmes doivent être discutés tels que : la forme du pic, la largeur du pic (H, largeur à mi-hauteur), l'orientation préférentielle et l'aspect mathématique.

## IV.2. L'aspect mathématique

Afin de comprendre le concept de façon numérique, le diffractogramme de poudre doit exister sous une forme numérique. Pour chaque point  $i$  du diffractogramme, une mesure d'intensité  $Y_i$  lui est associée. Ce point  $i$  dépend de la méthode utilisée ; il représente l'angle de diffraction ( $2\theta$ ), soit un paramètre énergétique tel que la vitesse, soit la longueur d'onde de mesure de diffraction des rayons X enregistrées par dispersion d'énergie. Le nombre de pas mesuré est de l'ordre de quelques milliers. La méthode de Rietveld est indépendante du type de mesure utilisé. Seul le prétraitement des données variera selon qu'il s'agisse de données angulaires ou énergétiques. L'affinement consiste donc à minimiser l'expression suivante [126] :

$$R = \sum W_i (Y_i^{obs} - Y_i^{calc})^2 \quad (1)$$

Où  $W_i = \frac{1}{Y_i}$  est un coefficient dépendant du taux de comptage,  $Y_i^{obs}$  est l'intensité observée au point  $i$  et  $Y_i^{calc}$  est l'intensité calculée pour le point  $i$ .

Un diagramme de diffraction de poudre peut être considéré comme un ensemble de profils d'intensités individuelles, chacun d'eux avec son maximum, sa position, sa largeur, la forme du pic qui diminue graduellement en s'éloignant du maximum, sa surface qui est proportionnelle à l'intensité de Bragg IK, ou K représente les indices de Miller h, k, l. IK est proportionnelle au carré du module du facteur de structure  $|F_k|^2$ . En général, ces profils se chevauchent pour une bonne partie.

Généralement, plusieurs pics de Bragg contribuent à la mesure de l'intensité  $Y_i$  observée à un point  $i$  du diagramme. Les intensités  $Y_i$  calculées se composent des contributions des valeurs de  $|F_k|^2$  du model de structure et s'obtiennent par sommation des contributions des réflexions voisines (à l'intérieur d'un domaine à spécifier) à laquelle s'ajoute la contribution du bruit de fond :

$$Y_i^{calc} = S \sum_k L_k |F_k|^2 \phi(2\theta_i - 2\theta_k) P_k + A y_{bi} \quad (2)$$

Où : S est le facteur d'échelle, K représente les indices de Miller h, k et l de la réflexion de Bragg,  $L_k$  comprend les facteurs de Lorentz, de polarisation et de multiplicité,  $\phi$  est une fonction de profil,  $P_k$  exprime l'orientation préférentielle, A est le facteur d'absorption,  $F_k$  est le facteur de structure pour la réflexion de Bragg K,  $y_{bi}$  représente le bruit de fond au point  $i$ ,  $\theta_i$  est l'angle d'incidence au point  $i$  et  $\theta_k$  est l'angle de Bragg pour le plan hkl.

Le facteur d'absorption A dépend en général de la géométrie de l'instrument. Cependant, pour la plupart des diffractomètres de rayon X utilisés, équipés d'un échantillon qui se déplace tout en demeurant normal au vecteur de diffraction, ce facteur est constant. Il varie pour d'autres géométries.



L'affinement consiste donc en la minimalisation de l'équation (1) et (2) par la méthode des moindres carrés. Par l'intermédiaire des équations normales, on obtient la matrice normale puis les variations à chaque paramètre affiné dans le modèle. Ce procédé est répété jusqu'à ce qu'un modèle satisfaisant soit obtenu.

Comme il s'agit de l'optimisation d'un système non-linéaire, de nombreuses précautions doivent être prises afin d'éviter de tomber dans des minima secondaires, par exemple, la vérification des données physiques obtenues d'un affinement est un bon indice quant à la validité du résultat obtenu. L'augmentation du nombre d'affinement permet aussi de confirmer la convergence.

Outre les paramètres liés à la position des atomes, la méthode de Rietveld permet d'ajuster un bon nombre de paramètres supplémentaires qui peuvent influencer la mesure. Il s'agit par exemple du bruit de fond, des paramètres de réseau, des caractéristiques optiques et géométriques de l'instrument, les aberrations liées au spécimen pour ne citer que quelques exemples. On peut également affiner plusieurs phases simultanément et, par l'intermédiaire des facteurs d'échelles, obtenir des indications précises d'analyse quantitative.

Pour chaque phase présente, les différents paramètres pouvant être affinés par la méthode de Rietveld sont les suivants :

- ❖  $x_j, y_j, z_j, B_j, N_j$ 
  - $x_j, y_j, z_j$ , sont les coordonnées atomiques des atomes  $j$  de la maille,  $B_j$  est un paramètre de déplacement isotope,  $N_j$  indique le taux d'occupation du site.
- ❖ Facteurs d'échelle
- ❖ Paramètres caractérisant la largeur des profils
- ❖ Paramètres de réseau
- ❖ Facteur thermique global
- ❖ Facteurs individuels de déplacements anisotropes
- ❖ Orientation préférentielle
- ❖ Dimension des cristallites
- ❖ Extinction
- ❖ Facteurs globaux
  - Origine de  $2\theta$
  - Profil de l'instrument
  - Bruit de fond
  - Longueur d'onde

- Absorption
- Déplacement et transparence du spécimen

### IV.3. Examen des divers facteurs de l'équation (2)

#### IV.3.1. Bruit de fond

Le bruit de fond est un point crucial dans l'affinement. L'équation (1) suppose que le bruit de fond a été supprimé. En pratique, il est souvent difficile de définir le bruit de fond dans le diagramme. Il est principalement défini par les marques de pied entre les pics de diffraction, où aucune contribution ne se produit par l'échantillon. Étant donné que les sommets ne sont pas souvent bien séparés il devient difficile ou ambiguës pour définir de telles marques de pied [127].

Dans l'affinement du fond deux approches mathématiques sont couramment utilisées : Il peut être obtenu soit expérimentalement par une mesure préalable, soit par une méthode d'interpolation linéaire des points sélectionnés entre les pics de diffraction, ou bien par interpolation polynomiale sur l'ensemble du diagramme.

Les facteurs dans le polynôme peuvent être inclus dans l'affinement. Habituellement, les fonctions polynomiales utilisées à cet effet sont en général empiriques. Selon Lauterjung et al [128], le bruit de fond est décrit et affiné par une somme de  $n$  polynômes orthogonaux pondérés, c'est une procédure basée sur une méthode donnée par Steenstrup [129].

$$y_{bi} = \sum_{n=0}^{N_b} (a_n (2\theta_i)^n)$$

$N_b$  est le degré polynomial,  $a_n$  est coefficient polynomial.

#### IV.3.2. Fonctions de profil de réflexion ( $\emptyset$ )

La description exacte de la forme des pics est essentielle à la réussite de l'affinement de Rietveld. Si les sommets sont mal décrits, l'affinement ne sera pas satisfaisant [131]. Cette fonction a pour tâche de prendre en compte les effets de l'instrument, comme l'asymétrie des profils et les effets d'aberration dus au spécimen [130]. Un certain nombre de fonctions a été développé et utilisé dans les programmes de Rietveld. La première description de la forme du profil des pics de diffraction de rayons X a été faite par Parrish et ses collaborateurs [131].

Ils ont utilisé sept fonctions Lorentzienne pour un seul pic ( $\alpha_1/\alpha_2$ ). Cette description est lourde, fastidieuse et inutile. Aujourd'hui, quatre fonctions sont largement utilisées : la Gaussienne G, la Lorentzienne L, la pseudo-Voigt V et la Pearson VII P. Ces fonctions sont compilés dans le Tableau II.1 suivant.

**Tableau II.1.** Fonctions de profils de réflexion

Gaussienne	$G(2\theta) = \frac{2}{H_G} \left[ \frac{\ln(2)}{\pi} \right]^{\frac{1}{2}} \exp \left[ -\frac{4 \ln(2)}{H_G^2} (2\theta - 2\theta_{hkl})^2 \right]$	
Lorentzienne	$L(2\theta) = \frac{2}{\pi H_L} \left[ 1 + \frac{4(\sqrt{2}-1)}{H_L^2} (2\theta - 2\theta_{hkl})^2 \right]^{-1}$	
Pseudo-voigt	$V = \eta L + (\eta + 1) G$	$0 \leq \eta \leq 1$
Pearson VII	$PVII(2\theta) = \frac{2\sqrt{m}(2^{1/m} - 1)^{1/2}}{\sqrt{m - 0,5}\sqrt{\pi H_L}} \left[ 1 + 4(2^{1/m} - 1) \frac{(2\theta - 2\theta_{hkl})^2}{H^2} \right]^{-m}$	

Les paramètres :  $H_G$  est la largeur à mi-hauteur de la raie Gaussienne ;  $\theta_{hkl}$  est l'angle de diffraction de la raie hkl ;  $H_L$  est la largeur à mi-hauteur de la raie Lorentzienne ;  $\eta$  est la fraction Lorentzienne ;  $m$  est choisi en fonction de la forme du pic, une valeur de 1 pour un pic Lorentzien et  $\infty$  pour un pic Gaussien [127].

Comme la forme des raies change avec l'angle de diffraction  $\theta$ , il est important que la fonction choisie soit une formule mathématique qui varie avec  $\theta$  [130].

L'un des paramètres importants du profil de raie est la largeur à mi-hauteur ( $H$ ). Il est en général une fonction de l'angle de diffraction  $2\theta$ . Cagliotti et ces collaborateurs [132] ont étudié la dépendance angulaire de  $H$  pour la diffraction des neutrons. Ils ont donné une formule pour décrire cette dépendance angulaire.

$$(H^2)_k = U \cdot \tan^2 \theta_k + V \cdot \tan \theta_k + W$$

Cette formule simple décrit adéquatement la variation observée expérimentalement de demi-largeur avec l'angle de diffusion. Aujourd'hui, elle est également utilisée pour des diffractogrammes de diffraction des rayons X et le rayonnement synchrotron. Les paramètres  $U$ ,  $V$ ,  $W$  sont des quantités affinales dans les calculs de moindres carrés de Rietveld.

Ils vont varier, d'une part, en fonction de la résolution de l'appareil et d'autre part, selon les caractéristiques microstructurales de l'échantillon analysé [126]. Les valeurs initiales se trouvent au début du cycle expérimental en mesurant  $H$  dans un échantillon standard avec des pics individuels. Ces valeurs sont inchangées aussi longtemps que le dispositif expérimental est inchangé et s'il n'y a aucun élargissement des raies provenant des cristallites [133].

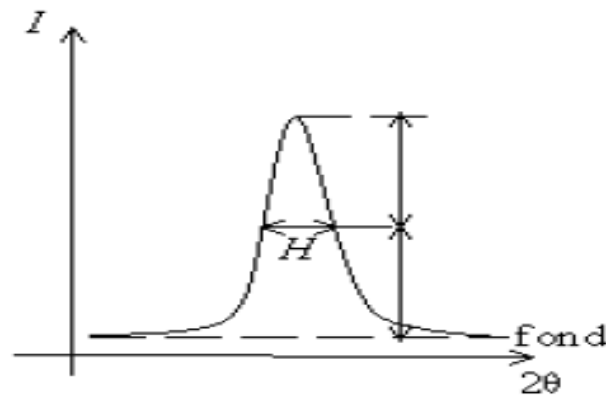


Figure II.1. Largeur à mi hauteur H

### IV.3.3. Orientation préférentielle ( $P_k$ )

La diffraction de poudre est basée sur une distribution entièrement aléatoire de petits cristaux de taille égale. Tout écart par rapport à une répartition aléatoire affectera plus ou moins les intensités mesurées dans le schéma de diffraction. Ces déviations sont entendues par «orientation préférentielle », par exemple, un terme désignant une répartition non aléatoire des cristallites dans l'échantillon. Il ne faut pas confondre avec la texture, qui a un degré plus grand de distribution de cristallites et doit être traitée différemment. L'orientation préférentielle est toujours un problème lors de l'analyse de la diffraction de poudre. Il s'agit d'un sérieux inconvénient, car l'orientation préférentielle est l'une des principales sources responsables de l'échec lors de l'application des méthodes directes sur poudre.

L'orientation préférentielle a été déjà réalisée par Rietveld dans son premier programme, (Rietveld 1969), et elle a été également examinée par Will et ces collaborateurs [134] dans son programme POWLS. Rietveld a utilisé un port échantillon cylindrique (assez grand) pour ses expériences de diffraction des neutrons avec des cristallites (allongés) orientés le long de l'axe du cylindre. Will, Parrish et Huang [134] ont utilisé la géométrie Bragg-Brentano avec les cristallites, allongées ou en forme de plaques, dans le plan de l'échantillon. Considérant les différentes géométries de diffraction, les formules suivantes ont été suggérées et utilisés pour corriger ces effets :

La fonction Rietveld usuelle : 
$$P_{hkl} = G_2 + (1 - G_2) \exp(G_1 \alpha_{hkl}^2)$$

La fonction de March : 
$$P_{hkl} = G_2 + (1 - G_2) \left[ (G_1 \cos \alpha_{hkl})^2 + \frac{\sin^2 \alpha_{hkl}}{G_1} \right]^{-3/2}$$

G est un paramètre de correction traité comme une variable dans les affinements.  $\alpha_{hkl}$  est l'angle aigu entre le vecteur de diffusion (hkl) et un vecteur (HKL) défini par l'opérateur

comme le vecteur « orientation préférentielle ». Ces formules sont simples et ils fonctionnent pour réduire les indices R [127].

L'orientation préférentielle dans son sens général de répartition non aléatoire est observée à un faible degré dans pratiquement tous les échantillons utilisés pour la diffraction de poudre. Si le degré d'orientation préférentielle est plus élevé, comme le cas des minéraux présentant des propriétés de clivage (ex. calcite, mica, etc.), une formule plus avancée a été proposée par Dollase [135] pour les échantillons portant une considérable déviation avec un caractère aléatoire des cristallites. Cette formule est basée sur un traitement mathématique discuté par March (1932) [153].

L'orientation préférentielle se rencontre surtout dans des éprouvettes planes à l'aide de la géométrie Bragg - Brentano, où le volume actif de l'échantillon est petit. L'effet peut être minimisé en faisant tourner l'échantillon autour de la normale au plan de l'échantillon. L'effet de l'orientation préférentielle peut poser un sérieux problème dans l'application de la diffraction de poudre pour l'analyse classique des phases, basée sur les fichiers d'index Hanawalt fondées sur les trois plus grands sommets du modèle (dans des programmes modernes cinq sommets) [127].

#### IV.3.4. Facteur de structure $F_k$

Ce facteur s'exprime par :

$$F_{hkl} = \sum_{j=1}^{maille} f_j \cdot \exp \left[ -\frac{B_j \sin^2 \theta_{hkl}}{\lambda^2} \right] \cdot \exp [2\pi i (h \cdot x_j + k \cdot y_j + l \cdot z_j)]$$

Où : h, k, l sont les indices de Miller ;  $x_j, y_j, z_j$  sont les positions atomiques de l'atome  $j$  dans la maille ;  $B_j$  est son facteur d'agitation thermique,  $f_j$  est le facteur de diffusion atomique et  $N_j$  le taux d'occupation ;  $\Omega_{i\phi k}$  décrit la fonction de profil de raie de la  $k^{i\text{ème}}$  réflexion de la phase  $\Phi$ . La première sommation s'effectue sur l'ensemble des phases présentes dans l'échantillon et la deuxième est faite sur les réflexions k de chaque phase ayant une contribution à l'angle  $2\theta_i$ .

#### IV.3.5. Microabsorption

Klug et Alexander [136] ont présenté les bases théoriques pour les effets d'absorption des intensités de la diffraction d'un échantillon en poudre avec une géométrie plane. Avant de développer la théorie de la microabsorption on définira le coefficient d'absorption comme le

coefficient de proportionnalité qui reflète l'atténuation des rayons X en traversant un support. Il peut être exprimé de plusieurs façons :

Le coefficient d'absorption linéaire,  $\mu$  ( $\text{cm}^{-1}$ ), et le coefficient d'absorption massique,  $\mu^*$  ( $\text{cm}^2/\text{g}$ ).

La microabsorption est un phénomène lié aux particules qui forment un mélange de composés et est significative lorsque l'absorption d'une seule particule provoque une diminution de l'intensité diffractée. L'atténuation des rayons X traversant un volume sphérique V est défini par l'équation suivante :  $\sigma \approx \exp(-\mu_V D)$

$\mu_V$  étant le coefficient d'absorption linéaire du volume V et de diamètre D de la sphère.

Selon cette définition, un échantillon avec différentes tailles de particules peut être considéré comme homogène du point de vue de l'absorption, même s'il est monophasé. Pour cette raison, la finesse des échantillons en poudre est une condition essentielle pour que l'uniformité soit donnée.

Des efforts ont été déployés dans les corrections nécessaires pour atténuer les effets de la microabsorption dans l'analyse quantitative par diffraction de rayons X, par exemple, les méthodes d'établissement des courbes d'étalonnage de l'intensité en fonction de la concentration de la phase [137].

La méthode de Rietveld pour l'analyse quantitative ignore a priori l'effet de la microabsorption. Dans les œuvres de Taylor, Matulis, Winburn et al [138, 139], un traitement a été développé, basé sur le travail de Brindley [140], pour corriger les pourcentages des phases déterminés par la méthode de Rietveld. Ils ont précisé que cette correction n'est fiable que pour les échantillons de poudre. Pour l'application de cette méthode il faut connaître les coefficients d'absorption linéaire pour chaque phase contenue dans le mélange [103].

#### IV.3.6. Extinction

L'extinction est le processus par lequel le rayonnement réfléchi par un ensemble de plans est ré-réfléchi à nouveau par un processus de Bragg lors de son passage à travers un cristal.

Il en résulte une augmentation du faisceau incident au détriment du faisceau diffracté. Dans le cas d'une poudre aléatoire, le processus d'extinction aura lieu au sein d'un seul grain.

Ceci est habituellement appelé « extinction primaire ». L'extinction secondaire est la réflexion d'un faisceau diffracté par un autre grain. En pratique, la théorie cinématique s'applique assez bien à des cristaux dont la taille est très supérieure à la longueur d'extinction. Ceci est dû à la mosaïcité des cristaux idéalement imparfaits (juxtaposition de petits cristallites parfaits

légèrement désorientés les uns par rapport aux autres et distribués autour d'une orientation moyenne). L'extinction dépend de la taille et la forme des blocs mosaïques [133].

#### IV.4. Facteurs d'accord dans l'affinement de Rietveld

Pour rendre compte de la progression et de la qualité de l'affinement, différents facteurs d'accord sont disponibles dans les programmes [141, 142] qui permettent de connaître l'accord entre le modèle calculé et le modèle observé [143]. Les facteurs les plus utilisés sont :

$$R_p = \frac{\sum_k |y_i - y_{ci}|}{\sum_k y_i} \quad R_{wp} = \sqrt{\frac{M}{\sum_i w_i y_i^2}}$$

La valeur  $R_{wp}$  est dominée par la fonction de profil et elle est peu sensible aux paramètres structuraux. Il est donc préférable de l'utiliser pour juger le profil. La fonction de poids  $w_i$  peut être prise sous différentes formulations tant que les données sont de bonne qualité [144]. Les facteurs de profil ( $R_p$ ) et profil pondéré ( $R_{wp}$ ) peuvent exister sous d'autres formulations mathématiques. Les facteurs d'accord conventionnels ont été introduits par Rietveld [117] dans son programme original [145].

Pour déterminer la composition à partir des résultats de la méthode traditionnelle d'affinement de structure, basée sur les intensités intégrées, il est nécessaire de calculer le facteur R de Bragg :

$$R_{\text{Bragg}} = \frac{\sum_k |I_k^{\text{obs}} - I_k^{\text{cal}}|}{\sum_k I_k^{\text{obs}}}$$

$R_{\text{Bragg}}$  constitue probablement le meilleur critère pour s'assurer de l'accord entre les données expérimentales et le modèle structural utilisé. Par contre, la valeur de  $R_{wp}$  est liée au pouvoir de la fonction de profil à décrire la forme des pics, alors qu'elle est relativement peu sensible aux paramètres structuraux [146].

On utilise également parfois le "R-facteur de structure" défini par une expression similaire à la précédente :

$$R_F = \sqrt{\frac{\sum_k w_k (I_k^{\text{obs}} - I_k^{\text{cal}})^2}{\sum_k w_k I_k^{\text{obs}^2}}}$$

Le facteur d'erreur statistique est :

$$R_{exp} = \sqrt{\frac{N - P + C}{\sum_i w_i y_{oi}^2}}$$

Où : N-P+C est le nombre de degrés de liberté (N est le nombre de points du diagramme, P le nombre de paramètres affinés et C le nombre de contraintes appliquées sur les paramètres affinés). Cependant, l'erreur statistique n'est pas en rapport avec l'erreur sur le modèle structural dont des valeurs élevées sont couramment observées. Le résidu  $\chi^2$  « goodness of fit » est donné par :

$$\chi^2 = \left[ \frac{R_{wp}}{R_{exp}} \right]^2 = \frac{\sum_i w_i (y_{oi} - y_{ci})^2}{N - P + C}$$

$\chi^2$  doit normalement converger vers 1 pour que les résultats de l'affinement soient considérés comme corrects. En effet, pour un temps de comptage élevé, l'intensité en chaque point  $y_i$  est élevé et donc  $R_{exp}$  devient petit et  $\chi^2$  par contre sera important [145].

Il est utile de rappeler que l'un des meilleurs outils pour juger la qualité d'un affinement reste l'œil humain, par le biais de la courbe de différence entre la courbe des valeurs calculées et celle des valeurs observées [146].

## V. Analyse quantitative des phases par la méthode de Rietveld

L'analyse quantitative des phases consiste en la mesure de l'abondance relative des phases minéralogiques constitutives d'un cristal. C'est la seule technique capable de déterminer les teneurs en phases dans un échantillon. Avec l'intérêt croissant des méthodes d'analyse, l'analyse quantitative des phases constitue une des applications les plus importantes et dynamiques de la diffraction des rayons X de poudre en raison de son fort potentiel d'analyse des produits industriels.

L'idée d'appliquer une méthode d'affinement du modèle complet pour une analyse de phase est simple dans son principe, il s'agit de déterminer les phases dans l'échantillon par ;

La méthode de search-match et ensuite, en supposant que la structure cristalline des composants est connue, faire un affinement des moindres carrés pour tous les composants (d'abord séparément pour chaque phase cristalline de l'échantillon, puis simultanément pour tous les composants). La teneur de chaque phase dans l'échantillon peut être calculée par les facteurs d'échelle [127]. Cette approche a été proposée par Hill et Howard [147] comme méthode de mesure sur des mélanges binaires de rutile, corindon, silicium et quartz,



recueillies par diffraction de neutrons. Un programme spécifique QPDA (Quantitative Powder Diffraction Analysis), a été développé en 1991 par Madsen et Hill [148]. Ce développement a évolué de son but original d'affinement de structure cristalline à la détermination de la composition quantitative des mélanges polycristallin. Toutefois, la méthode de Rietveld n'est pas facile à utiliser dans le cas des mélanges amorphes. Ceci est dû au fait que les facteurs d'échelle obtenus lors de l'affinement des structures cristallines sont liés aux masses des phases cristallines dans le mélange. Comme dans n'importe quelle application d'affinement de Rietveld, la structure cristalline doit être connue, c'est le cas dans l'analyse quantitative des phases. Les facteurs d'échelle obtenus par analyse de Rietveld des données de DRX de poudre sont liés à la composition minéralogique du mélange par un algorithme simple impliquant le produit de la masse et le volume du contenu de la maille de chaque phase [127]. Les paramètres sont généralement affinés simultanément : paramètres structuraux, paramètres expérimentaux et fractions de poids à travers les facteurs d'échelle. Dans cette première application Hill et Howard [147] ont proposé une relation simple entre les facteurs d'échelle de Rietveld dans un mélange de plusieurs phases et les masses des composants. Le point fort de cette méthode est que le chevauchement des pics peut être modélisé. L'inconvénient de la méthode est la fonction de forme de profil, souvent mal défini, qui ne permet pas à séparer les sommets sans ambiguïté [127].

L'analyse quantitative des phases à l'aide de la méthode de Rietveld devient plus attrayante pour les utilisateurs de l'analyse quantitative des phases. Peplinski et coll [149] ont traité les problèmes rencontrés lors de l'utilisation de cette méthode et qui peuvent nuire à l'exactitude des résultats d'une analyse quantitative des phases. Leur étude était basée sur une référence certifiés, la poudre de nitrure de silicium contenant deux constituants cristallines, la phase  $\alpha$  et  $\beta$  de nitrure de silicium. Cette étude n'a pas conduit efficacement à une solution mathématique stable.

### V.1. Relation analytique de la méthode de Rietveld

L'analyse quantitative des phases par la méthode de Rietveld s'appuie sur une relation simple (Hill 1983, Hill et Howard 1987) [150, 147] :

$$w_p = s_p (ZMV)_p / \sum_{i=1}^n s_i (ZMV)_i$$

Où :  $w_p$  est la fraction relative de la masse de la phase p dans un mélange de n phases ; S, Z, M et V sont respectivement, le facteur d'échelle de Rietveld, le nombre des unités formulaires par maille, la masse de l'unité formulaire (en unités de masse atomique) et le volume de la

maille (en Å<sup>3</sup>). Une relation analogue impliquant la densité de chaque phase a été présentée par Bish et Howard (1988) [151].

Si une phase standard interne  $\hat{s}$  est ajoutée au mélange avec une fraction de poids  $W\hat{s}$ , les fractions pondérales absolues des autres composants identifiés sont données par la formule suivante [151] :

$$w_i = w_s S_p(ZMV)_p / S_p(ZMV)_s$$

Dans ce cas, le déficit présent dans la somme des fractions de poids déterminés de  $n$  composants identifiés fournit l'estimation de la quantité de matière amorphe dans l'échantillon [133].

## V.2. Avantages de la quantification des phases par la méthode de Rietveld

L'application de la méthode de Rietveld à l'analyse quantitative des phases offre de nombreux avantages par rapport aux méthodes traditionnelles qui utilisent un petit ensemble présélectionné des intensités intégrées [133]. En particulier :

- Les constantes d'étalonnage sont calculées à partir des données de la littérature simple (c'est-à-dire les valeurs de  $Z$ ,  $M$  et  $V$ ) plutôt que par expérimentation laborieuse ;
- Tous les réflexions dans le modèle sont explicitement incluses, indépendamment de chevauchement ;
- Le fond est mieux défini puisque la fonction continue est adaptée à l'ensemble du motif ;
- Les effets d'orientation préférentielle et l'extinction sont réduits puisque tous les types de réflexions sont considérés, et en tout cas, les paramètres appropriés peuvent souvent être affinés dans le cadre de l'analyse ;
- Les structures cristallines et les paramètres de profil peuvent être affinés dans le cadre de la même analyse, afin que les données physiques et chimiques des phases particulières dans le mélange soient ajustées automatiquement.

## VI. Round robin sur l'analyse quantitative des phases par la méthode de Rietveld

L'intérêt pratique de l'analyse quantitative des phases basée sur l'analyse complète des diffractogrammes des Rayons X devient de plus en plus important. Néanmoins, cette analyse fournit dans certains cas des résultats contradictoires. Par conséquent, en 1996 la Commission de la Diffraction de Poudre (CDP) a effectué une étude en comparant les résultats des

différents laboratoires de recherche et des méthodes appliquées dans la quantification des phases minéralogiques des mélanges à partir des données de diffraction RX. Les résultats de cette étude ont été publiés par Madsen et al, Scarlett et al [153, 154].

Le but de ces études de round robin était de normaliser les méthodes et les stratégies employées pour évaluer le niveau d'exactitude et de précision de la méthode de Rietveld et de prévoir la limite inférieure de détection d'erreur. Quatre échantillons ont été préparés pour cette étude ; le premier a été fourni dans une première étude [153]. C'était un simple mélange triphasé de corindon, fluorine et zincite. Les trois autres échantillons ont été ajoutés à cette ultérieurement. Les compilations ont concerné certaines difficultés pouvant survenir de temps à autre sur les résultats sans graves conséquences. Ils couvrent un large éventail de complexité analytique, telles que l'orientation préférentielle dans l'échantillon 2, un contenu amorphe dans l'échantillon 3 et l'influence des microabsorptions dans l'échantillon 4.

Le premier échantillon comprenait huit variations d'un mélange de trois phases simples : corindon, fluorine et zincite, et présentait peu de difficultés. Ces échantillons fournissent une orientation préférentielle minimale, un élargissement des raies ou une micro absorption. Les trois autres échantillons (2, 3 et 4) qui pouvaient rendre l'analyse difficile avec des résultats pas très fiables. Quarante-neuf chercheurs divisés en deux groupes ont participé à cette seconde étude. Un groupe a recueilli ses propres données et l'autre groupe a analysé les données fournies par CPD. La plupart des échantillons ont été analysés à l'aide d'appareils des rayons X aux laboratoires, ce qui reflète la prévalence de cette méthode « at home ». Six analyses proviennent des données de rayonnement synchrotron et 17 à partir de données de diffraction de neutrons. La plupart des analyses ont été effectuées à l'aide de méthodes de Rietveld, avec un maximum de dix logiciels différents de Rietveld.

L'échantillon 2 avait en plus des trois phases de la fluorine, zincite, corindon, brucite et  $Mg(OH)_2$ . Ils cristallisent en plaquettes hexagonales planes ayant une forme cristalline fortement anisotrope avec des dimensions relativement importantes dans le plan (hk0) et de petites dimensions dans la direction (00l). La morphologie plane induit une forte amélioration des réflexions (001). Il s'agit d'une situation fréquemment rencontrée dans les analyses courantes. Certains chercheurs ont apporté des corrections sur l'orientation préférentielle par les harmonies sphériques. Cela semble être la meilleure méthode de correction utilisée. La correction par la formule de mars-Dollase [135, 152] a également donné de meilleurs résultats.

Une autre situation très fréquente a été rencontrée dans le cas de l'échantillon 3, qui contenait la poudre de silice comme composant amorphe, le corindon, la fluorine, le zincite.

Dans ce cas le composant amorphe était l'un des problèmes majeurs de l'analyse. Il est ignoré pour la plupart des analyses de routine dans les laboratoires.

L'échantillon 4 contenait en plus de la bauxite synthétique de corindon, de magnétite et de zircon, ainsi que le granodiorite naturel et un mélange synthétique pharmaceutique. C'était un échantillon où la microabsorption devait être prise en considération. Le problème de microabsorption semble être le plus grand obstacle physique aux analyses quantitatives des phases lors de l'utilisation des données de diffraction des rayons X. Ce problème est pratiquement absent dans la diffraction de neutrons. Selon la nature du matériau, il peut être nécessaire pour les utilisateurs des rayons X de calculer les coefficients d'absorption massique des phases afin de prévoir les problèmes de la microabsorption. Il est nécessaire parfois de réduire la taille des particules.

En conclusion, il est vraiment important de bien préparer l'échantillon avant analyse et de bien choisir la méthode de collecte de données, y compris la longueur d'onde appropriée [127].

## **VII. Application de la méthode de Rietveld pour quantifier les phases minéralogiques de ciment**

La détermination de la composition quantitative des phases anhydres de ciment Portland et les phases hydratées de leurs pâtes en utilisant la diffraction des rayons X (DRX) et l'affinement de Rietveld est devenue une pratique fiable. Au cours des dernières décennies, plusieurs auteurs ont étudié la détermination des phases des ciments Portland par cette méthode en décrivant son utilisation et les limites de son application. Les premiers travaux de l'application de cette méthode sur les matériaux cimentaires sont très prometteurs. Taylor et Aldridge [155]

Ont mené une étude dans laquelle ont souligné l'importance d'utiliser une description structurale de l'alite. Un peu plus tard [156], ils ont publié une analyse quantitative avec la méthode de Rietveld d'un mélange de silicates calciques ( $C_3S$ ,  $C_2S$ ) qui présente un grand chevauchement des pics. Ils ont soulevé la difficulté de l'ajustement de la forme des pics de DRX de ces minéraux.

Les travaux réalisés entre 1995 et 1998 ont laissé clair que la méthode de Rietveld est applicable pour les ciments Portland [158-160].

Feret [161] ont montré la nécessité des logiciels numériques dans l'analyse minéralogique quantitative. Le développement des logiciels a favorisé l'application de la méthode de Rietveld aux mélanges complexes comme les matériaux de construction, y compris les

ciments d'aluminates de calcium [162, 163]. Ceci a permis aux chercheurs de réaliser différentes applications de la méthode de Rietveld à partir du début de ce siècle.

Taylor et al [164] ont également étudié l'emploi de la méthode de Rietveld dans la quantification des minéraux des ciments préparés par NIST (National Institute of Standards and Technology). Ils ont conclu que la présence simultanée des polymorphes tricliniques, monocliniques et rhomboédrique de l'alite du ciment est fortement recommandée pour une analyse quantitative correcte avec la méthode de Rietveld. D'autres chercheurs ont montré que l'utilisation de la superstructure monoclinique est suffisante pour obtenir de bons résultats d'analyse [165, 166].

Morceli et ses collaborateurs [167] ont utilisé la méthode de Rietveld dans la quantification minéralogique d'un clinker bélitique activé par des sels alcalins ( $K_2CO_3$ ,  $Na_2CO_3$ ,  $CaSO_4$ ). Les résultats de l'analyse de Rietveld à partir des résultats de DRX sur poudre ont montré une grande similitude avec ceux obtenus chimiquement ou par analyse thermogravimétrique. La fiabilité de la méthode de Rietveld dans la quantification des phases de la bélite dans le ciment synthétisé a permis à ces chercheurs d'étudier l'effet des sels alcalins sur la stabilisation des différentes phases de  $C_2S$  ( $\alpha'_H-C_2S$ ,  $\alpha_L-C_2S$ ,  $\beta-C_2S$ ).

Il est à noter que les données expérimentales de diffraction des rayons X sur poudre peuvent connaître des erreurs systématiques telles que les fortes orientations sélectives, les aberrations optiques qui changent avec l'angle  $2\theta$ , la microabsorption et le fort chevauchement des pics des différentes phases. La diffraction des rayons X sur poudre à haute résolution synchrotron surmonte la plupart de ces inconvénients. Elle est souvent utilisée pour valider les résultats de l'analyse quantitative des phases obtenues par les données expérimentales de diffraction des rayons X sur poudre.

Antonio et ses collaborateurs [168] ont utilisé la méthode de Rietveld pour suivre l'évolution de l'hydratation des ciments bélitiques au cours du temps en déterminant la composition chimique quantitative de leurs pâtes pour chaque échéance. Cette méthode a permis d'examiner la réactivité des phases de la bélite en montrant que la phase  $\beta-C_2S$  ne réagit presque pas au cours des 3 premiers mois dont son durcissement est prolongé jusqu'à une année, contrairement au  $\alpha'_H-C_2S$  et  $\alpha-C_2S$  qui atteignent successivement 50% et 70% d'hydratation au bout de 3 mois. Par cette méthode ils ont pu également déterminer les teneurs des phases amorphes et de l'eau libre dans les pâtes du ciment bélitique synthétisé.

L'application de la méthode de Rietveld dans la quantification d'autres matériaux cimentaires plus complexes a été également étudiée par d'autres chercheurs, nous citons le ciment d'aluminate de calcium [169, 170], le ciment de sulfo-aluminate de calcium [171] et le ciment

alumineux fondu [170]. En outre, cette méthode a été utilisée dans la quantification des matériaux céramiques des sites archéologiques [172]. Afin d'apporter des corrections à la méthode de Rietveld, ces chercheurs l'ont appliqués sur trois mélanges synthétiques composés de phases pures (CA,  $C_{12}A_7$ ,  $C_2AS$ ,  $\beta$ - $C_2S$  et  $C_4AF$ ). La composition chimique de ces mélanges calculée à partir de la composition minéralogique déterminée par la méthode de Rietveld était similaire à celle obtenue par fluorescence des rayons X (FRX). Cette méthode a été également utilisée pour quantifier la phase amorphe dans le ciment alumineux fondu après certaines corrections. Le même groupe de recherche, et dans une autre étude [173], a comparé les résultats d'analyse quantitative par la méthode de rietveld de 20 échantillons de ciment d'aluminate de calcium de 4 différents fabricants en plus d'un mélange synthétique et un standard. Ces résultats sont obtenus en utilisant la diffraction des rayons synchrotron et des rayons X. Cette étude a permis de trouver de nouvelles phases mineures, d'améliorer la caractérisation des solutions solides et de réduire les orientations préférentielles et l'effet de microabsorption. Cette méthode étaient en accord avec les analyses par fluorescence X (FRX) et thermiques (ATD-TG). Les résultats de synchrotron ont été utilisés comme témoins de performance de la méthode de diffraction des rayons X sur poudre, ce qui a permis d'apporter plusieurs recommandations à l'analyse quantitative.

L'objectif opportun de toutes ces études est l'application de la méthode de Rietveld dans le contrôle de la qualité des matériaux de construction. Les chercheurs ont prodigué beaucoup d'efforts afin d'optimiser le processus d'analyse en cherchant une préparation automatisée des échantillons pour la collecte de données [174, 175].

Le grand intérêt de cette méthode est le développement d'un prototype applicable à l'analyse continue « on-line » à l'échelle industrielle dans les usines de ciments [176, 177].

## VIII. Programmes utilisés dans la méthode de Rietveld

Le programme original de la méthode fut publié en 1969 par Rietveld [117]. Cette méthode a été largement ignorée par la communauté des cristallographes jusqu'au début des années 1980. Le programme fut amélioré par Hewat en 1973 [178] et devint la méthode standard d'analyse des diagrammes de diffraction de neutrons. Le programme a été développé ensuite par Von Dreele et coll en 1982 [179] pour l'analyse des données de diffraction des neutrons. Les premières applications de la méthode de Rietveld à l'analyse des données de diffraction des rayons X n'ont été rapportées que vers la fin des années 70 par Malmros et Thomas en 1977, et Khattak et Cox en 1977 [180, 181]. De nombreux programmes ont vu le jour ultérieurement, dont la plupart pouvant traiter les données issues aussi bien des rayons X que

des neutrons, et parfois même simultanément. Celui de Pawley [182] permet de réaliser un affinement sans structure pour estimation des intensités. Le programme d'affinement GSAS, développé par Larson et Von Dreele) [183] contient, en menu, quelques unes de ces options. Le programme le plus largement utilisé actuellement est celui de « Full prof » développé par J. Rodriguez Carvajal en 1990 [184]. Plusieurs versions de celui-ci existent et sont offertes gratuitement. Elles permettent de faire l'analyse de données obtenues par rayons X ou par neutrons pour traiter plusieurs phases simultanément. Un autre programme « ARITVE », basé sur l'affinement de Rietveld, a été développé par A. Le Bail en 1995 et qui est applicable pour les phases amorphes et le traitement de l'état vitreux, Plus le programme Maud (Lutterotti et Coll., 1999) [185].



# Chapitre III

**Matériaux utilisés et techniques d'analyse et de caractérisation**



# Chapitre III

## Matériaux utilisés et techniques d'analyse et de caractérisation

### I. Introduction

Ce chapitre a pour objet la description des méthodes d'analyse et de caractérisation utilisées dans cette étude et les procédures de synthèse du ciment bélitique, d'activation pouzzolanique et de préparation des échantillons. Ainsi, les propriétés chimiques et minéralogiques des matériaux étudiés sont présentées dans ce chapitre. La composition chimique des matériaux utilisés a été déterminée par la méthode de Fluorescence X au Laboratoire de l'Unité du Ciment Blanc de Sig (CiBA). Les méthodes thermique et hydrothermale ont été utilisées pour synthétiser le clinker bélitique et améliorer l'activité pouzzolanique de la vase du barrage hydraulique. Le degré de pouzzolanité des matériaux étudiés a été estimé par l'essai de chaux saturée et le test de Frattini.

Pour quantifier les différentes phases minéralogiques existantes dans le clinker bélitique (anhydre et hydraté) et le mélange chaux-pouzzolane nous avons fait appel à l'analyse par diffraction des rayons X (DRX) combinée à la méthode de Rietveld en utilisant le logiciel X'Pert HighScore Plus.

Finalement, pour estimer la fiabilité de la méthode de Rietveld nous avons comparé les résultats obtenus aux résultats de la méthode de Bogue et de l'analyse thermique.

### II. Matériaux utilisés et leurs modes de préparation

#### II.1. Vase de barrage hydraulique

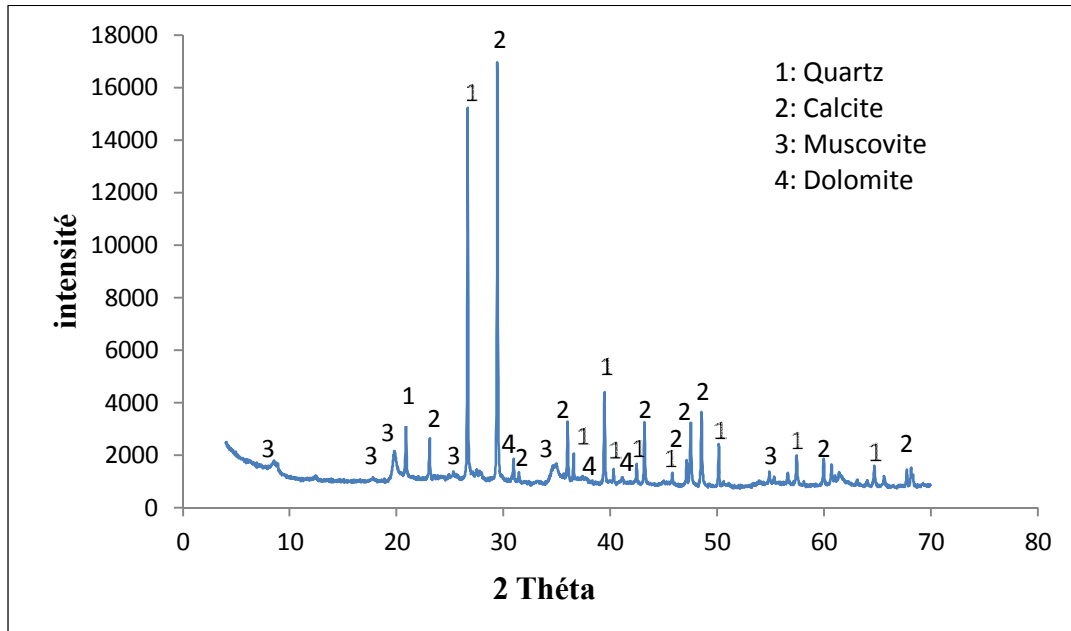
La vase utilisée dans cette étude provient du barrage hydraulique de Brezina à la Wilaya d'El Bayad. Elle est décantée puis séchée à 80°C pendant 24h, avant d'être tamisée à 80µm.

Les compositions chimique et minéralogique, déterminées successivement par Fluorescence X et DRX, sont données dans le Tableau III.1 et la Figure III.1.

**Tableau III.1.** Composition chimique (% massique) de la vase de Brezina.

Constituant	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO	MgO	SO <sub>3</sub>	K <sub>2</sub> O	Na <sub>2</sub> O	Cl	TiO <sub>2</sub>	P.A.F
% Massique	40,27	11,28	4,64	16,44	2,54	0,22	2,46	0,11	0,13	0,5	20,87

P.A.F : Perte au feu.

**Figure III. 1.** Diffractogramme RX de la vase brute de Brezina (longueur d'onde de cuivre).

## II.2. Boue de forage des puits de pétrole

La bentonite que nous avons traitée est une argile naturelle du gisement de Mostaganem, conçue pour les forages pétroliers. Cette bentonite est traitée à l'Unité ENOF de Mostaganem. Les compositions chimique et minéralogique, déterminées successivement par Fluorescence X et DRX, sont données dans le Tableau III.2 et la Figure III.2.

**Tableau III.2.** Composition chimique (% massique) de la bentonite.

Constituant	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO	MgO	SO <sub>3</sub>	K <sub>2</sub> O	Na <sub>2</sub> O	P.A.F
% Massique	57,73	11,67	5,98	6,22	2,29	1,48	0,14	1,17	12,09

P.A.F : Perte au feu.

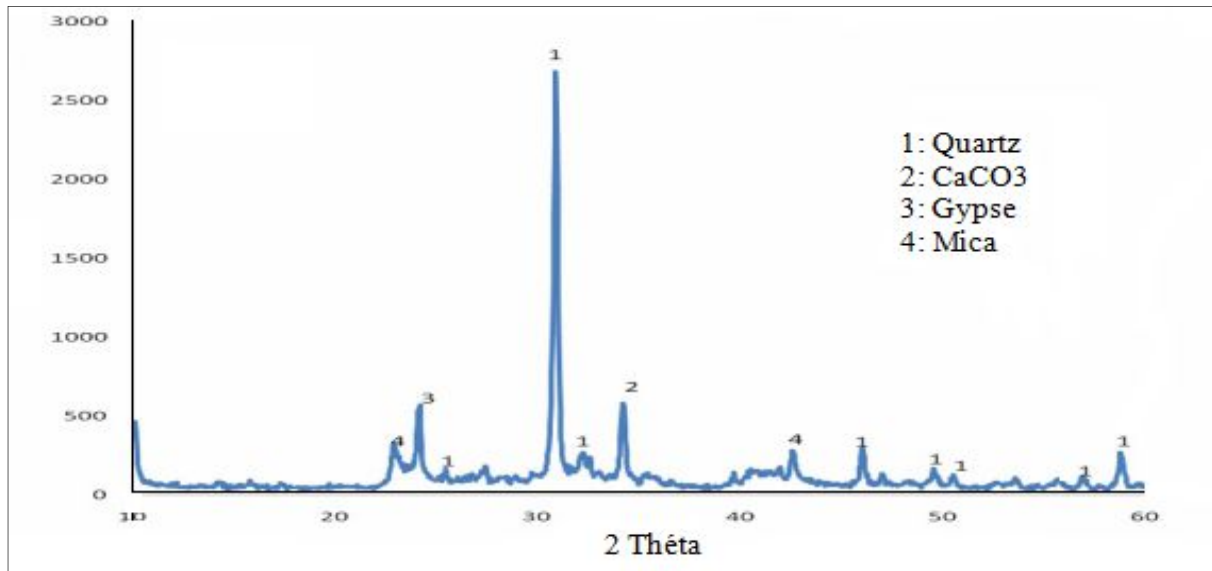


Figure III. 2. Diffractogramme RX de la boue de forage (longueur d'onde de cobalt).

### II.3. Matière première source de chaux du mélange cru du clinker bélitique

La matière première source de chaux utilisée dans la synthèse du clinker bélitique est la poussière de chaux éteinte récupérée des ateliers d'ensachage de l'unité de Fleuris.

Les compositions chimique et minéralogique, déterminées successivement par Fluorescence X et DRX, sont données dans le Tableau III.3 et la Figure III.3.

Tableau III.3. Composition chimique (% massique) de la chaux éteinte.

Constituant	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO	MgO	SO <sub>3</sub>	K <sub>2</sub> O	Na <sub>2</sub> O	TiO <sub>2</sub>	P.A.F
% Massique	1,58	0,69	0,31	75,02	0,77	0,23	0,14	0,15	0,06	21,01

P.A.F : Perte au feu.

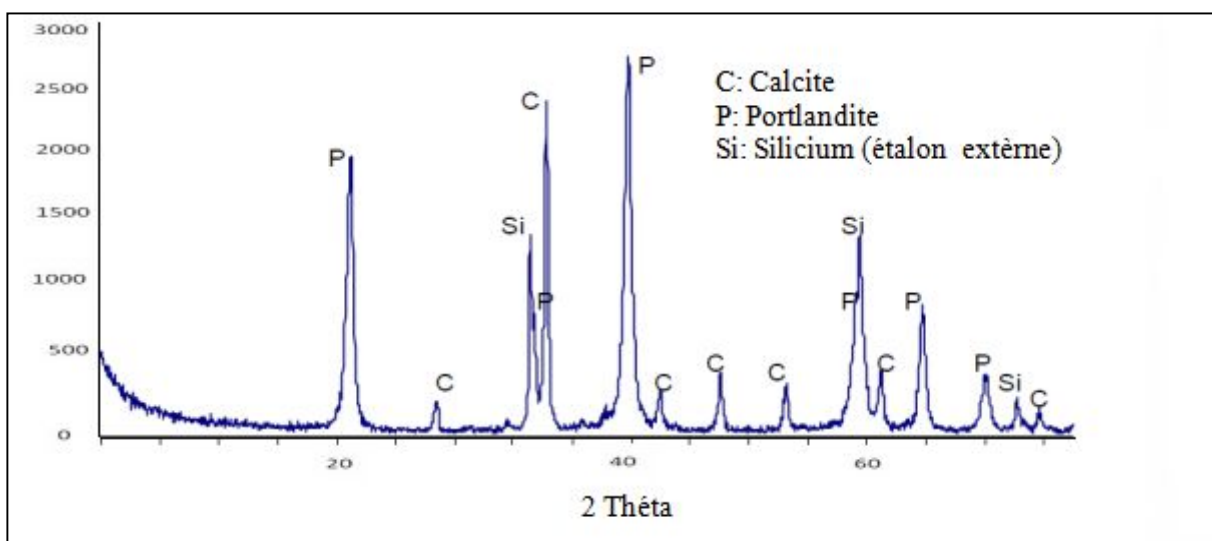


Figure III.3. Diffraction RX de la poussière de chaux éteinte (longueur d'onde de cobalt).

### **III. Méthodes d'activation pouzzolanique des matériaux**

#### **III.1. Traitement thermique**

Le protocole de ce traitement consiste à peser 10 g du matériau à tester, tamisé à 80  $\mu\text{m}$ , et le mettre dans un creuset réfractaire dans un four. La montée de température du four doit être programmée à 10°C/minute. Le matériau doit séjourner à la température désirée (800°C) pendant 5h, avant de subir une trempe à l'air et un broyage à 80  $\mu\text{m}$ .

#### **III.2. Traitement hydrothermale**

La méthode hydrothermale a été utilisée pour améliorer l'activité pouzzolanique des matériaux étudiés. Elle consiste à mettre 6 g de matériau broyé à 80  $\mu\text{m}$  dans une solution liquide alcaline de KOH une fois molaire avec un rapport liquide / solide égal à 5. Le mélange liquide obtenu est chauffé dans un ballon à 100°C avec agitation continue sous reflux pendant 4 heures. La suspension ainsi formée est filtrée sous vide avec un lavage (3 fois) puis mise au séchage dans une étuve à 100°C.

### **IV. Méthodes chimiques d'analyse de l'activité pouzzolanique**

#### **IV.1. Dosage de la silice réactive**

Dans cet essai, la teneur de la silice réactive dans le matériau (pouzzolane) est le résultat de la soustraction de la teneur en silice non réactive de celle de la silice totale. La teneur de la silice totale est déterminée par la méthode de Fluorescence X, tandis que celle de la silice non réactive est déterminée par analyse chimique. Le protocole de cette analyse chimique est comme suite :

On pèse 1g de pouzzolane et on le met dans un erlen préalablement séché dans une étuve, puis on l'introduit dans un bain de sable après l'addition de 25 ml d'eau distillée et 40 ml d'acide chlorhydrique, on laisse le mélange réactionnel dans le bain de sable jusqu'à l'obtention d'un résidu sec. On ajoute 25 ml d'eau distillée et 20 ml d'acide chlorhydrique au résidu, puis on porte à deux reprise le mélange à l'ébullition jusqu'à l'obtention d'un résidu sec. On chauffe le mélange quelques minutes après l'ajout de 75 ml d'eau distillée et 25 ml d'HCl, avant de filtrer et rincer le papier filtre avec de l'eau distillée chaude pour éliminer les traces de chlore. On transfère le résidu dans une fiole et on ajoute 100 ml de KOH (250 g/l) et on laisse le mélange pendant 16 h avant de le chauffer sous reflux. On filtre la suspension obtenue et on rince avec 100 ml d'HCl puis avec de l'eau distillée chaude pour éliminer les traces de chlore.

On met le matériau filtré dans un creuset et on le calcine à 550°C puis à 950°C pendant 30 min chacune. Après calcination, on pèse le matériau calciné ( $m_1$ ), puis on ajoute 10 ml d'acide fluorhydrique et deux gouttes d'acide sulfurique au matériau calciné et on le chauffe dans un bain de sable jusqu'à l'obtention d'un résidu sec. On introduit le résidu dans un four à  $1175 \pm 25^\circ\text{C}$  pendant 10 min puis on pèse ( $m_2$ ). La teneur en silice réactive dans la pouzzolane est calculée comme suite :

$$\% \text{SiO}_2 \text{ réactive} = \% \text{SiO}_2 \text{ total} - [(m_1 - m_2)100/\text{masse d'échantillon}]$$

#### IV.2. Essai de chaux saturée

On pèse, à 0,01 g près, 2 g de chaux hydratée et on l'introduit dans un erlen de 1000 ml avec environ 100 ml d'eau. Après agitation jusqu'à la dissolution complète de la chaux, on met la solution dans un ballon jaugé de 1 litre et on complète le volume avec de l'eau jusqu'à 1 000 ml. On prélève 75 ml de la solution d'hydroxyde de calcium et on l'introduit avec 1 g du matériau à tester dans une bouteille en plastique bien scellée. La bouteille est mise dans une étuve à 40°C pendant 1, 3, 7 et 28 jours, échéances pour effectuer le test.

A chaque échéance on retire la bouteille de l'étuve et on filtre la solution immédiatement sous vide dans une fiole à vide. Cette opération doit être effectuée en moins de 30 secondes pour éviter l'absorption du dioxyde de carbone ambiant et la baisse sensible de température de la solution. On ferme immédiatement la fiole à vide, de manière hermétique, et on laisse refroidir le filtrat à température ambiante. La fiole à vide est secouée pour homogénéiser le filtrat et, au moyen de la pipette, on prélève 15 ml de la solution pour l'introduire dans un bécher de 250 ml. Après ajuster le pH à  $(12,5 \pm 0,2)$  avec une solution tampon d'hydroxyde de sodium, on ajoute une pincée de l'indicateur Noir d'Eriochrome T (NET). On titre la solution avec une solution d'EDTA à 0,03 mole/l, jusqu'à ce que la coloration vire du rose au bleu, et qu'une goutte supplémentaire n'augmente plus l'intensité de la coloration bleue. Le résultat obtenu est la concentration des ions calcium de la chaux non fixés sur le matériau pouzzolanique.

#### IV.3. Essai de Frattini

Au moyen d'une éprouvette graduée de 100 ml, on introduit 100 ml d'eau déminéralisée dans une bouteille en polyéthylène. À l'aide de l'entonnoir à large douille, on verse dans la bouteille à 0,01 g près, 20g du ciment à tester. On doit secouer énergiquement pendant 20 secondes environ, pour empêcher la formation de grumeaux de ciment et appliquer un mouvement

Rotatif horizontal pour éviter la ségrégation de la solution. On place la bouteille bien scellée dans une étuve à 40°C, en vérifiant que le fond est horizontal de telle sorte que la couche de ciment déposé soit d'une épaisseur uniforme.

Après un séjour de 8 jours dans l'étuve à température constante, on retire la bouteille et on filtre la solution immédiatement sous vide à travers l'entonnoir de Büchner et un papier filtre, dans la fiole à vide. Cette opération doit être effectuée en moins de 30 secondes pour éviter l'absorption de dioxyde de carbone ambiant et une baisse sensible de la température de la solution. On ferme immédiatement la fiole à vide, de manière hermétique, et on laisse refroidir le filtrat à température ambiante.

Après secouer la fiole à vide pour homogénéiser le filtrat et au moyen de la pipette, on prélève 15ml de la solution et on l'introduit dans un bécher de 250 ml. On ajoute cinq gouttes d'indicateur méthylorange et on dose l'alcalinité totale avec de l'acide chlorhydrique dilué à 0,1 mol/l. Le point équivalent de titrage correspond au virage de la coloration du jaune à l'orange. Le résultat obtenu est la concentration de  $[\text{OH}^-]$  dans la solution titrée. On conserve la solution pour la détermination de la concentration d'oxyde de calcium en dosant les ions  $\text{Ca}^{2+}$ .

Pour doser les ions calcium on titre la solution titrée et on l'ajuste à un pH fixe de  $12,5 \pm 0,2$  avec une solution d'hydroxyde de sodium. On ajoute une pincée de l'indicateur Noir d'Eriochrome T (NET) et on titre avec une solution d'EDTA à 0,03 mol/l en dosant le point équivalent par le dosage visuel du point équivalent jusqu'à ce que la coloration vire du rose au bleu, et qu'une goutte supplémentaire n'augmente plus l'intensité de la coloration bleue. Le résultat obtenu caractérise la concentration des ions calcium non fixés au matériau pouzzolanique.

La courbe de la concentration de saturation d'ions calcium (oxyde de calcium) en fonction de la concentration d'ions hydroxyle à 40 °C est exprimée mathématiquement dans la plage de 35 à 90 mmole/l par la formule :  $[\text{OH}^-]/[\text{CaO}] = 350/([\text{OH}^-] - 15,0)$ , où les concentrations d'ions calcium et d'ions hydroxyle sont données en millimoles par litres.

Le matériau est considéré pouzzolanique lorsque le point couple ( $[\text{OH}^-]$ ,  $[\text{Ca}^{2+}]$ ) se trouve au dessous de la courbe de solubilité de la chaux hydratée ( $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ).

## V. Elaboration du clinker bélitique

Le clinker bélitique a été élaboré au niveau de notre laboratoire par la méthode hydrothermale qui consiste à mélanger deux composés (une source de silice et une source de chaux) dans une solution basique de KOH une fois molaire avec un rapport massique Liquide/Solide égal à 4. La source de chaux est la chaux éteinte, par contre la source de silice est la boue de forage ou la vase du barrage de Brézina. La solution est mise au chauffage à 100°C en agitation continue sous reflux pendant 4h avant d'être filtrée sous vide. Le résidu solide obtenu de la filtration est séché dans une étuve à 100°C pendant 1h.

L'échantillon sec obtenu est mis dans un four pour cuisson à 1150°C pendant 2 heures avec une vitesse de chauffage de 10°C/min, avant d'être refroidi rapidement à l'air. Le clinker bélitique obtenu est broyé à 40 $\mu$ m.

## VI. Préparation des pâtes des matériaux pour analyses

### VI.1. Préparation des pâtes du clinker bélitique

Les pâtes du clinker bélitique ont été préparées avec un rapport E/C de 0,5. Ces pâtes ont subi des caractérisations par diffraction des rayons X (DRX), analyse thermogravimétrie (ATG) et différentielle (ATD) après 2, 7 et 28 jours de durcissement.

### VI.2. Préparation des pâtes du mélange « chaux-vase du barrage »

Le mélange chaux-vase du barrage a été réalisé en mélangeant un tiers de masse en chaux et deux tiers de vase, le tout est mélangé à l'eau jusqu'à l'obtention d'une pâte homogène d'une consistance normale.

Ce mélange est mis dans un flacon scellé. Le flacon doit être bien conservé hors porté de l'humidité à température ambiante (20 $\pm$ 2°C) pendant 2, 7 et 28 jours.

Le jour du test, on prend le flacon et on racle la couche supérieure carbonatée de la pâte, puis on prend une quantité pour l'analyser par DRX et ATG/ATD après séchage à 50°C.

## VII. Techniques utilisées pour la caractérisation minéralogique

### VII.1. Analyse chimique par Fluorescence des Rayons X (FRX)

La fluorescence des rayons X est une méthode spectroscopique d'analyse utilisée pour la détermination qualitative des éléments constituant les échantillons donnés et pour effectuer des analyses quantitatives à une cadence rapide et avec une précision très appréciable.

Nous avons utilisé un appareil de marque panalytical cubix XRF, où l'échantillon est irradié par un faisceau de rayon X produit par le tube cathodique, chaque élément constituant l'échantillon émet ses propres radiations de fluorescence. Le faisceau de radiation est ensuite dirigé par le collimateur (deux positions, l'une fine et l'autre large) vers le cristal analyseur qui va diffracter chaque radiation de longueur d'onde donnée dans un angle correspondant de façon à satisfaire la loi de BRAGG.

Avant l'analyse, l'échantillon doit être broyé à 80  $\mu\text{m}$  puis pressé dans un petit disque pour former une pastille de 20g et 25cm de diamètre. L'analyse a été effectuée au Laboratoire de l'Unité de Ciment Blanc de Sig (CIBA) du groupe Lafarge, Algérie.

### VII.2. Diffraction des Rayons X sur poudre (DRX)

Des analyses par diffraction des rayons X, sur poudre, ont été menées afin de permettre l'identification et la quantification des phases en présence.

Dans le cadre de cette étude, nous avons utilisé un appareil de marque Panalytical X'Pert Pro, muni d'un goniomètre  $2\theta$ - $2\theta$  en géométrie Bragg Brentano par réflexion, où l'échantillon est fixe, mais le détecteur et la source en mouvement. La collimation du faisceau incident est en mode fixe. La longueur d'onde utilisée est celle du cuivre  $K\alpha_1/K\alpha_2$  (0,15406/0,15444 nm). Les diffractogrammes sont enregistrés dans la gamme angulaire  $5$ - $75^\circ$  en  $2\theta$  avec un pas de comptage de  $0,017^\circ$  ( $2\theta$ ), des temps d'acquisition de 304,3253 secondes par pas et un angle d'ouverture des fentes fixes égal à  $0,5^\circ$ .

### VII.3. Calcul de Bogue

Pour déterminer la composition minéralogique du clinker, Bogue [1] a proposé une méthode de calcul en utilisant les résultats d'analyse par FRX et la teneur en chaux libre. Le calcul est comme suite :

- Supposer que les compositions des quatre grandes phases sont  $C_3S$ ,  $C_2S$ ,  $C_3A$  et  $C_4AF$ ,
- Supposer que le  $Fe_2O_3$  se produit en  $C_4AF$ ,
- Supposer que le  $Al_2O_3$  restant, se produit comme  $C_3A$ ,



- Déduire de la teneur en CaO les quantités attribuées aux  $C_4AF$ ,  $C_3A$  et la chaux libre et résoudre les deux équations simultanées pour obtenir le contenu du  $C_3S$  et  $C_2S$ .

Cela conduit aux équations suivantes, où le CaO est supposé avoir été corrigé pour la chaux libre :

$$\%C_3S = 4,0710 \times \%CaO - 7,6024 \times \%SiO_2 - 6,7187 \times \%Al_2O_3 - 1,4297 \times \%Fe_2O_3$$

$$\%C_2S = 2,8675 \times \%SiO_2 - 0,7544 \times \%C_3S$$

$$\%C_2S = - 3,0710 \times \%CaO + 8,6024 \times \%SiO_2 + 5,0683 \times \%Al_2O_3 + 1,0785 \times \%Fe_2O_3$$

$$\%C_3A = 2,6504 \times \%Al_2O_3 - 1,6920 \times \%Fe_2O_3$$

$$\%C_4AF = 3,0432 \times \%Fe_2O_3$$

## VII.4. Analyses thermiques

Quand les matériaux sont soumis à un traitement thermique, ils subissent un certain nombre de changements (transition de phase, changement d'état, de composition...). Un ensemble de méthodes d'analyse thermique permet de mesurer ces changements : Analyse Thermique Différentielle (ATD), Analyse Thermogravimétrique (ATG), Analyse Calorimétrique Différentielle « Differential Scanning Calorimetry » (DSC).

### VII.4.1. Analyse Thermique Différentielle (ATD)

L'analyse thermique différentielle est une technique mesurant la différence de température entre un échantillon et une référence (matériau inerte thermiquement) en fonction du temps ou de la température, lorsqu'ils sont soumis à une programmation de température, sous atmosphère contrôlée. Avec la méthode ATD, toute transformation est détectable pour toutes les catégories de matériaux.

### VII.4.2. Analyse thermogravimétrie

La thermogravimétrie est une technique mesurant la variation de masse d'un échantillon lorsqu'il est soumis à une programmation de température sous atmosphère contrôlée. Cette variation peut être une perte de masse (émission de vapeur ou d'autres gaz) ou un gain de masse (fixation de gaz, oxydation...).

Dans notre cas, elle est utilisée pour quantifier la portlandite et les C-S-H formés lors de la réaction pouzzolanique et l'hydratation du clinker étudié en déterminant la perte de masse liée à la déshydratation de ces deux minéraux et la décarbonatation de la calcite.

## VII.5. Traitement des données de la diffraction des rayons X par la méthode de Rietveld en utilisant le logiciel « X'Pert HighScore Plus »

Il existe actuellement un bon nombre d'excellents programmes d'affinement basés sur la méthode de Rietveld et nous avons utilisé le logiciel « X'Pert HighScore Plus » de Panalytical (Figure III.4).

Avant de commencer l'affinement des spectres, il faut éliminer toute source d'erreur lors de la préparation de l'échantillon ou lors de l'analyse par diffraction des rayons X (erreur instrumental).

La première étape avant de commencer l'affinement est la détermination du bruit de fond, il peut être déterminé manuellement ou automatiquement selon le choix de l'opérateur ; ensuite une recherche de pics est effectuée avec les paramètres suivants :

- Importance minimale : 1,00 ;
- Largeur minimale de la pointe du pic ( $2\theta$ ) :  $0,01^\circ$  ;
- Largeur maximale de la pointe du pic ( $2\theta$ ) :  $1,00^\circ$  ;
- Largeur du pic à la base ( $2\theta$ ) :  $2,00^\circ$  ;
- Méthode : Minimum de la dérivée seconde.

Dans cette étape, on peut localiser la position et l'intensité de chaque pic, ce qui produira la base du profil qui sera ensuite affiné. Les paramètres cités au dessus sont très importants dans cette étape et affecte la qualité des résultats. Le premier paramètre représente la probabilité que le pic trouvé ne soit pas induit par le bruit de fond, il peut varier de 1 à 100. La valeur de deuxième et troisième paramètre doit être fixé et ne pas avoir de grande valeur car elle peut éliminer d'importants petits pics, en cas de largeur minimale, et d'inclure de très larges pics si on augmente la valeur maximale. Le dernier paramètre n'est pas très utile une fois le bruit de fond est établi. La méthode minimum de la dérivée seconde utilisée permet la détection des pics qui se chevauchent et c'est le cas pour notre affinement.

Une fois les pics sont localisés, on les compare aux pics de diffraction de la base de donnée (search & match). Il se peut que plusieurs fiches (PDF), soient semblables et donc permettent d'expliquer le diffractogramme. Dans ce cas, seule une identification de l'échantillon (son histoire, sa composition élémentaire, ses phases attendues, son domaine d'application) peut permettre de choisir la ou les bonnes fiches.

Il se peut aussi que le diffractogramme du produit soit altérée, soit parce que des pics sont cachés par les pics d'une autre phase (superposition de pics), soit parce que le produit n'est pas pur. Le diffractogramme est considéré comme identifié si chaque pic visible correspond à un

pic d'une des fiches sélectionnées. Dans tous les cas, le choix final des fiches à retenir appartient entièrement à l'utilisateur. A ce stade, on peut commencer l'affinement Rietveld.

Dans notre étude, nous avons choisi l'affinement en mode automatique pour avoir une idée sur le résultat, puis nous avons établi une routine d'affinement semi quantitative pour ajuster le model. Plusieurs stratégies ont été établies en changeant les paramètres affinés et l'ordre de ces derniers.

Les stratégies donnant les meilleurs résultats sont détaillées dans les chapitres suivants.

Les paramètres ajustés sont dans l'ordre suivant :

- Le coefficient de la phase (scale factor) ;
- Le bruit de fond ;
- Les paramètres de maille ;
- W (paramètre de Caglioti) ;
- 1<sup>er</sup> paramètre de forme des pics ;
- L'asymétrie des pics (Asy 1 et 2) ;
- 2 et 3<sup>eme</sup> facteur de forme des pics.

Malgré l'ajustement de ces paramètres, il arrive souvent que les intensités calculées ne correspondent pas parfaitement aux intensités expérimentales. De nouveaux paramètres sont alors à affiner, notamment les orientations préférentielles (U et V : paramètres de Caglioti), la position des atomes dans la maille, le facteur correspondant à des modifications de structure dues à la température (facteur de Debye-Waller). Pour réaliser un affinement Rietveld sur ces paramètres, il est indispensable que la phase étudiée soit clairement définie dans le diffractogramme.

Après le calcul, le logiciel superpose sur un même graphique, le diffractogramme expérimental et celui simulé.

Une fois les phases sont parfaitement simulées, les résultats de l'analyse sont accessibles dans des fichiers de résultat. Ces fichiers contiennent les paramètres rentrés au départ, ainsi que les paramètres ajustés par le calcul. Ils nous renseignent sur les modifications de la structure cristalline des phases, mais aussi sur leurs quantités. De plus, pour chaque phase, le logiciel donne de nouvelles données, appelées paramètres résiduels. Ces paramètres permettent d'évaluer la qualité de la superposition. Ils expriment un pourcentage d'erreur entre diffractogramme calculé et diffractogramme expérimental. En règle générale, plus ce pourcentage est proche de zéro plus la superposition est meilleure. Cependant, quand la phase est mal cristallisée ou en faible proportion, ce pourcentage d'erreur est souvent élevé

(compris entre 20 et 50%), malgré une bonne superposition des diffractogrammes expérimentaux et simulés.

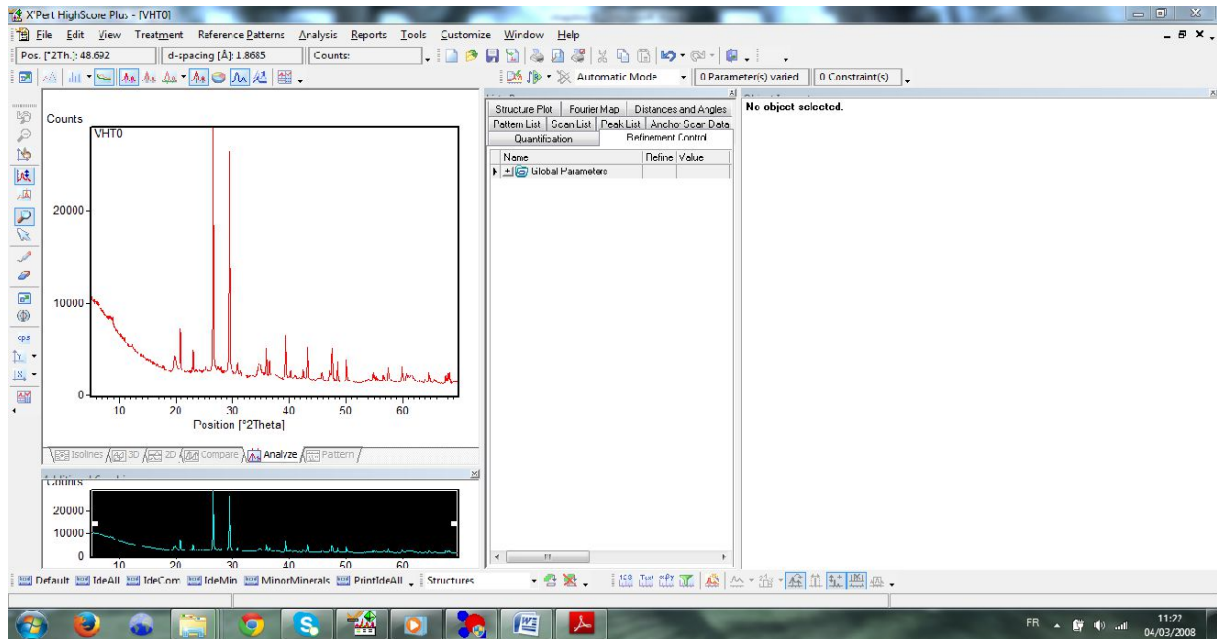


Figure III.4. : Interface du traitement Rietveld par le logiciel « X'Pert HighScore Plus ».

# Chapitre IV

Détermination de l'activité pouzzolanique de la vase par la méthode de Rietveld sur DRX

# Chapitre IV

## Détermination de l'activité pouzzolanique de la vase par la méthode de Rietveld sur DRX

### I. Introduction

La diffraction des rayons X est une technique très efficace pour identifier les phases cristallines d'un matériau. Cependant, elle ne permet qu'une caractérisation qualitative des phases minéralogiques, sans qu'aucune quantification ne soit possible notamment pour les mélanges complexes. La quantification par diffraction des rayons X nécessite alors une méthode numérique pour simuler les données de l'analyse et estimer les fractions minéralogiques en phases cristallines. Des logiciels ont été développés par certains chercheurs en se basant sur la méthode de Rietveld.

Dans notre travail, nous avons traité nos données de diffraction des rayons X par un logiciel d'affinement utilisant la méthode de Rietveld. Cette méthode d'affinement est utilisée, non seulement pour la résolution des structures des phases minéralogiques, mais aussi pour estimer les fractions massiques des minéraux qui composent le mélange.

Cette technique a été utilisée dans notre étude pour déterminer l'activité pouzzolanique de certains matériaux (considérés pouzzolaniques), en déterminant les pourcentages de chaux éteinte, de silice et d'alumine résiduelles et le taux des C-S-H/C-A-H formés lors de la réaction pouzzolanique entre la chaux hydratée ( $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ) d'une part, et la silice ( $\text{SiO}_2$ ) et l'alumine ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) contenues dans le matériau d'autre part. Ceci permet la détermination du degré de pouzzolanité de la pouzzolane élaborée, en l'occurrence, la vase du barrage hydraulique à l'état naturel et traité thermiquement et hydrothermiquement.

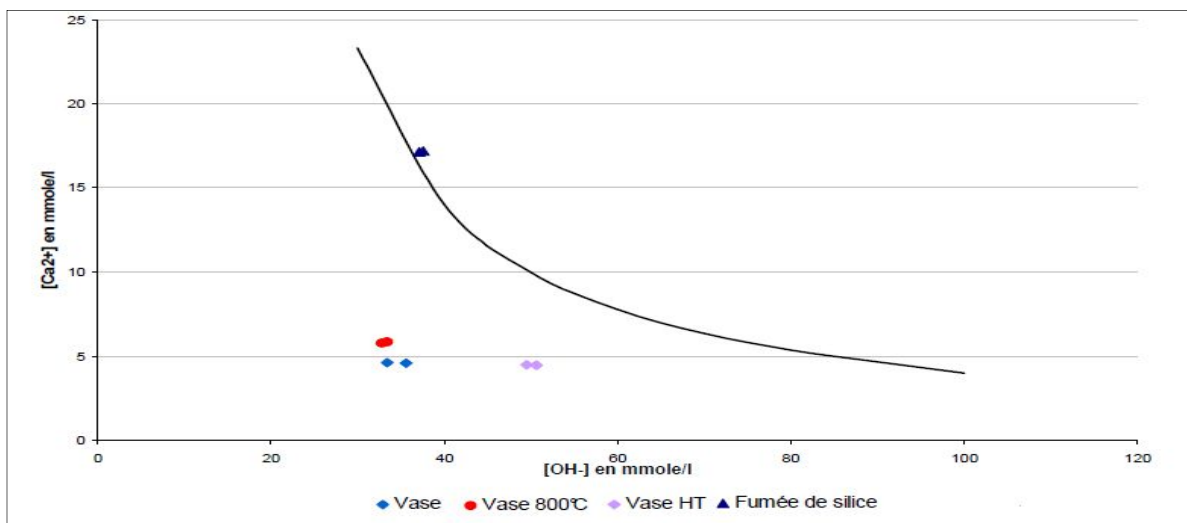
Dans ce chapitre nous présentons en premier lieu, les résultats des tests de pouzzolanité effectués par des protocoles chimiques sur la pouzzolane (vase de barrage hydraulique) activée par les méthodes thermique et hydrothermique. Dans un deuxième temps, nous procédons à la caractérisation qualitative et quantitative de la vase brute (VB) et traitée thermiquement (VC) et hydrothermiquement (VHT), avant d'estimer son degré de pouzzolanité par la méthode de Rietveld.

## II. Détermination de l'activité pouzzolanique de la vase du barrage hydraulique par méthodes chimiques

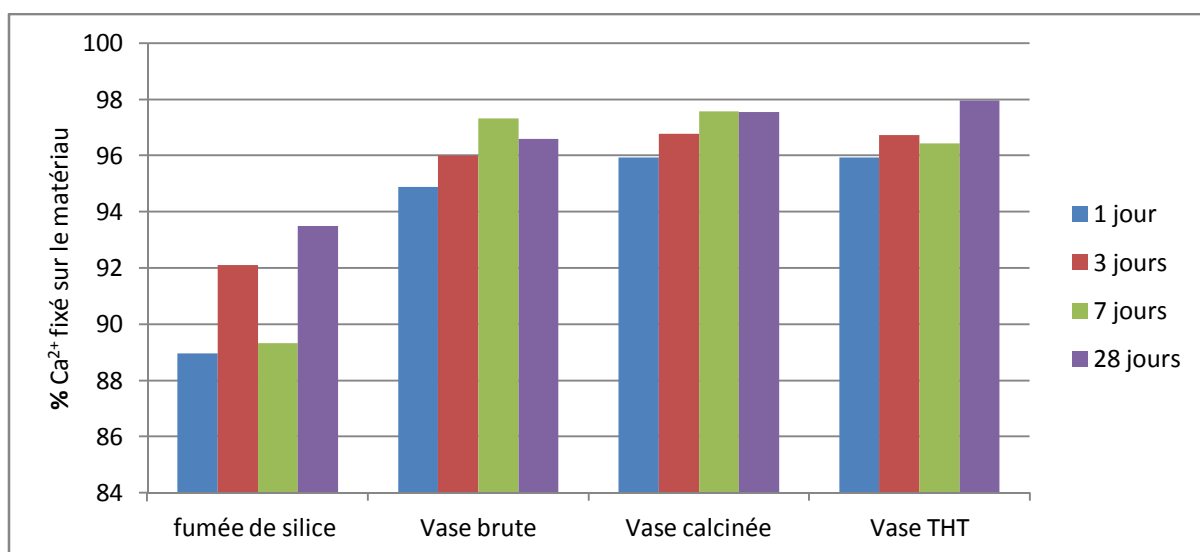
D'après le résultat obtenu de l'essai de la silice réactive, appliqué sur la vase à l'état naturel renfermant 40,25% de silice totale, nous pouvons dire que le pourcentage de la silice réactive (36,05%) dans le matériau confère à ce dernier un pouvoir pouzzolanique important.

Après activation par les méthodes thermique et hydrothermique, selon les protocoles cités en chapitre III, la vase à l'état naturel et traitée a subi des tests d'activité pouzzolanique en utilisant deux protocoles chimiques, le test de Frattini et l'essai de chaux saturée.

Les résultats de ces tests d'activité pouzzolanique sont présentés dans les Figures IV.1 et IV.2.



**Figure IV.1.** Résultats de l'essai de Frattini sur la vase brute et traitée  
(Vase 800°C : vase calcinée à 800°C ; Vase HT : vase Traité hydrothermiquement)

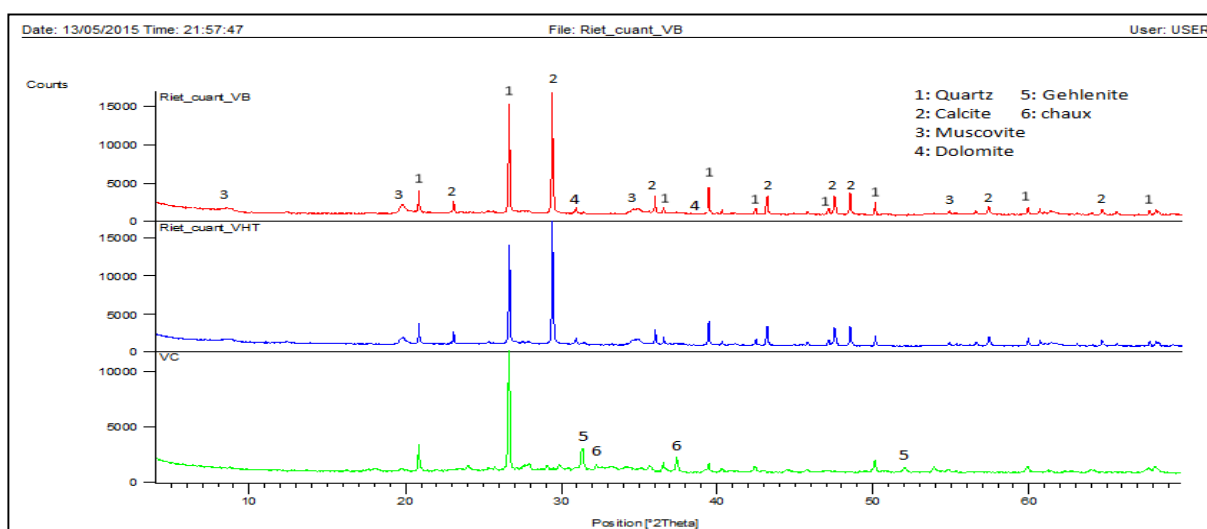


**Figure VI.2.** Résultats de l'essai de chaux saturée sur la vase brute et traitée.

La vase à l'état naturel ou traitée présente une grande activité pouzzolanique selon le test de Frattini, dont tous les points couples ( $[\text{OH}^-]$ ,  $[\text{Ca}^+]$ ) se trouvent au dessous de la courbe de solubilité de la portlandite. Ces résultats sont en accord avec l'essai de chaux saturée qui montre une grande consommation de la chaux par la vase. Par comparaison avec la fumée de silice, prise comme référence dans cette étude, l'activité pouzzolanique de la vase avant et après traitement est très importante. Le traitement thermique ou hydrothermique améliore l'activité pouzzolanique de cette vase, ce qui permet d'atteindre des valeurs extrêmement importantes à très jeune âge (1 jour seulement) d'hydratation de la pâte « chaux-vase traitée ». Au delà du 7<sup>ème</sup> jour, une chute de consommation de la chaux est observée sur tous les échantillons. Cette consommation augmente par la suite avec l'âge de durcissement pour atteindre des valeurs significatives à 28 jours. Ce phénomène observé même dans le cas de la fumée de silice (matériau de référence dans cette étude), est en conforme avec la littérature [186]. Il est du à la dissolution partielle momentanée des ions de calcium fixés, durant la deuxième semaine d'hydratation, après saturation de la surface des particules.

### III. Caractérisation qualitative de la vase avant et après traitement par diffraction des rayons X (DRX)

La diffraction des rayons X a été utilisée pour connaître les compositions minéralogiques des matériaux utilisés à l'état brut et après traitement. La caractérisation par DRX permet également de connaître les transformations minéralogiques et les nouveaux minéraux formés après les traitements thermique et hydrothermal du matériau étudié.



**Figure IV.3.** Diffractogramme RX de la vase avant et après traitement.

(VB : Vase brute ; VC : Vase calcinée à 800°C ; VHT : Vase traité hydrothermiquement)



Selon les résultats de la caractérisation par diffraction des rayons X de la vase brute et traitée (Figure IV.3), il est constaté des changements au niveau des intensités des pics caractéristiques du quartz et calcite après traitement thermique ou hydrothermal. Ces changements peuvent être dus à des modifications structurales menant à une amélioration de la réactivité chimique du matériau. Nous avons remarqué également la disparition du pic de calcite ( $\text{CaCO}_3$ ) dans le diffractogramme de la vase calcinée à  $800^\circ\text{C}$ , ce qui montre la transformation de ce minéral en chaux ( $\text{CaO}$ ). La faible intensité du pic de la chaux dans la vase calcinée, malgré la décomposition intense de la calcite, est liée à l'amorphisation de  $\text{CaO}$  retenu en l'état dans le matériau après refroidissement rapide.

Les données cristallographiques des minéraux identifiés sont regroupées dans le Tableau IV.1.

**Tableau IV.1.** Données cristallographiques des minéraux dans la vase brute et traitée.

Minéraux	Données cristallographiques							
	System cristallin	Groupe d'espace	a (Å)	b (Å)	c (Å)	$\alpha$ (°)	$\beta$ (°)	$\gamma$ (°)
<b>Quartz</b>	Hexagonal	P 3 <sub>2</sub> 21	4,9127	4,9127	5,4045	90	90	120
<b>Calcite</b>	Hexagonal	R -3c	4,994	4,994	17,081	90	90	120
<b>Muscovite (2M1)</b>	Monoclinique	C 12/c1	5,1998	9,0266	20,105	90	95,782	90
<b>Dolomite</b>	Hexagonal	R -3	4,815	4,815	16,118	90	90	120
<b>Gehlenite</b>	Tétragonal	P -4 2 <sub>1</sub> m	7,738	7,738	5,045	90	90	90
<b>Chaux</b>	cubique	F m -3 m	4,8049	4,8049	4,8049	90	90	90

## IV. Quantification minéralogique de la vase brute et traitée par la méthode de Rietveld

La quantification minéralogique des phases contenues dans la vase du barrage, avant et après traitements thermique et hydrothermale, a été effectuée par la méthode de Rietveld en utilisant le programme d'affinement X'Pert High Score Plus de PANalytical. Cette quantification a pour objectif la détermination du degré de pouzzolanité de la vase et l'effet du traitement sur son activité pouzzolanique. Les données cristallographiques de chaque phase minéralogique des échantillons analysés (Tableau IV.2) sont obtenues du logiciel « FindIt » qui est une base de données ICSD (*Inorganic Crystal Structure Database*) de NIST (National Institute of Standards and Technology).

**Tableau IV.2.** Données des différentes phases analysées par la méthode de Rietveld.

Minéraux	Formule Chimique	RIR	Code PDF	Code ICSD
<b>Quartz</b>	SiO <sub>2</sub>	2,88	00-046-1045	83849
<b>Calcite</b>	CaCO <sub>3</sub>	3,23	00-005-586	20179
<b>Muscovite (2M1)</b>	KAl <sub>2</sub> ((AlSi <sub>3</sub> )O <sub>10</sub> )(OH) <sub>2</sub>	0,37	00-002-263	17049
<b>Dolomite</b>	CaMg(CO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	2,79	00-036-426	27540
<b>Gehlenite</b>	(Ca <sub>1,96</sub> Na <sub>0,05</sub> )(Mg <sub>0,24</sub> Al <sub>0,64</sub> Fe <sub>12</sub> )(Si <sub>1,39</sub> Al <sub>0,61</sub> )O <sub>7</sub>	2,45	01-072-2128	20392
<b>Chaux</b>	CaO	4,28	00-043-1001	75785

Les Figures IV.4, IV.5 et IV.6 présentent les diffractogrammes RX simulés par le logiciel d'affinement de Rietveld « X'pert High Score Plus » de la vase brute (VB), la vase calcinée à 800°C (VC) et celle traitée hydrothermiquement (VHT).

L'affinement est appliqué sur la plage d'angle de diffraction (5-70°/2θ) en mode semi-automatique. La fonction de profil utilisée est « pseudo voigt ». Les paramètres affinés au départ sont : le zéro shift, le bruit de fond, les coefficients des phases et les paramètres de maille. Une deuxième séquence d'affinement était nécessaire en tenant en compte d'autres paramètres : le paramètre de Cagliotti (W), le 1<sup>er</sup> paramètre de forme de pics et les orientations préférentielles pour quelques phases de l'échantillon. Le nombre total des paramètres affinés pour la vase brute, la vase calcinée et la vase traitée hydrothermiquement est respectivement 16, 18, 16.

Les résultats obtenus (Figures IV.4, IV.5 et IV.6) montrent une bonne superposition entre le diffractogramme observé ou théorique (en rouge) et celui calculé ou expérimental (en bleu). La différence entre les deux diffractogrammes après affinement est présentée en bas de la chaque Figure. Gof, R<sub>p</sub>, R<sub>wp</sub> et R<sub>exp</sub> représentent les paramètres d'accord.

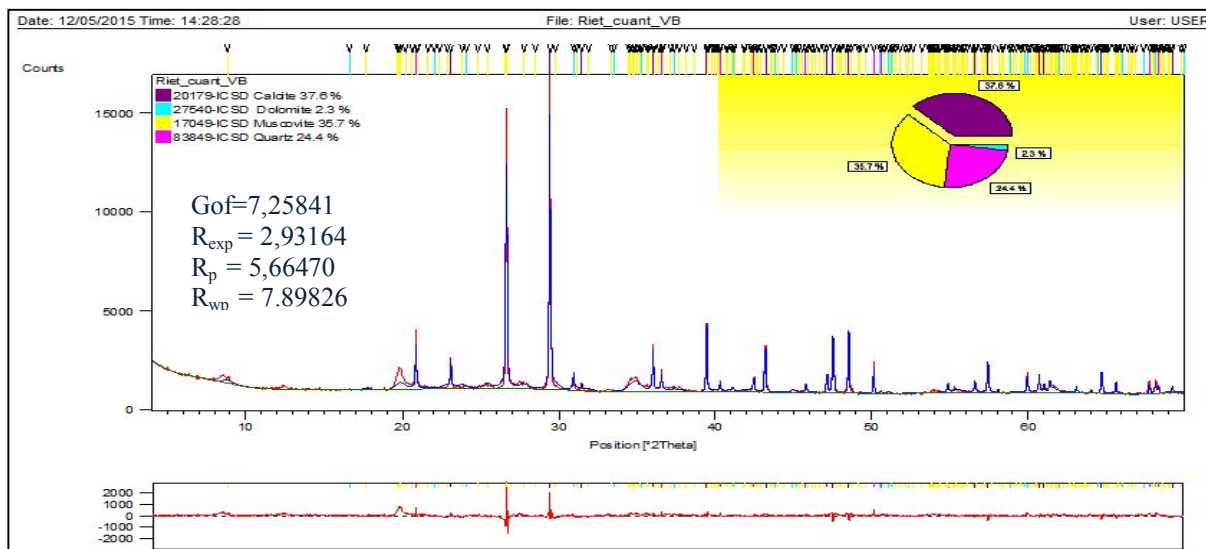


Figure IV.4. DRX de la vase brute après affinement par X'pert High Score Plus.

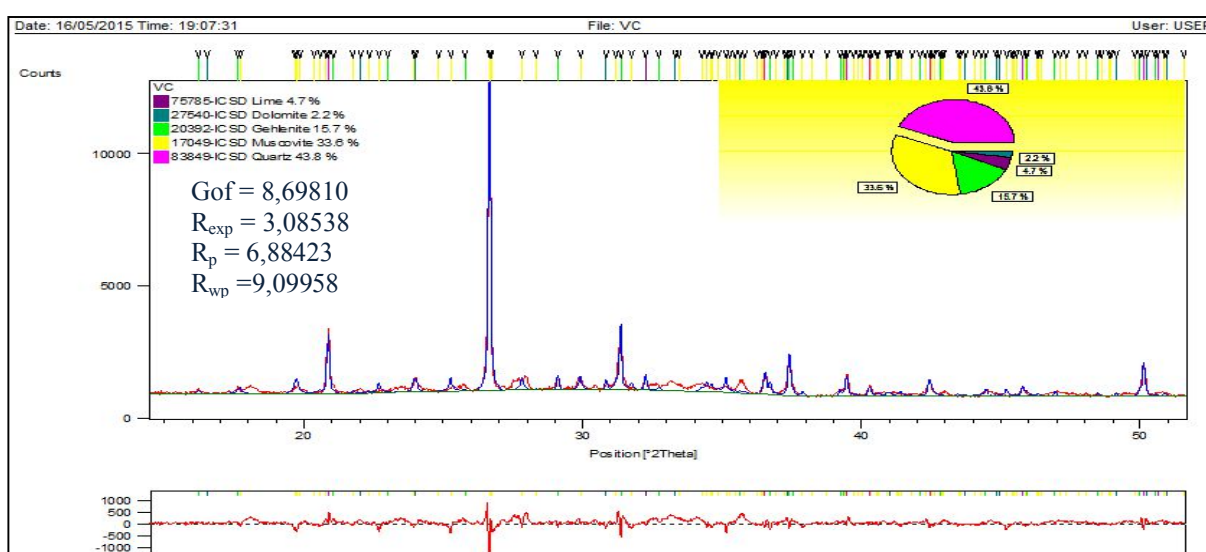


Figure IV.5. DRX de la vase calcinée à 800°C après affinement par X'pert High Score Plus.

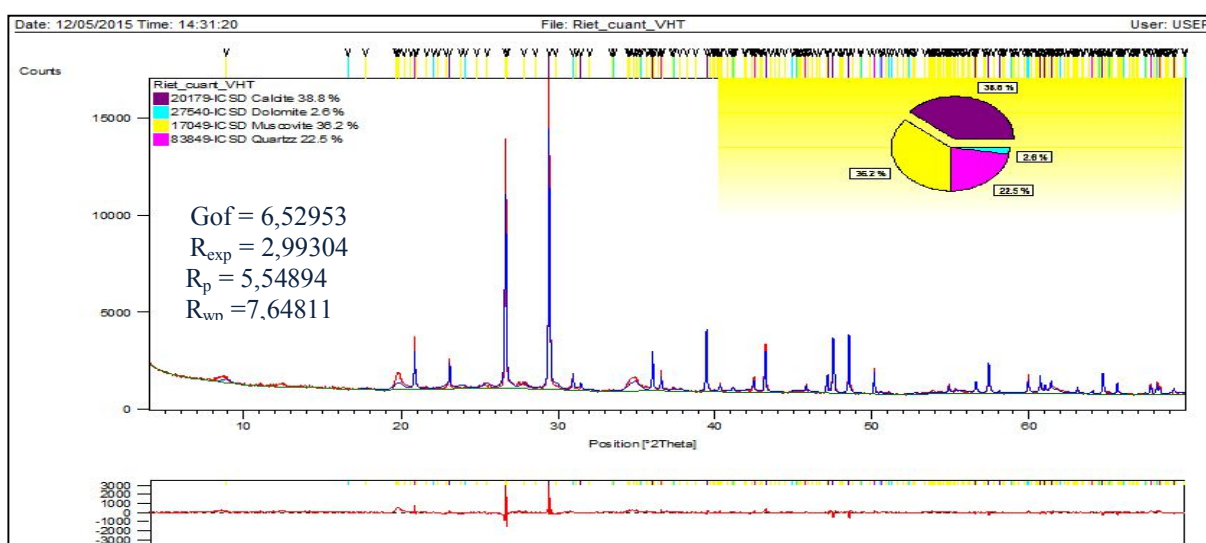
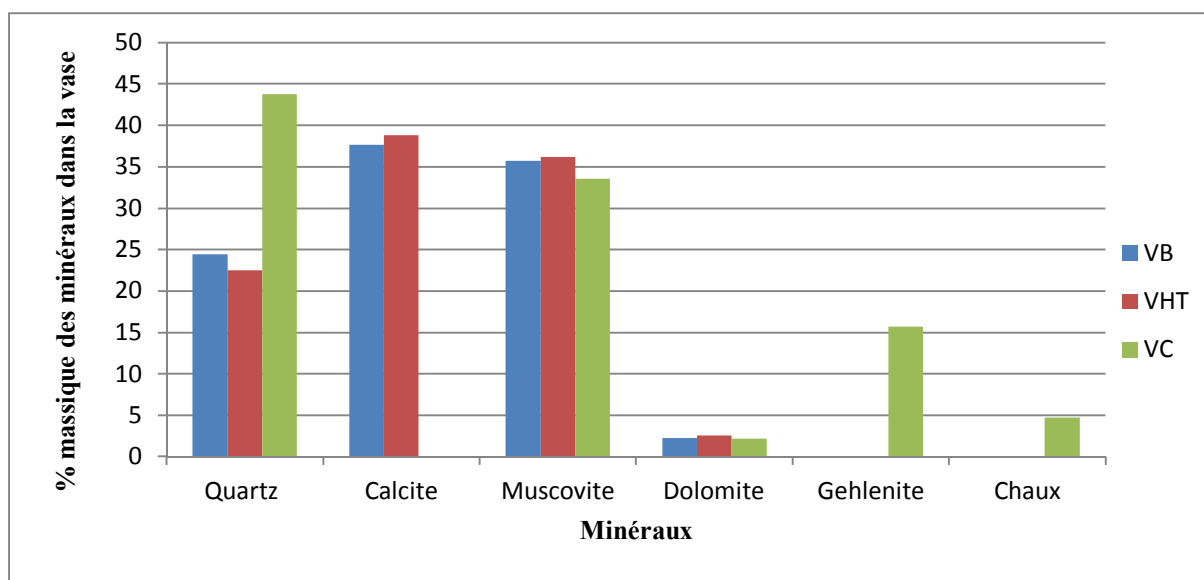


Figure IV.6. DRX de la vase traitée hydrothermiquement après affinement par X'pert High Score Plus.

Les compositions minéralogiques quantitatives de la vase brute et traitée, déterminées par la méthode de Rietveld, sont rassemblées dans le Tableau IV.3 et la Figure IV.7.

**Tableau IV.3.** Compositions minéralogiques quantitatives (% mas), déterminées par la méthode de Rietveld de la vase brute et traitée.

Minéraux	Composition minéralogique quantitative (% massique)		
	Vase Brute	Vase hydrothermale	Vase calcinée
Quartz	24,41013	22,48351	43,76358
Calcite	37,62518	38,78952	00
Muscovite	35,69037	36,16441	33,57228
Dolomite	2,27432	2,56255	2,18389
Gehlenite	-	-	15,73143
Chaux	-	-	4,74883



**Figure IV.7.** Compositions minéralogiques quantitatives (% mas), déterminées par la méthode de Rietveld de la vase brute et traitée.

Selon les résultats obtenus (Tableau IV.3), le pourcentage de la calcite diminue après calcination de la vase à 800°C du fait de sa décomposition en CaO et CO<sub>2</sub>. Nous remarquons également la diminution du pourcentage de la muscovite et de la dolomite lors de la calcination, ce qui permet l'apparition de la gehlenite et l'augmentation du pourcentage de quartz, tandis que le traitement hydrothermal abaisse le taux de quartz. Toutes ces transformations confèrent au matériau une bonne activité chimique, ce qui améliore son activité pouzzolanique.

## V. Etude de l'activité pouzzolanique de la vase brute et traitée par la méthode de Rietveld

Pour étudier l'activité pouzzolanique du matériau (vase brute, vase traitée thermiquement et hydrothermiquement), nous avons préparé des pâtes de mélanges composés de 1/3 de chaux éteinte et 2/3 de ce matériau. Après 2, 7 et 28 jours d'hydratation, les pâtes sont caractérisées par DRX et analysées par la méthode de Rietveld afin de déterminer l'activité pouzzolanique de la vase.

### V.1. Caractérisation qualitative des pâtes « chaux-pouzzolane »

Pour étudier l'évolution de la réaction pouzzolanique dans le temps, nous avons fait appel à la caractérisation qualitative par diffraction des rayons X appliquée sur des pâtes de mélange «Chaux-Vase» après 2, 7 et 28 jours de cure.

Les Figures IV.8 -IV.10 montrent le développement de la réaction pouzzolanique de la vase brute et la vase traitée thermiquement et hydrothermiquement dans le temps, ce qui est traduit par la formation du gel d'hydrate (silicates et aluminates calciques hydratés : C-A-H, C-S-H) et la diminution des intensités des pics caractéristiques de la chaux, la silice et d'alumine. Les données cristallographiques des différents hydrates sont regroupées dans le Tableau (IV.4).

Il est constaté une diminution importante des intensités des pics caractéristiques du quartz, de la calcite et de la portlandite avec l'augmentation du temps d'hydratation. Ceci est du à la réaction pouzzolanique entre la silice et la portlandite, dont la consommation de ce dernier minéral augmente avec le temps pour atteindre son maximum au bout de 7 jours d'hydratation, ce qui explique la formation de la Gismondine et l'aluminate de calcium hydraté.

Selon cette analyse, nous pouvons avancer que la calcination de la vase à 800°C et le traitement hydrothermal permettent d'améliorer la réactivité pouzzolanique. Pour confirmer ces résultats, nous avons utilisé la méthode de Rietveld pour quantifier les minéraux présents dans les pâtes de ces mélanges et observer l'évolution de leurs pourcentages.

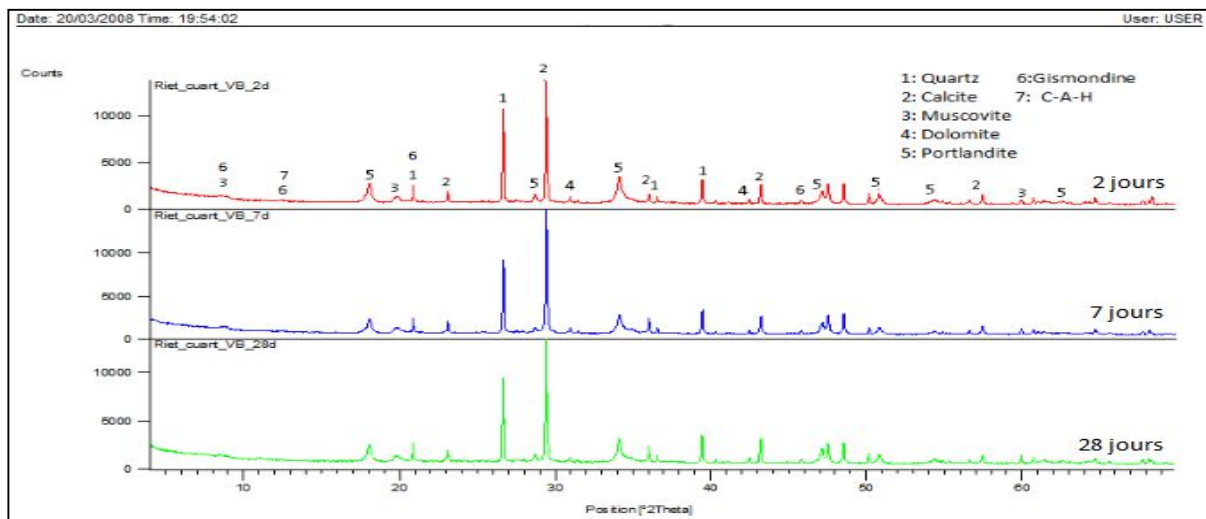


Figure VI.8. Evolution de la réaction pouzzolanique de la vase brute dans le temps

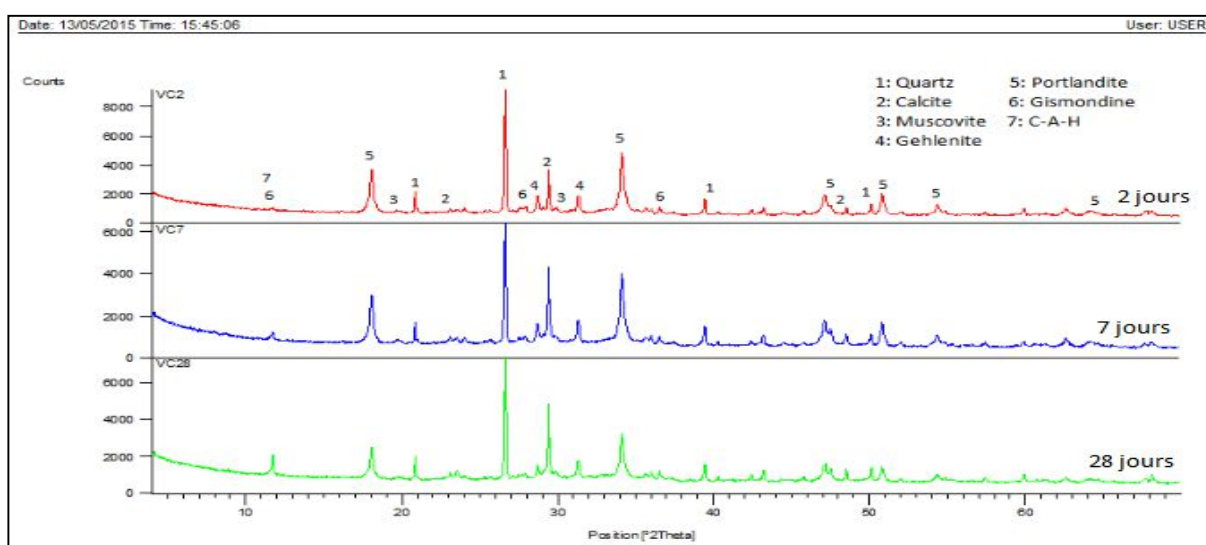


Figure IV.9. Evolution de la réaction pouzzolanique de la vase calciné à 800°C dans le temps

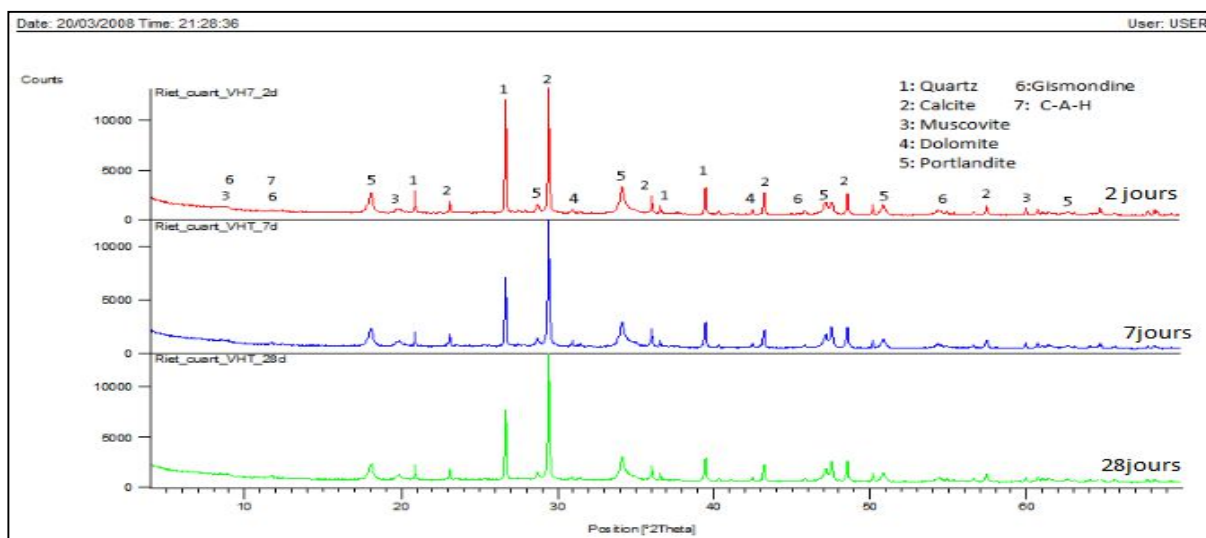


Figure IV.10. Evolution de la réaction pouzzolanique de la vase traitée hydrothermiquement dans le temps

**Tableau IV.4.** Données cristallographiques des hydrates formés.

Minéraux	Données cristallographiques							
	System cristallin	Groupe d'espace	a (Å)	b (Å)	c (Å)	$\alpha$ (°)	$\beta$ (°)	$\gamma$ (°)
<b>Portlandite</b>	Hexagonal	P -3m1	3,5918	3,5918	4,9063	90	90	120
<b>Gismondine</b>	Monoclinique	P 12 <sub>1/c</sub> 1	10,02	10,62	9,84	90	92,42	90
<b>C-A-H</b>	Triclinique	P 1	5,7747	8,4689	9,923	64,77	82,75	81,43

## V.2. Caractérisation quantitative des pâtes « chaux-pouzzolane »

Pour évaluer l'évolution de la réaction pouzzolanique et le degré de pouzzolanité des matériaux étudiés, nous avons appliqué la méthode de Rietveld sur des pâtes de mélanges hydratés de chaux hydraulique et pouzzolane brute et traitée, après 2, 7 et 28 jours de cure.

Nous avons utilisées le logiciel « High Score plus » pour affiner les spectres et quantifier les différentes phases rencontrées. Ceci a permis d'estimer le degré de pouzzolanité en déterminant les pourcentages de chaux hydraulique et silice résiduelles, ainsi que le taux des C-S-H/C-A-H formés lors de la réaction pouzzolanique. Cette méthode a permis également de visualiser l'effet du traitement de la vase sur son activité pouzzolanique.

Pour l'identification minéralogique et l'affinement des diffractogrammes RX par le logiciel « High Score plus » de la méthode de Rietveld, nous avons utilisé les codes des phases cités dans le Tableau IV.5.

**Tableau IV.5.** Codes des différents hydrates formés dans les mélanges étudiés

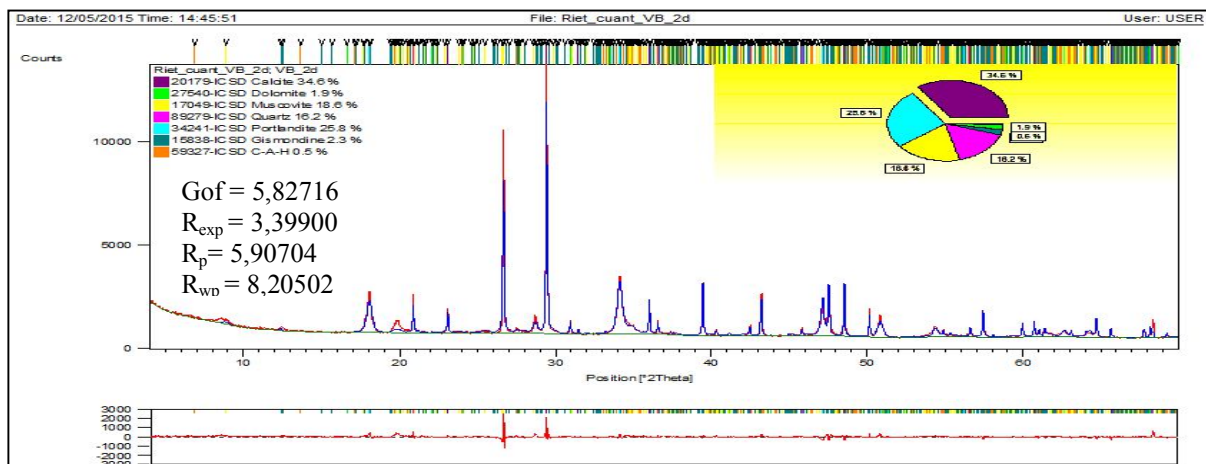
Minéraux	Formule Chimique	RIR	Code PDF	Code ICSD
<b>Portlandite</b>	Ca(OH) <sub>2</sub>	3,46	01-076-0571	34241
<b>Gismondine</b>	CaAl <sub>2</sub> Si <sub>2</sub> O <sub>8</sub> (H <sub>2</sub> O) <sub>4</sub>	0,56	01-072-0467	15838
<b>Monocarbo-aluminate de calcium hydraté (C-A-H)</b>	Ca <sub>4</sub> Al <sub>2</sub> (OH) <sub>12</sub> (CO <sub>3</sub> )(H <sub>2</sub> O) <sub>5</sub>	2,02	01-087-0493	59327



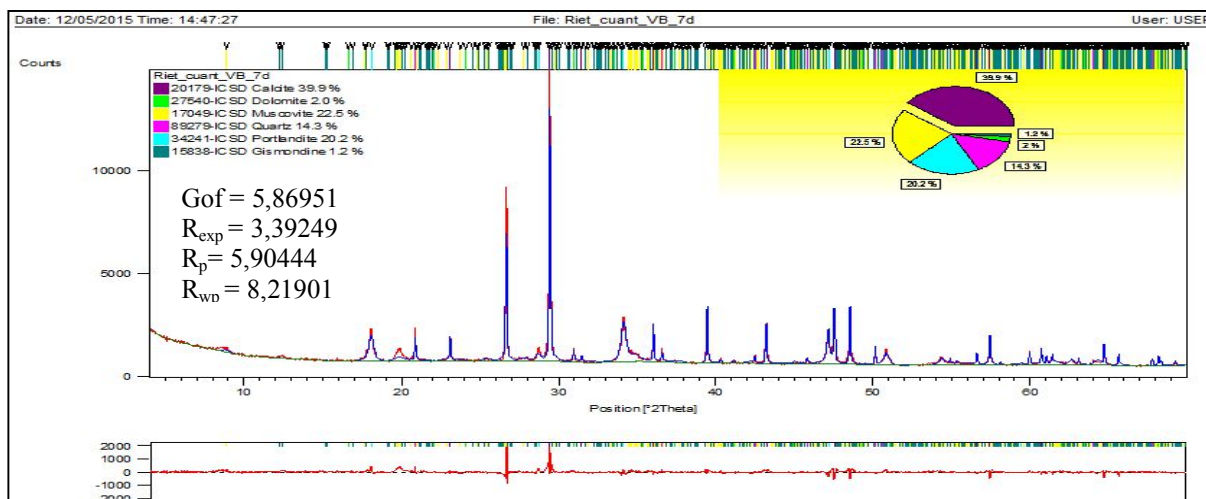
### V.2.1. Simulation des diffractogrammes RX des pâtes « Chaux hydraulique-Vase brute » par le logiciel X'pert High Score Plus

Les Figures IV.11-IV.13 représentent les diffractogrammes RX des pâtes « Chaux hydraulique-Vase brute » après 2,7 et 28 jours de durcissement, simulés par le logiciel d'affinement en utilisant la méthode de Rietveld.

Le nombre total des paramètres affinés pour la pâte du mélange « Chaux hydraulique-Vase brute » après 2, 7 et 28 jours de durcissement est de 32.

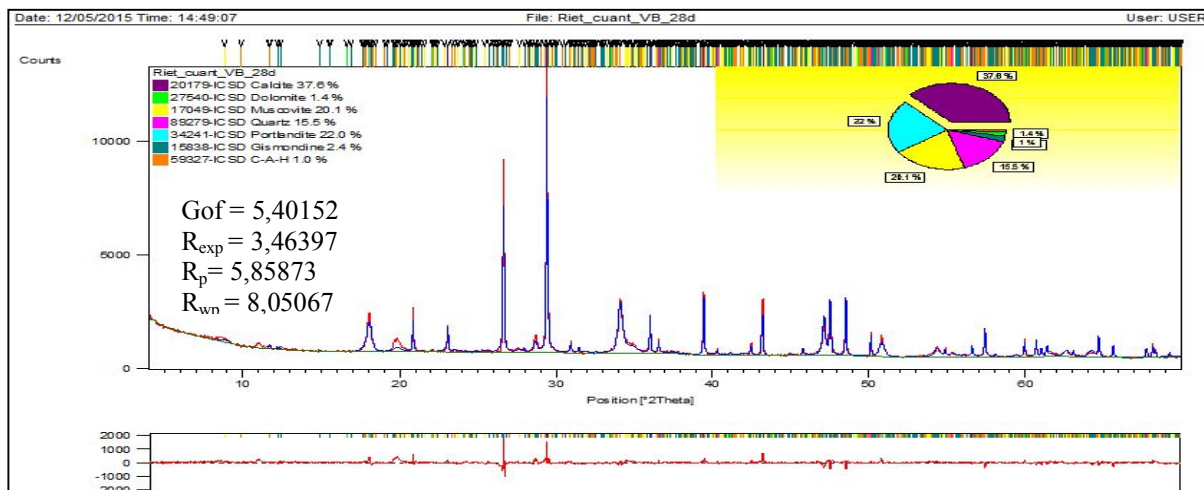


**Figure IV.11.** Diffractogramme RX de la pâte du mélange « Chaux -Vase brute » après 2 jours de durcissement, simulé par le logiciel X'pert High Score Plus



**Figure IV.12.** Diffractogramme RX de la pâte du mélange « Chaux -Vase brute » après 7 jours de durcissement, simulé par le logiciel X'pert High Score Plus



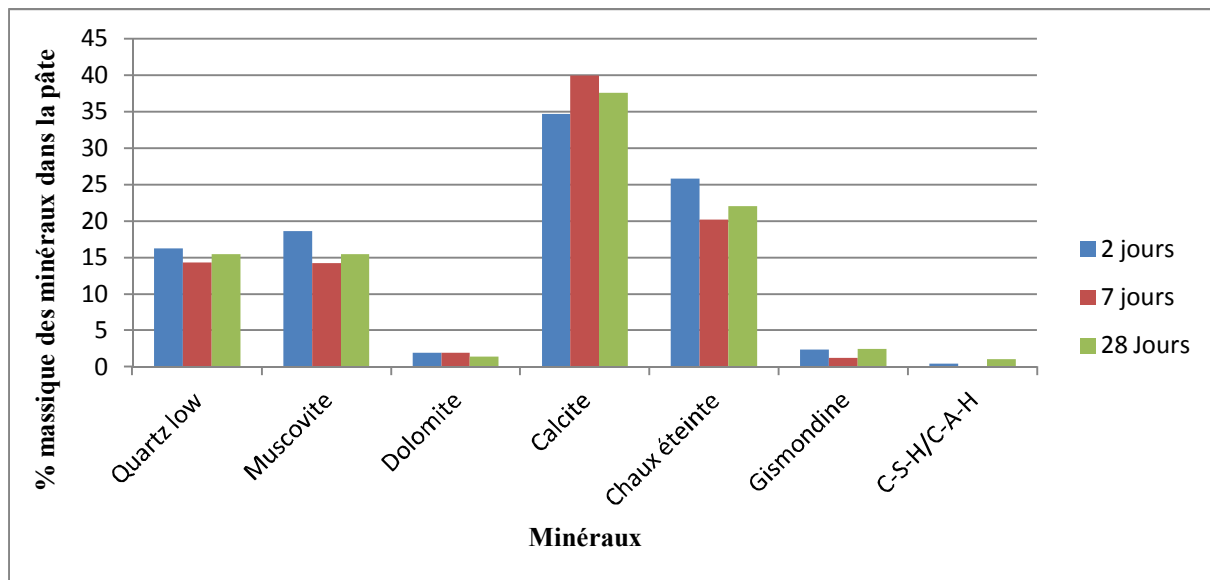


**Figure IV.13.** Diffractogramme RX de la pâte du mélange « Chaux -Vase brute » après 28 jours de durcissement, simulé par le logiciel X'pert High Score Plus

Les compositions minéralogiques quantitatives, déminées par la méthode de Rietveld, des pâtes « Chaux éteinte-Vase brute » après 2, 7 et 28 jours de durcissement, sont donnés dans le Tableau IV.6 et la Figure IV.14.

**Tableau IV.6.** Compositions minéralogiques quantitatives (% massique), déterminées par la méthode de Rietveld, des pâtes « Chaux éteinte-Vase brute » après 2, 7 et 28 jours de durcissement

Minéraux	% massiques des minéraux dans la pâte		
	2 jours	7 jours	28 jours
Quartz low	16,23982	14,28452	15,48302
Muscovite	18,61610	14,228452	15,483022
Dolomite	1,90903	1,95049	1,41598
Calcite	34,64111	39,9069	37,58823
Chaux éteinte	25,79704	20,18503	22,00479
Gismondine	2,32249	1,18121	2,41692
C-A-H	0,47441	-	1,0162



**Figure IV.14.** Compositions minéralogiques quantitatives (% massique), déterminées par la méthode de Rietveld, des pâtes « Chaux éteinte-Vase brute » après 2, 7 et 28 jours de durcissement

Selon le Tableau IV.6 et la Figure IV.14, les pourcentages de portlandite et du quartz, déterminés par la méthode de Rietveld sur DRX, diminuent avec le temps de durcissement jusqu'à 7 jours. Ceci est dû à la réaction pouzzolanique entre ces deux constituants, ce qui témoigne la pouzzolanité de la vase brute. Au delà de 7 jours, les pourcentages de chaux éteinte et de quartz augmentent légèrement, par contre celui de la calcite diminue. Ceci est expliqué par une carbonatation de la chaux plus significative à 7 jours qu'à 28 jours. Un ajustement de la composition minéralogique par soustraction du pourcentage de la calcite formée par carbonatation de celui de la chaux éteinte est nécessaire.

### V.2.2. Simulation des diffractogrammes RX des pâtes « Chaux hydraulique-Vase calcinée » par le logiciel X'pert High Score Plus

Les Figures IV.15-IV.17 représentent les diffractogrammes RX des pâtes « Chaux hydraulique-Vase calcinée » après 2, 7 et 28 jours de durcissement, simulés par le logiciel d'affinement en utilisant la méthode de Rietveld. Le nombre total des paramètres affinés pour le mélange « Chaux hydraulique-Vase calcinée » après 2, 7 et 28 jours de durcissement est de 33.

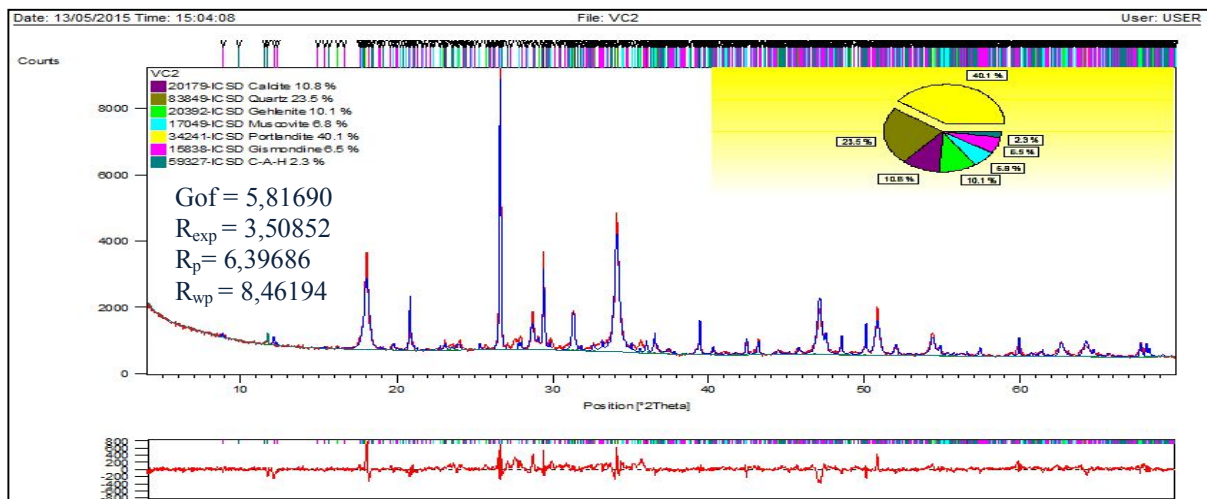


Figure IV.15. Diffractogramme RX de la pâte du mélange « Chaux -Vase calcinée » après 2 jours de durcissement, simulé par le logiciel X'pert High Score Plus

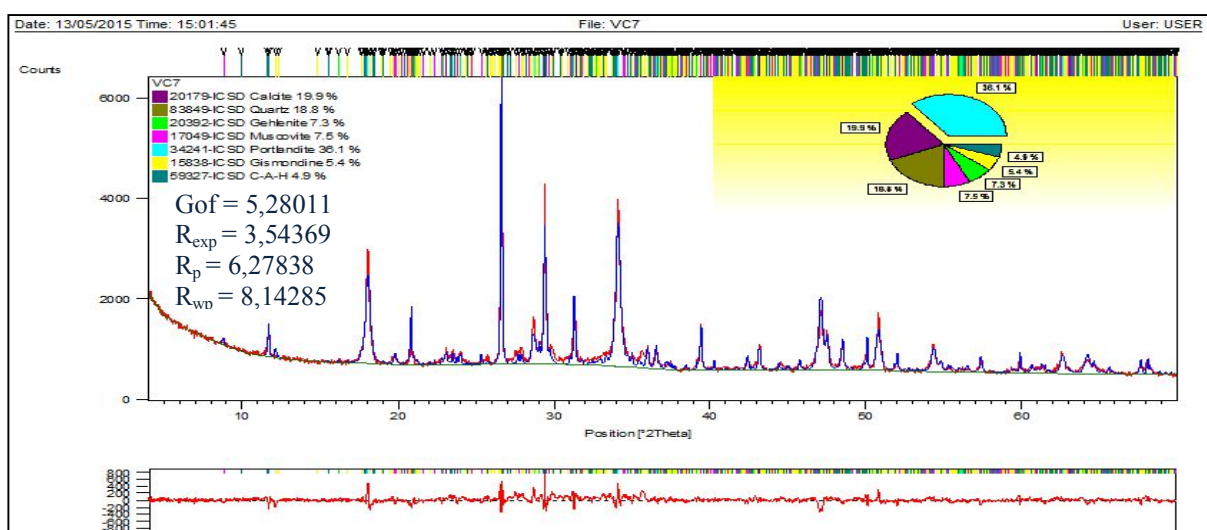


Figure IV.16. Diffractogramme RX de la pâte du mélange « Chaux -Vase calcinée » après 7 jours de durcissement, simulé par le logiciel X'pert High Score Plus

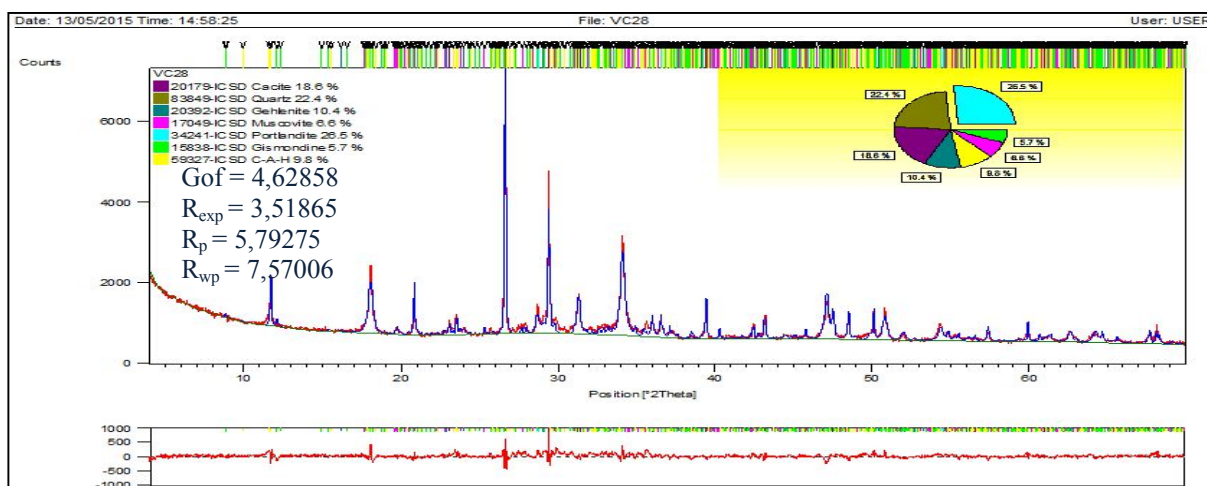
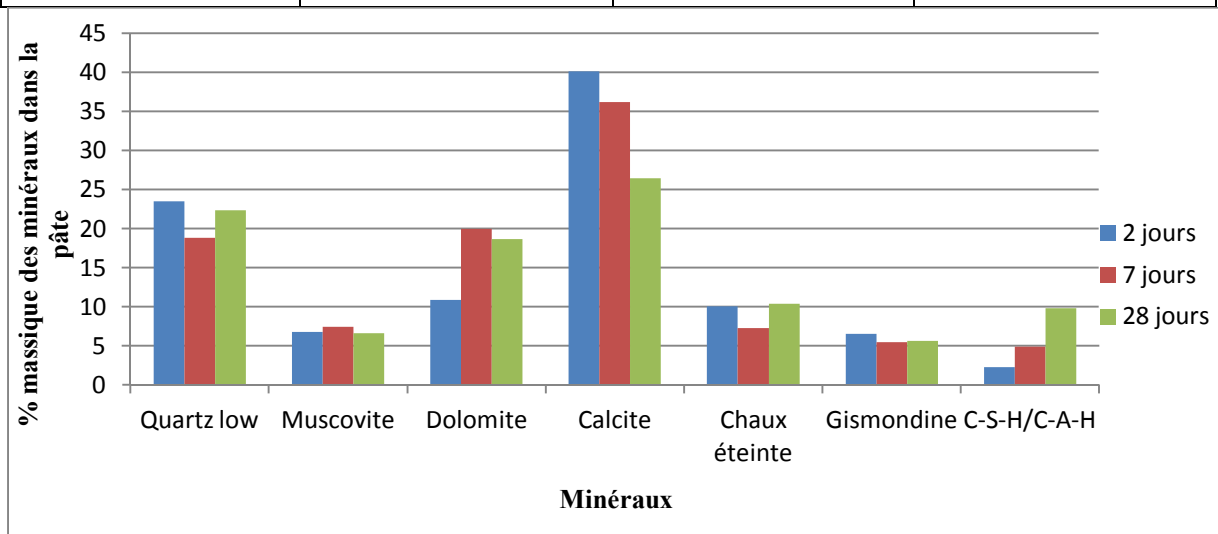


Figure IV.17. Diffractogramme RX de la pâte du mélange « Chaux -Vase calcinée » après 28 jours de durcissement, simulé par le logiciel X'pert High Score Plus

Les résultats de l'analyse minéralogique quantitative par la méthode de Rietveld des pâtes « Chaux éteinte- Vase calcinée à 800°C », sont donnés dans le Tableau IV.7 et la Figure IV.18.

**Tableau IV.7.** Compositions minéralogiques quantitatives (% massique), déterminées par la méthode de Rietveld, des pâtes « Chaux éteinte-Vase calcinée » après 2, 7 et 28 jours de durcissement

Minéraux	% massiques des minéraux dans la pâte		
	2 jours	7 jours	28 jours
Quartz low	23,49857	18,80726	22,36191
Muscovite	6,75199	7,46879	6,64327
Calcite	10,83876	19,94638	18,62859
Chaux éteinte	40,06989	36,12786	26,46143
Gehlenite	10,05209	7,29236	10,38688
Gismondine	6,53851	5,43984	5,67657
C-A-H	2,25020	4,91752	9,84135

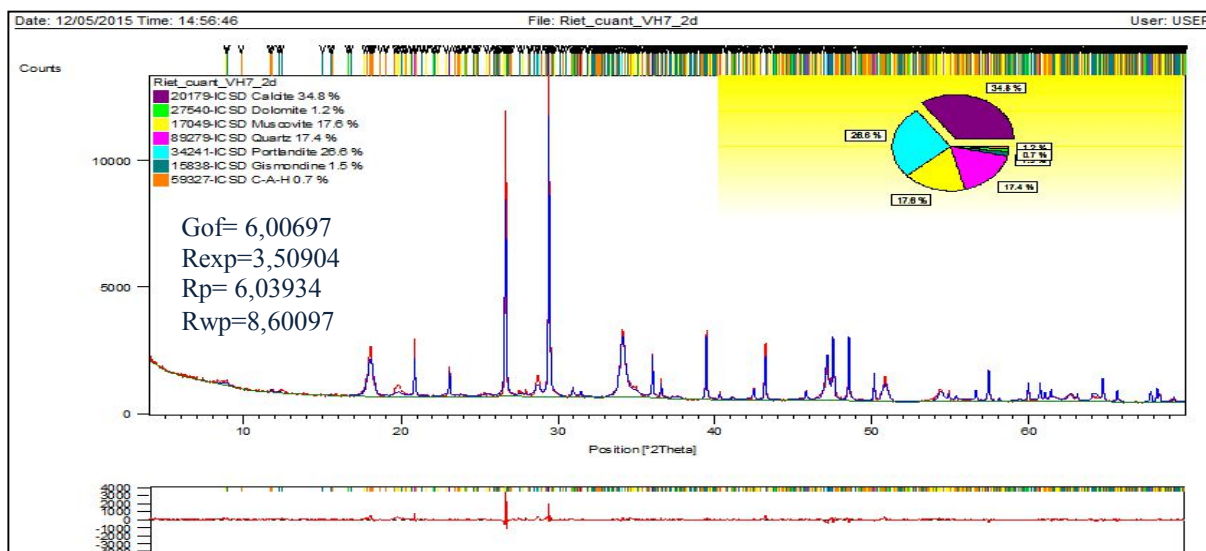


**Figure IV.18.** : Compositions minéralogiques quantitatives (% massique), déterminées par la méthode de Rietveld, des pâtes « Chaux éteinte-Vase calcinée » après 2, 7 et 28 jours de durcissement

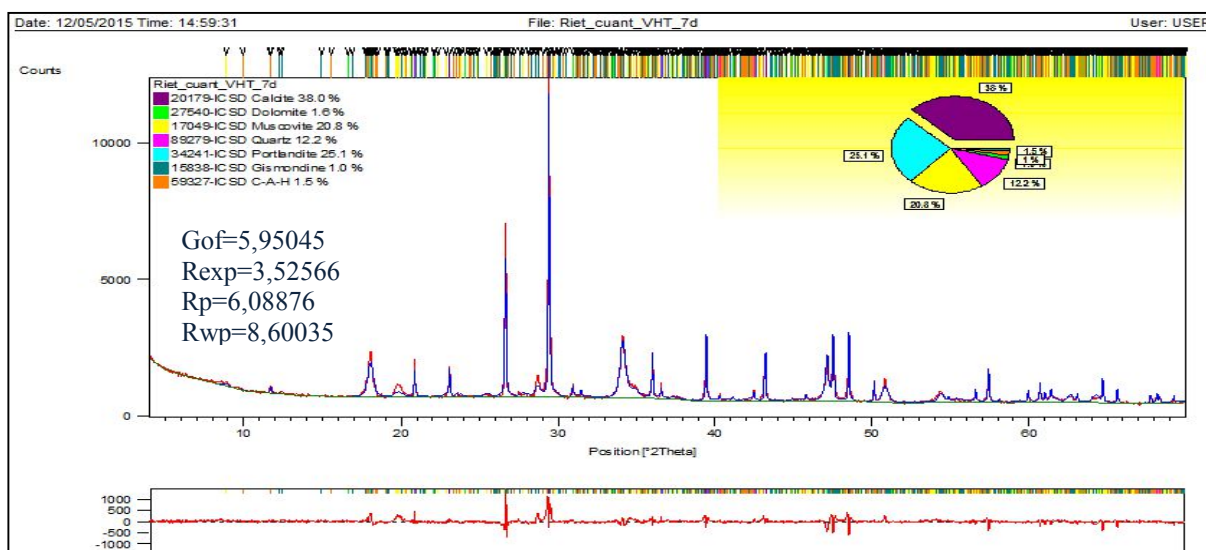
Selon les résultats obtenus (Tableau IV.7 et Figure IV.18), nous remarquons une baisse du pourcentage de la chaux éteinte et du quartz à 7 jours d'hydratation, avec la formation d'une quantité d'hydrates (C-S-H/C-A-H), issus de la combinaison de l'alumine et la silice avec la chaux éteinte. Ceci explique la forte activité pouzzolanique de la vase calcinée.

### V.2.3. Simulation des diffractogrammes RX des pâtes « Chaux hydraulique-Vase traitée hydrothermiquement » par le logiciel X'pert High Score Plus

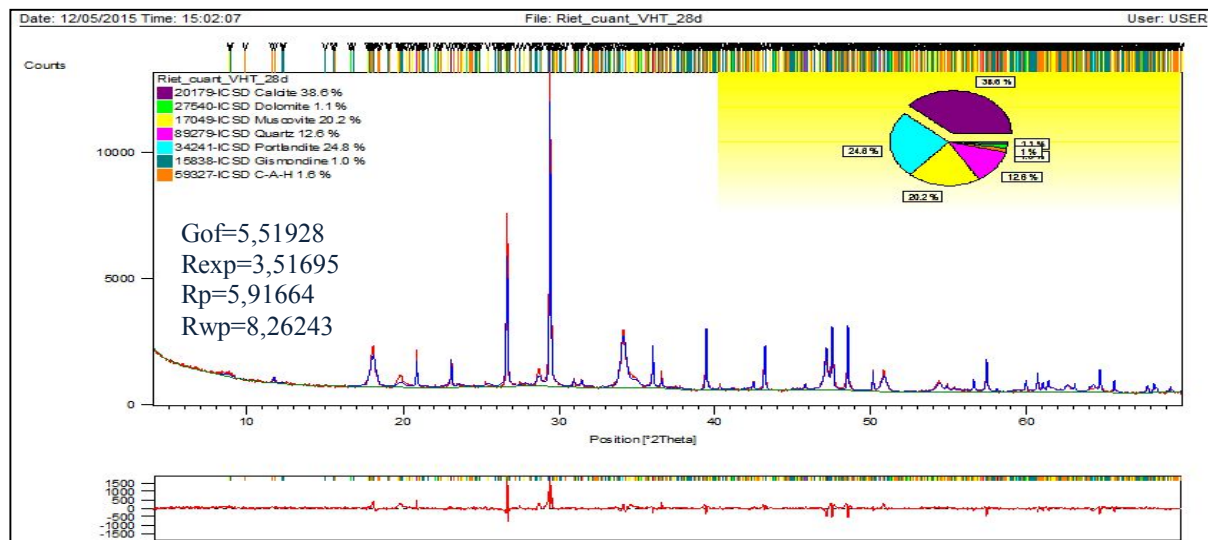
Les Figures IV.19-IV.21 représentent les diffractogrammes des pâtes « Chaux hydraulique-Vase traitée hydrothermiquement » après 2,7 et 28 jours de durcissement simulés par le logiciel d'affinement en utilisant la méthode de Rietveld. Le nombre total des paramètres affinés pour le mélange « Chaux éteinte-Vase traitée hydrothermiquement » pendant 2, 7 et 28 jours de durcissement est de 32.



**Figure IV.19.** Diffractogramme RX de la pâte du mélange « Chaux -Vase traitée hydrothermiquement » après 2 jours simulé par le logiciel X'pert High Score Plus



**Figure VI.20.** Diffractogramme RX de la pâte du mélange « Chaux-Vase traitée hydrothermiquement » après 7 jours simulé par le logiciel X'pert High Score Plus



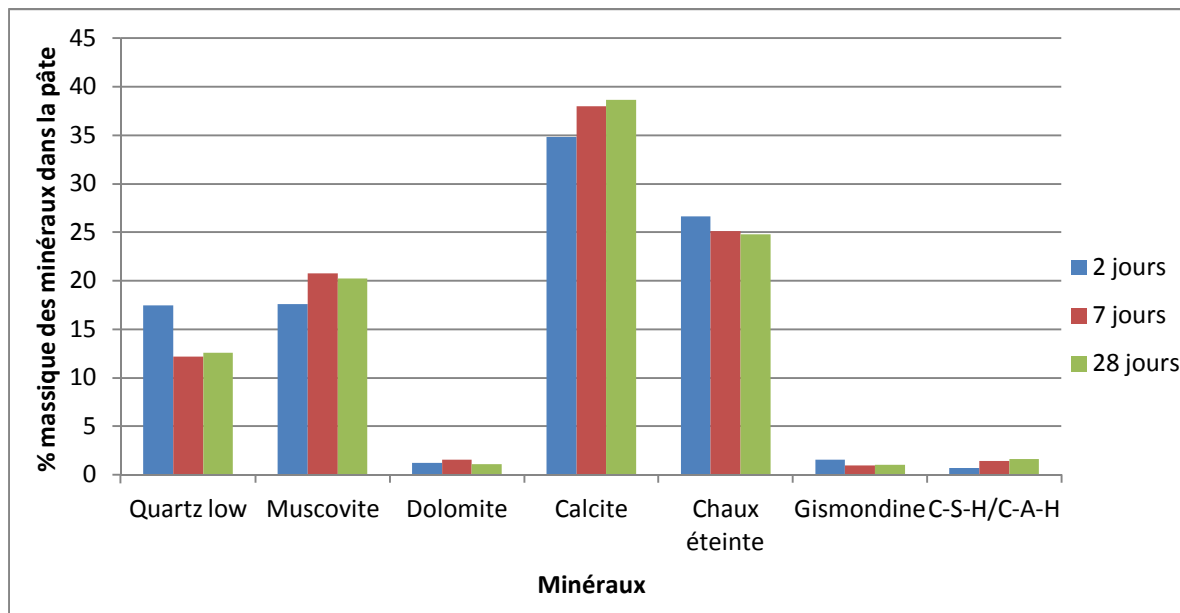
**Figure IV.21.** Diffractogramme RX de la pâte du mélange « Chaux-Vase traitée hydrothermiquement » après 28 jours simulé par le logiciel X'pert High Score Plus

Les compositions minéralogiques des pâtes du mélange « Chaux éteinte- Vase traitée hydrothermiquement », déterminées par la méthode de Rietveld sont donnés dans le Tableau IV.8 et la Figure IV.22.

**Tableau IV.8.** Compositions minéralogiques quantitatives (% massique), déterminées par la méthode de Rietveld, des pâtes « Chaux éteinte-Vase traitée hydrothermiquement » après 2, 7 et 28 jours de durcissement

Minéraux	% massiques des minéraux dans la pâte		
	2 jours	7 jours	28 jours
Quartz low	17,44157	12,16701	12,58903
Muscovite	17,60710	20,78398	20,21955
Dolomite	1,24556	1,55234	1,11904
Calcite	34,84996	37,96722	38,62108
Chaux éteinte	26,60509	25,12849	24,80153
Gismondine	1,54203	0,95062	1,00426
C-A-H/ C-S-H	0,70870	1,45033	1,64551





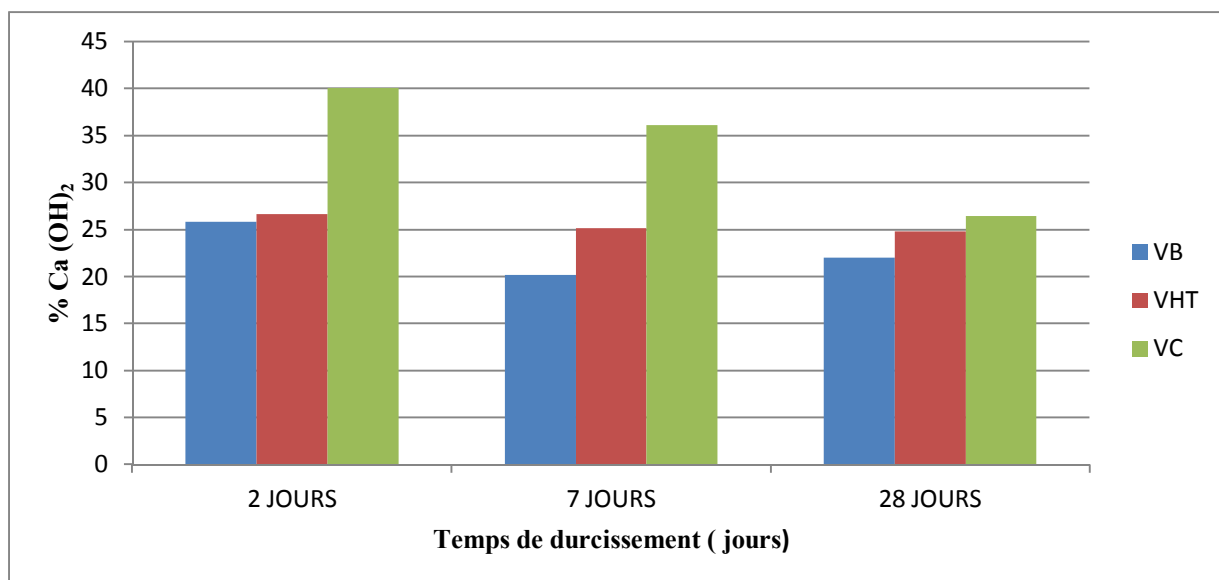
**Figure IV.22.** Compositions minéralogiques (% massique), déterminées par la méthode de Rietveld, des pâtes « Chaux éteinte-Vase traitée hydrothermiquement » après 2, 7 et 28 jours de durcissement

D'après les résultats de la quantification de la pâte du mélange « Chaux éteinte- Vase traitée hydrothermiquement » après 2, 7 et 28 d'hydratations, nous constatons une diminution des pourcentages de la silice et de la chaux éteinte, avec une augmentation dans le pourcentage des hydrates (C-S-H/C-A-H). Ceci est dû à la réaction pouzzolanique entre la silice et la chaux, ce qui témoigne l'activité pouzzolanique de la vase traitée hydrothermiquement.

Les résultats de l'évolution de la réaction pouzzolanique avec le temps de durcissement des pâtes des différents mélanges, en utilisant la quantification de Rietveld, sont rassemblés dans la Figure IV.23. Cette Figure illustre la variation du pourcentage de la chaux éteinte  $[\text{Ca}(\text{OH})_2]$  avec le temps de durcissement de la pâte « chaux éteinte-matériaux ». Le matériau est soit vase brute, soit vase traitée thermiquement ou hydrothermiquement. Le pourcentage de  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  est déterminé par la méthode de Rietveld, dont son évolution nous renseigne sur le développement de la réaction pouzzolanique du matériau. Selon ces résultats nous pouvons déduire que :

- La vase brute présente une bonne pouzzolanité, dont le pourcentage de  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  diminue fortement après 2 jours de durcissement. Cette réactivité diminue après 7 jours de durcissement, ce qui est en corrélation avec le test de Frattini et chaux saturée.
- Le traitement de cette vase par la méthode thermique ( $800^\circ\text{C}$ ) et hydrothermique permet l'amélioration de cette activité.

- La quantité de  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  formé au bout de 2 jours est plus grande dans le cas de la vase traitée thermiquement, par rapport à la vase traité hydrothermiquement, donc le traitement thermique améliore l'activité pouzzolanique à court terme.
- Le pourcentage de  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  diminue après 2 jours de durcissement. Or, au delà de 7 jours d'hydratation, la vase traitée thermiquement montre une forte réactivité pouzzolanique contrairement à la vase traitée par la méthode hydrothermale qui atteint son maximum au bout de 7 jours.
- La calcination à  $800^\circ\text{C}$  de la vase améliore fortement l'activité pouzzolanique.



**Figure IV.23.** Comparaison de l'activité pouzzolanique de la vase brute (VB), la vase calcinée (VC) et traitée hydrothermiquement (VHT) pour les différents âges de durcissement des pâtes (résultats de la quantification minéralogique par la méthode de Rietveld)

## VI. Etude de l'activité pouzzolanique de la vase avant et après traitement par analyse thermique gravimétrique (ATG)

L'analyse thermogravimétrique (ATG) a été utilisée dans cette étude pour suivre l'évolution de la consommation de la chaux éteinte dans le temps des pâtes des mélanges « chaux éteinte-vase brute ou traitée », ainsi que l'effet de la nature du traitement sur l'activité pouzzolanique. Cette analyse peut confirmer les résultats de la méthode de Rietveld. Les résultats sont donnés dans les Figures IV.24-26.



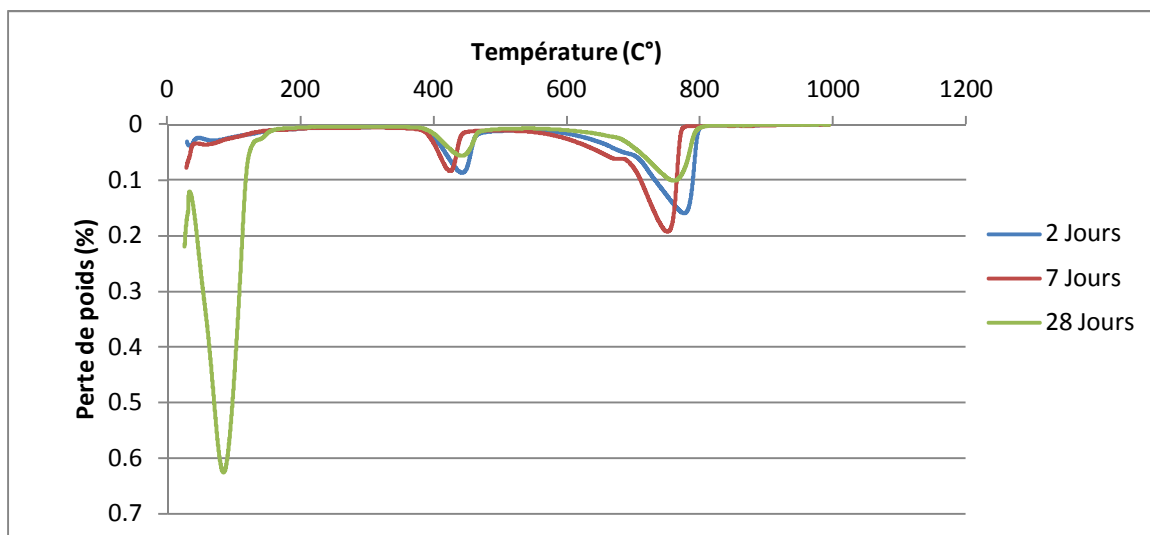


Figure IV.24. Diagrammes DTG de la pâte « Chaux éteinte - Vase brute » après 2,7, et 28 jours de durcissement

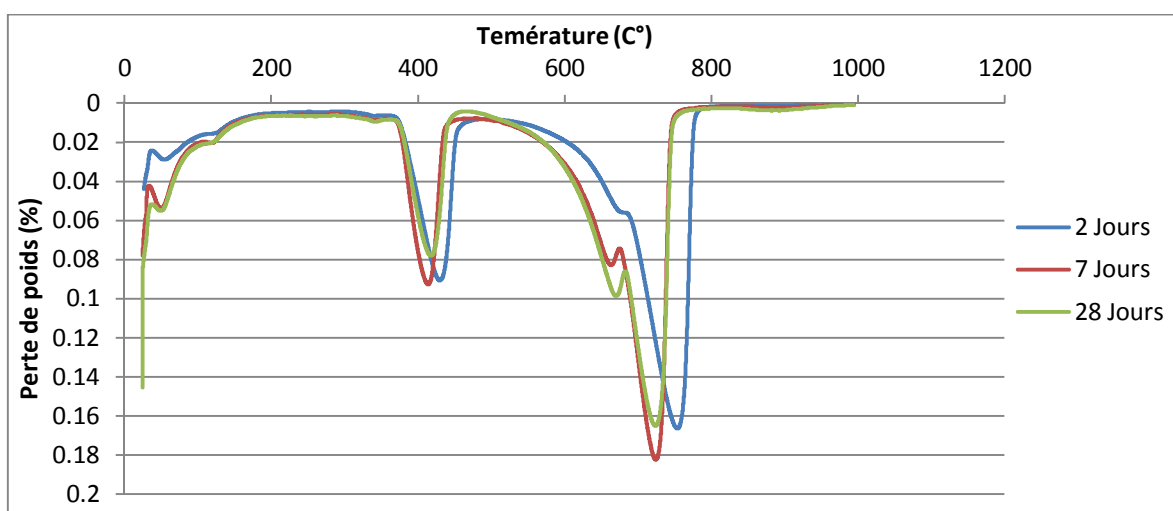


Figure IV.25. Diagrammes DTG de la pâte « Chaux éteinte - Vase traitée hydrothermiquement » après 2,7, et 28 jours de durcissement

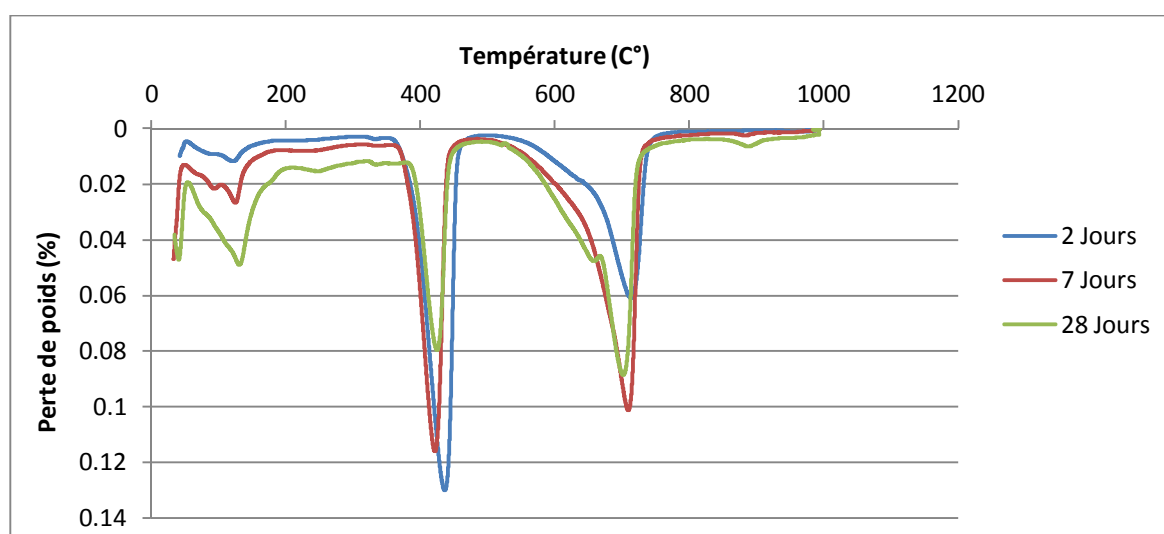
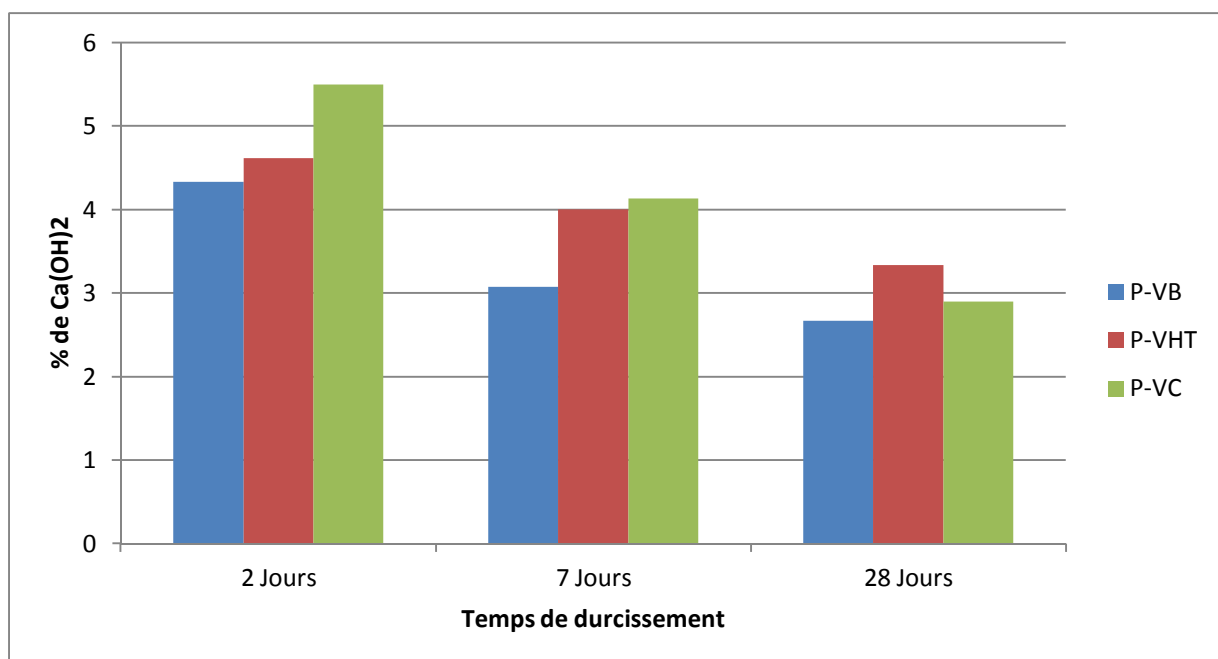


Figure IV.26. Diagrammes DTG de la pâte « Chaux éteinte - Vase calcinée » après 2,7, et 28 jours de durcissement

D'après les résultats obtenus (Figures IV.24-26), nous constatons que la quantité de la chaux éteinte diminue avec le temps de durcissement, cette diminution est remarquable dans l'intervalle de [400-500°C] pour toutes les pâtes. Une augmentation remarquable de la quantité de calcite est constatée dans le cas des pâtes des vases traitées. Ceci montre qu'une transformation partielle de la chaux éteinte en calcite s'est déroulée lors de l'hydratation. Le pic qui apparaît au voisinage de 100-200°C est attribué à la perte d'eau combinée.

Nous remarquons que le pic de la chaux éteinte est très intense dans le cas de vase traitée thermiquement et hydrothermiquement contrairement à la vase à l'état naturel. Il est remarqué également que la consommation de la chaux éteinte est plus forte dans la pâte de vase calcinée à 800°C par rapport aux autres pâtes. Ceci explique la forte réactivité pouzzolanique de la vase traitée thermiquement, ce qui est en corrélation avec l'essai de chaux saturée, le test de Frattini et les résultats de la quantification par la méthode de Rietveld.

La variation du pourcentage de la chaux éteinte calculée à partir des résultats de l'analyse thermogravimétrique des différentes pâtes est représentée dans la Figure (IV.27.) ci-dessous.



**Figure VI.27.** Variation du pourcentage de la chaux éteinte  $[Ca(OH)_2]$  avec le temps de durcissement des trois pâtes (P-VB, P-VHT et P-VC)

La quantité de chaux éteinte diminue avec l'âge de durcissement pratiquement pour toutes les pâtes de vases, mais le traitement confère à la vase une grande activité pouzzolanique notamment le traitement thermique.

## VII. Quantification de la phase amorphe présente dans les pâtes de la vase brute et traitée

L'analyse minéralogique réalisée par la méthode de Rietveld ne prend en considération que la partie cristalline dans l'échantillon analysé. Les phases amorphes ne peuvent pas être déterminées par cette méthode seule, car la DRX ne les identifié pas. Dans cette étude nous avons considéré jusqu'à présent que les phases cristallines dans les pâtes des mélanges « chaux-vases », ce qui ne reflète pas la réalité du mélange en donnant des résultats erronés. Dans la suite de cette étude nous allons associer la méthode de Rietveld à une autre méthode permettant de quantifier également l'amorphe dans les pâtes.

La méthode de l'étalon externe permet de quantifier les phases amorphes des matériaux. Elle est devenue actuellement une pratique courante dans l'analyse de nombreux matériaux tels que le ciment et les matériaux semi-amorphes [186]. L'étalon externe utilisé dans cette étude est le corindon ( $Al_2O_3$ ).

En utilisant la méthode de l'étalon externe associée aux résultats de l'affinement par la méthode de Rietveld et le coefficient d'absorption massique de chaque échantillon déterminé à partir de la composition chimique par FRX et l'analyse thermogravimétrique (ATG), nous pouvons quantifier la fraction amorphe dans les mélanges en se servant des formules suivantes :

$$C_{amph} = 100 - \sum_{j=1}^n C_j$$

$$C_j = S_j \frac{\rho_j V_j^2 \mu_{total}^*}{G}$$

$$G = S_{PE} \frac{\rho_{PE} V_{PE}^2 \mu_{PE}^*}{C_{PE}}$$

Avec :

$C_{amph}$  : la concentration de la phase amorphe dans le mélange,

$C_j$  : la concentration de la phase j dans le mélange,

$S_j$  : le facteur d'échelle de la phase j,

$\rho_j$  : la densité de la phase j,

$V_j$  : le volume de la maille de la phase j après affinement,

$\mu_{total}^*$  : le coefficient d'absorption massique total,

G : le facteur optique de diffractomètre.

PE : Etalon externe

Le Tableau (IV.9) ci-dessus regroupe les résultats de l'analyse quantitative (phases cristallines et amorphes) par la méthode de Rietveld associée à celle de l'étalon externe de toutes les pâtes des mélanges « chaux éteinte-vases ».

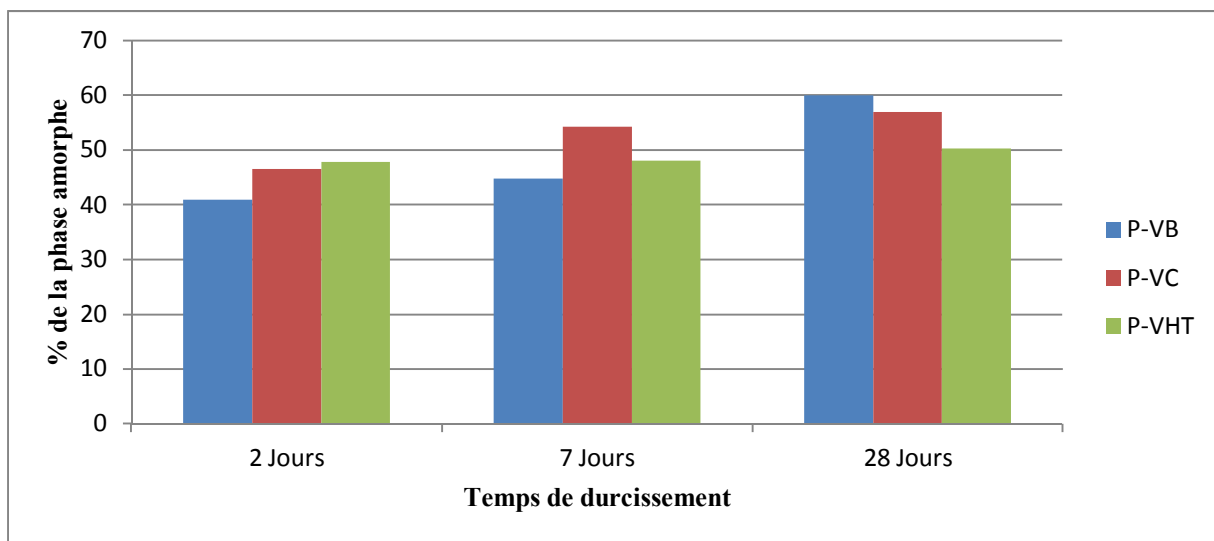
**Tableau. IV.9.** Compositions minéralogiques massiques des pâtes « chaux éteinte-vase brute et traitée » après 2, 7 et 28 jours de durcissement, déterminées par la méthode d'étalon externe associée à celle de Rietveld.

Minéraux	% massiques des minéraux dans la pâte (P-VB)		
	2 jours	7 jours	28 jours
Quartz low	10,69	7,89	6,24
Muscovite	11,30	12,47	8,02
Dolomite	1,07	1,07	0,57
Calcite	19,97	22,01	15,12
Chaux éteinte	15,00	11,12	8,73
Gismondine	0,83	0,64	0,97
C-A-H/ C-S-H (cristallin)	0,17	00	0,41
Phase amorphe	40,96	44,80	59,95
Minéraux	% massiques des minéraux dans la pâte (P-VC)		
Quartz low	12,59	8,86	9,63
Muscovite	3,59	3,46	2,88
Gehlenite	5,39	3,37	4,47
Calcite	5,80	9,10	8,03
Chaux éteinte	21,45	16,54	11,40
Gismondine	3,42	2,43	2,39
C-A-H/ C-S-H (cristallin)	1,22	2,24	4,24
Phase amorphe	46,54	54,20	56,97
Minéraux	% massiques des minéraux dans la pâte (P-VHT)		
Quartz low	9,97	6,34	6,27
Muscovite	1,01	10,80	10,07
Dolomite	0,70	0,81	0,55
Chaux éteinte	15,16	13,05	12,32
Calcite	19,88	19,73	19,21
Gismondine	2,30	0,48	0,47
C-A-H/ C-S-H (cristallin)	4,13	0,76	0,82
Phase amorphe	46,84	48,02	50,29

Nous remarquons que la quantité de la phase amorphe estimée augmente avec le temps de durcissement en produisant une grande quantité de gel C-A-H/C-S-H, ce qui témoigne la forte

réactivité pouzzolanique de la vase brute et traitée. L'activité pouzzolanique est représentée par l'évolution du pourcentage de la phase amorphe dans la Figure IV.28.

Il est à noter que la fraction amorphe est composée de gel C-A-H/C-S-H, en plus de la silice vitreuse et d'autres phases non cristallisées.



**Figure IV.28.** Evolution de la quantité de la phase amorphe dans les pâtes « chaux éteinte-vase brute et traitée » après 2, 7 et 28 jours de durcissement, déterminée par la méthode d'étalon externe associée à la méthode de Rietveld.

## VIII. Conclusion

L'utilisation de la diffraction des rayons X combinée à la méthode de Rietveld nous a permis d'estimer le degré de pouzzolanité des matériaux utilisés (vase brute, vase traitée thermiquement et hydrothermiquement). Le degré de pouzzolanité a été estimé par la détermination de la composition minéralogique par la méthode de Rietveld de la pâte du mélange « chaux éteinte-vase » après 2, 7 et 28 jours de durcissement. Cette pouzzolanité est déduite de la réaction pouzzolanique entre  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  et  $\text{SiO}_2$  et/ou  $\text{Al}_2\text{O}_3$  contenus dans la vase. Les pourcentages de la chaux résiduelle et des hydrates formés, après chaque échéance, montrent le degré de l'activité pouzzolanique de la vase brute ou traitée.

Les conclusions suivantes sont retenues de cette étude :

- La vase brute est pouzzolanique, mais le traitement améliore encore plus sa réactivité hydraulique.
- La vase traitée thermiquement et hydrothermiquement présente une forte activité pouzzolanique après 2 jours de durcissement, ce qui est déduit de la formation de grande quantité d'hydrates (C-S-H/C-A-H et gismondine).

- La vase calcinée à 800°C, conserve sa forte réactivité même après 7 et 28 jours d'hydratation, contrairement à la vase traitée hydrothermiquement qui présente une faible activité à long terme.
- Une similitude entre les résultats de pouzzolanité de la vase obtenus par les protocoles chimiques, l'analyse thermique (ATG) et ceux par la méthode de Rietveld a été observée. De ce fait, nous pouvons juger que cette technique de Rietveld, en utilisant le logiciel « X'pert High Score Plus », est fiable pour étudier l'activité pouzzolanique d'un matériau en déterminant quantitativement sa composition minéralogique.
- L'analyse quantitative en utilisant la méthode de l'étalon externe permet d'estimer la teneur en phase amorphe des différents échantillons.

# Chapitre V

**Quantification des phases actives d'un ciment bélitique anhydre et hydraté par la méthode de Rietveld**

# Chapitre V

## Quantification des phases d'un ciment bélitique anhydre et hydraté par la méthode de Rietveld

### Introduction

La diffraction des rayons X combinée à la méthode de Rietveld est la méthode de caractérisation principale utilisée dans ce chapitre. Cette méthode est utilisée pour la détermination quantitative de la composition minéralogique d'un clinker bélitique réactif riche en phases actives du silicate bicalcique ( $\alpha'_L$ -C<sub>2</sub>S,  $\alpha'_H$ -C<sub>2</sub>S et  $\beta$ -C<sub>2</sub>S) et synthétisé à 1100°C par la méthode hydrothermale à partir d'un mélange de poussière de chaux hydraulique et la vase du barrage hydraulique ou la boue de forage pétrolier. Ainsi, la méthode de Rietveld a été employée pour évaluer la réactivité hydraulique de ce ciment, en déterminant la composition minéralogique de sa pâte après 2, 7 et 28 jours de durcissement. D'autres analyses et méthodes de calcul supplémentaires ont été réalisées pour confirmer les résultats obtenus par la méthode de Rietveld. L'analyse thermogravimétrique (ATG) et la méthode de Bogue ont été utilisées dans cette étude.

## II. Caractérisation minéralogique du clinker bélitique anhydre

### II.1 Étude qualitative par diffraction des rayons X

#### II.1.1. Clinker bélitique de boue de forage (CBB)

La Figure V.1 présente le diffractogramme des rayons X du clinker bélitique synthétisé à 1100°C à partir d'un mélange de chaux hydraulique et boue de forage pétrolier. Ce diffractogramme montre que le clinker est composé principalement de trois phases de silicate bicalcique ( $\alpha'_L$ -C<sub>2</sub>S,  $\alpha'_H$ -C<sub>2</sub>S et  $\beta$ -C<sub>2</sub>S), la brownmillerite (C<sub>2</sub>AF), la mayenite (C<sub>12</sub>A<sub>7</sub>), la gehlenite (C<sub>2</sub>AS), l'aluminate tricalcique (C<sub>3</sub>A) et la chaux libre (CaO).



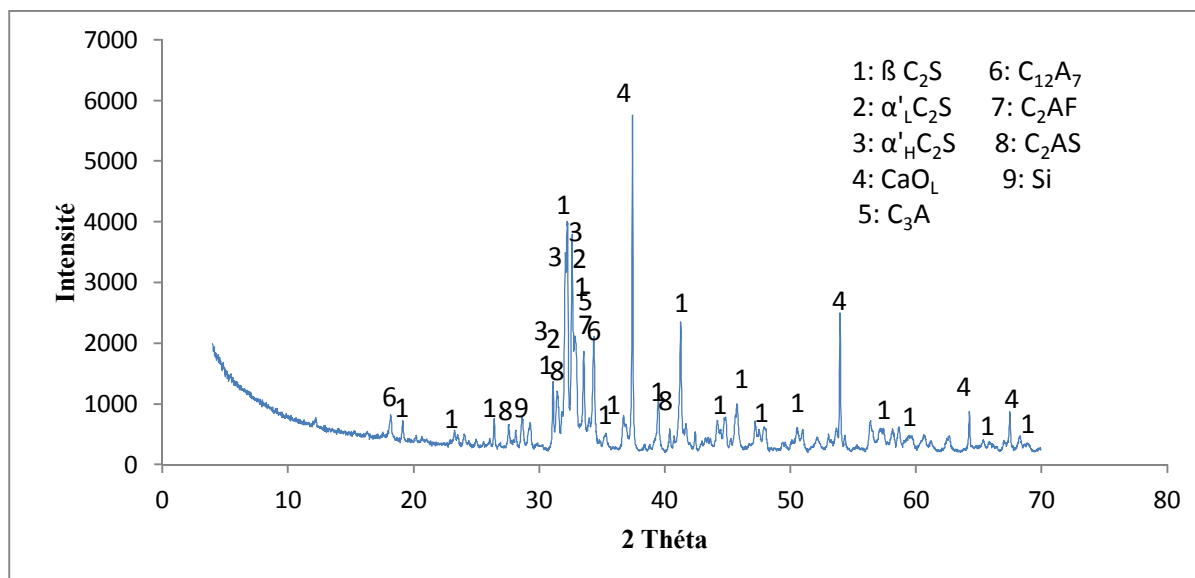


Figure V.1. Diffractogramme des rayons X du clinker bélitique de boue de forage (CBB).

### II.1.2. Clinker bélitique de vase de barrage (CBV)

La Figure V.2 présente le diffractogramme des rayons X du clinker bélitique synthétisé à 1100°C à partir d'un mélange de chaux hydraulique et vase du barrage hydraulique. Ce diffractogramme montre que le clinker est composé principalement de silicate bicalcique avec ces polymorphes  $\alpha'_L$ -C<sub>2</sub>S,  $\alpha'_H$ -C<sub>2</sub>S et  $\beta$ -C<sub>2</sub>S, l'aluminate tricalcique (C<sub>3</sub>A), la brownmillerite (C<sub>2</sub>AF), la mayenite (C<sub>12</sub>A<sub>7</sub>) et la gehlenite (C<sub>2</sub>AS). Le silicium (Si) présent dans le diffractogramme a été utilisé comme étalon interne dans cette analyse.

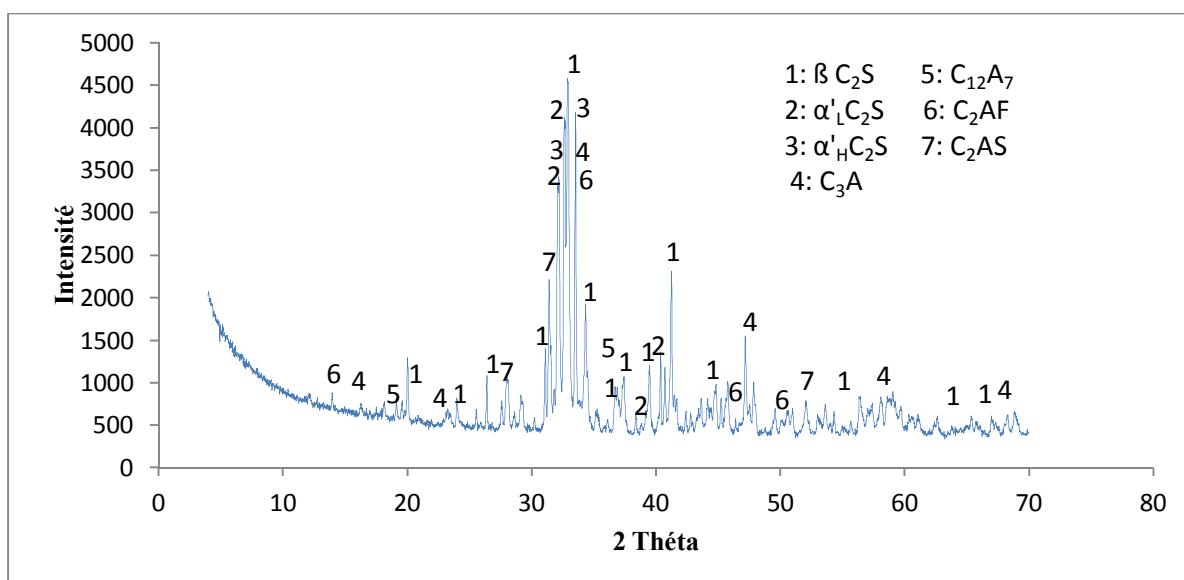


Figure V.2. Diffractogramme des rayons X du clinker bélitique de vase de barrage (CBV).

Tableau V.1. Données cristallographique des phases contenues dans les clinkers synthésés

Phases minéralogiques	Données cristallographiques							
	System cristallin	Groupe d'espace	a (Å)	b (Å)	c (Å)	$\alpha(^{\circ})$	$\beta(^{\circ})$	$\gamma(^{\circ})$
Silicate Bicalcique ( $\beta\text{C}_2\text{S}$ )	monoclinique	P12 <sub>1</sub> /n 1	5,51	6,76	9,32	90	94,5	90
Silicate Bicalcique ( $\alpha'_H\text{C}_2\text{S}$ )	orthorhombique	P n m a	6,8709	5,6010	9,5563	90	90	90
Silicate Bicalcique ( $\alpha'_L\text{C}_2\text{S}$ )	orthorhombique	P n a 2 <sub>1</sub>	20,526	9,4963	5,5897	90	90	90
Aluminate Tricalcique ( $\text{C}_3\text{A}$ )	orthorhombique	P b c a	10,82	10,857	15,098	90	90	90
Brownmillerite ( $\text{C}_2\text{AF}$ )	orthorhombique	I b m 2	5,583	14,58	5,374	90	90	90
Mayenite ( $\text{C}_{12}\text{A}_7$ )	cubique	I -4 3 d	11,989	11,989	11,989	90	90	90
Gehlenite ( $\text{C}_2\text{SA}$ )	tétragonal	P-4 2 <sub>1</sub> m	7,6770	7,6770	5,0594	90	90	90
Chaux libre ( $\text{CaO}$ )	cubique	F m -3m	4,8049	4,8049	4,8049	90	90	90
Silicium (Si)	cubique	F d -3 m	5,4310	5,4310	5,4310	90	90	90

## II.2. Quantification des phases minéralogiques des clinkers bélitiques par la méthode de Rietveld

La méthode de Rietveld permet la mesure directe de la teneur en phase dans le ciment. Pour simuler les diffractogrammes RX nous avons utilisé un logiciel d'affinement par la méthode de Rietveld «X'Pert HighScore Plus». Les données cristallographiques ICSD (*Inorganic Crystal Structure Database*) de chaque phase, utilisées par l'affinement sont obtenues du logiciel FindIt de NIST (National Institute of Standards and Technology).

Nous avons adopté une stratégie d'affinement en commençant par le mode automatique, ce qui permet de se rapprocher efficacement et rapidement de la solution. A ce stade les paramètres affinés sont le bruit de fond, le zéro shift, les facteurs d'échelle, les paramètres de maille et le 1<sup>er</sup> paramètre de Cagliotti (W). Il suffit par la suite de finir l'affinement de manière semi-automatique en affinant les orientations référentielles et le 1<sup>er</sup> coefficient de

forme de pic pour quelques phases. Le nombre total des paramètres affinés pour le clinker bélitique de boue de forage et de vase est respectivement 36 et 30. Le Tableau V.2 ci-dessous regroupe les références des phases affinées par le logiciel.

**Tableau V.2.** Références des différentes phases utilisées dans l'affinement Rietveld.

Minéraux	Formule Chimique	Code ICSD	Code PDF
<b>Silicate Bicalcique</b> ( $\beta\text{C}_2\text{S}$ )	$\text{Ca}_2\text{O}_4\text{Si}$	39006	00-33-302
<b>Silicate Bicalcique</b> ( $\alpha'_H\text{C}_2\text{S}$ )	$\text{Ca}_2\text{O}_4\text{Si}$	82997	00-33-303
<b>Silicate Bicalcique</b> ( $\alpha'_L\text{C}_2\text{S}$ )	$\text{Ca}_2\text{O}_4\text{Si}$	82996	01-087-1258
<b>Aluminate Tricalcique</b> ( $\text{C}_3\text{A}$ )	$\text{Ca}_3\text{O}_6\text{Al}_2$	1880	01-070-0859
<b>Brownmillerite</b> ( $\text{C}_2\text{AF}$ )	$\text{Al}_{0,72}\text{Ca}_2\text{Fe}_{1,28}\text{O}_5$	2842	00-30-226
<b>Mayenite</b> ( $\text{C}_{12}\text{A}_7$ )	$\text{Al}_{14}\text{Ca}_{12}\text{O}_{33}$	6287	01-070-2144
<b>Gehlenite</b> ( $\text{C}_2\text{AS}$ )	$\text{Al}_2\text{Ca}_2\text{O}_7\text{Si}$	66740	00-035-755
<b>Silicium</b>	Si	60385	01-077-2107
<b>Chaux</b>	CaO	75785	01-082-1690

### II.2.1. Simulation des diffractogrammes RX des clinkers bélitiques synthétisés

Les Figures V.3 et V.4 représentent les diffractogrammes RX des clinkers bélitiques de boue de forage et de vase de barrage hydraulique simulés par le logiciel « X'Pert HighScore Plus ». Nous remarquons une bonne superposition entre les spectres observé et calculé, avec une fine courbe de différence pour les deux ciments. Les facteurs d'accord de l'affinement (Gof, Rp, Rwp, Rexp) sont inférieure à 15.

Les clinkers obtenus des deux déchets utilisés sont purement bélitique. L'absence de chaux est constatée dans le clinker bélitique de vase, ce qui confirme la bonne combinaison des minéraux pendant la cuisson et la formation de la bélite.

Les résultats de la quantification minéralogiques des deux clinkers bélitiques sont donnés dans le Tableau V.3 et la Figure V.5.

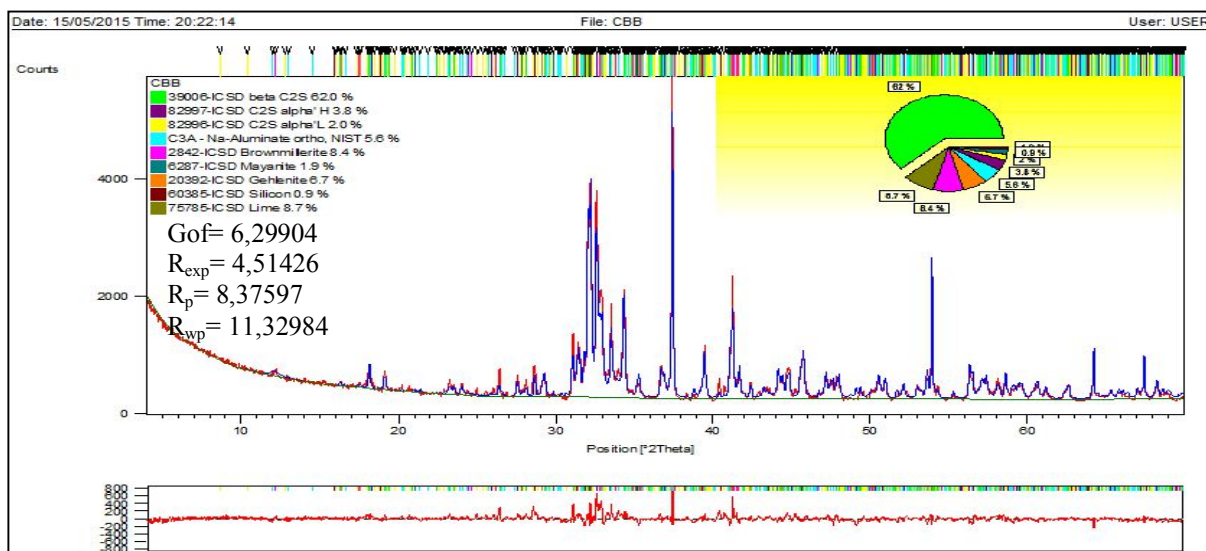


Figure V.3. Diffractogramme RX affiné du clinker béltique de boue de forage (CBB) simulé par le logiciel « X'Pert HighScore Plus »

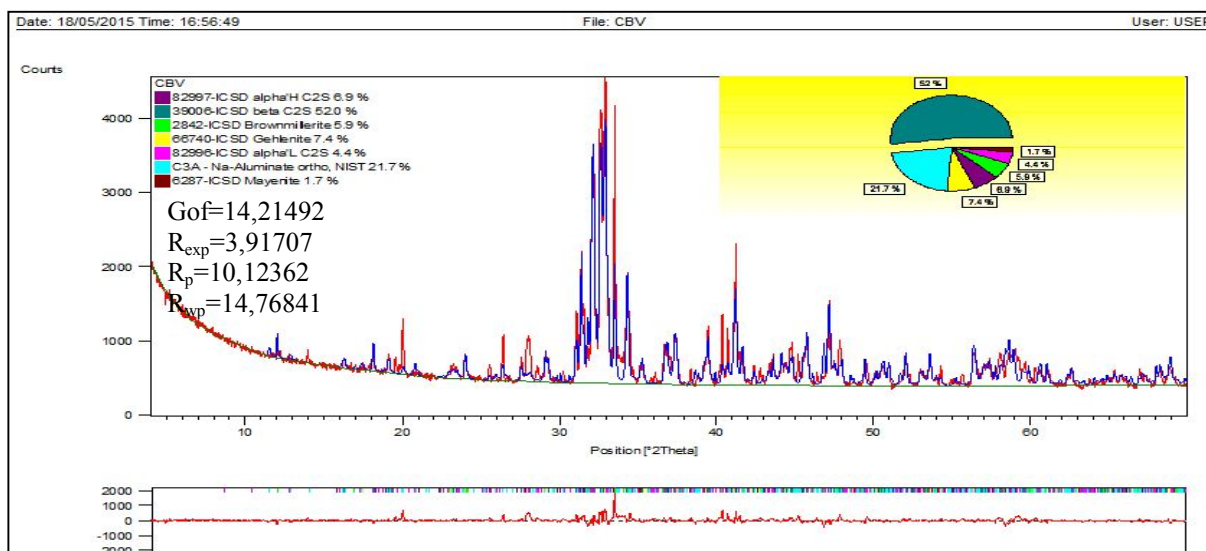
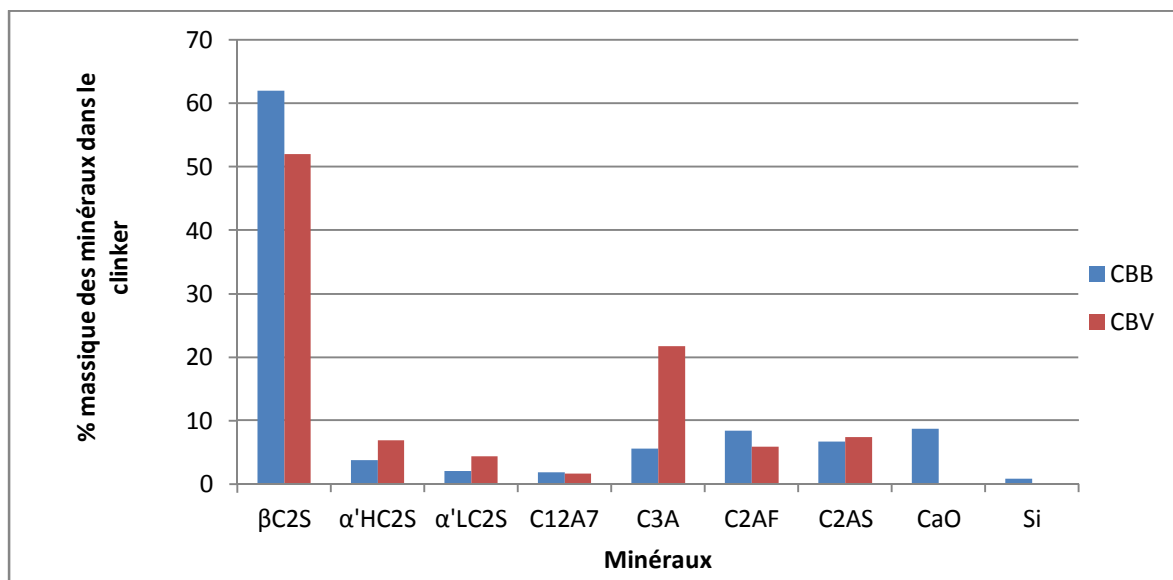


Figure V.4. Diffractogramme RX affiné du clinker béltique de vase (CBV) simulé par le logiciel « X'Pert HighScore Plus »

Tableau V.3. Composition massique (%) des minéraux des clinkers béltiques synthétisés

Ciment béltique de	Pourcentages massiques des phases minéralogiques								
	$\beta C_2S$	$\alpha'_H C_2S$	$\alpha'_L C_2S$	$C_{12}A_7$	$C_3A$	$C_2AF$	$C_2AS$	CaO	Si
Boue (CBB)	61,97	3,75	2,04	1,86	5,63	8,40	6,68	8,73	0,89
Vase (CBV)	51,96	6,88	4,40	1,67	21,71	5,94	7,42	00	00



**Figure V.5.** Composition minéralogique (% massique) des clinkers bélitiques synthétisés (CBB, CBV), déterminée par la méthode de Rietveld

Pour évaluer la fiabilité de la méthode de Rietveld dans la quantification des minéraux du clinker Portland, nous avons comparé les résultats de composition minéralogique quantitative obtenus par cette méthode avec ceux trouvés par une méthode classique dite «la méthode de Bogue».

La quantification par la méthode de Bogue dans notre cas n'est pas complète, car elle ne quantifie pas toutes les phases qui existent dans les deux clinkers. Pour cela nous avons comparé les résultats d'un seul minéral, la bélite, qui est principal dans le clinker bélitique.

Pour le calcul de bogue, l'équation  $[C_2S=2,8675(\%SiO_2)]$ , utilisée dans le cas d'un clinker dépourvu de  $C_3S$  et de chaux libre, a été appliquée. Les résultats du calcul montrent que les deux clinkers sont bélitiques (80,5194% de bélite pour le clinker de boue de forage et 85,657% pour le clinker de vase de barrage). Ces résultats ne sont pas en accord avec ceux de l'analyse quantitative par la méthode de Rietveld, ce qui confirme que le calcul de Bogue n'est pas valable pour quantifier ce genre de ciment.

### III. Quantification minéralogique des pâtes des clinkers bélitiques

#### III.1. Etude qualitative par diffraction des rayons X

Pour suivre l'évolution du durcissement des deux ciments dans le temps, des pâtes des clinkers bélitiques de boue de forage et de vase ont été préparées, avec un rapport E/C égale à 0,5, puis analysées par diffraction des rayons X après 2, 7 et 28 jours d'hydratation. Les résultats obtenus sont donnés dans les Figures V.6 et V.7.

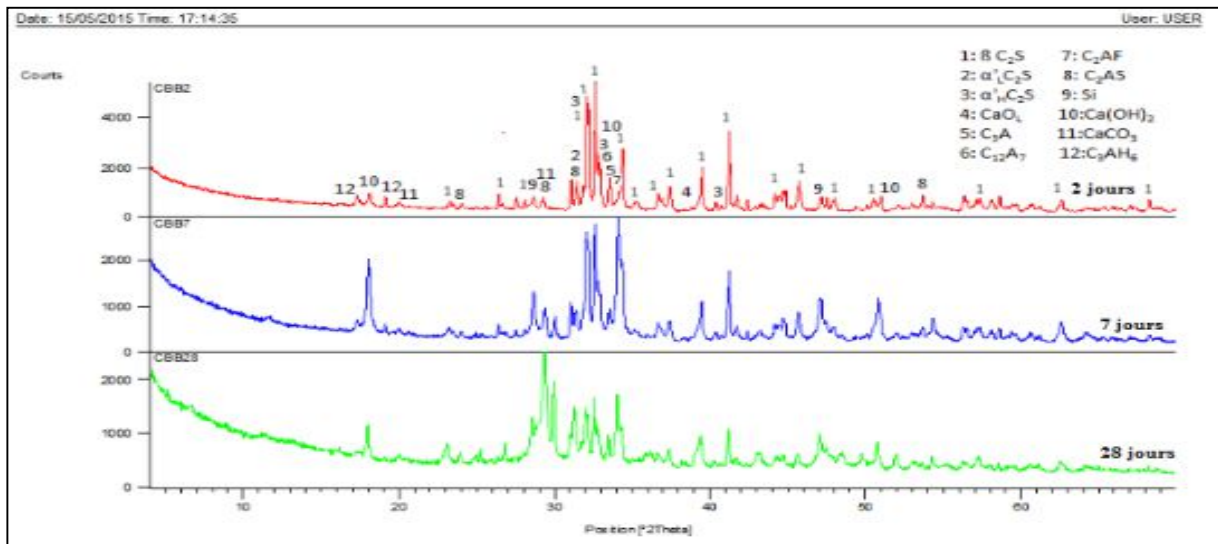


Figure V.6. Diffractogrammes des pâtes du ciment bélitique de boue de forage (P-CBB) après 2, 7 et 28 jours de durcissement

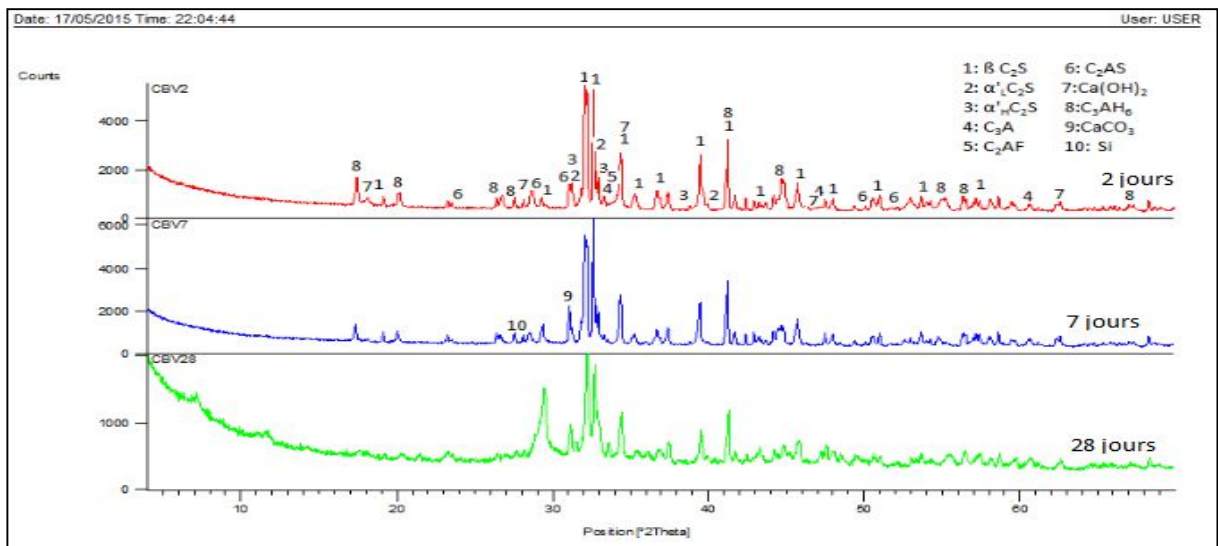


Figure V.7. Diffractogrammes des pâtes du ciment bélitique de vase (P-CBV) après 2, 7 et 28 jours de durcissement

La Figure V.6 montre la formation du gel de C-S-H/C-A-H et la portlandite après 2 jours d'hydratation de la pâte du ciment bélitique de boue de forage. Une augmentation des intensités des pics de la portlandite accompagnée d'une diminution des intensités des phases anhydres ( $C_2S$ ) a été observée après 7 jours d'hydratation. Après 28 jours de durcissement, une bonne formation des C-S-H/C-A-H et diminution de l'intensité du pic de la portlandite avec apparition du pic de la calcite ont été observées, ce qui explique l'activité hydraulique de ce ciment bélitique.

Pour le ciment bélitique de vase, les résultats de DRX (Figure V.7) montrent la présence des phases de la portlandite et des C-S-H/C-A-H après 2 jours d'hydratation, ce qui explique le bon déroulement de l'hydratation. Au delà de 7 jours d'hydratation, les pics de la portlandite s'intensifient. La diminution des pics des silicates bicalciques et la bonne formation des C-S-H/C-A-H témoignent la bonne réactivité hydraulique de ce ciment bélitique.

### III.2. Quantification minéralogique des pâtes des ciments bélitiques par la méthode de Rietveld

Les diffractogrammes obtenus lors de l'analyse par diffraction des rayons X des pâtes des ciments bélitiques de boue de forage et de vase ont été simulés par le logiciel d'affinement de la méthode de Rietveld « X'Pert HighScore Plus ».

Les paramètres affinés sont : le zéro shift, le facteur d'échelle, les paramètres de maille et le paramètre de Cagliotti (W). Le nombre total des paramètres affinés pour les pâtes des ciments bélitiques de boue de forage et de vase après 2, 7 jours et 28 jours est respectivement 45, 45 et 39.

Les références des différents hydrates utilisées par le logiciel d'affinement de la méthode Rietveld sont regroupées dans le Tableau V.4.

**Tableau V.4.** Codes des différents hydrates et minéraux utilisés dans l'affinement Rietveld.

Minéraux	Formule Chimique	RIR	Code ICSD	Code PDF
Portlandite	$Ca(OH)_2$	2,90	34241	00-044-1481
Katoite ( $C_3AH_6$ )	$Ca_3Al_2(OH)_{12}$	2,02	9272	00-024-217
Calcite	$CaCO_3$	02	16710	00-005-586
Wollastonite 2M (CS)	$CaOSiO_2$	1,63	20589	01-072-2297



### III.2.1. Simulation des diffractogrammes des pâtes du ciment bélitique de boue de forage après 2, 7 et 28 jours de durcissement, par le logiciel X'pert High Score Plus

Les diffractogrammes RX, après affinement et simulation par le logiciel X'pert High Score Plus, des pâtes du ciment bélitique de boue de forage après 2, 7 et 28 jours de durcissement, sont donnés dans les Figures V.8-V.10.

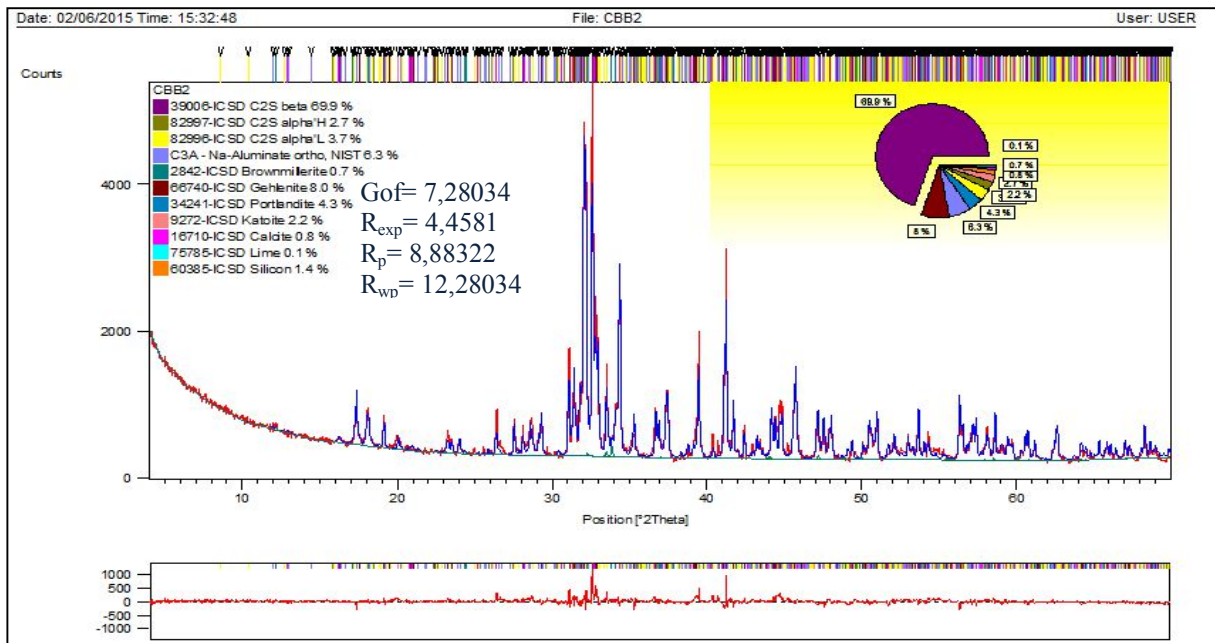


Figure V.8. Diffractogramme RX de la pâte du clinker bélitique de boue de forage après 2 jours de durcissement, simulé par le logiciel X'pert High Score Plus

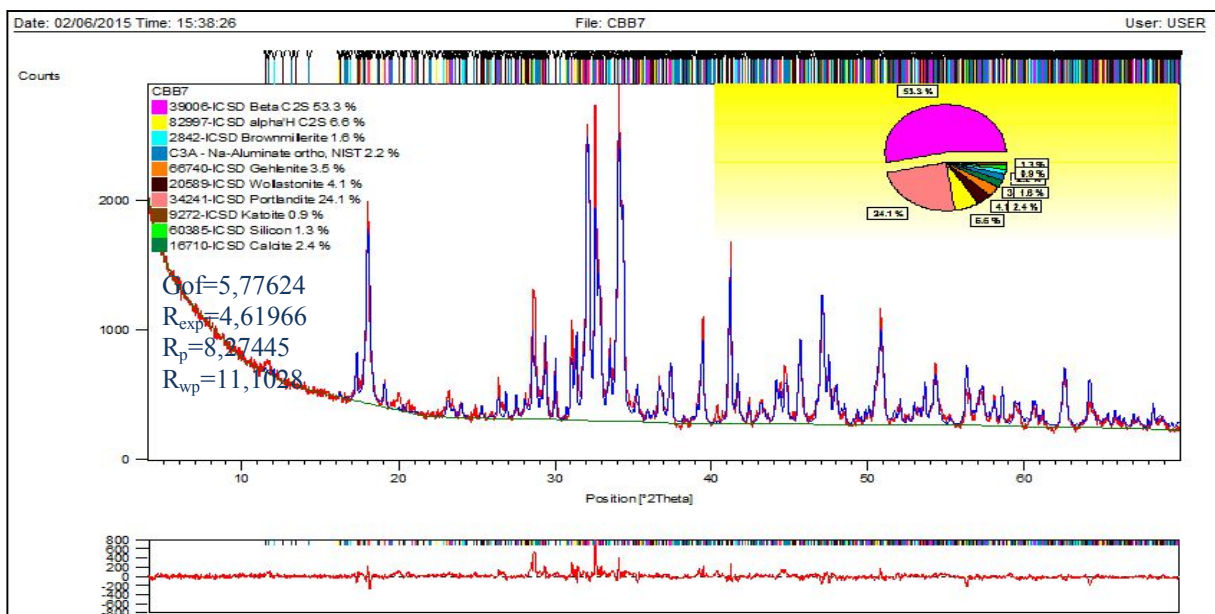
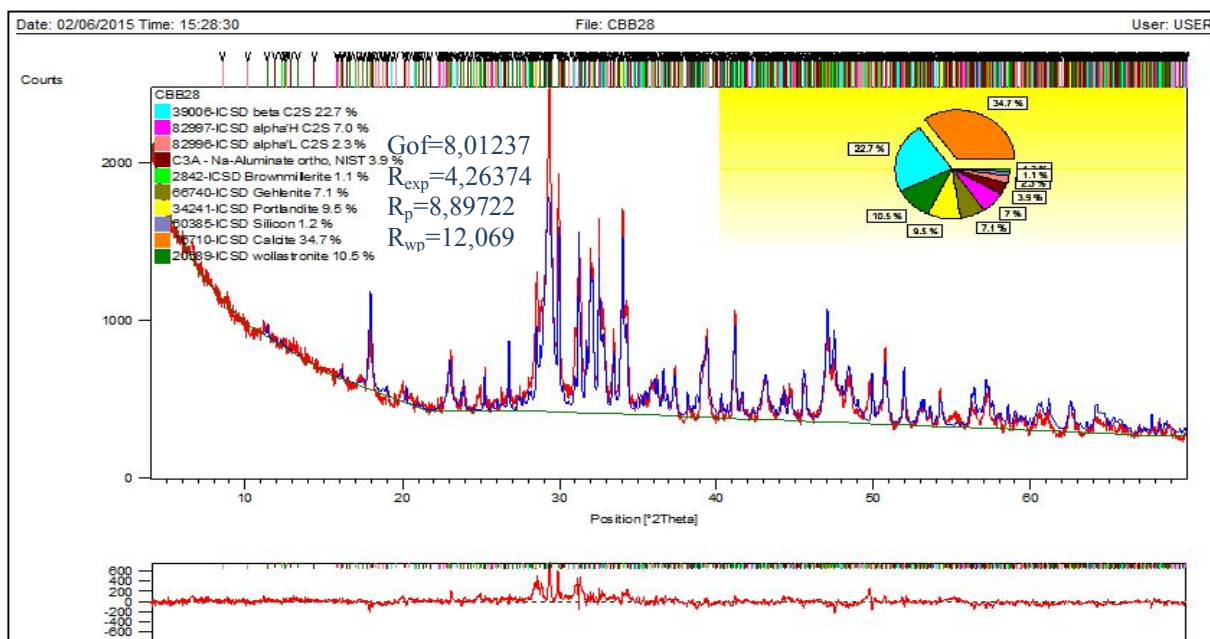


Figure V.9. Diffractogramme RX de la pâte du clinker bélitique de boue de forage après 7 jours de durcissement, simulé par le logiciel X'pert High Score Plus





**Figure V.10.** Diffractogramme RX de la pâte du clinker bélitique de boue de forage après 28 jours de durcissement, simulé par le logiciel X'pert High Score Plus

Après simulation, l'allure des spectres obtenus (Figures V.8-V.10) montre une bonne superposition des diffractogrammes théorique et expérimental pour les pâtes de 2 et 7 jours de durcissement. Par contre, les diffractogrammes des pâtes de 28 jours montrent une légère différence. Ceci est dû à la grande quantité d'amorphe formé lors de l'hydratation.

### III.2.2. Simulation des diffractogrammes des pâtes du ciment béltique de vase de barrage après 2, 7 et 28 jours de durcissement, par le logiciel X'pert High Score Plus

Les Figures V.11-V.13 représentent les diffractogrammes RX théoriques et expérimentaux des pâtes du ciment béltique de vase après 2,7 et 28 jours de durcissement.

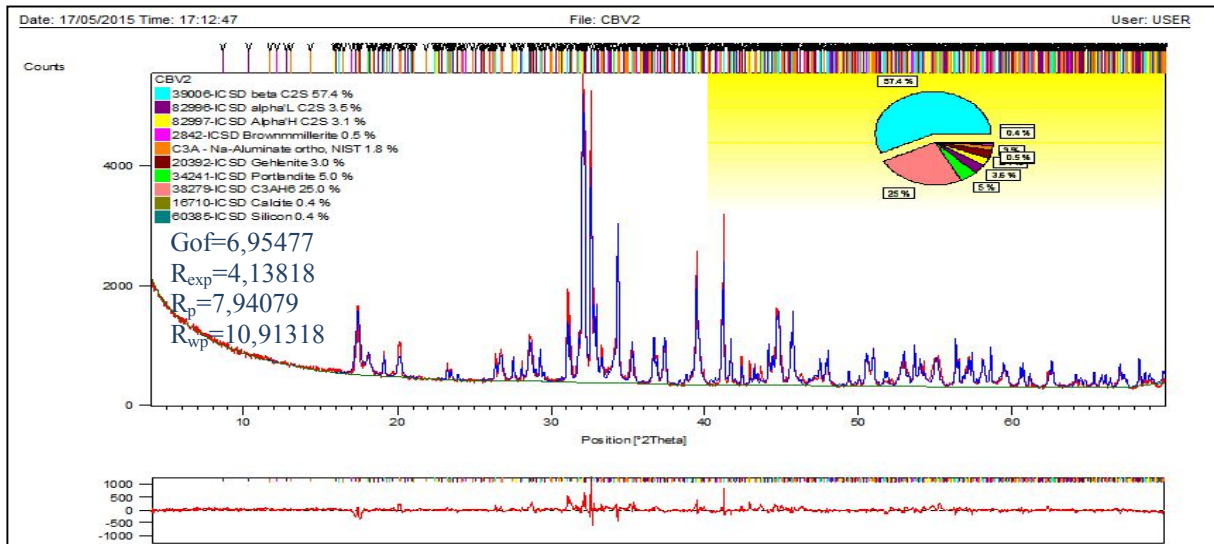


Figure V.11. Diffractogramme RX de la pâte du clinker béltique de vase après 2 jours de durcissement, simulé par le logiciel X'pert High Score Plus

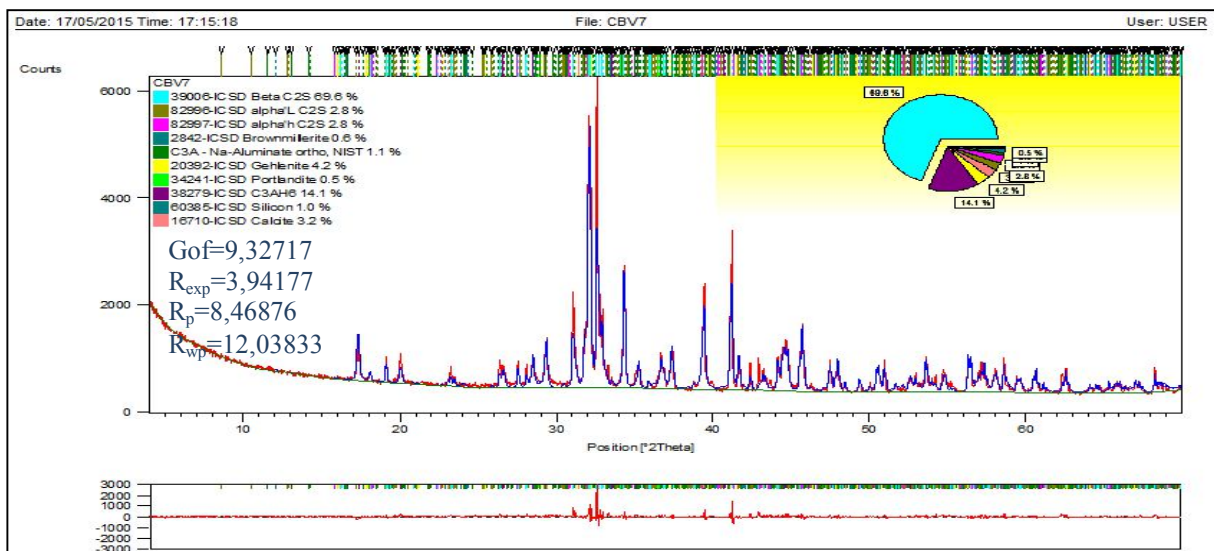
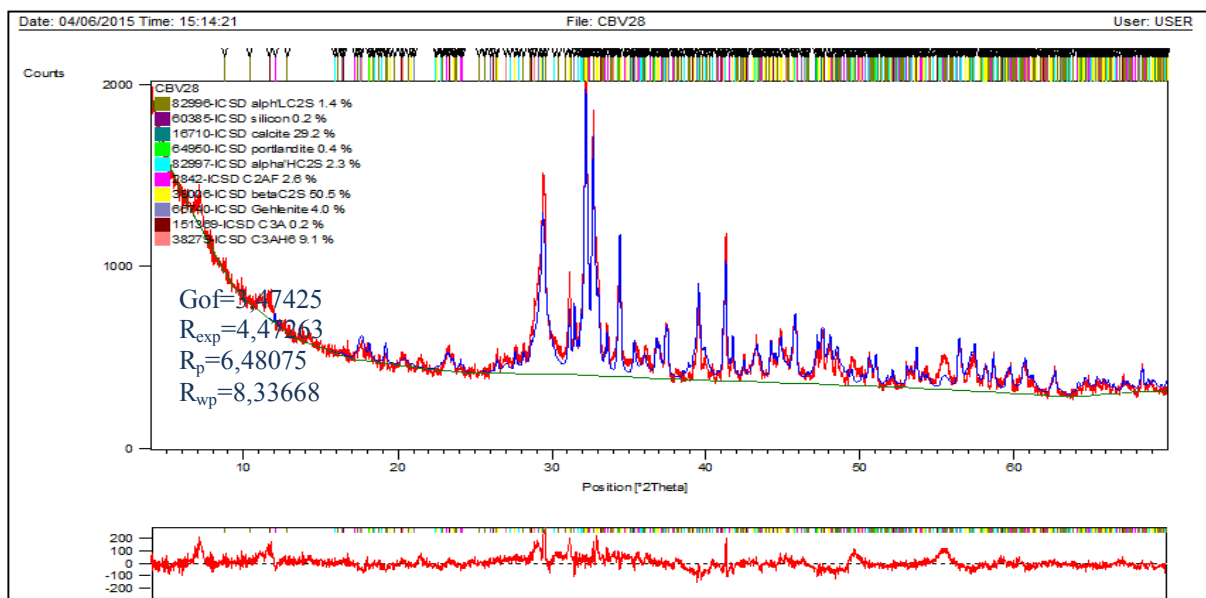


Figure V.12. Diffractogramme RX de la pâte du clinker béltique de vase après 7 jours de durcissement, simulé par le logiciel X'pert High Score Plus



**Figure V.13.** Diffractogramme RX de la pâte du clinker bélitique de vase après 28 jours de durcissement, simulé par le logiciel X'pert High Score Plus

Comme dans le cas des pâtes du ciment de boue de forage, l'allure des diffractogrammes simulés (Figures V.11-V.13) montre une bonne superposition des deux spectres théorique et expérimental pour les pâtes de 2 et 7 jours de durcissement seulement, mais pour 28 jours la superposition n'est pas tout à fait adéquate à cause des phases amorphes formées.

### III.2.3. Etude de l'évolution du durcissement des pâtes des ciments bélitiques selon les résultats de la quantification minéralogique par la méthode de Rietveld

Les résultats des quantifications minéralogiques des différentes pâtes des deux ciments bélitiques après 2, 7 et 28 jours de durcissement, obtenus par la méthode de Rietveld, sont donnés dans le Tableau V.5. L'évolution du pourcentage de la portlandite dans les pâtes avec l'âge de durcissement est représentée par la Figure V.

D'après les résultats obtenus, nous remarquons une diminution des quantités des phases anhydres pour former les hydrates C-S-H/C-A-H et de la portlandite après 2 jours d'hydratation, ce qui prouve la forte réactivité hydraulique des deux ciments. Au-delà de 7 jours de durcissement (Figure V.14), la quantité de portlandite diminue dans la pâte du ciment de vase ce qui explique la présence de la calcite dans les pâtes de ciments, du fait de la carbonatation de la portlandite suivant la réaction suivante :

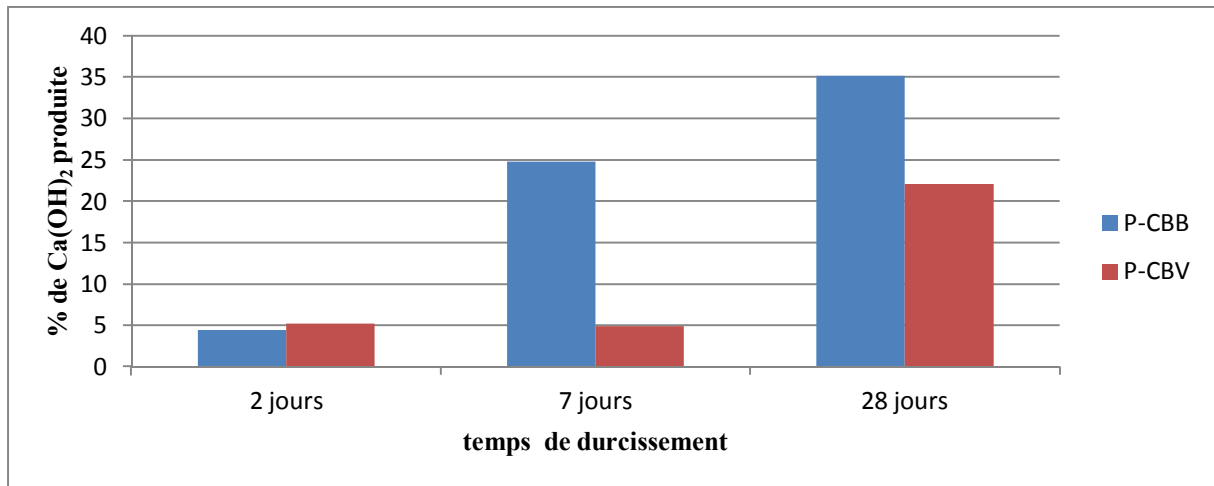


Par contre le pourcentage de la chaux libre tend à disparaître avec le temps.

**Tableau V.5.** Compositions minéralogiques quantitatives (% mas), déterminées par la méthode de Rietveld des pâtes des deux ciments bélitiques après 2, 7 et 28 jours de durcissement

Minéraux	% Massiques des minéraux dans la pâte du ciment bélitique de boue de forage			% Massiques des minéraux dans la pâte du ciment bélitique de vase de barrage		
	2 jours	7 jours	28 jours	2 jours	7 jours	28 jours
$\beta\text{C}_2\text{S}$	69,85444	53,31297	22,72530	57,35122	69,63831	50,48947
$\alpha'_H\text{C}_2\text{S}$	2,70789	6,63166	6,98447	3,05996	2,77884	2,32574
$\alpha'_L\text{C}_2\text{S}$	3,69500	00	2,33089	3,52531	2,82198	1,43832
$\text{C}_3\text{A}$	6,31604	2,17292	3,915993	1,78703	1,10715	0,19688
$\text{C}_2\text{AF}$	0,74239	1,59553	1,05713	0,51215	0,62013	2,58253
$\text{C}_2\text{AS}$	8,02207	3,51228	7,0915	3,01804	4,16110	3,99944
$\text{Ca(OH)}_2$	4,25609	24,05212	9,47878	4,95563	0,46634	0,44495
$\text{C}_3\text{AH}_6$	2,17699	0,89000	00	24,99122	14,14508	9,11329
$\text{CS}$	00	4,68546	10,53964	-	-	-
$\text{CaCO}_3$	0,76954	2,41096	34,6794	0,36211	3,23774	29,19835
$\text{Si}$	1,37954	1,33610	1,19696	0,43733	1,02333	0,21102
$\text{CaO}$	0,08075	00	00	-	-	-

Du fait de la carbonatation de la portlandite en calcite, nous avons recalculé le pourcentage de la portlandite en tenant compte de la quantité de la calcite formée. Les résultats sont donnés dans la Figure V.14 ci-dessous. Cette figure montre l'évolution de la quantité de la portlandite avec le temps de durcissement. Après 2 jours de durcissement, nous remarquons la formation de la portlandite, ce qui explique le bon déroulement de l'hydratation. Au delà de 7 jours de durcissement la quantité de portlandite formée augmente encore plus notamment dans les pâtes de ciment de boue de forage.

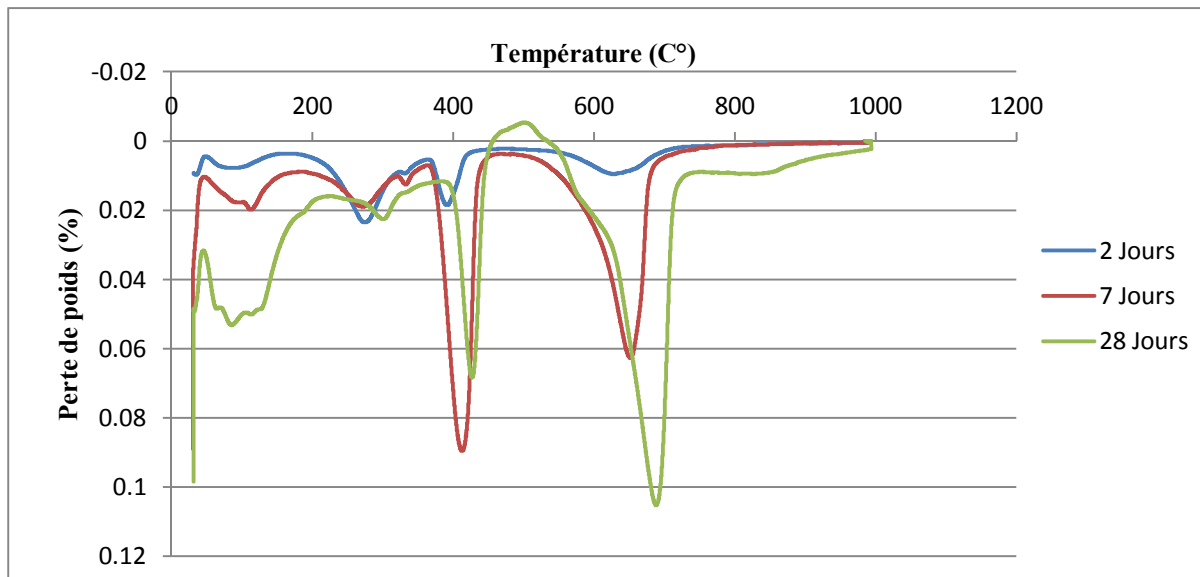


**Figure V.14.** Evolution du pourcentage de la portlandite avec l'âge de durcissement des pâtes des ciments bélitiques de bentonite (P-CBB) et de vase (P-CBV)

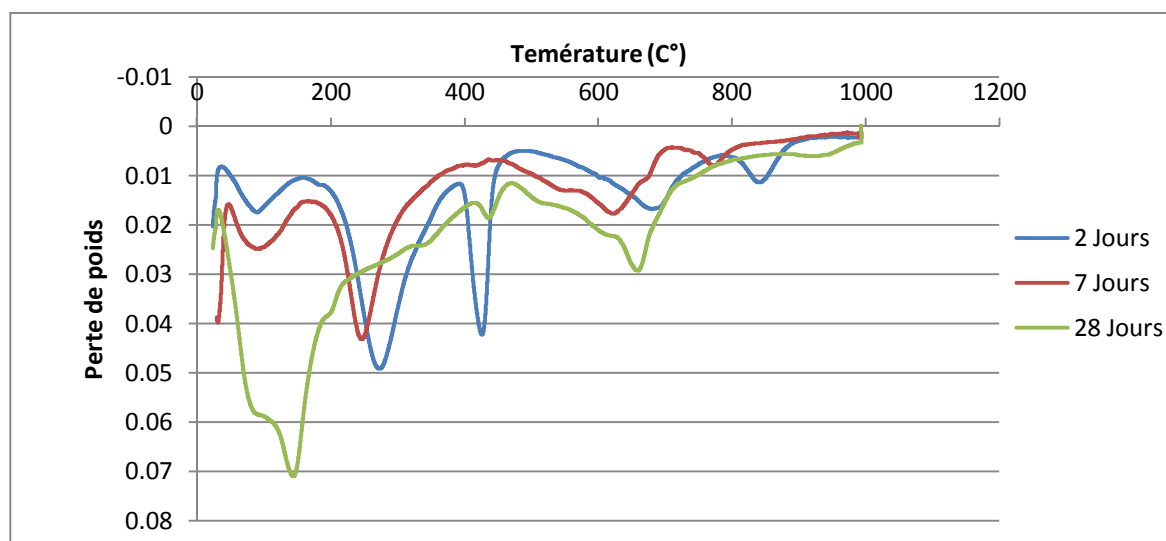
#### IV. Etude de l'hydratation des ciments bélitiques synthétisés par analyse thermogravimétrique (ATG)

L'analyse thermogravimétrique a été utilisée dans cette étude pour déterminer la réactivité hydraulique des ciments bélitique de boue de forage et de vase de barrage hydraulique, et pour suivre l'évolution du durcissement des pâtes de ces ciments dans le temps.

Les Figures IV.15-16 présentent les DTG des pâtes des ciments de boue de forage et de vase après 2, 7 et 28 de durcissement.



**Figure IV.15.** Diagramme DTG de la pâte de ciment de boue de forage après 2, 7 et 28 jours de durcissement.

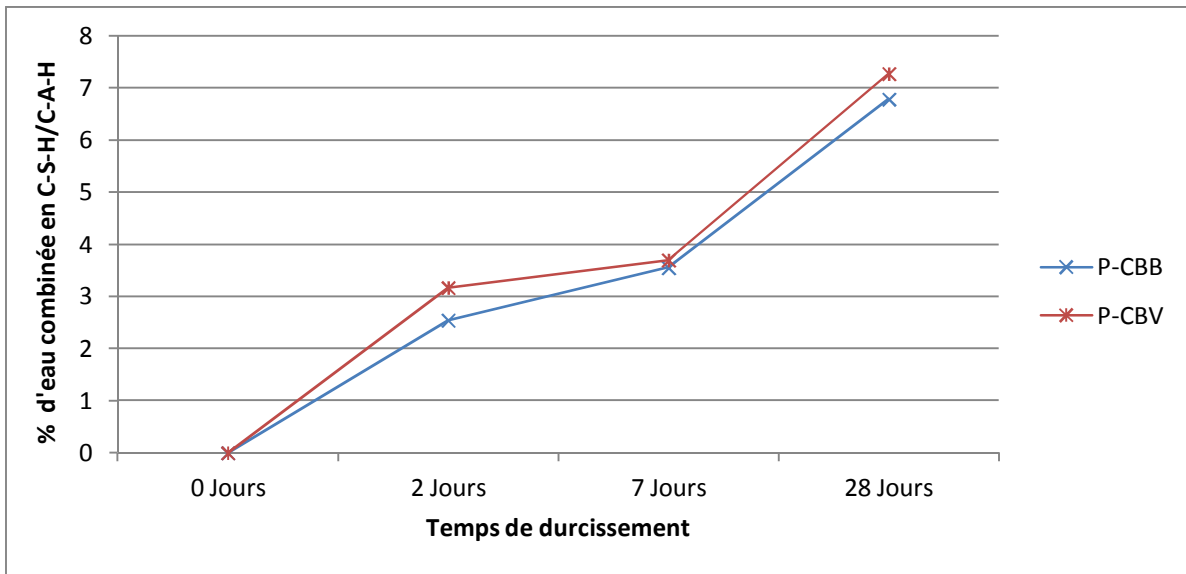


**Figure IV.16.** Diagramme DTG de la pâte de ciment de vase de barrage après 2, 7 et 28 jours de durcissement.

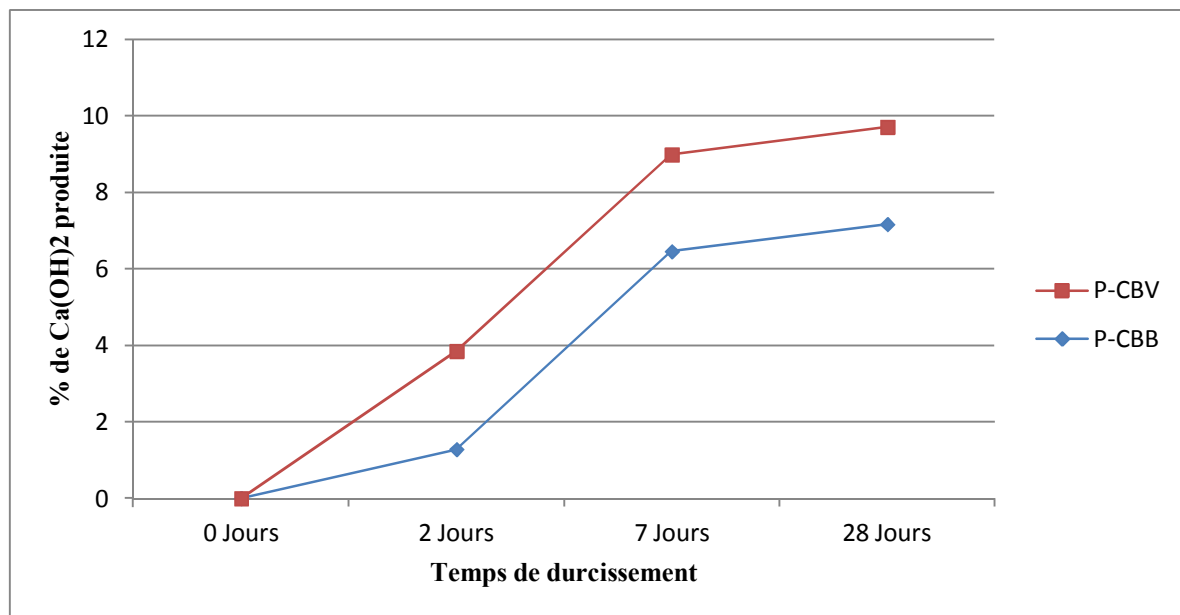
D'après les résultats obtenus, nous constatons trois pics caractéristiques. Le premier pic entre 100 et 250°C correspond à la déshydratation de la pâte du ciment. Cette déshydratation est caractérisée par un départ d'eau libre et d'eau liée au (C-S-H/C-A-H). Le deuxième pic aux alentours de 450-550°C caractérise la portlandite. Au delà de 650°C, le troisième pic correspond à la décarbonatation de la calcite présente dans la pâte, ce qui explique la diminution de l'intensité du pic de portlandite dans la pâte de ciment de boue de forage après 28 jours de durcissement et dans les pâtes de ciment de vase de barrage après 7 et 28 jours de durcissement. Ces résultats sont en accord avec l'analyse quantitative par la méthode de Rietveld ci-dessus.

Pour évaluer la réactivité hydraulique des deux ciments bélitiques (de boue de forage et de vase), nous avons tracer l'évolution des pourcentages de l'eau liée au C-S-H/C-A-H et de la portlandite  $[Ca(OH)_2]$  en fonction du temps de durcissement des pâtes. L'eau liée au C-S-H/C-A-H et la portlandite sont issues de l'hydratation du ciment bélitique. Les pourcentages de ces hydrates sont déterminés par l'analyse thermogravimétrique.

Les Figures V.17-18 représentent l'évolution du pourcentage de l'eau combinée et de la portlandite formée avec l'âge de durcissement. Nous constatons que la quantité des C-S-H/C-A-H et de la portlandite formés augmente au cours de l'hydratation, cela est du à la réactivité hydraulique des ciments synthésés. Ceci est en conformité avec les résultats de la méthode de Rietveld.



**Figure V.17.** Evolution du pourcentage de l'eau liée au C-S-H/C-A-H avec l'âge de durcissement des pâtes des ciments bélitiques de boue de forage (P-CBB) et de vase (P-CBV), déterminé par ATG.



**Figure V.18.** Evolution du pourcentage de la portlandite avec l'âge de durcissement des pâtes des ciments bélitiques de boue de forage (P-CBB) et de vase (P-CBV), déterminé par ATG.

## V. Quantification de la phase amorphe présente dans les pâtes des ciments bélitiques synthétisés

Pour estimer la fraction amorphe contenue dans les pâtes des ciments bélitiques après 2, 7 et 28 jours d'hydratation, nous avons utilisé la méthode d'étalon externe, utilisée précédemment dans le chapitre IV, en combinaison avec la méthode de Rietveld. Les résultats des analyses de Rietveld et d'étalon externe, donnant les compositions minéralogiques en phases cristallines et amorphes des pâtes, sont regroupés dans le Tableau V.6. Il est à noter que la phase amorphe dans la pâte du ciment est constituée principalement du gel de C-S-H/C-A-H.

**Tableau. V.6.** Compositions minéralogiques (% massique), en phases cristallines et amorphes déterminées par la méthode de Rietveld associée à celle d'étalon interne, des pâtes des ciments bélitiques de boue de forage et de vase après 2, 7 et 28 jours de durcissement.

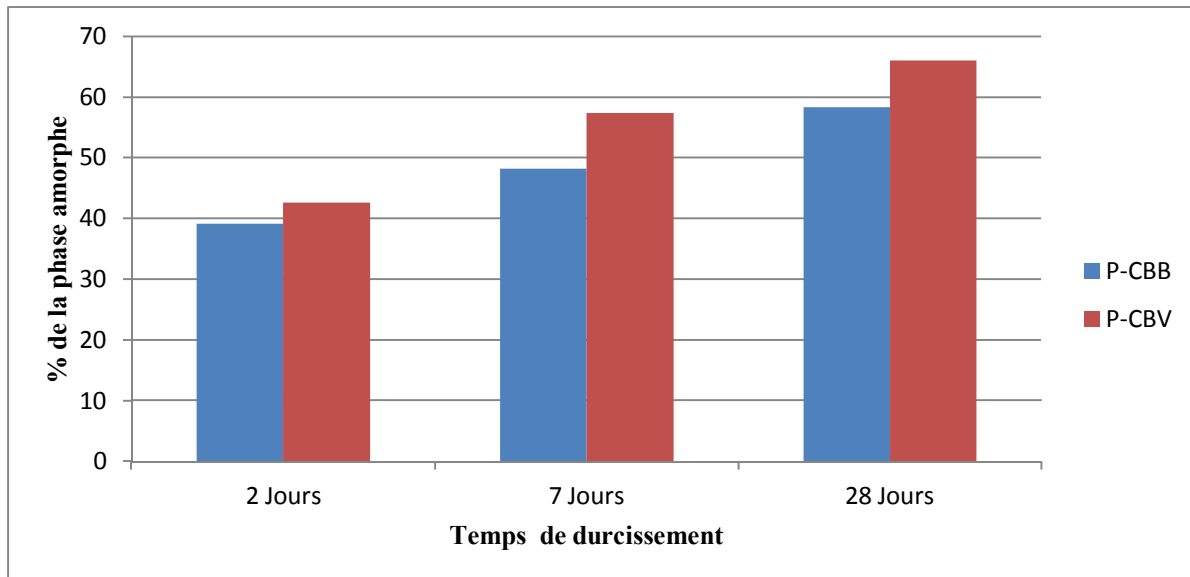
Minéraux	% Massiques des minéraux dans la pâte du ciment bélitique de boue de forage			% Massiques des minéraux dans la pâte du ciment bélitique de vase de barrage		
	2 jours	7 jours	28 jours	2 jours	7 jours	28 jours
$\beta\text{C}_2\text{S}$	45,40	27,55	9,47	29,71	29,53	17,62
$\alpha'_H\text{C}_2\text{S}$	1,75	3,44	2,91	2,01	1,17	0,82
$\alpha'_L\text{C}_2\text{S}$	2,28	00	0,9	2,17	1,22	0,59
$\text{C}_3\text{A}$	4,55	0,87	1,66	0,88	0,86	0,05
$\text{C}_2\text{AF}$	0,5	0,81	0,46	0,31	0,25	0,09
$\text{C}_2\text{AS}$	0,47	1,8	2,95	1,96	1,77	1,38
$\text{Ca(OH)}_2$	2,76	12,44	3,95	3,23	0,22	0,16
$\text{C}_3\text{AH}_6$	1,66	0,81	00	16,56	5,84	2,97
$\text{CS}$	00	2,17	4,30	-	-	-
$\text{CaCO}_3$	0,54	1,24	14,46	0,27	1,38	10,21
$\text{Si}$	0,9	0,69	0,5	0,24	0,43	0,11
$\text{CaO}$	0,05	00	00	-	-	-
<b>Phase amorphe</b>	39,11	48,17	58,36	42,66	57,35	66,02

Les résultats de l'analyse quantitative de l'ensemble des phases cristallines et amorphes en utilisant la méthode d'étalon externe avec la méthode de Rietveld, ont montré la diminution



de la quantité des phases anhydres et l'augmentation de la fraction amorphe (C-S-H/C-A-H) au cours du temps. Or la quantité de la phase amorphe dans les pâtes du ciment de vase est plus grande que celle du ciment de boue de forage. Ces résultats sont en accord avec ceux trouvés par l'analyse ATG.

La Figure ci-dessous illustre l'évolution de la teneur en phase amorphe (C-S-H/C-A-H) dans les pâtes des ciments bélitiques étudiés.



**Figure V.19.** Evolution du pourcentage de la phase amorphe (C-S-H/C-A-H) avec le temps de durcissement des pâtes de ciment (P-CBB, P-CBV)

## VI. Conclusion

L'utilisation de la méthode de Rietveld sur DRX de poudre pour la détermination de la composition minéralogique des clinkers bélitiques à base de boue de forage et de vase de barrage hydraulique, synthétisés par la méthode hydrothermale, a conduit à une quantification minéralogique adéquate des ciments anhydres et de leurs pâtes.


Cette méthode a montré que les clinkers obtenus sont purement bélitique avec l'existence de trois phases réactives de bélite ( $\alpha'_L$ -C<sub>2</sub>S,  $\alpha'$ -C<sub>2</sub>S et  $\beta$ -C<sub>2</sub>S). La teneur en chaux libre estimée est très faible pour le clinker à base de vase, ce qui témoigne la bonne combinaison des oxydes lors de la cuisson, ces résultats sont en accord avec le calcul de bogue.

Pour suivre l'évolution de l'hydratation de ces clinkers et juger leur réactivité hydraulique, nous avons simulé les spectres de l'analyse DRX appliquée sur les pâtes des ciments bélitiques de boue de forage et de vase après 2, 7 et 28 jours de durcissement par le logiciel d'affinement Rietveld X'pert High Score Plus. La quantification par l'affinement de Rietveld a estimé les quantités des phases anhydres restantes et celles de la portlandite et des hydrates

(C-S-H/C-A-H) formés. La transformation des anhydres en hydrates permet de déduire que les ciments bélitiques synthétisés sont fortement réactifs. Cette réactivité est due à leurs compositions minéralogiques qui renferment les phases réactives de la bélite ( $\alpha'_L$ -C<sub>2</sub>S,  $\alpha'$ -C<sub>2</sub>S et  $\beta$ -C<sub>2</sub>S), en plus d'autres phases comme C<sub>12</sub>A<sub>7</sub>, C<sub>3</sub>A et C<sub>2</sub>AF, ce qui est confirmé par l'analyse thermique.

À l'aide de la méthode de l'étalon externe et les résultats de l'affinement par la méthode de Rietveld et l'analyse thermique, nous avons déterminé la fraction amorphe dans les pâtes de ciment. La quantité de la phase amorphe (C-S-H/C-A-H) estimée dans les pâtes de ciment de vase était plus grande que celle des pâtes de ciment de boue de forage.

Nous pouvons conclure que la méthode de Rietveld est fiable pour être utilisée dans la quantification minéralogique des phases cristallines et amorphes du ciment anhydre et hydraté. La simplicité de la méthode facilite son utilisation, mais une bonne connaissance en cristallographie est recommandée.



# **Conclusion Générale**

## Conclusion Générale

Cette étude s'inscrit dans le cadre de recherche de notre équipe du Laboratoire des Eco-Matériaux Fonctionnels et Nanostructurés (LEMFN), qui consiste en l'élaboration de liants écologiques (éco-ciments). L'objectif principal de cette étude est l'utilisation de la méthode de Rietveld pour :

- La détermination de la composition minéralogique d'un clinker bélitique synthétisé par la méthode hydrothermale à partir de mélange de boue de forage et de vase de barrage hydraulique.
- L'évaluation de l'activité pouzzolanique de la même vase traitée thermiquement et hydrothermiquement.

Dans ce travail, la détermination de la composition minéralogique du clinker bélitique et de l'activité pouzzolanique des pouzzolanes synthétisées étaient réalisées à l'aide de la diffraction des rayons X sur poudre combinée à la méthode de Rietveld. Cette méthode a conduit à une quantification minéralogique raisonnable des différents minéraux existants dans ces clinkers. Elle a montré également, que les clinkers obtenus sont purement bélitique avec l'existence de trois phases réactives de bélite ( $\alpha'_L$ -C<sub>2</sub>S,  $\alpha'_H$ -C<sub>2</sub>S et  $\beta$ -C<sub>2</sub>S). Ces résultats sont en accord avec ceux trouvés par le calcul de bogue. La teneur en chaux libre estimée est nulle pour le clinker à base de vase, ce qui témoigne la bonne combinaison des oxydes lors de la cuisson, contrairement au clinker bélitique de boue de forage qui renferme un fort taux de chaux libre avec la présence de la silice libre, cela est dû à la mauvaise combinaison entre ces oxydes.

Pour suivre l'évolution de l'hydratation de ces clinkers et juger leur réactivité hydraulique, nous avons simulé les spectres de l'analyse de DRX appliquée sur des pâtes des ciments bélitiques de boue de forage et de vase après 2, 7 et 28 jours d'hydratation par le logiciel d'affinement Rietveld X'pert High Score Plus. La quantification par l'affinement de Rietveld a estimé les quantités de portlandite et des C-S-H/C-A-H formés, après hydratation des minéraux anhydres du ciment (phases de C<sub>2</sub>S et d'aluminate calcique) qui diminuent dans le mélange. Ces résultats, en conformité avec l'analyse thermogravimétrique (ATG), montrent que les ciments bélitiques synthétisés sont réactifs, dont leur réactivité est due à leurs

compositions minéralogiques renfermant les phases réactives de la bélite ( $\alpha'_L$ -C<sub>2</sub>S,  $\alpha'_H$ -C<sub>2</sub>S et  $\beta$ -C<sub>2</sub>S), en plus d'autres phases comme C<sub>12</sub>A<sub>7</sub>, C<sub>3</sub>A et C<sub>2</sub>AF.

Nous avons pu déterminer la fraction amorphe dans les pâtes des ciments béliques synthétisés par la méthode d'étalon externe associée à celle de Rietveld. La quantité de la phase amorphe estimée dans les pâtes du ciment de vase est plus grande que celle des pâtes du ciment de boue de forage.

L'utilisation de la diffraction des rayons X sur poudre combinée à la méthode de Rietveld a été également utilisée pour évaluer l'activité pouzzolanique de la vase de barrage hydraulique après traitement.

Les résultats des tests d'activité pouzzolanique appliqués sur la vase brute et traitée ont montré que la vase traitée thermiquement à 800°C développe une très grande activité pouzzolanique, dont la consommation de la portlandite augmente avec le temps. La vase traitée hydrothermiquement présente une bonne activité mais atteint son maximum au jeune âge. Les résultats de la réaction pouzzolanique ont montré que la vase traitée thermiquement et hydrothermiquement présente une forte activité pouzzolanique après 2 jours de durcissement, ce qui est traduit par la formation de la grande quantité de portlandite et minéraux d'hydratation (C-S-H/C-A-H et gismondine). Le traitement de la vase permet l'amélioration de l'activité pouzzolanique au jeune âge.

La vase calcinée à 800°C, conserve sa forte réactivité même après 7 et 28 jours d'hydratation, contrairement à la vase traitée hydrothermiquement qui présente une faible activité à long terme, du fait de la faible quantité des hydrates formés. Ces résultats sont en corrélations avec le test de chaux saturée et de Frattini.

Les résultats de l'application de la méthode de Rietveld, comparés aux résultats de l'ATG, ont montré que cette vase est pouzzolanique et que la méthode de Rietveld est fiable.

L'analyse quantitative en utilisant la méthode de l'étalon externe associée à celle de Rietveld permet d'estimer la teneur en phase amorphe des différents échantillons.

A la fin de cette étude, nous avons à signaler que la méthode de Rietveld est une technique fiable et efficace pour la quantification minéralogique de mélanges complexes, comme le ciment et ses constituants. Cette méthode permet également de distinguer quantitativement entre les phases minéralogiques, d'évaluer la réactivité du ciment bélique et de la pouzzolane additionnée. Néanmoins, cette méthode nécessite une bonne connaissance en cristallographie et minéralogie afin de traiter les cas délicats et d'orienter l'analyse vers l'obtention de résultats logiques et correctes avec plus de précision, moins d'erreurs et faible écart.

# Perspectives

Les perspectives de ce travail de recherche seront réalisées dans le cadre de la thèse de Doctorat En Sciences. Les principaux points à traiter sont :

- 1- Perfectionnement sur la méthode de Rietveld pour son application dans la quantification des matériaux de compositions complexes, comme les déchets industriels.
- 2- L'utilisation de la méthode de Rietveld pour la résolution de structure des différentes phases minéralogiques actives dans le ciment.
- 3- Etude de la durabilité des pâtes de ciment durci en déterminant la nature, la nanostructure, la composition minéralogique et les propriétés physicochimiques des gels C-S-H/C-A-H.



# **Références bibliographiques**

## Références bibliographiques

- [1]. Protection de l'environnement. Institut national de la statistique et des études économiques. France.
- [2]. **Mehta P.K.** Energy, resources and the environment - a review of the US cement industry. World Cement Technology. 1978, July-August: 144-60.
- [3]. **Lawrence C. D.** The Production of Low-Energy Cements. The Chemistry of Cement and Concrete. P 441-70.
- [4]. **Davis P, Stringer J. A, Watson D.** Making the most of materials - cement, Swindon, UK. Science Research Council, 1979. Chapter 7.
- [5]. **Mehta P. K.** Investigations on energy-saving cements. World Cement Technology, 1980, May : 166-77.
- [6]. **Haas J.** Etude expérimentale et modélisation thermodynamique du système CaO-SiO<sub>2</sub>-(Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)-H<sub>2</sub>O. Université de Bourgogne. France.
- [7]. **Wilson J. W, Ding Y.C,** A comprehensive report on pozzolanic admixtures, the cement industry, market and economic trend and major companies operating in the far east, with reference to Pagan Island (2007).
- [8]. **Damtoft J. S, Lukasik J, Herfort D, Sorrentino D, Gartner E.M,** Sustainable development and climate change initiatives, Cement. Concrete. Reseach. 38 (2) (2008) p 115–127.
- [9]. **Massazza F,** Properties and applications of natural pozzolanas, in : Bensted J, Barnes P (Eds.), Structure and Performance of Cements, 2nd edition, Spon Press, London, 2001, pp. 326–352.
- [10]. **Takemoto K, Uchikawa H,** Hydratation des ciments pouzzolaniques, Proceedings of the 7th International Conference on the Chemistry of Cement, Paris, France, 1980, IV–2, 1–29.
- [11]. **Cook D.J,** Natural pozzolanas, in : Swamy R.N (Ed.), Cement Replacement Materials, Surrey University Press, 1986, pp. 1–39.
- [12]. **Samjay N.P, Anil K.G, Subhash S.D,** Metakaolin-pozzolanic material for cement in high strength concrete, Journal of Mechanical and Civil Engineering, 2278-1684 P 46-49.
- [13]. **Bastide J. C, Pliskin L,** la fabrication du ciment, Edition Eyrolles, 1992.



- [14]. **Lea F.M**, The Chemistry of Cement and Concrete, Ed. Arnold, 3th Ed ; Glasgow(1970), pp. 414-453.
- [15]. **Furian V, Houst Y**, Les matériaux pouzzolaniques et leurs utilisation, laboratoire des matériaux pierreux de l'EPF, Lausanne, chronique du LMP 1980.
- [16]. **Massazza F**, Chemistry of pozzolanic additions and mixed cements. Il Cemento 1976, 73, vol 1, p 3-38.
- [17]. **Urhan S**, Alkali silica and pozzolanic reaction in concrete. Parte1. Interpretation of published results and an hypothesis concerning the mechanism, Cement and Concrete Research, 17(1) (1987), p 141-152.
- [18]. **Garcia Diaz. E**, Réactivité pouzzolanique des métakaolinites : corrélations avec les caractéristiques mineralo-gitologiques des kaolinites, thèse de l'école des mines d'Alès. Génie des procédés (1995).
- [19]. **Prince W, Castanier G, Giafferi J.L**, Similarity between alkali-aggregate reaction and natural alteration of rocks, Cement and Concrete Research, 31 (2) (2001) p 271-276.
- [20]. **De Silva P.S, Glasser F.P**, Phase relations in the system CaO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O relevant to metakaolin-calcium hydroxide hydration, Ciment and Concrete Research, 23 (3) (1993) p 627-639.
- [21]. **Dron R, Brivot F**, thermodynamic and kenetic approach to the alcali-silica reaction. Part 2. experiment, Cement and Concreate Research, 23 (1) (1993), p 93-103.
- [22]. **Vittori C, Cereseto A**. Solubilizzazione progressiva della silice e R<sub>2</sub>O<sub>3</sub> dei materiali pouzzolanici sotto Tazione della calce per valutazione del valore idraulico dei materiali stessi. La Chimica e L'Industria 1935, 17, p 646-50.
- [23]. **Barret P, Menetrier D, Cottin B**, study of silicate lime solution reaction. Cement and Concrete Research, n° 07, p 61-67
- [24]. **Shi C**, An overview on the activation of reactivity of natural pozzolans, Canadian Journal of Civil Engineering, vol. 28(5), p778-786, 2001.
- [25]. **Malquori G.**, Portland-Pozzolan Cement, International Symposium on the Chemistry of Cement, 4, Washington, D.C, Paper VIII-3, 2, p983-1006, 1960
- [26] **Patil S.N, Gupta A.K, Dashpande S.S**. Metakaolin-pozzolan material for cement for cement in high strength concrete. Journal of Mechanical and Civil Engineering. 2278-1684, p46-49.
- [27]. **Dron R**, L'activité pouzzolanique, Bulletin de Liaison des Laboratoires des Ponts et Chaussées, n° 93, 1978, pp. 66-69.

- [28]. **Massazza F**, Chemistry of pozzolanic additions and mixed cements, in 6th International Congress on the Chemistry of Cement, Moscow, September 1974.
- [29]. **Costa U, Massazza F**. Influenza del trattamento termico sulla reattività con la calce di alcune pozzolane naturali. *Il Cemento* 1977 ; no. 3: 105-22.
- [30]. **Turriziani R, Schippa G**. Influenza dei trattamenti termici sulle proprietà delle pozzolane Laziali. *La Ricerca Scientifica* 1956 ; 24: 600-6.
- [31]. **Zur Strassen H**. Die Chemischen Reaktionen bei der Zement erhärtung. *Zement-Kalk-Gips* 1958 ; no. 4: 137-43.
- [32]. **Lee C. Y, Lee H. K, Lee K. M**. Strength and microstructural characteristics of chemically activated fly-ash-cement systems. *Cement and Concrete Research.*, 33(3) : 425-431, 2003.
- [33]. **Palomo A, Grutzeck M. W, Blanco M. T**. Alkali-activated fly ashes : A cement for the future. *Cement and Concrete Research.*, 29: 1323-1329. 1999
- [34]. **Wu X, Jiang W, Roy D. M**. Early activation and properties of slag cement. *Cement and Concrete Research.*, 20: 961-974, 1990.
- [35]. **Martinez-Ramirez S, Palomo A**. Microstructure studies on portland cement pastes obtained in highly alkaline environments. *Cement and Concrete Research.*, 31(11) : 1581-1585, 2001.
- [36]. **Alonso S, Palomo A**. alkaline activation of metakaolin and calcium hydroxide mixtures : influence of temperature, Activator. Concentration and Solid Ratio. *Mater. Lett.* 2001. 47(1-2) : 55-62.
- [37]. **Puertas F, Martinez-Ramirez S, Alonso S, Vazquez T**. Alkali-activated fly ash/slag cement strength behaviour and hydration products. *Cement and Concrete Research*, 30: 1625-1632, 2000.
- [38]. **Xu A, Sarkar L**. Microstructural study of gypsum activated fly ash hydration in cement paste. *Cement and Concrete. Research*, 21(6) : 1137-1147, 1991.
- [39]. **Li D, Chen Y, Shen J, Su J, Wu X**. The influence of alkalinity on activation and microstructure of fly ash. *Cement. Concrete. Research.*, 30: 881, 2000.-886.
- [40]. **Shi C, Day R. L**. Acceleration of the reactivity of fly ash by chemical activation. *Cement and Concrete Research*, 25: 15-21, 1995.
- [41]. **Poon C. S, Kou S. C, Lam L, Lin Z. S**. Activation of fly ash/cement systems using calcium sulfate anhydrite (CaSO<sub>4</sub>). *Cement and Concrete Research*, 31: 873-881, 2001.

- [42]. **Ma W, Liu C. L, Brown P. W, Lomarneni S.** Pore structures of fly ashes activated by  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  and  $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ . *Cement and Concrete Research.*, 25 (2) : 417-425, 1995.
- [44]. **British Standard (BS) 3892** : Pulverised-fuel ash. Part 1. Specification for pulverised fuel ash for use with Portland cement, 1997.
- [45]. **American Society for Testing and Materials (ASTM) C-618.** Standard specification for coal fly ash and raw or calcined natural pozzolan for use in concrete, 2005.
- [46]. **Donatello S, Tyrer M, Cheeseman C. R,** Comparison of test methods to assess pozzolanic activity, *Cement and Concrete Composites* (2009).
- [47]. **British Standard Euronorm (BS EN) 196.** Methods of testing cement. Part 5: Pozzolanicity test for pozzolanic cement, 2005.
- [48]. **Rahhal V, Talero R.** Influence of two different fly ashes on the hydration of portland cements. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry* 2004 ; 78:191-205.
- [49]. **Frias M, Villar-Cocina E, Sanchez de Rojas MI, Valencia-Morales E.** The effect that different pozzolanic activity methods has on the kinetic constants of the pozzolanic reaction in sugar cane straw-ash/lime systems : Application of a kinetic-diffusive model. *Cement and Concrete Research* 2005 ; 35:2137-2142.
- [50]. **ISO,** essai de pouzzolanicit  pour le contrôle des ciments pouzzolaniques, recommandation ISO R 863 Genève 1968.
- [51]. **Bich C,** contribution à l'activité thermique du kaolin :  volution de la structure cristallographique et activité pouzzolanique, Thèse de doctorat, institut national des sciences appliquées de Lyon, 2005.
- [52]. **Lea F.M,** Lea's chemistry of cement and concrete. Edité par P.C. Hewlett. Londres : Wiley, John and Sons, 1998, 1092 p.
- [53]. **Neville A.M** Propriétés du b ton. Paris : Editions Eyrolles (traduction du CRIB), 2000, 806 p.
- [54]. **Schwarz W, Sujata K, Jennings H.M, Gerdes A, Wittmann F.H.** Chemically modified hydration of Portland cement and its implication for the kinetics of the hydration of ordinary Portland cement. Why does cement set ? Second RILEM Workshop on Hydration and Setting, Dijon (France), 1997, p. 235-253.
- [55]. **Fratini N.** Ricerche sulla calce di idrolisi nelle paste di cemento : Nota I. *Annali di Chimica* 1949, 39: 41-9.
- [56]. **Fratini N.** Ricerche sulla calce di idrolisi nelle paste di cemento : Nota II. Proposta di un saggio per la valutazione chimica di cementi pozzolanici. *Annali di Chimica* 1950,40 :461-9.

- [57]. **European Committee for Standardisation**. Methods of testing cement - pozzolanicity test for pozzolanic cements, 1994, CEN EN 196.V.
- [58]. **European Committee for Standardisation**. Cement - composition, specifications and conformity criteria - common cements, 1992, CEN prEN 197-1.
- [59]. **Dalziel J.A, Gutteridge W.A**. The influence of pulverized-fuel ash upon the hydration characteristics and certain physical properties of a Portland cement paste. Cement and Concrete Association Technical Report 560, 1986: 28 pp.
- [60]. **Copeland L.E, Kantro D.L**. Hydration of Portland cement. In : Proceedings of the 5th International Symposium on the Chemistry of Cement, Tokyo, 1968, vol. II : 387-421.
- [61]. **Fraay ALA, Bijen J.M, de Haan Y.M**. The reaction of fly ash in concrete : a critical examination. Cement and Concrete Research 1989, 19: 235-46.
- [62]. **Diamond S, Sheng Q, Olek J**. Evidence for minimal pozzolanic reaction in a fly ash cement during the period of major strength development. Pore structure and permeability of cementitious materials. In : Materials Research Society Symposium Proceedings, Boston, 28-30 November, 1988. 1989.
- [63]. **Feldman RF**. Significance of porosity measurements on blended cement performance. In : Malhotra, VM ed. Proceedings of the 1st International Conference on the use of fly ash, silica fume, slag and other mineral by products in concrete, Montebello, Canada 1983. American Concrete Institute Special Publication 79, vol. I : 415-33.
- [64]. **Costa J, Massazza F**. Natural pozzolanas and fly ashes : analogies and differences. Proceedings of symposium N on effects of fly ash incorporation in cement and concrete, Boston, 16-18 November, 1981, Materials Research Society. 134-44.
- [65]. **Zhang M.H, Gjorv E**. Effect of silica fume on cement hydration in low porosity cement pastes. Cement and Concrete Research 1991, 21: 800-8.
- [66]. **Abdul-Maula S, Odler I**. Hydration reactions in fly-ash-portland cements. In : Malhotra, VM ed. Proceedings of symposium N on effects of fly ash incorporation in cement and concrete, Boston, 16-18 November, 1981. Materials Research Society : 102-11.
- [67]. **Berry E.E, Hemmings R.T, Langley W.S, Carette G.G**. Beneficiated fly ash : hydration, microstructure, and strength development in portland cement systems. In: Malhotra, VM ed. Proceedings of the 3rd international conference on fly ash, silica fume, slag, and natural pozzolans in concrete, Trondheim, 1989. American Concrete Institute Special Publication 114 ; vol. I : 241-73.
- [68]. **Berry E.E, Hemmings R.T, Zhang M.H, Cornelius B.J, Golden D.M**. Hydration in

- high-volume fly ash concrete binders. American Concrete Institute Materials Journal 994 90(4) : 3n-9
- [69]. **Marsh B.K, Day R.L.** Pozzolanic and cementitious reactions of fly ash in blended cement pastes. Cement and Concrete Research 1988, 18: 301-10.
- [70]. **Takemoto K, Uchikawa H.** Hydratation des ciments pouzzolaniques. In : Proceedings of the 7th International Congress on the Chemistry of Cement, Paris, 1980, vol. I : IV-2/1-21.
- [71]. **Lukas W.** The influence of an austrian fly ash on the reaction processes in the clinker phases of Portland cements. Materials and Structures : Research and Testing 1976, 9(53) : 331-7.
- [72]. **Mohan K, Taylor H.F.W.** Pastes of tricalcium silicate with fly ash – analytical electron microscopy, trimethylsilylation and other studies. In : Proceedings of symposium N on effects of fly ash incorporation in cement and concrete, Boston, 16-18 November, 1981. Materials Research Society : 54-9.
- [73]. **Li S, Roy D.M, Kumar A.** Quantitative determination of pozzolanas in hydrated systems of cement or  $\text{Ca(OH)}_2$  with fly ash or silica fume. Cement and Concrete Research 1985, 15: 1079-86.
- [74]. **Chatterji S.** Reactivity of high specific surface silicas and mobility of  $\text{Ca(OH)}_2$  in cement paste. Cemento 1986, 3: 223-5.
- [75]. **Turriziani R.** Les pouzzolanes Italiennes et les ciments pouzzolaniques : II. Silicates Industries 1958, 23: 265-70.
- [76]. **Grutzeck M.W, Roy D.M, Scheetz B.E.** Hydration mechanisms of high-lime fly ash in Portland-cement composites. In : Proceedings of symposium N on effects of fly ash incorporation in cement and concrete, Boston, 16-18 November, 1981. Materials Research Society : 92-101.
- [77]. **Massazza F, Daimon M.** Conference Report : Chemistry of hydration of cements and cementitious systems. In : Proceedings of the 9th international congress on the chemistry of Cement, New Delhi, 1992 ; 383-446.
- [78]. **Atkins M, Lachowski E.E, Glasser F.P.** Investigation of solid and aqueous chemistry of 10-year-old Portland cement pastes ; with and without silica modifier. Advances in Cement Research 1993, 5(19) : 97-102.
- [79]. **Uchikawa H.** Effect of blending components on hydration and structure formation. In : Proceedings of the 8th international congress on the chemistry of cement, Rio de Janeiro, 1986, vol. I : 249-80.

- [80]. **Massazza F, Testolin M.** Trimethylsilylation in the study of pozzolana-containing pastes. *Cemento* 1983, no. 1: 49-62.
- [81]. **Turriziani R, Rio A.** Osservazioni su alcuni criteri di valutazione dei cementi pozzolanici. *Annali di Chimica Applicata* 1954, XLIV, 787-96.
- [82]. **Collepari M, Baldini G, Pauri M, Corradi M.** The effect of pozzolanas on the tricalcium aluminate hydration. *Cement and Concrete Research* 1978, 8(6) : 741-52.
- [83]. **Uchikawa H, Uchida S.** Influence of pozzolana on the hydration of C3A. In : *Proceedings of the 7th International Congress on the Chemistry of Cement, Paris, 1980*, vol. III : IV-24-29.
- [84]. **Popescu C. D, Muntean M, Sharp J. H.** Industrial trial production of low energy belite cement. *Cement & concrete composite*. Vol 25. Issu 7. P 689- 93.
- [85]. **Ludwig U, Pohlmann R.** Investigation on the production of low lime Portland cements. In : *Proceedings of the 8th international congress on the chemistry of cement, Rio de Janeiro, 1986*, Sub Theme 1.3, vol. II : 363-71.
- [86]. **Locher F.W.** Low energy clinker. In : *Proceedings of the 8th international congress on the chemistry of cement, Rio de Janeiro, 1986*, principal paper : Sub Theme 1.3, vol. I : 57-67.
- [87]. **Maki I.** Processing conditions of portland cement clinker as viewed from the fine textures of the constituent minerals. *Cement Technology (The American Ceramic Society)*, 1994: 3-17.
- [88]. **Yannaquis, N. and Guinier, A.** *Bull. Soc. Franc. Minéral Crystal.* 1959. 82 126.
- [89]. **Ynmnguchi. G, Takagi S,** in 5th ISCC. Vol. 1, p. 181 (1969).
- [90]. **Ono Y, Kawamura S, Soda Y,** in 5th ISCC, Vol. I, p. 275 (1969).
- [91]. **Groves G.W.** Twinning in  $\beta$ -dicalcium silicate. *Cement and Concret Research.* 12, 619-24. (1982).
- [92]. **Fukuda K, Maki I.** Orientation of  $\beta$ -Ca<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub> solid solution lamellae formed in the host  $\alpha$ -phase. *Cement and Concret Research* 19, 913- 18(1989)
- [93]. **Guinier A. Regourd M.,** in 5th ISCC, Vol. I, p. 1 (1969).
- [94]. **Regourd M, Guinier A,** in 6th ISCC, Vol. I, p. 25 (1976).
- [95]. **Geryville D.** Etude et amélioration de l'activité pouzzolanique de certains matériaux silicatés pour une substitution partielle du clinker dans le ciment portland. Département de chimie. Université des Sciences et de Technologie d'Oran Algérie.
- [96]. **Arjunan P, Silsbee R.M, Roy M.D,** Sulfoaluminate-belite cement from low-calcium fly ash and sulfur-rich and other industrial by-products, *Cement and Concrete Research*, Vol 29, Issue 8, August 1999, p 1305-131.

- [97]. **Ftikos Ch, Philippou Th**, Preparation and hydration study of rich C<sub>2</sub>S cements, Cement and Concrete Research, Vol 20, Issue 6, November 1990, p 934-940.
- [98]. **Garcia-Diaz I, Palomo J.G, Puertas F**, Belite cements obtained from ceramic wastes and the mineral pair CaF<sub>2</sub>/CaSO<sub>4</sub>, Cement and Concrete Composites, Vol 33, Issue 10, November 2011, p 1063-1070.
- [99]. **Kacimi L, Simon-Masseron A, Salem S, Ghomari A, Derriche Z**, Synthesis of belite cement clinker of high hydraulic reactivity, Cement and Concrete Research, Vol39, Issue 7, July 2009, p 559-565
- [100]. **Bing M, Xuerun L, Xiaodong S, Yuyi M, Hong H**, Enhancing the addition of fly ash from thermal power plants in activated high belite sulfoaluminate cement, Construction and Building Materials, Vol 52, 15 February 2014, P 261-266
- [101]. **Pimraksa K, Hanjitsuwan S, Chindaprasirt P**, Synthesis of belite cement from lignite fly ash, Ceramics International, Vol 35, Issue 6, August 2009, p 2415-2425
- [102]. **Mazouzi M, Kacimi L, Cyr M, Clastres P**, Synthèse d'un clinker bélitique réactif à partir d'un mélange de déchets industriels.
- [103]. **De la Torre A. G**, Estudio de cementos y materiales relacionados por el método de Rietveld, Université de Malaga, 2003.
- [104]. **De la Torre A. G, Aranda M.A.G, Bruque S, Blanco V. M. T, Zuniga F.J**, cuantificación mineralógica directa de cementos portland por el método de Rietveld, Cemento, junio 2003. n°850.
- [105]. **Korpa A, Kowald T, Trettin R**, Cement and Concrete Research, 2009, 2, 69
- [106]. **De la Torre A. G, Aranda M. A. G**. J. Appl. Crystallogr. 2003, 36, 1169
- [107]. **Navias A. L**, Quantitative determination of the development of mullite in fired clays by an X-ray method. Journal of American Ceramic Society. 1925. 8, 269-302.
- [108]. **Pawloski G. A**, Quantitative determination of mineral content of geological samples by X-ray diffraction. American Mineralogist Society. 1985. 70, 663-667.
- [109]. **Chung F. H**, Quantitative interpretation of X-ray diffraction patterns. II. Adiabatic principle of X-ray diffraction analysis of mixtures. J. Appl. Cryst. 1974. 7, 526-531.
- [110]. **Clark G. L, Reynolds D. H, (1936)**. Quantitative analysis of mine dusts. Ind. Eng. Chem. Anal. 1936. Ed. 8, 36-42.
- [111]. **Debye P, Scherrer P**, Interference of X-rays-employing amorphous substances. Z. phys. 1916. 17, 277-283.
- [112]. **Hull A. W**, A new method of X-ray crystal analysis. Phys. Rev. 1917. 10, 661- 664, 668-683.

- [113]. **Hanawalt J. D, Rinn H. W, Frevel L. K**, Chemical analysis by X-ray diffraction - Classification and use of X-ray diffraction patterns. *Ind. Eng. Chem. Anal.* 1938. 10, 457-512.
- [114]. **Taylor J. C**, Computer programs for standardless quantitative analysis of minerals using the full powder diffraction profile. *Powder Diffraction.* 1991. 6(1), 2-9.
- [115]. **Toraya H**, Whole-powder-pattern fitting without reference to a structural model : Application to X-ray-powder diffractometer data. *J. Appl. Cryst.* 1986. 19, 440-447.
- [116]. **Hayashi S, Toraya H**, Quantitative phase analysis of natural products using whole-powder-pattern decomposition. *Powder Diffraction.* 2000. 15(2), 86-90.
- [117]. **Rietveld H. M**, A profile refinement method for nuclear and magnetic structures. *J. Appl. Cryst.* 1969 2, 65-71.
- [118]. **Esteve V, Carda J.M, Reventos M.M, Amigo J.M.** Quantitative X ray diffraction phase analysis of airborne particulate collected by a cascade impactor Sampler using the Rietveld full-pattern fitting method. *Powder Diffraction*, 1996, 12 (3), pp.151-154.
- [119]. **Glasser F. P.** The burning of Portland cement. In *Lea's Chemistry of Cement and Concrete.* 1998 (Ed : P.C. Hewlett) Arnold, London UK, 196.
- [120]. **Gutteridge W. A.** Quantitative X-ray powder diffraction in the study of some cementive materials. *Br. Ceram. Proc.* 1984. 35, 11-23.
- [121]. **Copeland L. E, Brunaer S, Kantro D. L, Schultz E. G, Weise C. H.** Quantitative determination of the 4 major phases of Portland cement by combined X-ray and chemical analysis. *Anal. Chem.* 1959. 31, 1521-1530.
- [122]. **Goswami G, Panda J. D.** Application of XRD in a rapid quality control system of cement. *Powder diff.* 1999. 14(2), 114-117.
- [123]. **Berger R. L, Frohnsdorff G. J. C, Harris P. H, Johnson P.D.** Application of X-ray diffraction to routine mineralogical analysis of Portland cement. *Special Report 90*, 234-253. Washington DC 1966, highway Research Board.
- [124]. **Midgley H. G.** Quantitative determination of phases in high alumina cement clinkers. *Cement & Concret Research.* 1976. 6(2), 217-223.
- [125]. **Jenkins R, Snyder R. L.** Introduction to X-ray powder diffractometry. New York, John Wiley & sons, inc.1996.
- [126]. **Guinebrière R.** Diffraction des rayons X sur échantillons polycristallins. Paris, hermès. 2006.
- [127]. **Will G.** Powder diffraction : The rietveld methode and two stage methode to determine and refine crystal structures from powder diffraction data. Springer ebooks 2006.



- [128]. **Lauterjung J, Will G, Hinze E.** A fully automatic peak-search program for the evaluation of Gauss shaped diffraction patterns. Nucl Instrum Meth A 239:281–287
- [129]. **Steenstrup S.** A simple procedure for fitting a background to a certain class of measured spectra. J Appl Cryst 1981 14:226–229.
- [130]. **Joannie M.** Développement d'une méthode d'analyse quantitative du quartz dans différentes matrices par diffraction des rayons X combinée à la méthode Rietveld. Université du Québec. Montréal. 2012.
- [131]. **Parrish W, Huang T. C, Ayers G. L.** Profile fitting : A powerful method of computer X-ray instrumentation and analysis. Trans Am Cryst Assoc. 1976. 12:55
- [132]. **Cagliotti G, Paoletti A, Ricci FP.** Choice of collimators for a crystal spectrometer for neutron diffraction. Nucl Instrum Methods. 1958. 3:223–228
- [133]. **Young R.A.** The rietveld methode. International Union of Crystallography Monographs on Crystal. Paperback – March 2, 1995.
- [134]. **Will G, Parrish W, Huang T.C.** Crystal structure refinement by profile fitting and least squares analysis of powder diffractometer data. J Appl Cryst. 1983a. 16:611–622.
- [135]. **Dollase W.A.** Correction of intensities for preferred orientation in powder diffractometry : Application of the March model. J Appl Cryst. 1986. 19:267–272
- [136]. **Klug H. P, Alexander L. E.** X-ray Diffraction procedures, 2nd edition 19741. John Wiley and Sons, New York.
- [137]. **Zevin L. S, Kimmel G. (1995).** Quantitative X-ray Diffractometry. 1995 (Springer-Verlag ed.) New York.
- [138]. **Taylor J. C, Matulis C. E.** Absorption contrast effects in the quantitative XRD analysis of powders by full multi-phase profile refinement. J. Appl. Cryst 1991. 24, 14-17.
- [139]. **Winburn R. S, Lerach S. L, Jarabek B. R, Wisdom M. A, Grier D. G, Mccarthy G. J.** Quantitative XRD analysis of coal combustion by-products by the Rietveld method. Testing with standard mixtures. Adv. X-ray Anal.1998. 42, 387-396.
- [140]. **Brindley G. W.** The effect of Grain or particle size on X-ray reflection from mixed powders and alloys, considered in relation to the quantitative determination of crystalline substances by X-ray methods. Phil. Mag. 1945. 36, 347-369.
- [141]. **Young R. A, Wiles D. B.** Profile shape functions in Rietveld refinements J. Appl. Cryst., 15(1982) 430-438.
- [142]. **Hill R. J, Fisher R. X.** Profile agreement indices in Rietveld and pattern-fitting analysis. J. Appl. Cryst., 23(1990) 462-468.

- [143]. **Hill R. J, Flack H. D.** The use of the Durbin-Watson d statistic in Rietveld analysis. *J. Appl. Cryst.* 1987. 20, 356-361.
- [144]. **Sudaranan K, Young R. A.** Significant precision in crystal structural details. Holly Springs hydroxyapatite. *Acta Cryst.*, B25(1969) 1534.
- [145]. **Dib M. E.** Synthèse, caractérisation et étude structurale par diffraction des RX des oxalates mixtes à base de Plomb, de Lanthane et de Zirconium. Département de chimie. Université Mentouri Constantine. Algérie. 2010.
- [146]. **Ouhnia S, Chateigner D.** Simulation des diagrammes de diffraction par la méthode combinée : application aux systèmes CaCO<sub>3</sub>. *Material chemistry*. Université de Caen, 2008. French.
- [147]. **Hill R. J, Howard C. J.** Quantitative phase analysis from neutron powder diffraction using the Rietveld method. *J. App. Crystallogr.* 1987. 20, 467~74.
- [148]. **Madsen I. C, Hill R. J.** QPDA – A user-friendly, interactive program for quantitative phase and crystal size/strain analysis of powder diffraction data. *Powder Diffr.* 1991. 5:105–199.
- [149]. **Peplinski B, Kleberg R, Bergmann J, Wenzel J.** Quantitative phase analysis using the Rietveld method – Estimates of possible problems based on two interlaboratory comparisons. *Mater Sci Forum*. 2004. 443–444:45–50.
- [150]. **Hill R. J.** J power source. 1993-9 55 71.
- [151]. **Bish D. L, Howard S. A.** Quantitative phase analysis using the Rietveld method. *J. Appt. Crystallogr.* 1998. 21.86. 81
- [152]. **March A.** Mathematische Theorie der Regelung nach der Korngestalt bei affiner Deformation. *Z Kristallogr.* 1932. 81:285–297
- [153]. **Madsen I. C, Scarlett N. V. Y, Cranswick L. M. D, Lwin T.** Outcomes of the International Union of Crystallography Commission on Powder Diffraction Round Robin on quantitative phase analysis: samples 1a to 1h. *J Appl Cryst.* 2001. 34:409–426
- [154]. **Scarlett N. V. Y, Madsen I. C, Cranswick L. M. D, Lewin T, Groleau E, Stephenson G, Aylmore M, Agron-Olshina N.** (2002) Outcomes of the International Union of Crystallography Commission on Powder Diffraction Round Robin on quantitative phase analysis: samples 2, 3, 4, synthetic bauxite, natural granodiorite and pharmaceuticals, *J Appl Cryst.* 2002. 35:383–400
- [155]. **Taylor J. C, Aldridge L. P.** Full-profile Rietveld quantitative XRD analysis of Portland cement : Standard XRD profiles for the major phase tricalcium silicate (C<sub>3</sub>S :3CaO.SiO<sub>2</sub>). *Powder diffr.*1993. 3, 138-144.

- [156]. **Neubauer, J.; Sieber, R.** Quantification of a mixture of synthetic alite and belite by the Rietveld Method. *Mater. Sci. Forum.* 1996. 228-231, 807-812.
- [157]. **Möller, H.** Standardless quantitative phase analysis of Portland cement clinkers. *World cement.* 1995. 75-84.
- [158]. **Möller H.** Automatic profile investigation by the Rietveld method for standardless quantitative phase analysis” *ZKG International.* 1998. 51(1), 40-50.
- [159]. **Mansoutre S, Lequeux N. (1996).** “Quantitative phase analysis of Portland cements from reactive powder concretes by X-ray powder Diffraction”. *Adv. Cem. Res.* 1996. 8, 175-182.
- [160]. **Neubauer J, Pollmann H, Meyer H. W.** Quantitative X-ray analysis of OPC clinker by Rietveld refinement. *Proc. of the 10th International Congress of Cement Chemistry, Göteborg, Suecia.* 1997. 3, 7-18, (3v007).
- [161]. **Feret B, Feret C. F.** CemQuant software mathematical modeling in quantitative phase analysis of Portland cement”. *Cem. Concr. Res.* 1999. 29(10), 1627-1633.
- [162]. **Motzet H, Pöllmann H.** Quantitative phase analysis of high alumina cements. *Proc. 20th International Conference on Cement Microscopy, Guadalajara, Mexico,* 187-206.
- [163]. **Pöllmann H, Rohleder M, Neubauer J, Riedmille A, Goske J.** Quantitative phase analysis of cements, lime, gypsum, building and construction products by using a new software for quantification. *Proc. 20th International Conference on Cement Microscopy, Guadalajara, Mexico.* 1998. 159-174.
- [164]. **Taylor J. C, Hinczak I, Matulis C. E.** Rietveld full-profile quantification of portland clinker : The importance of including a full crystallography of the major phase polymorphs. *Powder Diffr.* 2000. 15(1), 7-18.
- [165]. **Stutzman P, Leigh S.** Phase composition analysis of the NIST reference clinkers by optical microscopy and X-ray powder diffraction. 2002. Nist technical note 1441.
- [166]. **Courtial M, de Noirfontaine M. N, Dunstetter F, Gasecki G, Signes-Frehel M.** Polymorphism of tricalcium silicate in Portland cement : A fast visual identification of structure and superstructure. *Powder diffr.* 2003. 18(1), 7-15.
- [167]. **Morsli K, de la Torre G. A, Zahir, Aranda A.G.M.** Mineralogical phase analysis of alkali and sulfate bearing belite rich laboratory clinkers *Cement and Concrete Research.* 639–646 2007

- [168]. **Cuberos A. J. M, De la Torre G.A, Martín-Sedeño C. M, Moreno-Real L, Merlini M, Ordóñez L. M, Aranda M. A. G**, Phase development in conventional and active belite cement pastes by Rietveld analysis and chemical constraints *Cement and Concrete Research* 39 (2009) 833–842 009.
- [169]. **Füllmann T, Walenta G, Bier T, Espinosa B, Scrivener K. L.** Quantitative Rietveld Phase Analysis of Calcium Aluminate Cements. *World Cement Res.* June. 1999. 91-96.
- [170]. **Guirado F, Galí S, Chinchón S.** Quantitative Rietveld analysis of aluminous cement clinker phases. *Cem. Concr. Res.* 2000. 30(7), 1023-1029.
- [171]. **Schmidt R, Pöllmann H.** Quantification of calcium sulfo-aluminate cement by Rietveld analysis. *Mat. Sci. Forum.* 2000. 321-324, 1022-1027.
- [172] **Kockelmann W, Kirfel A.** Non-destructive phase analysis of archaeological ceramics using TOF neutron diffraction. *J. Archaeological Sc.*2001. 28, 213-222.
- [173]. **Guirado F, Galí S.** Quantitative Rietveld analysis of CAC clinker phases using synchrotron radiation. *Cement and Concrete Research* 36 (2006) 2021–2032 2006
- [174]. **Granacher G, Schmidt R, Uhlig S.** Laboratory automation. *World Cement*, Febrero, 2002. 37-42.
- [175]. **Yellepeddi R, Bonvin D, Bateman S.** Chemical and phase analysis in cement process and quality control : Role of XRF and XRD instruments and their integration. *Proc. of the 11th International Congress on the Chemistry of Cement*, 2276-2283. Durban, Sudáfrica. ISBN : 0-958-40858-0.
- [176]. **Scarlett N. V. Y, Madsen I. C.** On-line X-ray diffraction for quantitative phase analysis : Application in the Portland cement industry. *Powder Diffr.* 2001. 16,71-80.
- [177]. **Manias C, Retallack D, Madsen I.** XRD for on-line analysis and control. *World Cement* Febrero, 2000. 78-81.
- [178]. **Hewat A.** Cubic-tetragonal-orthorhombic-rhombohedral ferroelectric transitions in perovskite potassium niobate : neutron powder profile refinement of the structures. *J. Phys. C : Solid State Phys.*1973. 6, 2559-2572.
- [179]. **Von Dreele R. B, Jorgensen J. D, Windsor C. G.** Rietveld refinement with spallation neutron powder diffraction data. *J. Appl. Cryst.* 1982, 15, 581-589.
- [180]. **Malmros G, Thomas J. O.** Least-squares structure refinement based on profile analysis of powder film intensity data measured on an automatic microdensitometer. *J. Appl. Cryst.*1977. 10, 7-11.
- [181]. **Khattak P, Cox D. E.** Profile analysis of X-ray powder diffractometer data : structural refinement of  $\text{La}_{0.75}\text{Sr}_{0.25}\text{CrO}_3$ . *J. Appl. Cryst.*1977. 10, 405-411.

- [182]. **Pawley, G. S.** Unit-cell refinement from powder diffraction scans, *J. Appl. Cryst.* 1981. 14,357–361.
- [183]. **Larson A. C, Von Dreele R. B.** GSAS. General Structure Analysis system. Report LAUR 86-748. Los Alamos National Laboratory, NM, USA. 1986.
- [184]. **Carvajal R. J.** Abstracts of the Satellite Meeting on Powder Diffraction of the XV Congress of IUCr, Toulouse, France. 1990. p. 127
- [185]. **Lutterotti L. Matthies S. Wenk H. R.** MAUD (Material Analysis Using Diffraction): a user-friendly Java program for Rietveld texture analysis and more, National Research Council of Canada, Ottawa 1999, 1599-1604.
- [186]. **De La Torre A.G, Bruque S, Aranda M. A. G.** Rietveld quantitative amorphous content analysis, *Journal of Applied Crystallography*, (2001). 34, 196±202.



# **Annexe**

### Résultats d'essai de Frattini

Matériaux	[OH] <sub>1</sub>	[Ca <sup>2+</sup> ] <sub>1</sub>	[OH] <sub>2</sub>	[Ca <sup>2+</sup> ] <sub>2</sub>
Fumée de silice	37,56	17,198	37,16	17,14
Vase brute	33,396	4,63	35,62	4,596
Vase traitée thermiquement (800°C)	32,84	5,78	33,396	5,84
Vase traitée hydrothermiquement	50,64	4,47	49,54	4,505

### Résultats d'essai de la chaux saturée

Matériaux	1 <sup>er</sup> jour	3 <sup>ème</sup> jour	7 <sup>ème</sup> jour	28 <sup>ème</sup> jour
Fumée de silice	88,96	92,1	89,33	93,5
Vase brute	94,87	95,99	97,32	96,6
Vase traitée thermiquement (800°C)	95,92	96,78	97,57	97,55
Vase traitée hydrothermiquement	95,93	96,73	96,43	97,96

## Résultats de la quantification par la méthode d'étalon externe

### P-VB 2 jours

	Phase fractions		Density(g/cm3)	Refined unit cell Volume (cm3)	Total Mass Absorption Coef (cm2/g) CuK $\alpha$	Conc. Factor G
		Highscore				Highscore
1.00	Calcite	7.82E-04	2.71	3.68E-22	71.34	19.97
2.00	Dolomite	5.20E-05	2.86	3.21E-22	71.34	1.07
3.00	Muscovite	6.50E-05	2.78	9.47E-22	71.34	11.30
4.00	Quartz	4.52E-03	2.65	1.13E-22	71.34	10.69
5.00	Portlandite	3.19E-02	2.24	5.49E-23	71.34	15.00
6.00	Gismondine	5.00E-06	2.17	1.05E-21	71.34	0.83
7.00	C-A-H	6.00E-06	2.13	4.42E-22	71.34	0.17
<b>F. amorphe</b>						<b>40.96</b>
<b>F. cristalline</b>						59.04

### P-VB 7 jours

	Phase fractions		Density(g/cm3)	Refined unit cell Volume (cm3)	Total Mass Absorption Coef (cm2/g) CuK $\alpha$	Conc. Factor G
		Highscore				Highscore
1.00	Calcite	8.76E-04	2.71	3.68E-22	70.11	22.01
2.00	Dolomite	5.30E-05	2.86	3.21E-22	70.11	1.07
3.00	Muscovite	7.30E-05	2.78	9.47E-22	70.11	12.47
4.00	Quartz	3.39E-03	2.65	1.13E-22	70.11	7.89
5.00	Portlandite	2.41E-02	2.24	5.48E-23	70.11	11.12
6.00	Gismondine	4.00E-06	2.19	1.04E-21	70.11	0.64
<b>F. amorphe</b>						<b>44.80</b>
<b>F. cristalline</b>						55.20

### P-VB 28 jours

	Phase fractions		Density(g/cm3)	Refined unit cell Volume (cm3)	Total Mass Absorption Coef (cm2/g) CuK $\alpha$	Conc. Factor G
		Highscore				Highscore
1.00	Calcite	7.96E-04	2.71	3.68E-22	<b>53.53</b>	15.12
2.00	Dolomite	3.70E-05	2.86	3.21E-22	<b>53.53</b>	0.57
3.00	Muscovite	6.20E-05	2.77	9.49E-22	<b>53.53</b>	8.02
4.00	Quartz	3.55E-03	2.65	1.13E-22	<b>53.53</b>	6.24
5.00	Portlandite	2.53E-02	2.24	5.45E-23	<b>53.53</b>	8.73
6.00	Gismondine	8.00E-06	2.20	1.03E-21	<b>53.53</b>	0.97
7.00	C-A-H	1.90E-05	2.16	4.37E-22	<b>53.53</b>	0.41
<b>F. amorphe</b>						<b>59.95</b>
<b>F. cristalline</b>						40.05



**P-VC 2journs**

	Phase fractions		Density(g/cm3)	Refined unit cell Volume (cm3)	Total Mass Absorption Coef (cm2/g) CuK $\alpha$	Conc. Factor G
		Highscore				Highscore
1.00	Calcite	2.09E-04	2.71	3.68E-22	77.53	5.80
2.00	Quartz	4.90E-03	2.64	1.13E-22	77.53	12.59
3.00	Gehlenite	2.56E-04	3.04	3.02E-22	77.53	5.39
4.00	Muscovite	1.90E-05	2.79	9.45E-22	77.53	3.59
5.00	Portlandite	4.20E-02	2.24	5.49E-23	77.53	21.45
6.00	Gismondine	1.90E-05	2.17	1.05E-21	77.53	3.42
7.00	C-A-H	3.90E-05	2.17	4.35E-22	77.53	1.22
F. amorphe						46.54
F. cristalline						53.46

**P-VC 7 jours**

	Phase fractions		Density(g/cm3)	Refined unit cell Volume (cm3)	Total Mass Absorption Coef (cm2/g) CuK $\alpha$	Conc. Factor G
		Highscore				Highscore
1.00	Calcite	3.41E-04	2.71	3.67E-22	74.40	9.10
2.00	Quartz	3.48E-03	2.64	1.13E-22	74.40	8.63
3.00	Gehlenite	1.65E-04	3.04	3.03E-22	74.40	3.37
4.00	Muscovite	1.90E-05	2.77	9.49E-22	74.40	3.46
5.00	Portlandite	3.36E-02	2.24	5.49E-23	74.40	16.57
6.00	Gismondine	1.40E-05	2.17	1.05E-21	74.40	2.43
7.00	C-A-H	7.50E-05	2.17	4.34E-22	74.40	2.24
F. amorphe						54.20
F. cristalline						45.80

**PVC-28 jours**

	Phase fractions		Density(g/cm3)	Refined unit cell Volume (cm3)	Total Mass Absorption Coef (cm2/g) CuK $\alpha$	Conc. Factor G
		Highscore				Highscore
1.00	Calcite	3.05E-04	2.71	3.68E-22	73.08	8.03
2.00	Quartz	3.97E-03	2.64	1.13E-22	73.08	9.63
3.00	Gehlenite	2.24E-04	3.03	3.03E-22	73.08	4.47
4.00	Muscovite	1.60E-05	2.77	9.51E-22	73.08	2.88
5.00	Portlandite	2.36E-02	2.24	5.49E-23	73.08	11.40
6.00	Gismondine	1.40E-05	2.17	1.05E-21	73.08	2.39
7.00	C-A-H	1.44E-04	2.18	4.34E-22	73.08	4.24
F. amorphe						56.97
F. cristalline						43.03

**P-VHT 2 jours**

	Phase fractions		Density(g/cm3)	Refined unit cell Volume (cm3)	Total Mass Absorption Coef (cm2/g) CuK $\alpha$	Conc. Factor G
		Highscore				Highscore
1.00	Calcite	7.74E-04	2.71	3.68E-22	71.69	19.88
2.00	Dolomite	3.40E-05	2.86	3.22E-22	71.69	0.70
3.00	Muscovite	5.80E-06	2.79	9.45E-22	71.69	1.01
4.00	Quartz	4.20E-03	2.65	1.13E-22	71.69	9.97
5.00	Portlandite	3.21E-02	2.24	5.48E-23	71.69	15.16
6.00	Gismondine	1.40E-05	2.20	1.03E-21	71.69	2.30
7.00	C-A-H	1.44E-04	2.17	4.34E-22	71.69	4.13
F. amorphe						46.84
F. cristalline						53.16

**P-VHT 7 jours**

	Phase fractions		Density(g/cm3)	Refined unit cell Volume (cm3)	Total Mass Absorption Coef (cm2/g) CuK $\alpha$	Conc. Factor G
		Highscore				Highscore
1.00	Calcite	7.81E-04	2.71	3.68E-22	70.47	19.73
2.00	Dolomite	4.00E-05	2.86	3.21E-22	70.47	0.81
3.00	Muscovite	6.30E-05	2.79	9.44E-22	70.47	10.80
4.00	Quartz	2.71E-03	2.65	1.13E-22	70.47	6.34
5.00	Portlandite	2.81E-02	2.24	5.48E-23	70.47	13.05
6.00	Gismondine	3.00E-06	2.21	1.03E-21	70.47	0.48
7.00	C-A-H	2.70E-05	2.18	4.34E-22	70.47	0.76
F. amorphe						48.02
F. cristalline						51.98

**P-VHT 28 jours**

	Phase fractions		Density(g/cm3)	Refined unit cell Volume (cm3)	Total Mass Absorption Coef (cm2/g) CuK $\alpha$	Conc. Factor G
		Highscore				Highscore
1.00	Calcite	7.91E-04	2.71	3.68E-22	67.75	19.21
2.00	Dolomite	2.80E-05	2.86	3.21E-22	67.75	0.55
3.00	Muscovite	6.10E-05	2.79	9.45E-22	67.75	10.07
4.00	Quartz	2.79E-03	2.65	1.13E-22	67.75	6.27
5.00	Portlandite	2.76E-02	2.24	5.48E-23	67.75	12.32
6.00	Gismondine	3.00E-06	2.20	1.03E-21	67.75	0.47
7.00	C-A-H	3.00E-05	2.17	4.35E-22	67.75	0.82
F. amorphe						50.29
F. cristalline						49.71

**P-CBB 2 jours**

	Phase fractions		Density(g/cm3)	Refined unit cell Volume (cm3)	Total Mass Absorption Coef (cm2/g) CuK $\alpha$	Conc. Factor G
		Highscore				Highscore
1.00	BC2S	1.33E-03	3.29	3.46E-22	86.72	45.40
2.00	$\alpha$ _H'C2S	4.70E-05	3.04	3.76E-22	86.72	1.75
3.00	$\alpha$ _L'C2S	7.00E-06	3.13	1.10E-21	86.72	2.28
4.00	C3A	5.00E-06	3.38	1.76E-21	86.72	4.55
5.00	C2AF	8.00E-06	3.85	4.33E-22	86.72	0.50
6.00	C2AS	2.00E-05	3.03	3.01E-22	86.72	0.47
7.00	Ca(OH) <sub>2</sub>	4.74E-03	2.24	5.48E-23	86.72	2.76
8.00	C <sub>3</sub> AH <sub>6</sub>	2.00E-06	2.47	1.97E-21	86.72	1.66
9.00	CaCO <sub>3</sub>	3.00E-06	0.48	2.09E-21	86.72	0.54
10.00	Si	1.76E-04	2.36	1.58E-22	86.72	0.90
11.00	CaO	6.80E-05	15.53	2.40E-23	86.72	0.05
F. amorphe						39.12
F. cristalline						54.49

**P-CBB 7 jours**

	Phase fractions		Density(g/cm3)	Refined unit cell Volume (cm3)	Total Mass Absorption Coef (cm2/g) CuK $\alpha$	Conc. Factor G
		Highscore				Highscore
1.00	BC2S	8.30E-04	3.29	3.46E-22	84.50	27.55
2.00	$\alpha$ _H'C2S	9.90E-05	3.18	3.60E-22	84.50	3.44
3.00	C2AF	1.30E-05	3.75	4.45E-22	84.50	0.81
4.00	C3A	1.00E-06	3.45	1.73E-21	84.50	0.87
5.00	C2AS	7.80E-05	3.02	3.01E-22	84.50	1.80
6.00	CS	1.40E-05	2.91	7.95E-22	84.50	2.17
7.00	Ca(OH) <sub>2</sub>	2.18E-02	2.24	5.49E-23	84.50	12.44
8.00	C <sub>3</sub> AH <sub>6</sub>	1.00E-06	2.46	1.98E-21	84.50	0.81
9.00	CaCO <sub>3</sub>	4.00E-05	2.70	3.69E-22	84.50	1.24
10.00	Si	1.39E-04	2.36	1.58E-22	84.50	0.69
F. amorphe						48.17
F. cristalline						32.68

**P-CBB 28 jours**

	Phase fractions		Density(g/cm3)	Refined unit cell Volume (cm3)	Total Mass Absorption Coef (cm2/g) CuK $\alpha$	Conc. Factor G
		Highscore				Highscore
1.00	BC2S	3.04E-04	3.30	3.44E-22	79.78	9.47
2.00	$\alpha$ _H'C2S	8.70E-05	3.12	3.67E-22	79.78	2.91
3.00	$\alpha$ _L'C2S	3.00E-06	3.14	1.09E-21	79.78	0.90
4.00	C3A	2.00E-06	3.39	1.75E-21	79.78	1.66
5.00	C2AF	8.00E-06	3.90	4.28E-22	79.78	0.46
6.00	C2AS	1.35E-04	3.02	3.01E-22	79.78	2.95
7.00	Ca(OH)2	7.37E-03	2.25	5.47E-23	79.78	3.95
8.00	Si	1.07E-04	2.37	1.57E-22	79.78	0.50
9.00	CaCO <sub>3</sub>	4.96E-04	2.72	3.67E-22	79.78	14.46
10.00	CS	3.00E-05	2.93	7.91E-22	79.78	4.38
F. amorphe						58.36
F. cristalline						41.64

**P-CBV 2 jours**

	Phase fractions		Density(g/cm3)	Refined unit cell Volume (cm3)	Total Mass Absorption Coef (cm2/g) CuK $\alpha$	Conc. Factor G
		Highscore				Highscore
1.00	BC2S	9.04E-04	3.29	3.46E-22	85.03	29.71
2.00	$\alpha$ _H'C2S	5.70E-05	3.09	3.70E-22	85.03	2.01
3.00	$\alpha$ _L'C2S	7.00E-06	3.17	1.08E-21	85.03	2.17
4.00	C3A	1.00E-06	3.38	1.76E-21	85.03	0.88
5.00	C2AF	5.00E-06	3.79	4.40E-22	85.03	0.31
7.00	C2AS	8.40E-05	3.01	3.05E-22	85.03	1.96
8.00	Ca(OH) <sub>2</sub>	5.75E-03	2.24	5.48E-23	85.03	3.23
9.00	C <sub>3</sub> AH <sub>6</sub>	2.10E-05	2.50	1.94E-21	85.03	16.56
10.00	CaCO <sub>3</sub>	9.00E-06	2.76	3.61E-22	85.03	0.27
11.00	Si	4.80E-05	2.36	1.58E-22	85.03	0.24
F. amorphe						42.66
F. cristalline						57.34

**P-CBV 7 jours**

	Phase fractions		Density(g/cm3)	Refined unit cell Volume (cm3)	Total Mass Absorption Coef (cm2/g) CuK $\alpha$	Conc. Factor G
		Highscore				Highscore
1.00	BC2S	9.04E-04	3.29	3.46E-22	84.52	29.53
2.00	$\alpha$ _H'C2S	3.30E-05	3.06	3.74E-22	84.52	1.17
3.00	$\alpha$ _L'C2S	4.00E-06	3.21	1.07E-21	84.52	1.22
4.00	C3A	1.00E-06	3.40	1.75E-21	84.52	0.86
5.00	C2AF	4.00E-06	3.73	4.47E-22	84.52	0.25
6.00	C2AS	7.60E-05	3.01	3.05E-22	84.52	1.77
7.00	Ca(OH) <sub>2</sub>	3.53E-04	2.24	5.49E-23	84.52	0.20
8.00	C <sub>3</sub> AH <sub>6</sub>	8.00E-06	2.27	1.97E-21	84.52	5.84
9.00	CaCO <sub>3</sub>	4.50E-05	2.70	3.69E-22	84.52	1.38
10.00	Si	8.80E-05	2.34	1.59E-22	84.52	0.43
F. amorphe						57.35
F. cristalline						33.03

**P-CBV 28 jours**

	Phase fractions		Density(g/cm3)	Refined unit cell Volume (cm3)	Total Mass Absorption Coef (cm2/g) CuK $\alpha$	Conc. Factor G
		Highscore				Highscore
1.00	BC2S	5.58E-04	3.29	3.46E-22	81.57	17.62
2.00	$\alpha$ _H'C2S	2.40E-05	3.08	3.71E-22	81.57	0.82
3.00	$\alpha$ _L'C2S	2.00E-06	3.21	1.07E-21	81.57	0.59
4.00	C3A	1.00E-06	3.01	4.48E-22	81.57	0.05
5.00	C2AF	1.50E-06	3.75	4.44E-22	81.57	0.09
6.00	C2AS	6.30E-05	3.02	3.01E-22	81.57	1.38
7.00	Ca(OH) <sub>2</sub>	2.87E-04	2.25	5.48E-23	81.57	0.16
8.00	C <sub>3</sub> AH <sub>6</sub>	4.00E-06	2.56	1.90E-21	81.57	2.97
9.00	CaCO <sub>3</sub>	3.45E-04	2.70	3.70E-22	81.57	10.21
10.00	Si	1.60E-05	3.36	1.58E-22	81.57	0.11
F. amorphe						66.02
F. cristalline						33.98