

# THÈSE

## En vue de l'obtention du Diplôme de Doctorat En Sciences

*Présentée par :*

***BOUHA Faiza Nabila***

### *Intitulé*

Synthèse d'un éco-ciment de sulfoaluminate à partir d'un mélange de déchets industriels et estimation de sa réactivité hydraulique par la méthode de Rietveld

*Faculté* : *Chimie*

*Département* : *Génie des Matériaux*

*Spécialité* : *Chimie*

*Option* : *Génie des Procédés*

*Devant le Jury Composé de :*

<i>Membres de Jury</i>	<i>Grade</i>	<i>Qualité</i>	<i>Domiciliation</i>
<i>BETTAHAR Nouredine</i>	<i>Professeur</i>	<i>Président</i>	<i>USTO-MB</i>
<i>KACIMI Larbi</i>	<i>Professeur</i>	<i>Directeur de Thèse</i>	<i>USTO-MB</i>
<i>CHOUAIIH Abdelkader</i>	<i>Professeur</i>	<i>Examineur</i>	<i>Université de Mostaganem</i>
<i>HASNAOUI Abdelkrim</i>	<i>Professeur</i>	<i>Examineur</i>	<i>Université Oran 1</i>
<i>MOULI Mohamed</i>	<i>Professeur</i>	<i>Examineur</i>	<i>ENPO-Oran</i>
<i>BELKHADEM Fatiha</i>	<i>Professeur</i>	<i>Examineur</i>	<i>USTO-MB</i>

*Année Universitaire : 2021/2022*

*À mes chers parents qui m'ont tant donné ;*

*À ma chère sœur Zahira ;*

*À mes chers frères : Mohamed et Kamel.*

## Remerciement

Ce travail de thèse a été effectué au sein de Laboratoire des Eco-Matériaux Fonctionnels Nanostructurés (LEMFN) du département de Génie des matériaux, Faculté de Chimie, Université des sciences et de la technologie d'Oran, Algérie, en collaboration avec le « cement sciences group » du Département de chimie inorganique, cristallographie et minéralogie de la faculté des sciences, Université de Malaga, Espagne.

En tout premier lieu, je remercie le bon **Dieu**, tout puissant, de m'avoir donné la force et l'audace pour dépasser toutes les difficultés.

Je tiens à remercier Monsieur Pr. KACIMI Larbi, mon directeur de thèse, pour son aide, ses conseils, son apport scientifique. Je vous remercie pour avoir cru en moi et pour la confiance que vous m'avez accordé.

Je tiens à remercier aussi, mon encadrant à l'université de Malaga, Dr. Mari Angeles Gomez De la Torre, pour l'accueil chaleureux qu'elle m'a réservé, la collaboration et l'intérêt qu'elle a porté à mon travail, le temps qu'elle m'a accordé, son aide, son suivi, sa disponibilité et son apport scientifique. Le travail avec elle est une expérience qui m'a appris énormément de choses.

Je remercie Mr. BETTAHAR Nouredine, Professeur à l'Université des Sciences et de la Technologie d'Oran de m'avoir fait l'honneur d'accepter de présider mon jury de thèse. Je remercie également les membres du jury d'avoir accepté d'examiner cette thèse : Madame BELKHADEM Fatiha, Professeur à l'université USTO-MB, ainsi que Mr. CHOUAIIH Abdelkader, Professeur à l'Université Abdelhamid ibn Badis Mostaganem, Mr. HASNAOUI Abdelkrim, Professeur à l'Université Ahmed Benbella (Oran 1) et Mr. MOULI Mohamed, Professeur à l'Ecole Nationale Polytechnique d'Oran.

Je remercie également l'ensemble de membres de groupe « cement sciences » du département de chimie inorganique, cristallographie et minéralogie de la faculté des sciences de l'université de Malaga, et le personnel du centre Servicios Centrales de Apoyo a la Investigación (SCAI).

Je remercie tout le personnel administratif et technique de l'unité Lafarge Ciment d'Oggaz (LCO) du groupe Lafarge- Algérie.

Je remercie chaleureusement toute l'équipe de notre laboratoire de recherche « Laboratoire des Eco-Matériaux Fonctionnels et Nanostructurés (LEMFN) ».

Mes remerciements vont également à l'ensemble de ma famille (mon père, ma mère, ma sœur et mes deux frères) qui m'ont soutenu jusqu'au bout, pour avoir cru en moi, m'avoir soutenu pendant les moments difficiles. Merci pour les sacrifices que vous faites pour moi. Si je suis là aujourd'hui c'est grâce à vous. Je vous aime beaucoup et ma réussite et la vôtre.

En fin, j'adresse mes remerciements à tous ceux qui ont participé de près et de loin, à la réalisation de ce travail.

## Résumé

Cette étude s'inscrit dans le cadre de développement d'éco-ciments et vise à fabriquer un ciment réactif bélitique sulfoalumineux (BYF) comme alternative écologique aux ciments Portland ordinaires. Ce ciment écologique est obtenu à basse température à partir d'un mélange de déchets industriels et matières naturels (la poussière de chaux éteinte, la vase du barrage hydraulique, le minerai de fer, le gypse et l'alumine) en utilisant deux méthodes de synthèse, sèche et hydrothermale. Les principaux minéraux de ce ciment sont la bélite ( $\beta\text{-C}_2\text{S}$ ) et le sulfoaluminate de calcium ( $\text{C}_4\text{A}_3\check{\text{S}}$ ), ce dernier étant très réactif, ce qui permet d'obtenir des matériaux cimentaires très performants. Le traitement hydrothermal du mélange cru a permis de réduire la température de cuisson jusqu'à  $1200^\circ\text{C}$ .

Les phases minéralogiques du ciment BYF produit et de sa pâte ont été identifiées et quantifiées par diffraction des rayons X (DRX) combinée à la méthode de Rietveld. La réactivité hydraulique du ciment a été étudiée en utilisant plusieurs techniques d'analyse : la diffraction des rayons X (DRX), les analyses thermiques (ATG/DSC), la calorimétrie isotherme, l'infrarouge à transformé de Fourier (FTIR), la résonance magnétique nucléaire MAS-RMN des solide et la microscopie électronique à balayage (MEB). La résistance à la compression du mortier du ciment élaboré a été déterminée par des essais mécaniques. Les résultats montrent que le ciment obtenu est très réactif et développe une résistance à la compression qui dépasse 42 MPa après 28 jours de durcissement.

**Mots-clés :** Eco-ciment, ciment sulfoaluminate, traitement hydrothermal, processus de clinkérisation, déchets minéraux, propriétés hydrauliques.

## Abstract

This study, falling within the context of eco-cement development, aims to manufacture reactive belite-sulfoaluminate cement (BYF) as ecologic alternative to the ordinary Portland cement. This ecological cement is obtained at low temperature from a mixture of industrial wastes and natural materials (slaked lime dust, hydraulic dam sludge, iron ore, gypsum and alumina) using two synthetic methods, dry and hydrothermal treatment. The main minerals of this cement are  $\beta$ -C<sub>2</sub>S and calcium sulfoaluminate (C<sub>4</sub>A<sub>3</sub>Š), the latter being very reactive, which provide high performances of cementitious materials. The hydrothermal treatment of raw mixture led to reduce the burning temperature of clinker up to 1200°C.

The mineral phases of the produced cement and its paste were identified and quantified by XRD coupled with Rietveld method. The hydraulic reactivity of cement was studied using XRD and thermal analysis (TGA-DSC), scanning electron microscopy (SEM), isothermal calorimetry, Fourier transformed infra-red (FTIR), nuclear magnetic resonance analysis (MAS-NMR). The compressive strength of the cement mortars was determined by mechanical tests. The results show that the obtained cement is very reactive developing more than 42 MPa of compressive strengths after 28 days of hardening.

**Keywords:** Eco-cement, Sulfoaluminate cement, Hydrothermal treatment, Clinkering process, Mineral wastes, Hydraulic properties.

## ملخص

هذه الدراسة هي جزء من الدراسات التي تهدف الى تطوير الاسمنت الإيكولوجي وتهدف إلى إنتاج أسمنت البيليتيكي السلفاتي سريع التفاعل كبديل للإسمنت البورتلاندي. سيتم الحصول على هذا الإسمنت البيئي عند درجة حرارة منخفضة من خلال خليط متكون من نفايات صناعية و طبيعية (غبار الجير المطفأ، طمي السد الهيدروليكي، الحديد من نفايات مصانع أحماض الكبريتيك، الجبس و الألومنيوم) باستخدام طريقتين للتصنيع الجافة والمعالجة الحرارية المائية. المعادن الرئيسية في هذا الإسمنت هي البليت و سلفوألومينات الكالسيوم، هذه الأخيرة شديدة التفاعل ، مما تمكننا من الحصول على مواد اسمنتية عالية الأداء. المعالجة الحرارية المائية للخليط الخام أدت إلى خفض درجة حرارة احتراق الكلنكر إلى 1200 درجة مئوية. تم تحديد التركيب المعدني للإسمنت المنتج وعجنته عن طريق حيود الأشعة السينية المقترن بطريقة ريفلت. تمت دراسة التفاعل الهيدروليكي للإسمنت بواسطة العديد من التقنيات: حيود الأشعة السينية والتحليلات الحرارية، القياس الحراري المتساوي، الأشعة تحت الحمراء بتحويل فورييه، الرنين المغناطيسي النووي للحالة الصلبة و المسح المجهر الإلكتروني. تم تحديد مقاومة الانضغاط لملاط الإسمنت عن طريق الاختبارات الميكانيكية. أظهرت النتائج أن الإسمنت الذي تم الحصول عليه شديد التفاعل ، حيث ينتج أكثر من 42 ميغا باسكال من قوة الانضغاط بعد 28 يومًا.

**الكلمات المفتاحية:** أسمنت صديق للبيئة ، أسمنت سلفو ألومينات ، معالجة مائية حرارية ، عملية الكلنكر ، نفايات معدنية ، خواص هيدروليكية.

## Liste des figures

- Figure I.1.** Process de fabrication des ciments Portland.
- Figure I.2.** Transformation du cru en clinker.
- Figure I.3.** Micrographie d'une section polie d'un clinker Portland.
- Figure I.4.** Evolution de la chaleur d'hydratation en fonction du temps.
- Figure I.5.** Cas de microstructure de ciment Portland hydraté.
- Figure I.6.** Modèle de Power-Brownyard.
- Figure I.7.** Modèle de Feldman et Sereda.
- Figure I.8.** Modèle de Taylor.
- Figure I.9.** Modèle de Jennings.
- Figure I.10.** Principaux pays producteurs de ciment dans le monde de 2014 à 2019.
- Figure I.11.** Répartition des émissions de CO<sub>2</sub> lors de la fabrication du ciment Portland.
- Figure II.1.** Structure de  $\beta$ -C<sub>2</sub>S projetée dans le plan b-c. Le Silicium est au centre des tétraèdres bleus, le Calcium est en bleu et le l'Oxygène est en rouge.
- Figure II.2.** Structures cristallines de C<sub>4</sub>A<sub>3</sub>Š : (a) cubique-C<sub>4</sub>A<sub>3</sub>Š et (b) orthorhombique- C<sub>4</sub>A<sub>3</sub>Š. Les anneaux irréguliers Al-O à six membres et les anneaux à quatre membres sont mis en évidence.
- Figure II.3.** Structure cristalline de l'ettringite : (a) selon le plan (ac), (b) selon le plan (ab), (c) image en microscopie électronique à balayage des cristaux d'ettringite.
- Figure II.4.** Représentation schématique de la structure du monosulfoaluminate de calcium hydraté.
- Figure II.5.** Structure cristalline en couches de la stratlingite.
- Figure II.6.** Structure cristalline de la gibbsite avec une micrographie MEB.
- Figure II.7.** Assemblages octaédriques et tétraédriques de l'hydrogarnet avec une micrographie MEB.
- Figure II.8.** Structure simplifiée des C-S-H en fonction du rapport C/S. Une seule chaîne silicatée de chaque feuillet est représentée. Les molécules d'eau ne sont pas représentées.
- Figure II.9.** Représentation schématique de la structure cristalline du C-S-H.
- Figure III.1.** Diffractogramme RX de la vase (SLD).



## Liste des figures

---

- Figure III.2.** Diffractogramme RX de la poussière de la chaux éteinte (LD).
- Figure III.3.** Diffractogramme RX du gypse naturel (GS).
- Figure III.4.** Diffractogramme RX de l'alumine (PA).
- Figure III.5.** Mélange cru pressé en pastille.
- Figure III.6.** Montage réalisé pour la méthode hydrothermale.
- Figure III.7.** Diagramme du régime de cuisson des clinkers bélitiques sulfoalumineux.
- Figure III.8.** Exemple de spectre RMN du  $^{29}\text{Si}$  d'une pâte CEM I MK (10%) après 91 jours de cure à l'eau. La courbe expérimentale est représentée en bleu, les autres couleurs correspondent à la décomposition en fonction de l'espèce, et en rouge la courbe modèle recomposée.
- Figure III.9.** Exemple de spectre RMN de  $^{27}\text{Al}$  d'une pâte CEM I MK (10%) après 91 jours de cure à l'eau et ayant été au contact d'une solution NaOH 0,1 M + NaCl 0,5 M. La courbe expérimentale est représentée en bleu, les autres couleurs correspondent à la décomposition en fonction de l'espèce, et en rouge la courbe recomposée. (TAH : gel amorphe d'hydroxyde de calcium ou un aluminat de calcium hydraté).
- Figure IV.1.** Diffractogrammes RX du précurseur hydrothermal (HT) et sec (DM).
- Figure IV.2.** Courbes ATG-DTG du précurseur hydrothermique HT.
- Figure IV.3.** Diffractogrammes RX expérimental et calculé après affinement Rietveld du mélange sec (DM) simulés par le logiciel X'Pert High Score Plus.
- Figure IV.4.** Diffractogrammes RX expérimental et calculé après affinement Rietveld du mélange hydrothermal (HT) simulés par le logiciel X'Pert High Score Plus.
- Figure IV.5.** Diffractogramme RX du clinker bélitique sulfoalumineux préparé par la méthode sèche (DM-BYF-1300).
- Figure IV.6.** Diffractogramme RX du clinker bélitique sulfoalumineux HT-BYF-1100.
- Figure IV.7.** Diffractogramme RX du clinker bélitique sulfoalumineux HT-BYF-1200.
- Figure IV.8.** Diffractogramme RX du clinker bélitique sulfoalumineux HT-BYF-1250.
- Figure IV.9.** Diffractogramme RX du clinker bélitique sulfoalumineux HT-BYF-1300.
- Figure IV.10.** Diffractogrammes RX des clinkers synthétisés par les deux méthodes (sèche et hydrothermale) à différentes températures de cuisson (1100, 1200, 1250 et 1300°C).
- Figure IV.11.** Diffractogrammes RX expérimental et calculé après affinement Rietveld

## Liste des figures

---

- simulés par le logiciel X'Pert High Score Plus, du clinker **DM-BYF-1300**.
- Figure IV.12.** Diffractogrammes RX expérimental et calculé après affinement Rietveld, simulés par le logiciel X'Pert High Score Plus, du clinker **HT-BYF-1100**.
- Figure IV.13.** Diffractogrammes RX expérimental et calculé après affinement Rietveld, simulés par le logiciel X'Pert High Score Plus, du clinker **HT-BYF-1200**.
- Figure IV.14.** Diffractogrammes RX expérimental et calculé après affinement Rietveld, simulés par le logiciel X'Pert High Score Plus, du clinker **HT-BYF-1250**.
- Figure IV.15.** Diffractogrammes RX expérimental et calculé après affinement Rietveld, simulés par le logiciel X'Pert High Score Plus, du clinker **HT-BYF-1300**.
- Figure IV.16.** Micrographies MEB des clinkers BYF élaborés (A) HT-BYF-1200 (B) DM- BYF-1300.
- Figure V.1.** Diffractogramme RX des pâtes du ciment DM-BYF-1300 après 0, 1, 3, 7, 14 et 28 jours de durcissement (Q : étalon interne).
- Figure V.2.** Diffractogramme RX des pâtes du ciment HT-BYF-1200 après 0, 1, 3, 7, 14 et 28 jours de durcissement (Q : étalon interne).
- Figure V.3.** Diffractogrammes expérimental et calculé après affinement Rietveld, simulé par le logiciel X'Pert High Score Plus, de la pâte du ciment **DM-BYF-1300** après 28 jours de durcissement.
- Figure V.4.** Diffractogrammes expérimental et calculé après affinement Rietveld, simulé par le logiciel X'Pert High Score Plus, de la pâte du ciment **HT-BYF-1200** après 28 jours de durcissement.
- Figure V.5.** Degré de réactivité de l'eau libre et la bélite contenues dans les pâtes des ciments HT-BYF-1200 et DM-BYF-1300 avec de l'âge de durcissement.
- Figure V.6.** Courbes ATG-DSC de la pâte du ciment DM-BYF-1300 à 1, 3, 7, 14 et 28 jours de durcissement.
- Figure V.7.** Courbes ATG-DSC de la pâte du ciment HT-BYF-1200 à 1, 3, 7, 14 et 28 jours de durcissement.
- Figure V.8.** Pertes de masses (% massique) de l'eau libre, de l'ettringite/C-S-H et de la gibbsite contenues dans les pâtes des ciments HT-BYF-1200 et DM-BYF-1300 en fonction de l'âge de durcissement.
- Figure V.9.** Courbes calorimétriques de l'hydratation des ciments HT-BYF-1200 et DM-BYF-1300.
- Figure V.10.** Courbes de chaleur cumulée de l'hydratation des ciments HT-BYF-1200 et

## Liste des figures

---

- DM-BYF-1300.
- Figure V.11.** Spectres FTIR du ciment anhydre HT-BYF-1200 et de ses pâtes après 1, 3, 7 et 14 jours de durcissement.
- Figure V.12.** Spectres FTIR du ciment anhydre DM-BYF-1300 et de ses pâtes après 1, 3, 7 et 14 jours de durcissement.
- Figure V.13.** Spectres MAS-RMN  $^{29}\text{Si}$  des ciments anhydres et de leurs pâtes après 1 et 14 jours de durcissement : (a) HT-BYF-1200, (b) DM-BYF-1300.
- Figure V.14.** Spectres MAS-RMN  $^{27}\text{Al}$  des ciments anhydres et de leurs pâtes après 1 et 14 jours de durcissement : (a) HT-BYF-1200, (b) DM-BYF-1300. Les étoiles indiquent l'absence de la résonance  $\text{Al}^{\text{IV}}$  de la stratlingite.
- Figure V.15.** Micrographies MEB des pâtes des ciments élaborés après 3 et 14 jours de durcissement : (A) pâte du ciment HT-BYF-1200, (B) pâte du ciment DM-BYF-1300
- Figure V.16.** Evolution de la résistance à la compression avec l'âge de durcissement des mortiers des ciments HT-BYF-1200 et DM-BYF-1300, comparée au CEM I 42,5.

## Liste des tableaux

- Tableau I.1** Compositions chimiques et minéralogies des clinkers Portland ordinaires.
- Tableau II.1.** Classification des ciments sulfoalumineux selon d'autres chercheurs.
- Tableau II.2.** Compositions chimique et minéralogique du clinker bélitique sulfoalumineux.
- Tableau II.3.** Données cristallographiques des polymorphes du silicate bicalcique ( $C_2S$ ).
- Tableau II.4.** Données cristallographiques de la ye'elinite.
- Tableau II.5.** Données cristallographiques des structures  $C_4AF$ .
- Tableau II.6.** Comparaison théorique de l'énergie utilisée et du  $CO_2$  émis d'un clinker CSA avec un clinker Portland (CPO) et un clinker bélitique (CB).
- Tableau III.1.** Composition chimique (% massique) de la vase (SLD).
- Tableau III.2.** Composition chimique (% massique) de la poussière de la chaux éteinte (LD).
- Tableau III.3.** Composition chimique (% massique) du minerai de fer (IO).
- Tableau III.4.** Composition chimique (% massique) du gypse naturel (GS).
- Tableau III.5.** Composition chimique et minéralogique (% massique) du clinker envisagé.
- Tableau III.6** Codes ICSD et formules chimiques des différentes phases cristallines.
- Tableau IV.1.** Compositions chimique et minéralogique ciblées des clinkers bélitiques sulfoalumineux à fabriquer.
- Tableau IV.2.** Dosage massique en matières premières et composition chimique du mélange cru préparé.
- Tableau IV.3.** Compositions chimiques du mélange cru sec et du précurseur hydrothermal.
- Tableau IV.4.** Formules chimiques et codes ICSD des phases minéralogiques contenues dans les matériaux étudiés.
- Tableau IV.5.** Compositions minéralogiques (% massique des phases) des mélanges HT et DM déterminée par la méthode Rietveld.
- Tableau IV.6.** Codes ICSD des phases minéralogiques contenues dans les clinkers élaborés.
- Tableau IV.7.** Compositions minéralogiques (% massique), déterminées par la méthode de Rietveld, des clinkers synthétisés (DM-BYF, HT-BYF) à différentes températures de cuisson.

## Liste des tableaux

---

- Tableau IV.8.** Composition chimiques (% massique) par FRX des clinkers HT-BYF-1200 et DM-BYF-1300.
- Tableau IV.9.** Propriétés physiques des clinkers synthétisés (HT-BYF-1200 et DM-BYF-1300).
- Tableau V.1.** Formules chimiques et codes ICSD des phases minéralogiques cristallines contenues dans les pâtes des ciments élaborés.
- Tableau V.2.** Compositions minéralogiques (% massique), déterminées par la méthode de Rietveld, de la pâte du ciment DM-BYF-1300 après 0, 1, 3, 7, 14 et 28 jours de durcissement.
- Tableau V.3.** Compositions minéralogiques (% massique), déterminées par la méthode de Rietveld, de la pâte du ciment HT-BYF-1200 après 0, 1, 3, 7, 14 et 28 jours de durcissement.
- Tableau V.4.** Degré de réactivité de la bélite et de l'eau libre pendant le processus d'hydratation du ciment DM-BYF-1300.
- Tableau V.5.** Degré de réactivité de la bélite et de l'eau libre pendant le processus d'hydratation du ciment HT-BYF-1200.

# Table des matières

Résumé	i
Abstract	ii
ملخص	iii
Liste des Figures	iv
Liste des Tableaux	viii
Introduction Générale et mise en contexte de l'étude	2

## Chapitre I Ciment Portland Ordinaire (CPO)

---

Liste des figures	13
Liste des tableaux	13
I. Introduction	14
II. Ciment Portland Ordinaire (CPO) à l'état anhydre	15
III. Hydratation du ciment Portland ordinaire (CPO)	18
IV. Hydrates formés lors de l'hydratation du ciment Portland	20
IV.1. Silicates calciques hydratés (C-S-H)	21
IV.2. Portlandite ( $\text{Ca}(\text{OH})_2$ )	21
IV.3. Ettringite (AFt)	21
IV.4. Monosulfate de calcium (AFm)	21
V. Solution interstitielle	22
VI. Cinétique et chaleur d'hydratation du ciment Portland	22
VII. Structure de la pâte du ciment Portland ordinaire	24
VII.1. Pâte fraîche	24
VII.2. Pâte durcie	24
VII.2.1. Modèle de Powers-Brownyard (P-B)	25
VII.2.2. Modèle de Feldman–Sereda (F–S)	26
VII.2.3. Modèle de Taylor (T)	27
VII.2.4. Modèle de Jennings (J)	27
VII.3. Porosité de la pâte de ciment	28
VII.4. Surface spécifique	28
VIII. Impact environnemental du ciment Portland ordinaire	28
VIII.1. Émissions de $\text{CO}_2$ dues à la décarbonatation (émissions du procédé)	30
VIII.2. Émissions de $\text{CO}_2$ dues à la combustion	30
IX. Conclusion	31
X. Références bibliographiques	32

## Chapitre II

### Etat de l'art sur les ciments sulfoalumineux

---

Liste des figures	39
Liste des tableaux	40
I. Introduction	41
II. Ciments sulfoalumineux (CSA)	41
III. Classification et types des ciments sulfoalumineux (CSA)	42
III.1. Classification selon Odler [19]	43
III.2. Classification selon d'autres chercheurs	43
IV. Ciment sulfoalumineux bélitique (BCSA ou BYF)	44
IV.1. Fabrication des ciments bélitiques sulfoalumineux (BCSA ou BYF)	45
IV.1.1. Etapes de clinkérisation des ciments bélitiques sulfoalumineux (BYF)	47
IV.1.2. Compositions chimique et minéralogique des clinkers bélitiques sulfoalumineux	48
IV.2. Cristallochimie des phases anhydres des ciments bélitiques sulfoalumineux (BCSA)	48
IV.2.1. Béelite (ou silicates bicalcique $C_2S$ )	49
IV.2.2. Ye'elinite ( $C_4A_3\check{S}$ )	51
IV.2.3. Brownmillerite ou Alumineux ferrite tétracalcique ( $C_4AF$ )	52
IV.3. Hydratation des minéraux des ciments bélitiques sulfoalumineux	53
IV.4. Structures des hydrates des pâtes du ciment bélitique sulfoalumineux	57
IV.4.1. Ettringite (AFt)	57
IV.4.2. Hydrates AFm (Monosulfoaluminate calcique ( $C_4A\check{S}H_{12}$ ), Stratlingite ( $C_2ASH_8$ ))	58
IV.4.3. Hydroxyde d'aluminium ( $AH_3$ )	60
IV.4.4. Hydrogrenat $C_3AH_6$ (Katoite)	61
IV.4.5. Silicates de calcium hydratés (C-S-H)	62
V. Facteurs influant sur l'hydratation des ciments bélitiques sulfoalumineux	63
V.1. Nature et quantité du sulfate de calcium ajouté	63
V.2. Rapport eau/ciment (E/C)	64
V.3. Température	65
V.4. Adjuvants chimiques	66
VI. Propriétés des ciments bélitiques sulfoalumineux (BCSA)	67
VI.1. Prise des ciments BCSA	67
VI.2. Résistance mécaniques	67
VI.3. Stabilité dimensionnelle (retrait-expansion)	68
VI.4. Durabilité	68
VII. Impact environnemental et aspect écologique des ciments bélitiques sulfoalumineux	69

VII.1. Réduction des émissions de CO <sub>2</sub> (gaz à effet de serre)	69
VII.2. Valorisation des déchets industriels polluants	71
VII.3. Stabilisation des déchets industriels polluants	72
VIII. Conclusion	73
IX. Références bibliographiques	74

## **Chapitre III**

### **Protocoles expérimentaux et techniques de caractérisation**

Liste des figures	90
Liste des tableaux	91
I. Introduction	92
II. Présentation et caractérisation des matières premières utilisées	93
II.1. Vase de barrage hydraulique (SLD)	93
II.2. Poussière de la chaux éteinte (LD)	94
II.3. Minerai de fer (IO)	94
II.4. Gypse (GS)	95
II.5. Poudre d'Alumine (PA)	96
III. Processus de synthèse du clinker bélitique sulfoalumineux	96
III.1. Préparation du mélange cru	96
III.2. Méthodes de synthèse du clinker bélitique sulfoalumineux riche en ferrite (BYF)	97
III.2.1. Méthode sèche	97
III.2.2. Méthode hydrothermale	97
III.3. Régime de cuisson du mélange cru	99
IV. Préparation des pâtes de ciment et arrêt de l'hydratation	99
IV.1. Préparation des ciments	99
IV.2. Préparation des pâtes	100
IV.3. Préparation des mortiers	100
IV.4. Technique de l'arrêt de l'hydratation du ciment	100
V. Techniques d'analyses et de caractérisations	101
V.1. Analyse chimique par fluorescence des rayons X (FRX)	101
V.2. Analyse minéralogique par diffraction des rayons X (DRX)	101
V.3. Analyse quantitative par la méthode de Rietveld	102
V.4. Analyse quantitative par la méthode d'étalon interne	104



V.5. Analyse thermogravimétrique couplée à l'analyse calorimétrique différentielle (DSC/ATG)	104
V.6. Analyse par calorimétrie isotherme	105
V.7. Analyse par microscopie électronique à balayage (MEB)	105
V.8. Analyse par résonance magnétique nucléaire du solide (MAS-RMN du $^{29}\text{Si}$ et $^{27}\text{Al}$ )	106
V.9. Analyse par spectrométrie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR)	109
V.10. Détermination de la surface spécifique par la méthode de Blaine et la méthode BET	109
V.11 Essai mécanique (résistance à la compression)	110
VI. Références bibliographiques	111

## **Chapitre IV**

### **Synthèse et caractérisation des clinkers bélitiques sulfoalumineux riche en ferrite (BYF)**

---

Liste des figures	115
Liste des tableaux	116
I. Introduction	117
II. Préparation du mélange cru et du précurseur hydrothermal du clinker BYF	118
III. Caractérisation du précurseur hydrothermal et du mélange cru sec	119
III.1. Analyse chimique par fluorescence X	119
III.2. Caractérisation minéralogique par diffraction des rayons X du précurseur hydrothermale (HT) et du mélange sec (DM)	120
III.3. Analyse thermogravimétrique du précurseur hydrothermal	121
III.4. Quantification des phases cristallines par la méthode de Rietveld du précurseur hydrothermal (HT) et du mélange cru sec (DM)	122
IV. Cuisson du précurseur hydrothermal (HT) et du mélange préparé par la méthode sèche (DM)	125
V. Caractérisation par diffraction des rayons X des clinkers bélitiques sulfoalumineux (BYF) obtenus	126
V.1. Clinker BYF élaboré par la méthode sèche	126
V.2. Clinkers BYF préparés par la méthode hydrothermale	127
V.3. Comparaison minéralogique entre les clinkers BYF élaborés par les deux	

méthodes (sèche et hydrothermale)	130
VI. Quantification des phases minéralogiques des clinkers synthétisés par la méthode de Rietveld	131
VII. Caractéristiques chimiques et physiques des clinkers BYF synthétisés	136
VII.1. Compositions chimiques des clinkers élaborés déterminées par FRX	137
VII.2. Surface spécifique et densité des clinkers synthétisés	138
VIII. Caractéristiques texturales et morphologiques des clinkers élaborés	139
IX. Préparation des ciments sulfoalumineux bélitiques BYF	140
X. Conclusion	141
XI. Références bibliographiques	143

## **Chapitre V**

### **Etude de la réactivité hydraulique et des performances des ciments bélitiques sulfoalumineux élaborés**

---

Liste des figures	148
Liste des tableaux	150
I. Introduction	151
II. Préparation des pâtes des ciments (BYF) élaborés	152
III. Etude de l'évolution de l'hydratation des ciments (BYF) élaborés par diffraction des rayons X	152
III.1. Caractérisation DRX de la pâte du ciment préparé par la méthode sèche (DM BYF-1300)	153
III.2. Caractérisation DRX de la pâte du ciment préparé par la méthode hydrothermale (HT-BYF-1200)	154
IV. Quantification minéralogique par la méthode de Rietveld des pâtes des ciments BYF élaborés	155
V. Détermination du degré de réactivité de l'eau libre et la bélite	160
VI. Etude de l'évolution de l'hydratation des ciments BYF élaborés par des analyses thermiques	162
VI.1. Analyse thermique par ATG-DSC	162
VI.2. Essai de calcination des pâtes	164
VI.3. Essai de calorimétrie à conduction isotherme	165
VII. Etude de l'évolution de l'hydratation des ciments BYF par spectroscopie	

infrarouge à transformée de Fourier (FTIR)	167
VIII. Etude de l'évolution de l'hydratation des ciments BYF par MAS-RMN des solides	169
VIII.1. Analyse par MAS-RMN du <sup>29</sup> Si	170
VIII.2. Analyse par MAS-RMN du <sup>27</sup> Al	171
VIII. Etude texturale et morphologique des pâtes des ciments BYF par microscopie électronique à balayage	172
IX. Performances mécaniques (résistance à la compression) des ciments bélitiques sulfoalumineux (BYF)	174
X. Conclusion	176
XI. Références bibliographiques	178

## **Conclusion générale et perspectives**

---

Conclusion générale et perspectives	183
Publication	



# **Introduction Générale et mise en contexte de l'étude**

# Introduction générale et mise en contexte de l'étude

Le développement économique mondial accru en matière d'infrastructures, d'habitat et de travaux publics ces dernières décennies, exigeant plus d'efficacité, de performance et de durabilité des matériaux employés a fait du béton le produit le plus utilisé après l'eau [1].

Selon les statistiques actuelles, la production annuelle du béton à l'échelle mondiale s'élève à plus de 6 milliards de mètres cubes soit environ d'un mètre cube par habitant par an [2]. Le ciment Portland ordinaire (CPO) est le principale ingrédient du béton dont sa production mondiale annuelle a dépassé les 4,6 milliards de tonnes, ou' 146 000 kilos de ciment sont coulé dans les chantiers par seconde [2,3]. La dépendance excessive au ciment portland a contribué sévèrement à la pollution atroce de l'univers, dont l'usage accentué de ce matériau demeure de nos jours une menace de la planète et pour tout organisme vivant. Cette menace est lié à la grande quantité de ressources naturelles exploitées dans la production du ciment et la quantité de combustible produisant les énergies thermique et électrique utilisées, qui sont de l'ordre de 2,72 GJ/tonne de ciment et 65 KWh/tonne de ciment, respectivement [4,5]. L'utilisation atroce de ces matières naturelles dans la fabrication du CPO est le principal facteur du changement climatique, du fait qu'elle génère une très grandes quantité de dioxyde de carbone ( $\text{CO}_2$ ) représentant environ 8% des émissions gazières globales dans l'atmosphère [6,7]. Dans la fabrication du ciment Portland, le  $\text{CO}_2$  résulte de trois sources différentes : la combustion du carburant pour produire de l'énergie thermique qui constitue 54% des émissions, la production de l'énergie électrique qui constitue 12% et la décarbonatation du calcaire qui représente 34%.

Pour relever ce défi, la communauté scientifique internationale a penché ces dernières années sur l'étude des problèmes environnementaux liés à la fabrication du ciment Portland et la recherche d'alternatives écologiques à ce matériau polluant. Plusieurs travaux de recherche sont entrepris pour proposer des matériaux cimentaires alternatifs de faible consommation énergétique, moins polluants et d'excellente durabilité. Dans ce contexte, l'industrie du ciment Portland tente à développer plusieurs alternatives, en l'occurrence, la substitution partielle du

clinker par des matériaux actifs tels que des roches naturelles et des sous-produits industriels (cendres volantes, laitier, fumée de silice, produits recyclés et autres déchets), le développement de liants alternatifs à faible teneur en calcaire qui ne sont pas basés sur le clinker Portland et la réduction de la température de clinkérisation [3,8–11].

D'autres approches visant à réduire l'effet négatif de l'empreinte carbone de l'industrie du ciment ont concerné le développement d'éco-ciments alternatifs aux CPO, notamment les ciments activés par les alcalis (geopolymères) [12], les ciments de magnésie [13], les ciments d'aluminate de calcium [12], les ciments de sulfoaluminate de calcium (CSA) [12] et divers mélanges de ces ciments. D'autres ciments plus prometteurs, de performances similaires aux ciments CPO dans de nombreuses applications, ont vu le jour ces dernières années. Ces ciments sont composés principalement de phases à faible teneur en calcium, telles que la bélite ( $C_2S$ ) et la ye'elinite ( $C_4A_3\check{S}$ ), et sont appelés « ciments béliques sulfoalumineux (CBSA) » ou « ciments BYF (Bélite-Ye'elinite-Ferrite) » [14–18]. Outre ces deux principales phases ( $C_2S$  et  $C_4A_3\check{S}$ ), les ciments BYF renferment d'autres phases secondaires tels que la ferrite ( $C_4AF$ ), la mayenite ( $C_{12}A_7$ ), la gehlenite ( $C_2AS$ ) et l'anhydrite ( $C\check{S}$ ). Le clinker bélique sulfoalumineux (BCSA) est produit par cuisson d'un mélange de gypse, de bauxite et de calcaire à une température  $\sim 1300^\circ C$ , soit  $300^\circ C$  de moins que la température utilisée dans la fabrication du clinker Portland Ordinaire ( $\sim 1450^\circ C$ ) [19].

Les ciments BYF sont actuellement en plein développement par les chercheurs du fait de leurs avantages par rapport au ciment Portland [11–13,20–22] sur le plan écologique et industriel. Les émissions de  $CO_2$  associées à la production, résultant de la décomposition des matières premières (RM- $CO_2$ ), connaissent une réduction significative dans la fabrication des ciments CSA par rapport au CPO. Ceci est lié au faible teneur des carbonates dans le mélange cru du fait du remplacement des matières sources de  $CaCO_3$  par d'autres riches en  $CaSO_4$ , dont le soufre reste séquestré dans le produit final [11,23]. Les ciments sulfoalumineux présentent également une réduction significative des émissions de  $CO_2$  dérivées du combustible (FD- $CO_2$ ) en raison de la réduction de la consommation d'énergie thermique par rapport au CPO. Cela est dû principalement à la température de clinkérisation plus basse, qui est environ de  $300^\circ C$  de moins que celle du CPO [23,24]. En outre, le broyage facile des ciments CSA dû aux propriétés structurales de leurs clinkers [25], permet de minimiser les émissions de  $CO_2$  associées à l'énergie électrique de broyage CPO [25]. Le ciment sulfoalumineux est également moins dense que les ciments CPO d'environ 7% [26], ce qui suggère une réduction supplémentaire des émissions indirectes de  $CO_2$  liées au transport du ciment [23].

Le ciment sulfoalumineux présente de nombreuses propriétés intéressantes telles que la prise rapide, la grande résistance initiale, la faible perméabilité, la grande résistance à l'attaque des sulfates et des chlorures et la faible alcalinité [25]. Par conséquent, le ciment CSA a démontré un potentiel considérable dans la S/S (stabilisation/solidification) des matières dangereuses, tels que les déchets radioactifs de faible activité, les déchets de métaux lourds, les boues d'épuration, les mâchefers et les boues galvaniques [27–29]. Néanmoins le coût et la disponibilité des matières premières constituent un problème potentiel pour l'adoption et la production des ciments CSA à grande échelle. La fabrication des ciments CSA nécessite plus d'alumine que celle du ciment Portland. Les gisements de bauxite, généralement réservés à la production d'aluminium et d'alumine, ne sont pas très répandus et l'alumine extraite peut être coûteuse. Il est donc souhaitable de trouver d'autres matières premières pour la production de ce type de ciments afin de maintenir des coûts compétitifs. La substitution des matières premières d'origine naturelle par des déchets industriels polluants dans la préparation des mélanges crus des CSA, présente un avantage environnemental encore plus important qu'une simple réduction de la consommation d'énergie et des émissions de CO<sub>2</sub>, car le ciment devient un dépôt utile pour les résidus industriels qui, autrement, seraient mis en décharge. De plus, l'incorporation de déchets à forte teneur en CaCO<sub>3</sub> réduit encore plus les émissions de CO<sub>2</sub>, ce qui rend les ciments CSA encore plus attrayants [30]. Ces dernières années, plusieurs études ont fait le point sur l'utilisation de divers déchets ou sous-produits industriels comme matières premières alternatives, telles que les cendres volantes, les scories d'acier et les boues de désulfuration des gaz de combustion, dont la production de ce ciment a montré un grand succès [31–36].

Cette étude, inscrite dans le cadre global de recherche de notre équipe consacré au développement d'éco-ciments à faible coût, a pour objectif principal de produire un ciment bélitique sulfoalumineux (BCSA ou BYF) très réactif à basse température, à partir d'un mélange de matière naturelle (gypse) et déchets industriels (vase de barrage hydraulique, poussière de chaux éteinte de l'atelier d'ensachage, composé de fer industriel et d'alumine), en utilisant deux procédés de fabrication, direct et hydrothermal. L'optimisation des paramètres des deux procédés, ainsi que l'étude et l'évaluation de la réactivité hydraulique et des performances du ciment BYF obtenu font également l'objet de cette étude, en utilisant diverses techniques d'analyses et de caractérisations.

Le manuscrit présente le travail de recherche de la thèse de Doctorat En Sciences effectué au sein du Laboratoire des Eco-Matériaux Fonctionnels et Nanostructurés (LEMFN) de la

Faculté de Chimie à l'Université des Sciences et de la Technologie d'Oran- Mohamed Boudiaf (USTO-MB), Algérie, et le Laboratoire des Liants du Département de Chimie Inorganique, Cristallographie et Minéralogie de la Faculté des Sciences à l'Université de Malaga en Espagne. Il s'articule autour de cinq chapitres en plus de l'introduction et la conclusion générale. Les deux premiers chapitres font l'objet d'une étude bibliographique sur les liants non conventionnels et un état de connaissances sur les ciments bélitiques sulfo-alumineux, leurs compositions minéralogiques, leur réactivité hydraulique, leurs propriétés et leur employabilité. Dans le troisième chapitre nous avons présenté les matériaux employés dans cette étude, les protocoles expérimentaux mises en œuvre pour la synthèse des ciments envisagés et les différentes techniques expérimentales utilisées pour la caractérisation et l'analyse du produit, telles que la fluorescence X (FRX) pour déterminer les compositions chimiques des différents matériaux, la diffraction des rayons X (DRX) couplée à la méthode d'affinement Rietveld pour déterminer et quantifier les phases minéralogiques cristallines et la fraction amorphe formées avant et après hydratation des ciments, l'analyse thermique (ATG-DSC), la calorimétrie isotherme, la microscopie électronique à balayage (MEB), l'infrarouge à transformé de Fourier (FTIR) et l'analyse par résonance magnétique nucléaire (MAS-RMN) pour mieux caractériser et déterminer les propriétés des ciments élaborés. Pour évaluer les performances mécaniques des ciments synthétisés nous avons fait appel aux essais mécaniques (résistance à la compression). Le quatrième chapitre regroupe les résultats expérimentaux concernant la synthèse et des clinkers bélitiques sulfoalumineux par la méthode sèche et hydrothermale leurs caractérisations. Le cinquième et dernier chapitre s'intéresse à l'hydratation des ciments sulfo-alumineux bélitique élaborés et l'étude des propriétés des matériaux qui en résultent pour évaluer la qualité du ciment et la possibilité de réutiliser des déchets dans la production de ciment. Ce manuscrit est clôturé par une conclusion générale qui regroupe les principaux résultats et points forts ressortant de cette étude et les perspectives qui en découlent.



## Références bibliographiques

- [1] P.J.M. Monteiro, S.A. Miller, A. Horvath, Towards sustainable concrete, *Nat. Mater.* 16 (2017) 698–699. <https://doi.org/10.1038/nmat4930>.
- [2] <https://www.planetoscope.com/matieres-premieres/1708-production-mondiale-de-ciment.html>, (2018).
- [3] K.L. Scrivener, V.M. John, E.M. Gartner, Eco-efficient cements: Potential economically viable solutions for a low-CO<sub>2</sub> cement-based materials industry, *Cem. Concr. Res.* 114 (2018) 2–26. <https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2018.03.015>.
- [4] N.A. Madloul, R. Saidur, M.S. Hossain, N.A. Rahim, A critical review on energy use and savings in the cement industries, *Renew. Sustain. Energy Rev.* 15 (2011) 2042–2060. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2011.01.005>.
- [5] X. Guo, H. Shi, W.A. Dick, Compressive strength and microstructural characteristics of class C fly ash geopolymer, *Cem. Concr. Compos.* 32 (2010) 142–147. <https://doi.org/10.1016/j.cemconcomp.2009.11.003>.
- [6] R.M. Andrew, Global CO<sub>2</sub> emissions from cement production, 1928-2018, *Earth Syst. Sci. Data.* 11 (2019) 1675–1710. <https://doi.org/10.5194/essd-11-1675-2019>.
- [7] K. Chen, D. Wu, L. Xia, Q. Cai, Z. Zhang, Geopolymer concrete durability subjected to aggressive environments – A review of influence factors and comparison with ordinary Portland cement, *Constr. Build. Mater.* 279 (2021) 122496. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2021.122496>.
- [8] K.H. Yang, Y.B. Jung, M.S. Cho, S.H. Tae, Effect of supplementary cementitious materials on reduction of CO<sub>2</sub> emissions from concrete, *J. Clean. Prod.* 103 (2015) 774–783. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2014.03.018>.
- [9] E. Crossin, The greenhouse gas implications of using ground granulated blast furnace slag as a cement substitute, *J. Clean. Prod.* 95 (2015) 101–108. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2015.02.082>.
- [10] E. Gartner, T. Sui, Alternative cement clinkers, *Cem. Concr. Res.* 114 (2018) 27–39. <https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2017.02.002>.
- [11] E. Gartner, Industrially interesting approaches to “low-CO<sub>2</sub>” cements, *Cem. Concr. Res.* 34 (2004) 1489–1498. <https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2004.01.021>.
- [12] M.C.G. Juenger, F. Winnefeld, J.L. Provis, J.H. Ideker, Advances in alternative cementitious binders, *Cem. Concr. Res.* 41 (2011) 1232–1243. <https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2010.11.012>.

- [13] A. Hasanbeigi, L. Price, E. Lin, Emerging energy-efficiency and CO<sub>2</sub> emission-reduction technologies for cement and concrete production: A technical review, *Renew. Sustain. Energy Rev.* 16 (2012) 6220–6238.  
<https://doi.org/10.1016/j.rser.2012.07.019>.
- [14] E. Gartner, H. Hirao, A review of alternative approaches to the reduction of CO<sub>2</sub> emissions associated with the manufacture of the binder phase in concrete, *Cem. Concr. Res.* 78 (2015) 126–142. <https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2015.04.012>.
- [15] V. Morin, G. Walenta, E. Gartner, P. Termkhajornkit, I. Baco, J.M. Casabonne, Hydration of a Belite-Calcium Sulfoaluminate-Ferrite cement : Aether TM, 13th Int. Congr. Chem. Cem. (2011) 1–7.
- [16] M.C. Martín-Sedeño, A.J.M. Cuberos, Á.G. De la Torre, G. Álvarez-Pinazo, L.M. Ordóñez, M. Gateshki, M.A.G. Aranda, Aluminum-rich belite sulfoaluminate cements: Clinkering and early age hydration, *Cem. Concr. Res.* 40 (2010) 359–369.  
<https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2009.11.003>.
- [17] C.D. Popescu, M. Muntean, J.H. Sharp, Industrial trial production of low energy belite cement, *Cem. Concr. Compos.* 25 (2003) 689–693. [https://doi.org/10.1016/S0958-9465\(02\)00097-5](https://doi.org/10.1016/S0958-9465(02)00097-5).
- [18] G.S.L. E. Gartner, High belite-containing sulfoaluminous clinker, method for the production and the use thereof for preparing hydraulic binders, 2007.
- [19] P. Chaunsali, P. Mondal, Influence of Calcium Sulfoaluminate (CSA) Cement Content on Expansion and Hydration Behavior of Various Ordinary Portland Cement-CSA Blends, *J. Am. Ceram. Soc.* 98 (2015) 2617–2624. <https://doi.org/10.1111/jace.13645>.
- [20] G. Álvarez-Pinazo, A. Cuesta, M. García-Maté, I. Santacruz, E.R. Losilla, A.G.D. La Torre, L. León-Reina, M.A.G. Aranda, Rietveld quantitative phase analysis of Yeelimite-containing cements, *Cem. Concr. Res.* 42 (2012) 960–971.  
<https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2012.03.018>.
- [21] I.A. Chen, M.C.G. Juenger, Synthesis and hydration of calcium sulfoaluminate-belite cements with varied phase compositions, *J. Mater. Sci.* 46 (2011) 2568–2577.  
<https://doi.org/10.1007/s10853-010-5109-9>.
- [22] G.S. Li, G. Walenta, E.M. Gartner, Formation and Hydration of Low-CO<sub>2</sub> Cements Based on Belite, Calcium Sulfoaluminate and Calcium Aluminoferrite, in: 12th Int. Congr. Chem. Cem. Montr. Canada, 2007: p. paper TH3-15.3, 12 pp.
- [23] T. Hanein, M. Imbabi, F.P. Glasser, M. Bannerman, Lowering the carbon footprint and energy consumption of cement production: a novel Calcium SulfoAluminate cement

- production process, 1st Int. Conf. Gd. Challenges Constr. Mater. (2016) 283.
- [24] S. Ma, X. Shen, Y. Huang, and B. Zhong, Preparation and formation mechanism of calcium sulfoaluminate, *Chinese Ceram. Soc.* 36 (2008) 78.
- [25] F.P. Glasser, L. Zhang, High-performance cement matrices based on calcium sulfoaluminate-belite compositions, *Cem. Concr. Res.* 31 (2001) 1881–1886. [https://doi.org/10.1016/S0008-8846\(01\)00649-4](https://doi.org/10.1016/S0008-8846(01)00649-4).
- [26] Commercial CSA cement. [http://www.chngn.com/product\\_show.asp?id=1659&class\\_id=298](http://www.chngn.com/product_show.asp?id=1659&class_id=298),.
- [27] R. Zentar, H. Wang, D. Wang, Comparative study of stabilization/solidification of dredged sediments with ordinary Portland cement and calcium sulfo-aluminate cement in the framework of valorization in road construction material, *Constr. Build. Mater.* 279 (2021) 122447. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2021.122447>.
- [28] C.A. Luz, J.C. Rocha, M. Cheriaf, J. Pera, Use of sulfoaluminate cement and bottom ash in the solidification/stabilization of galvanic sludge, *J. Hazard. Mater.* 136 (2006) 837–845. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2006.01.020>.
- [29] C.A. Luz, J. Pera, M. Cheriaf, J.C. Rocha, Behaviour of calcium sulfoaluminate cement in presence of high concentrations of chromium salts, *Cem. Concr. Res.* 37 (2007) 624–629. <https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2006.11.018>.
- [30] I.A. Chen, Synthesis of Portland Cement and Calcium Sulfoaluminate-Belite Cement for Sustainable Development and Performance, University of Texas at Austin, 2009.
- [31] E.A. El-Alfi, R.A. Gado, Preparation of calcium sulfoaluminate-belite cement from marble sludge waste, *Constr. Build. Mater.* 113 (2016) 764–772. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2016.03.103>.
- [32] I.A. Chen, M.C.G. Juenger, Incorporation of coal combustion residuals into calcium sulfoaluminate-belite cement clinkers, *Cem. Concr. Compos.* 34 (2012) 893–902. <https://doi.org/10.1016/j.cemconcomp.2012.04.006>.
- [33] P. Arjunan, M.R. Silsbee, D.M. Roy, Sulfoaluminate-belite cement from low-calcium fly ash and sulfur-rich and other industrial by-products, *Cem. Concr. Res.* 29 (1999) 1305–1311. [https://doi.org/10.1016/S0008-8846\(99\)00072-1](https://doi.org/10.1016/S0008-8846(99)00072-1).
- [34] V. Isteri, K. Ohenoja, T. Hanein, H. Kinoshita, P. Tanskanen, M. Illikainen, T. Fabritius, Production and properties of ferrite-rich CSAB cement from metallurgical industry residues, *Sci. Total Environ.* 712 (2020) 136208. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2019.136208>.
- [35] E.B. da Costa, E.D. Rodríguez, S.A. Bernal, J.L. Provis, L.A. Gobbo, A.P. Kirchheim,

Production and hydration of calcium sulfoaluminate-belite cements derived from aluminium anodising sludge, *Constr. Build. Mater.* 122 (2016) 373–383. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2016.06.022>.

- [36] T. Hanein, I. Galan, A. Elhoweris, S. Khare, S. Skalamprinos, G. Jen, M. Whittaker, M.S. Imbabi, F.P. Glasser, M.N. Bannerman, Production of belite calcium sulfoaluminate cement using sulfur as a fuel and as a source of clinker sulfur trioxide: Pilot kiln trial, *Adv. Cem. Res.* 28 (2016) 643–653. <https://doi.org/10.1680/jadcr.16.00018>.

# Chapitre I

**Ciment Portland Ordinaire (CPO)**

# Chapitre I

## Ciment Portland Ordinaire (CPO)

---

### Table des matières

Liste des figures.....	13
Liste des Tableaux.....	13
I. Introduction.....	14
II. Ciment Portland Ordinaire (CPO) à l'état anhydre.....	15
III. Hydratation du ciment Portland ordinaire (CPO).....	18
IV. Hydrates formés lors de l'hydratation du ciment Portland.....	20
IV.1. Silicates calciques hydratés (C-S-H).....	21
IV.2. Portlandite ( $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ) .....	21
IV.3. Ettringite (AFt).....	21
IV.4. Monosulfate de calcium (AFm) .....	21
V. Solution interstitielle .....	22
VI. Cinétique et chaleur d'hydratation du ciment Portland.....	22
VII. Structure de la pâte du ciment Portland ordinaire.....	24
VII.1. Pâte fraîche .....	24
VII.2. Pâte durcie.....	24
VII.2.1. Modèle de Powers-Brownyard (P-B).....	25
VII.2.2. Modèle de Feldman–Sereda (F–S).....	26
VII.2.3. Modèle de Taylor (T).....	27
VII.2.4. Modèle de jennings (J).....	27
VII.3. Porosité de la pâte de ciment .....	28
VII.4. Surface spécifique.....	28
VIII. Impact environnemental du ciment Portland ordinaire .....	28
VIII.1. Émissions de $\text{CO}_2$ dues à la décarbonatation (émissions du procédé).....	30

VIII.2. Émissions de CO<sub>2</sub> dues à la combustion..... 30

IX. Conclusion..... 31

X. Références bibliographiques..... 32

## Liste des figures

- Figure I.1.** Process de fabrication des ciments Portland.
- Figure I.2.** Transformation du cru en clinker.
- Figure I.3.** Micrographie d'une section polie d'un clinker Portland.
- Figure I.4.** Evolution de la chaleur d'hydratation en fonction du temps.
- Figure I.5.** Cas de microstructure de ciment Portland hydraté.
- Figure I.6.** Modèle de Power-Brownyard.
- Figure I.7.** Modèle de Feldman et Sereda.
- Figure I.8.** Modèle de Taylor.
- Figure I.9.** Modèle de Jennings.
- Figure I.10.** Principaux pays producteurs de ciment dans le monde de 2014 à 2019.
- Figure I.11.** Répartition des émissions de CO<sub>2</sub> lors de la fabrication du ciment Portland.

## Liste des Tableaux

- Tableau I.1** Compositions chimiques et minéralogies des clinkers Portland ordinaires.



## I. Introduction

Dans notre vie, le ciment joue un rôle essentiel, mais souvent inaperçu. Bien que tout le monde connaisse le mot "ciment", on le confond souvent avec le béton ou le mortier. Le ciment Portland constitue l'une des avancées technologiques les plus importantes de l'histoire de l'humanité (grâce à ce matériau, le vingtième siècle a vu la consolidation et l'accélération de la reconstruction, voire la redéfinition, de nombreuses grandes villes du monde) [1]. Grâce aux propriétés liantes particulières du ciment, le béton est un matériau durable, capable de supporter de lourdes charges et de résister à des conditions environnementales extrêmes. C'est le matériau de base pour tous les types de construction. Le ciment Portland est un produit multi-phases complexe fabriqué à partir de matériaux très simples et abondants : le calcaire et l'argile [2]. Dans ce chapitre, nous présentons une étude générale sur la fabrication du ciment Portland ordinaire (CPO), sa minéralogie, les mécanismes qui gouvernent son hydratation et son impact environnemental.

## II. Ciment Portland Ordinaire (CPO) à l'état anhydre

Le ciment est un liant hydraulique qui a la propriété de s'hydrater en présence d'eau. L'hydratation du ciment transforme la pâte qui a une consistance de départ plus ou moins fluide, en un solide pratiquement insoluble.

Le ciment portland ordinaire (CPO) est le matériau liant le plus utilisé. Il appartient à la classe I selon la norme EN 197-1, de référence CEM I. Il est constitué essentiellement de clinker et de sulfate de calcium (environ 5%). Le clinker est obtenu à partir d'un mélange cru, composé principalement de calcaire (80%) et d'argile (20%) finement broyé et homogénéisé, qui subit une cuisson dans un four rotatif à une température dépassant 1500°C.

A l'échelle industrielle, on distingue actuellement deux types de chaînes de production du ciment, voie humide qui nécessite une grande quantité d'eau (30-40% d'eau potable), et voie sèche qui nécessite un séchage préalable du mélange cru. La voie humide consomme plus d'énergie pour évaporer l'eau de la suspension « schlamm » avant de passer aux opérations de cuisson à haute température (Figure I.1).

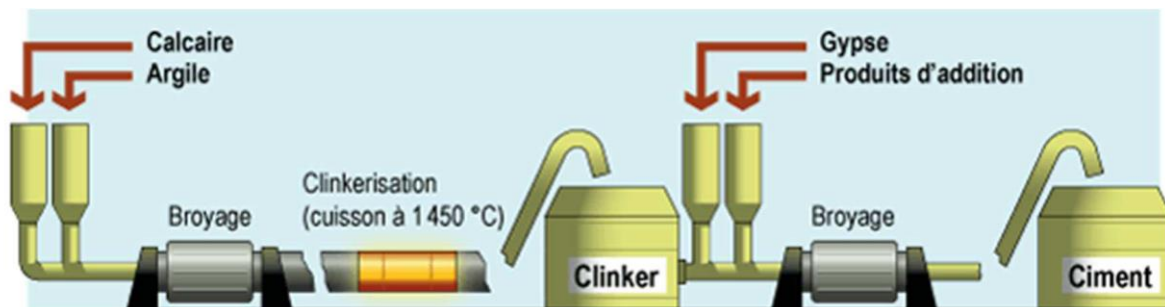


Figure I.1. Process de fabrication des ciments Portland

La transformation du mélange cru en clinker se réalise par une série de réactions chimiques et physicochimiques, dont les quatre oxydes constituant le clinker ( $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  et  $\text{CaO}$ ) et qui sont produits des matières premières, se combinent dans les minéraux requis (phases minéralogiques anhydres). Cette série de réaction commencent d'abord par déshydratation du mélange crue à 100°C, suivi de réactions de décomposition de la calcite et de l'argile entre 600 et 1000°C. A ce stade, les oxydes de décomposition sont alors très susceptibles de réagir entre eux pour déclencher le processus de clinkérisation. De 1000 à 1500°C des réactions physico-chimiques ont lieu pour former les différentes phases anhydres du clinker (Figure I.2). Après cuisson, le clinker sort du four en refroidissement rapide sous forme de nodules gris, plus ou moins pâles selon la quantité des composés de fer qu'il contient. Lorsque la

teneur en oxyde de fer est inférieure à 1%, le clinker est blanchâtre, et plus la teneur en oxyde de fer est faible, plus le ciment produit est blanc [2]. Le clinker obtenu est refroidi et broyé avec environ 4-5% de gypse jusqu'à un degré de finesse déterminé. La qualité du ciment Portland dépend essentiellement de sa composition minéralogique, qui est en relation étroite avec la composition chimique et la finesse du cru, la température de cuisson et du régime de refroidissement.

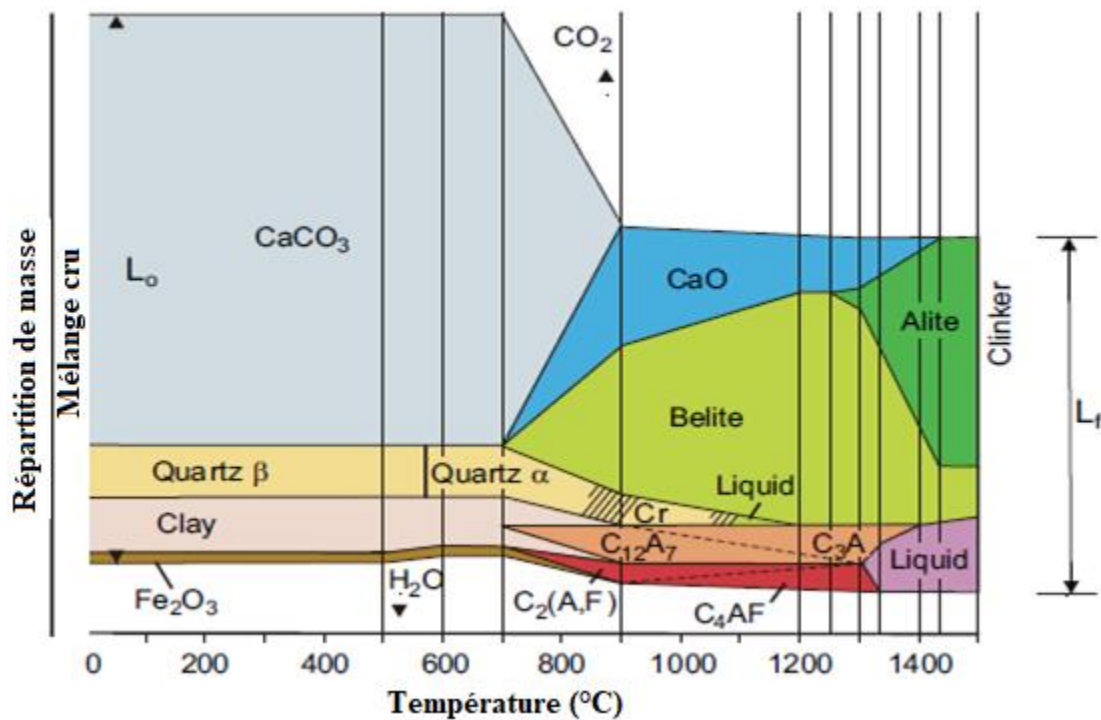


Figure I.2. Transformation du cru en clinker [2]

La composition minéralogique du clinker est ajustée à l'aide des calculs en se servant des équations de « Bogue » pour former les quatre principaux minéraux du ciment Portland : le silicate tricalcique « alite » ( $3\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$  ou  $\text{C}_3\text{S}$ ), le silicate bicalcique « bélite » ( $\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$  ou  $\text{C}_2\text{S}$ ), l'aluminate tricalcique ou « célite » ( $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$  ou  $\text{C}_3\text{A}$ ) et l'aluminoferrite tétracalcique « ferrite » ( $4\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$  ou  $\text{C}_4\text{AF}$ ) (Tableau I.1). En plus de ces quatre composés de base présents dans le clinker, le ciment Portland dans sa forme finale peut contenir des composés mineurs comme le gypse, les sulfates alcalins, la magnésie et la chaux libre.

**Tableau I.1.** Compositions chimiques et minéralogies des clinkers Portland ordinaires

Composition chimique		Composition minéralogique	
<b>CaO</b>	64 - 70	<b>C<sub>3</sub>S</b>	50 - 70
<b>SiO<sub>2</sub></b>	20 - 25	<b>C<sub>2</sub>S</b>	15 - 30
<b>Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>	2 - 2,5	<b>C<sub>3</sub>A</b>	5 - 10
<b>Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>	1 - 4,5	<b>C<sub>4</sub>AF</b>	5 - 15
<b>MgO</b>	0,7 - 4,5	<b>CaO libre</b>	0 - 1

Les quatre phases minéralogiques formées ne sont pas pures, dont l'alite contient jusqu'à 4% d'oxydes étrangers, la bélite 6% d'éléments étrangers et la célite 13% d'éléments en substitution ou insertion. Ces formes impures résultent des contaminations par des impuretés contenues dans le cru et le combustible pendant le traitement pyrolytique dans la zone de combustion. Des différentes formes cristallines du même minéral peuvent coexister, elles sont toutes des solutions solides dues à l'introduction d'ions étrangers dans les réseaux des phases pures. Les imperfections des cristaux et les défauts ponctuels, linéaires ou spatiaux, influent sur les propriétés du clinker telles que la broyabilité ou la réactivité hydraulique [3].

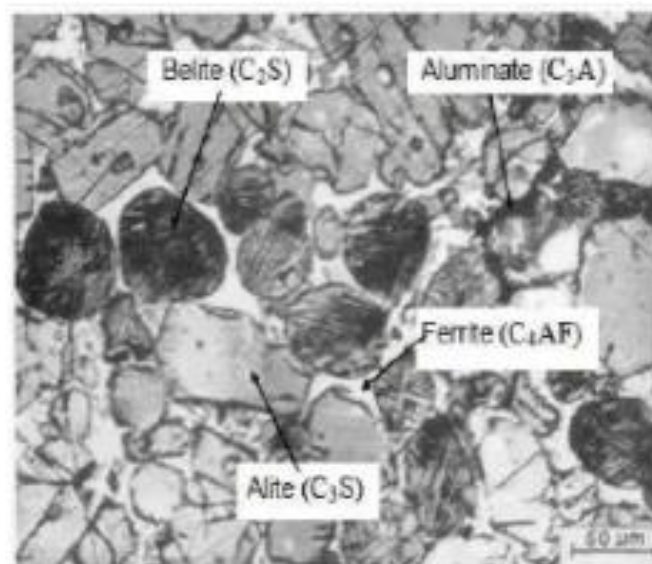
Les silicates tricalciques et bicalciques représentent entre 75 et 80% de la masse du ciment, et sont donc ses principales phases [4,5]. L'alite (C<sub>3</sub>S) est le composé le plus abondant et le constituant le plus hydraulique. Les aluminates C<sub>3</sub>A et C<sub>4</sub>AF sont liquides à la température de formation du clinker (1500°C). Après le refroidissement rapide, ce liquide devient une solution interstitielle autour du solide formé par les cristaux d'alite et de bélite [6].

La structure des différents minéraux du clinker varie en fonction des matières premières, de leur granulométrie et des processus de cuisson et de refroidissement adoptés. Ces paramètres affectent la cristallisation des différents composés finaux et la porosité des grains du clinker. En général, C<sub>3</sub>S, le composant principal des grains du clinker, cristallise sous forme de particules angulaires, C<sub>2</sub>S cristallise sous forme de particules plus petites et plus arrondies qui sont réparties entre les particules de C<sub>3</sub>S. C<sub>3</sub>A et C<sub>4</sub>AF forment la phase interstitielle à l'intérieur de la structure des grains de clinker (Figure I.3).

Les propriétés de chacune de ces phases dans le ciment sont liées à leur cinétique réactionnelle avec l'eau pour former des phases hydratées de la pâte de ciment qui permettent de lier et renforcer la structure de la matrice cimentaire (mortier ou béton). Les réactions sont complexes et nécessitent une grande fluidité du mélange ciment-granulat-eau pour permettre la mise en place et le compactage de la matrice cimentaire. Cette propriété est connue sous le

nom de « maniabilité » et dépend de la nature des composants mineurs du clinker ainsi que des silicates de calcium. Les propriétés des phases du clinker Portland peuvent être résumées comme suit [7] :

<b>Alite</b>	Responsable du développement de la résistance mécanique aux jeunes à court et moyen termes.
<b>Bélite</b>	Contribue au développement de la résistance mécanique à long terme.
<b>Aluminate tricalcique</b>	Réagit rapidement, sa vitesse de réaction est contrôlée par le gypse.
<b>Ferrite</b>	Sa réactivité est moins importante que celle du $C_3S$ , $C_2S$ et $C_3A$ .



**Figure I.3.** Micrographie d'une section polie d'un clinker Portland

### III. Hydratation du ciment Portland ordinaire (CPO)

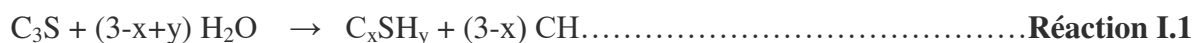
En terme purement chimique, l'hydratation est une réaction entre un composé anhydre et l'eau, donnant un nouveau composé « hydrate ». En chimie des ciments, on définit l'hydratation comme la réaction d'un ciment anhydre ou de l'un de ses constituants avec l'eau, associée à des modifications à la fois chimiques et physico-mécaniques du système, en particulier la prise et le durcissement [8]. L'hydratation du ciment est un processus physico-chimique complexe.

Lorsque le ciment est en contact avec l'eau, des réactions chimiques débutent pour produire des hydrates solides stables et amorphes. Le ciment subit une réaction de dissolution qui génère des ions de calcium, de silicate et d'aluminate dans la solution interstitielle. Les ions hydroxyde (OH<sup>-</sup>) négatifs augmentent l'alcalinité de la pâte du ciment à un pH > 12, créant ainsi une substance alcaline corrosive. Au fur et à mesure que l'eau devient saturée avec des ions de calcium et d'hydroxyde, de nouveaux produits précipitent, dont les principaux sont le silicate de calcium hydraté (C-S-H) et l'hydroxyde de calcium (Portlandite CH). Les ions aluminate réagissent avec les ions de calcium et de sulfate pour former d'abord de l'hydrate de trisulfoaluminate de calcium (ettringite C<sub>3</sub>A.3CŠH<sub>32</sub> désignée AFt). Lorsque tout le gypse est consommé, le monosulfoaluminate de calcium hydraté (C<sub>4</sub>AŠH<sub>12</sub> noté AFm) se forme à la suite de la réaction de l'ettringite avec l'aluminate tricalcique résiduel [9]. Au fur et à mesure que la réaction d'hydratation se déroule, de plus en plus le matériau anhydre est converti en hydrates. Cela conduit à une diminution globale de la porosité puisque le volume molaire des hydrates est beaucoup plus grand que celui des phases anhydres (plus de deux fois dans le cas de l'alumine tricalcique résiduelle). La porosité restante, qui résulte du remplissage incomplet de la porosité intergranulaire initiale, est appelée "porosité capillaire" [10].

La progression du processus d'hydratation dépend de la vitesse de dissolution des phases en jeu, de la vitesse de nucléation et de la croissance cristalline des hydrates à former et de la vitesse de diffusion de l'eau et des ions dissous à travers le matériau hydraté formé [8]. On peut résumer les réactions mise en jeu lors de l'hydratation du ciment Portland comme suit :

#### ❖ Hydratation des silicates tricalciques (C<sub>3</sub>S) et bicalciques (C<sub>2</sub>S)

L'hydratation des silicates (C<sub>3</sub>S et C<sub>2</sub>S) dégage beaucoup de chaleur or la réaction d'hydratation des silicates tricalciques (C<sub>3</sub>S) a une cinétique plus rapide que celle des silicates bicalciques (C<sub>2</sub>S) et dégage plus de chaleur. Les produits d'hydratation sont les silicates de calcium hydratés (C-S-H) et de la portlandite (CH).



Les équations chimiques ci-dessus sont quelque peu approximatives, car il n'est pas facile d'estimer la composition du C-S-H (le rapport C/S et S/H), et il y a également des difficultés liées à la détermination du Ca(OH)<sub>2</sub> [11].

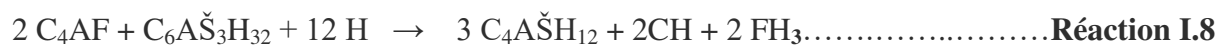
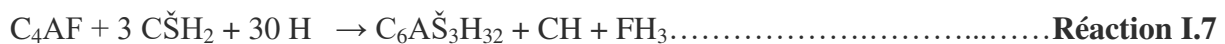
### ❖ Hydratation des aluminates tricalciques (C<sub>3</sub>A)

Les aluminates tricalciques (C<sub>3</sub>A) sont très réactifs, leur hydratation est très rapide et dégage une grande quantité de chaleur, c'est la raison pour laquelle l'ajout de gypse est nécessaire pour régulariser la prise. En absence des sulfates, les C<sub>3</sub>A s'hydratent pour former des hexahydrates. En présence de sulfates, l'ettringite se forme d'abord et lorsque le gypse est épuisé, l'ettringite devient instable et se dissout pour former des monosulfoaluminates hydratés.



### ❖ Hydratation des aluminoferrites tétracalciques (C<sub>4</sub>AF)

L'hydratation des aluminoferrites tétracalciques (C<sub>4</sub>AF) est très lente et les réactions d'hydratation n'apparaissent qu'après l'épuisement du gypse. Elles sont similaires à celle des aluminates tricalciques (C<sub>3</sub>A), leurs produits d'hydratation contiennent du fer (Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>).



## IV. Hydrates formés lors de l'hydratation du ciment Portland

Les principaux produits formés lors de l'hydratation du ciment Portland sont : le gel C-S-H, la portlandite Ca(OH)<sub>2</sub>, l'ettringite (phase AFt), le monosulfate (phase AFm), les phases hydrogarnet, et éventuellement des phases amorphes riches en ions Al<sup>+</sup> et SO<sub>4</sub>. Une petite quantité de CH cryptocristallin peut être mélangée à la phase C-S-H. Ces hydrates garantissent la prise de ciment et donnent les propriétés mécaniques aux pâtes de ciment, des mortiers et des bétons.



### IV.1. Silicates calciques hydratés (C-S-H)

Les silicates calciques hydratés (C-S-H) des pâtes du ciment Portland sont à l'état amorphe ou semi-cristallin, elle représente 50-75% de la masse du ciment hydraté. Des études ont montré que les C-S-H possèdent une structure micro ou nanocristalline dans laquelle l'ordre est conservé à courtes distances [12–14]. La composition de la phase C-S-H (en termes de rapport C/S) est variable en fonction du temps d'hydratation [8]. A un jour, le rapport C/S est d'environ 2,0 et de 1,4 à 1,6 après plusieurs années [11]. Différents C-S-H peuvent se former avec un rapport (C/S) variant entre 1,5 et 2 [15]. La structure des C-S-H est toujours comparée à deux analogues naturels, la Tobermorite 14Å et la Jennite [16–19]. Le C-S-H peut contenir des quantités importantes d'ions  $Al^{3+}$ ,  $Fe^{3+}$  et  $SO_4^{2-}$  dans leur structure.

### IV.2. Portlandite ( $Ca(OH)_2$ )

La portlandite ( $Ca(OH)_2$ ) est la phase la plus soluble dans une pâte de ciment, elle cristallise sous forme de plaquettes hexagonales. Dans un ciment Portland entièrement hydraté, le  $Ca(OH)_2$  constitue environ 15% de la masse totale du solide.

### IV.3. Ettringite (AFt)

L'ettringite, également appelé phase AFt dans la pâte de ciment, est de formule chimique  $C_6A\check{S}_3H_{32}$ . La phase AFt se forme dans les premières heures et joue un rôle dans la prise de la pâte de ciment. Après quelques jours d'hydratation, il n'en reste qu'une petite quantité dans les pâtes. Au microscope électronique à balayage (MEB), l'ettringite apparaît sous forme d'aiguille au MEB. Les principales substitutions qui existent dans la phase AFt sont  $Fe^{3+}$  et  $Si^{4+}$  pour  $Al^{3+}$  et divers anions tels que  $OH^-$ ,  $CO_3^{2-}$ , et silicates pour  $SO_4^{2-}$ .

### IV.4. Monosulfate de calcium (AFm)

Le monosulfate, également connu sous le nom de phase AFm, est de formule chimique  $C_4A\check{S}H_{12}$  ou  $C_3A\check{S}H_{12}$ . Dans le ciment Portland, cette phase se forme après la disparition de la phase AFt. Cette phase représente environ 10% de la phase solide dans une pâte de ciment mature. Au MEB, cette phase a une morphologie hexagonale ressemblant à celle du  $Ca(OH)_2$ . Les principales substitutions ioniques dans la phase AFm sont  $Fe^{3+}$  pour  $Al^{3+}$ , et  $OH^-$ ,  $CO_3^{2-}$ ,  $Cl^-$ , pour  $SO_4^{2-}$ .



## V. Solution interstitielle

Lors de l'hydratation des ciments, une phase aqueuse se produit de la dissolution des phases anhydres dans l'eau et de l'équilibre avec les phases hydratés, cette phase est présente dans le réseau poreux. La composition chimique de la solution interstitielle est un élément important dans l'étude de la mobilité des ions et du processus de la migration, notamment la diffusion des chlorures venant des eaux de mer et du sel de déverglaçage. Les paramètres les plus importants pour la solution interstitielle d'un matériau cimentaires sont souvent : la force ionique, le pH, le potentiel de redox pour déterminer l'état d'oxydation des éléments multivalents, et la concentration de chaque ion [20].

Au début de l'hydratation, la solution interstitielle du ciment Portland ordinaire est saturée en ion calcium ( $\text{Ca}^{2+}$ ) puis elle devient riche en espèces ioniques tels que,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$  et  $\text{OH}^-$  qui assurent l'électroneutralité de la solution. Les ions sodium et potassium proviennent d'oxydes alcalins, tels que  $\text{Na}_2\text{O}$  et  $\text{K}_2\text{O}$  présents dans le ciment, les ions sulfate peuvent provenir du gypse ajouté pendant la production du ciment et les ions calcium proviennent du gypse et de la portlandite [21]. Ces minéraux contrôlent la concentration des ions dans la phase interstitielle. La basicité de la solution interstitielle est fonction de l'âge de la pâte de ciment durcie. Le pH varie d'environ 12,4 au tout début de l'hydratation (solution saturée en  $\text{Ca}^{2+}$ ) à 13,5 pour un matériau durci (solution alcaline). L'étude et la connaissance de l'évolution de ces ions au cours du temps jouent un rôle très important dans la durabilité des matériaux cimentaires. D'un point de vue structural, l'évaluation de la concentration des ions chlorure par exemple permet d'évaluer l'état des armatures dans le béton. La connaissance de la concentration des ions présents dans la solution interstitielle permet également de calculer la conductivité électrique de celle-ci qui est un indicateur de durabilité des matériaux cimentaires [22].

## VI. Cinétique et chaleur d'hydratation du ciment Portland

En raison du caractère amorphe de la phase C-S-H et de sa stœchiométrie variable, la cinétique du processus d'hydratation ne peut être étudiée directement qu'en déterminant la quantité des anhydres ( $\text{C}_3\text{S}$ ,  $\text{C}_2\text{S}$ ,  $\text{C}_3\text{A}$  et  $\text{C}_4\text{AF}$ ) n'ayant pas réagi en fonction du temps d'hydratation et par leur taux de chaleur dégagée au cours d'hydratation. On peut distinguer plusieurs étapes lors de l'hydratation du ciment (Figure I.3):

- **Période de pré-induction (0) :** Immédiatement après le contact avec l'eau, une hydratation rapide, mais de courte durée, de  $C_3S$  et  $C_3A$  se met en place. Une libération intense de chaleur peut être observée à ce stade avec formation de l'ettringite et de C-S-H métastable. La durée de cette période ne dépasse généralement pas quelques minutes.
- **Période d'induction ou dormante (1) :** La période de pré-induction est suivie d'une période au cours de laquelle la vitesse de réaction se ralentit de manière significative. En même temps, la libération de la chaleur d'hydratation est également réduite. Cette période dure typiquement quelques heures.
- **Période d'accélération, de post-induction ou de prise (2) :** Après plusieurs heures, le taux d'hydratation s'accélère soudainement et atteint un maximum en 5 à 10 heures. Le début de la période d'accélération coïncide approximativement avec le début du deuxième pic principal d'évolution de la chaleur. A ce moment-là, la concentration de la portlandite dans la phase liquide atteint son maximum et commence à précipiter.
- **Période de durcissement ou décélération (3) :** Au cours de cette période, la vitesse d'hydratation se ralentit progressivement, car la quantité d'anhydre n'ayant pas encore réagi diminue et la vitesse du processus d'hydratation devient contrôlée. La phase C-S-H continue à se former en raison de l'hydratation continue du  $C_3S$  et du  $\beta$ - $C_2S$ . La contribution du  $\beta$ - $C_2S$  à ce processus augmente avec le temps et, par conséquent, la vitesse à laquelle l'hydroxyde de calcium supplémentaire est formé diminue.
- **Période de ralentissement (4) :** Après l'épuisement de la source de sulfate de calcium, la concentration des ions  $SO_4^{2-}$  dans la phase liquide diminue. En conséquence, la phase AFt qui a été formée dans les étapes précédentes de l'hydratation commence à réagir à travers la solution avec du  $C_3A$  et du  $C_4AF$  supplémentaires, produisant du monosulfate [23]. Une fois le processus d'hydratation est terminé, un vieillissement du matériau hydraté peut avoir lieu. Il est caractérisé par une polycondensation supplémentaire des tétraèdres  $SiO_4$  présents et une augmentation de la longueur moyenne de la chaîne  $SiO_4$  dans la phase C-S-H formée [8].

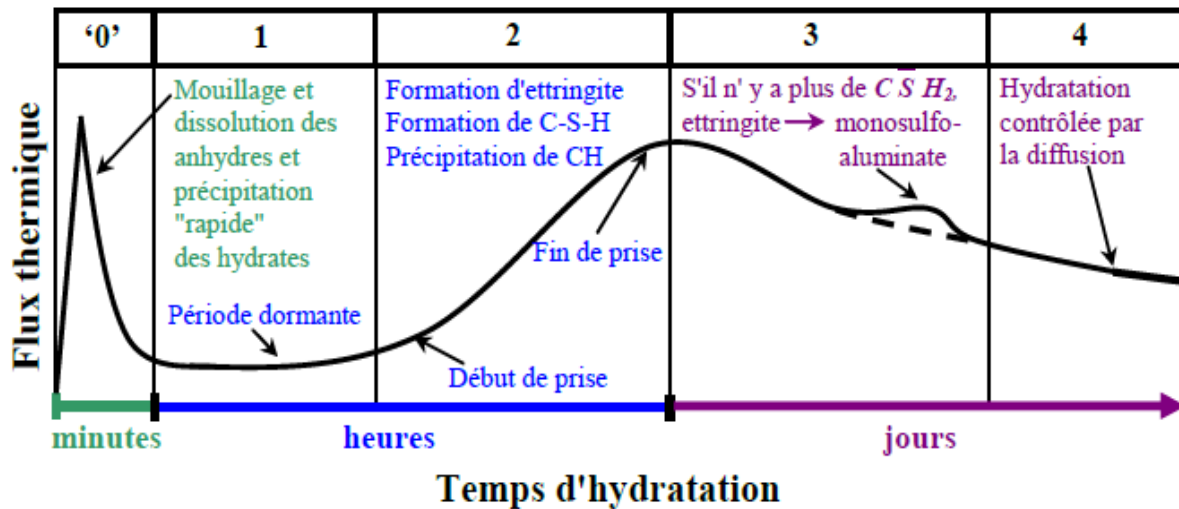


Figure I.4. Evolution de la chaleur d'hydratation en fonction du temps [24]

## VII. Structure de la pâte du ciment Portland ordinaire

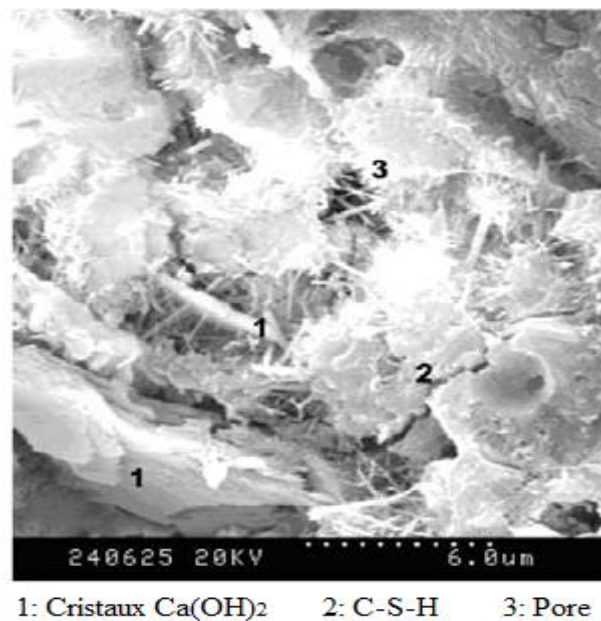
### VII.1. Pâte fraîche

La structure initiale de la pâte fraîche de ciment dépend de la fraction volumique, de la distribution granulométrique et de la composition chimique des particules de ciment. Bien que les particules de ciment soient plus ou moins dispersées dans l'eau, la forte concentration de ces particules et les forces d'attraction interarticulaires de Van der Waals qui en résultent provoquent une floculation et garantissent le contact entre elles et l'eau. Ainsi, la pâte fraîche de ciment peut être considérée soit comme une suspension concentrée de particules de ciment dispersées dans une solution aqueuse, soit comme un solide perméable faiblement poreux contenant des capillaires remplis de la solution aqueuse [25].

### VII.2. Pâte durcie

La microstructure de la pâte de ciment durcie étant très complexe, elle ne peut être analysée que par microscope électronique à balayage (MEB), par porosimétrie au mercure ou à partir des isothermes de sorption et de désorption. Ces analyses montrent que le gel se compose de produits colloïdaux extrêmement mal formés avec une structure en couches sans nombre défini et de configuration irrégulière [25]. L'eau constitue une partie structurale entre les couches, par conséquent, elle ne se comporte pas comme de l'eau libre normale [26]. Le matériau colloïdal apparaît d'abord sous forme de corps en forme d'aiguille ou de plaquette qui pontent les pores entre les grains de ciment [26]. Au cours de l'hydratation, ils se

développent et deviennent des feuilles irrégulières, encore très petites et minces, qui s'agglomèrent fréquemment et présentent une morphologie fibreuse en forme d'oursins [27]. Dans ce gel, plusieurs hydrates plus ou moins bien cristallisés sont incrustés, principalement de l'hydroxyde de calcium sous forme des plaquettes et des particules de ciment non hydratées. A un âge plus poussé, la microscopie MEB indique que du monosulfoaluminate de calcium hydraté se forme à l'intérieur des pores apparaissant sous une forme hexagonale de côtés et occupe presque la totalité de la surface du pore [27,28]. La formation de cette microstructure accompagne la germination des hydrates en faisant apparaître le réseau poreux (Figure I.5).



**Figure I.5.** Cas de microstructure de ciment Portland hydraté [28]

Plusieurs modèles de la microstructure de la pâte de ciment hydratée ont été proposés pour expliquer les mécanismes fondamentaux responsables des propriétés physicomécaniques et chimiques des ciments [8]. Le premier modèle a été établi par Powers et Brownnyard en 1946, suivi de celui de Feldman et Sereda en 1974, Taylor en 1986 et Jennings en 2000 et 2008.

### VII.2.1. Modèle de Powers-Brownnyard (P-B)

Selon ce modèle, la pâte de ciment est considérée comme un solide microporeux appelé gel de ciment (feuillet de C-S-H) distribué de manière aléatoire dans un réseau contenant des cavités capillaires [29]. Le gel a une porosité d'environ 28% avec une taille moyenne de pore estimée à 1,8 nm (Figure I.6). Ce Modèle a ensuite été développé par Diamond, Bonen et Taylor [30–33].

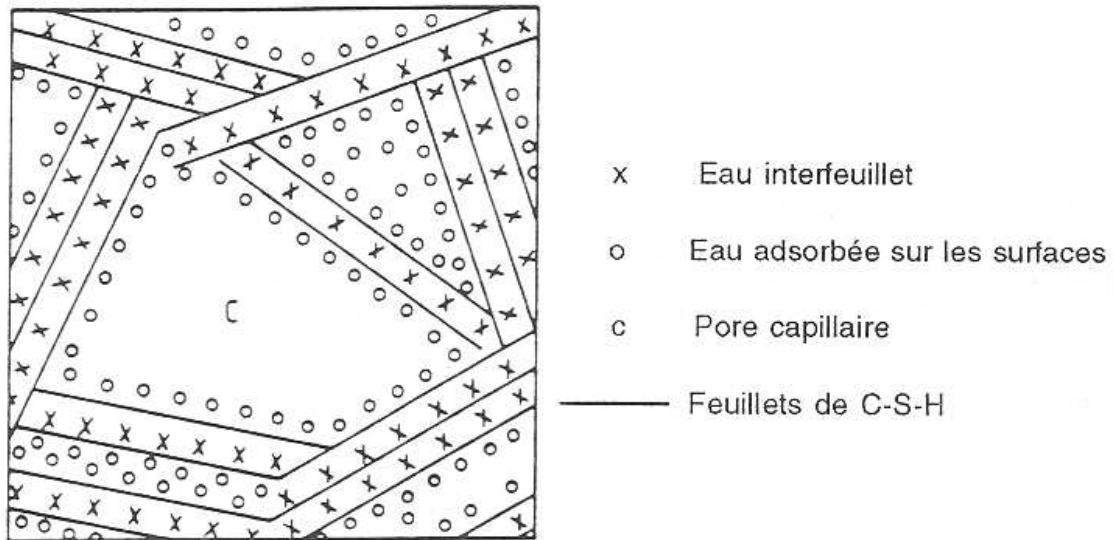


Figure I.6. Modèle de Power-Brownyard [29]

### VII.2.2. Modèle de Feldman-Sereda (F-S)

Ce modèle est différent à celui proposé par (P-B), la pâte de ciment est constituée par une structure lamellaire irrégulière [26,34]. Le modèle est représenté sur la Figure I.7 où les types d'eau (eau physiquement adsorbée, eau capillaire et eau d'inter-couche) et la nature de la structure désordonnée des couches sont illustrés.

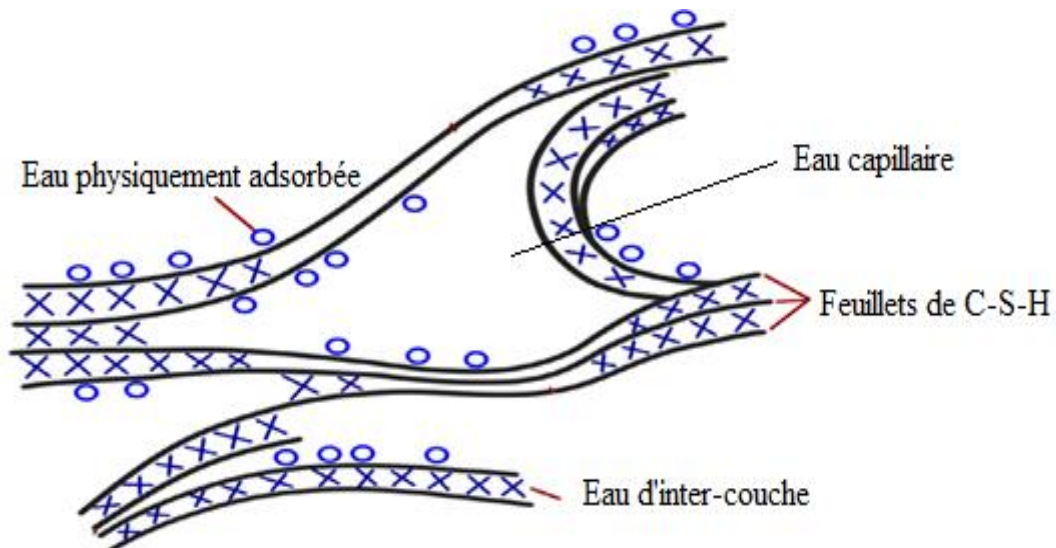


Figure I.7. Modèle de Feldman et Sereda [8]

### VII.2.3. Modèle de Taylor (T)

Taylor a suggéré que le C-S-H était constitué de couches composées de la Tobermorite (type T) et de la Jennite (type J) [19]. Le schéma d'une chaîne de silicate représentant de tobermorite et de jennite est illustré dans la Figure I.9.

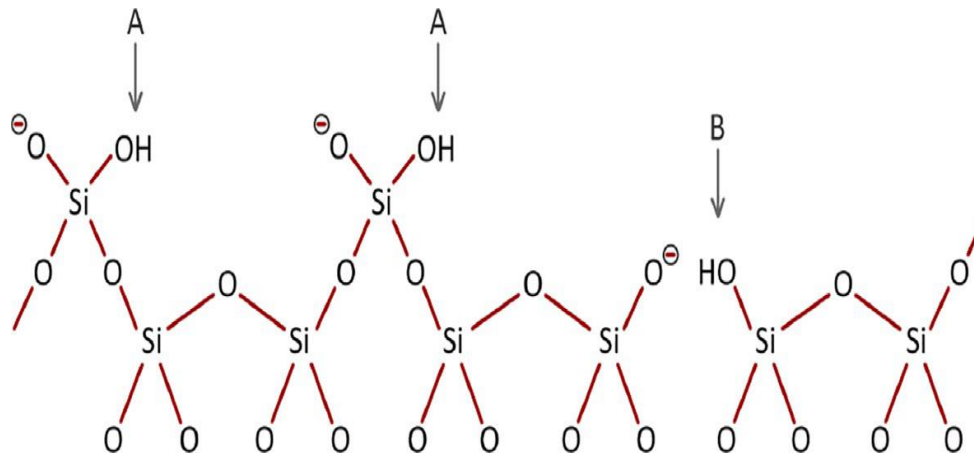


Figure I.8. Modèle de Taylor [8]

### VII.2.4. Modèle de Jennings (J)

Un modèle colloïdal pour la nanostructure de la pâte de ciment hydratée a été proposé par Jennings en 2000 [35] et a été désigné sous le nom de CM-I. Il a été ensuite affiné en 2008 et appelé CM-II [36]. Le modèle est un hybride combinant les caractéristiques du modèle (F-S) en couches et du modèle (P-B) colloïdal. Un schéma du modèle est illustré dans la Figure I.8.

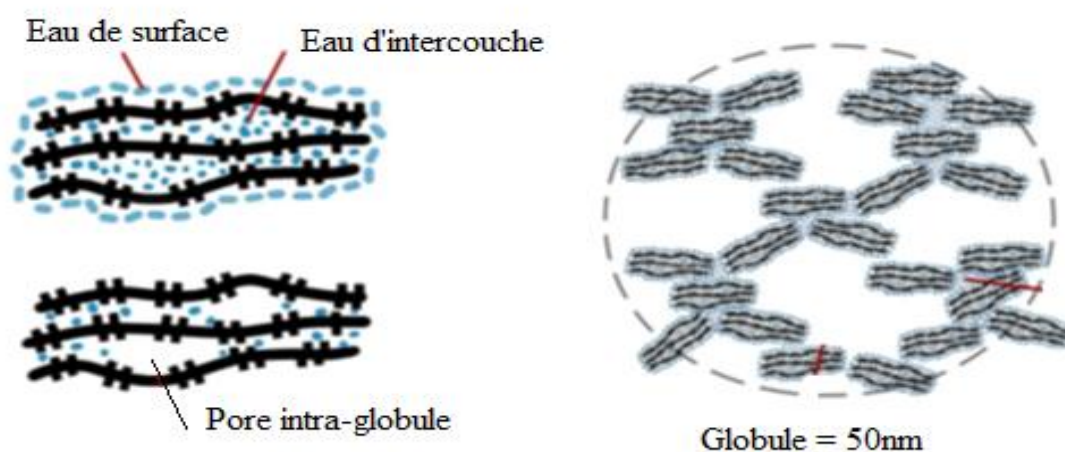


Figure I.9. Modèle de Jennings [8]



### VII.3. Porosité de la pâte de ciment

La pâte de ciment durcie renferme toujours un nombre important de pores de différentes tailles. La porosité est influencée par trois paramètres, le rapport eau/ciment (E/C) qui définit les vides initiaux entre les grains de ciment, la présence ou non d'adjuvants et la topologie du système poreux. On peut distinguer 3 types de pores :

- **Pores de gel ou des hydrates:** ils font partie de la structure du ciment hydraté, ils ne sont pas reliés entre eux et n'affectent pas la durabilité, sont nommés nanopores de l'ordre de 1,5 à 2 nm.
- **Pores capillaires :** ils sont connectés et influent considérablement sur la durabilité. Leur volume peut être calculé et varie entre des mésopores (2,6-50 nm) et macropores (taille supérieure à 50 nm). Ils sont formés par l'excès d'eau qui ne réagit pas avec le ciment, soit en raison d'un rapport E/C élevé, soit d'une hydratation insuffisante en raison d'une mauvaise cure.
- **Cavernes non interconnectées :** Elles sont produites par des adjuvants qui entraînent des bulles d'air pour assurer la résistance au gel [37].

### VII.4. Surface spécifique

La surface spécifique d'un matériau poreux comprend la surface géométrique externe ainsi que sa surface interne développée par le solide, qui tient en compte toutes les irrégularités de surface à l'échelle moléculaire et de la surface développée par les parois des pores, le tout rapporté à l'unité de masse. C'est un indicateur de la finesse du matériau. Donc, compte tenu de ce qui a été dit précédemment, la surface spécifique de la pâte de ciment durcie va être très élevée. La surface spécifique d'une pâte complètement hydratée, mesurée par adsorption d'eau, est supérieure à  $100 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ . Au moins 80% de cette surface est due aux C-S-H. La surface spécifique est une donnée essentielle des matériaux poreux dans la mesure où elle y conditionne les phénomènes d'adsorption, d'eau en particulier.

## VIII. Impact environnemental du ciment Portland ordinaire

Selon les experts de GIEC (Groupe Intergouvernemental d'Experts sur l'Evolution du Climat), le réchauffement planétaire est lié au renforcement de l'effet de serre naturel par l'ajout de quantités massives de gaz à effet de serre,  $\text{CO}_2$ ,  $\text{SO}_2$  et  $\text{NO}_x$ , liés aux activités humaines qui ont un impact négatif sur l'environnement. Le dioxyde de carbone est un gaz

polluant, produit et émis en quantité importante dans l'atmosphère. Les quantités de CO<sub>2</sub> dégagées par les activités humaines continuent à s'accroître de plus en plus rapidement ce qui impose des restrictions à différents niveaux des procédés industriels producteurs de gaz à effet de serre.

Le ciment est obtenu par cuisson de deux matières premières naturelles extraites en carrière : le calcaire et l'argile. Depuis la carrière jusqu'au transport des produits finis, l'industrie de ciment utilise un processus de fabrication caractérisé par sa grande consommation d'énergie et des émissions atmosphériques importantes de gaz à effet de serre, notamment CO<sub>2</sub>.

Le ciment est le principal composant liant du béton dont la production mondiale était estimée à 4,1 milliards de tonnes en 2019 [38]. La Chine demeurait en 2019 le premier producteur et consommateur mondial de ciment avec environ 2,2 milliards de tonnes, soit à peu près 54% de la consommation mondiale, suivie de l'Inde (320 millions de tonnes), ce qui en fait un matériau important pour l'économie mondiale (Figure I.10). En outre, l'industrie du ciment est un grand consommateur d'énergie et un important émetteur de CO<sub>2</sub>, ce qui la place parmi les cinq premières industries producteurs de CO<sub>2</sub> avec environ 8% des émissions globales de la planète [39,40]. Il est communément admis que la fabrication d'une tonne de ciment libère près de 0,9 tonne de CO<sub>2</sub> dans l'atmosphère [41,42], ce qui est équivalent à 3,69 milliards de tonnes de CO<sub>2</sub> par an.

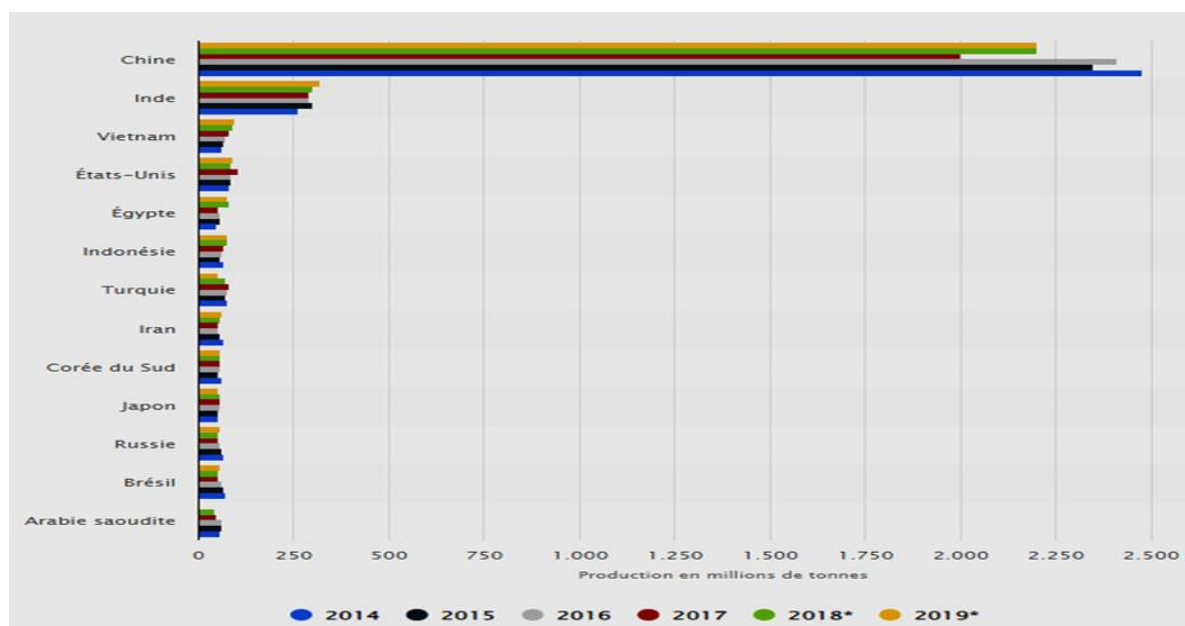


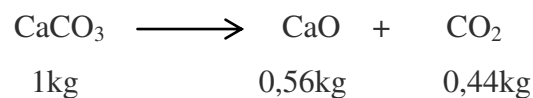
Figure I.10. Principaux pays producteurs de ciment dans le monde de 2014 à 2019 [43]



Ces chiffres n'incluent pas le CO<sub>2</sub> et les autres gaz à effet de serre émis pendant l'extraction et le transport des matières premières et le chargement, le déchargement et le transport du ciment. L'énergie typique pour la production du ciment Portland ordinaire (OPC) est de 320 à 440 MJ/t de ciment, de la carrière à l'emballage [44]. Ces émissions de production sont dues aux émissions indirectes provenant de la combustion des combustibles fossiles pour faire fonctionner le four, la production et le transport des minéraux, et aux émissions directes de CO<sub>2</sub> provenant de la calcination du carbonate de calcium (CaCO<sub>3</sub>) en oxyde de calcium (CaO). La contribution des émissions directes et indirectes de CO<sub>2</sub> varie en fonction de la technologie de fabrication et le lieu de production, mais les rapports entre les deux voies des émissions sont approximativement égales [45] (Figure I.11).

### VIII.1. Émissions de CO<sub>2</sub> dues à la décarbonatation (émissions du procédé)

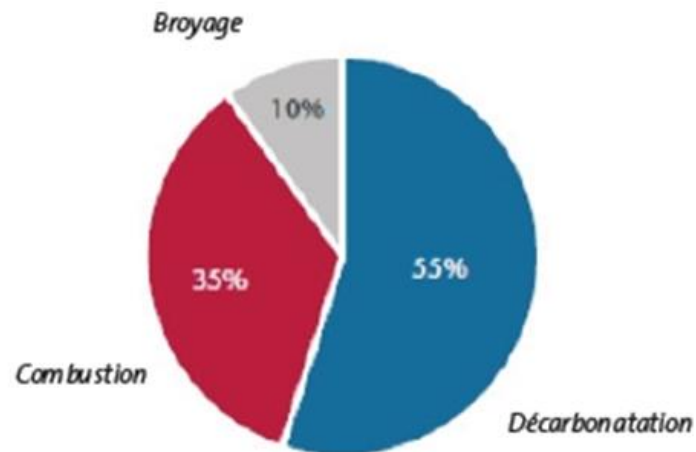
Les émissions de CO<sub>2</sub> sont produites par le processus chimique de transformation inhérent à la fabrication du clinker à partir d'un mélange de calcaire et d'argile qui subit une cuisson et broyage. La formation de la chaux par décarbonatation du calcaire engendre la libération du dioxyde de carbone selon l'équation suivante :



La quantité de CaO dans le clinker est de 64 à 67%. La partie restante est constituée d'oxydes de fer et d'aluminium. Les émissions de CO<sub>2</sub> provenant de la production du clinker atteignent donc environ 0,5 kg/kg de clinker. L'émission spécifique de la production du ciment dépend du rapport clinker/ciment. Ce rapport varie normalement de 0,5 à 0,95 [41].

### VIII.2. Émissions de CO<sub>2</sub> dues à la combustion

La quasi-totalité du combustible est utilisée lors du pyro-traitement pendant la production du clinker. Le pyro-processus élimine l'eau de la farine crue à 100-250°C, calcine l'argile à 300-700°C, décompose le calcaire à des températures comprises entre 900 et 1000°C et produit le clinker à environ 1500°C. La quantité de dioxyde de carbone émise au cours de ce processus dépend principalement du type du processus de production (efficacité du processus et des sous-processus), du combustible utilisé (charbon, fuel, gaz naturel, coke de pétrole, combustibles alternatifs) et le rapport clinker/ciment tenant en compte le pourcentage des additifs) [41].



**Figure I.11.** Répartition des émissions de CO<sub>2</sub> lors de la fabrication du ciment Portland

Face à ce problème écologique, l'industrie du ciment doit adapter son processus de production en optimisant son impact carbone. Ces dernières années, des recherches ont été menées pour développer les technologies liées à la production du clinker Portland. Il s'agit de produire de nouveaux types de ciments comme alternatifs aux ciments traditionnels, tout en préservant les propriétés physicomécaniques, et de remplacer la matière première riche en chaux (calcaire) par une autre source permettant la réduction de la température de cuisson et les émissions de CO<sub>2</sub> dû à la décarbonatation du calcaire.

## IX. Conclusion

Dans ce chapitre, nous sommes intéressés à la chimie et la technologie de fabrication du ciment Portland ordinaire, son hydratation et son impact écologique. Rappelons que les émissions de CO<sub>2</sub> atteignent les 8%, l'industrie cimentaire doit donc répondre aux nouvelles exigences environnementales qui visent à réduire l'empreinte carbone des matériaux cimentaires. L'un des moyens d'y parvenir est de remplacer le clinker du ciment Portland par un clinker sulfoalumineux et d'utiliser des matériaux cimentaires secondaires (SCM) d'origine naturelle ou des sous-produits industriels valorisables. De tels matériaux contribuent effectivement à diminuer les émissions de CO<sub>2</sub>, ce qui fait l'objet de ce qui suit dans cette étude.

## X. Références bibliographiques

- [1] C. Shi, A.F. Jiménez, A. Palomo, New cements for the 21st century: The pursuit of an alternative to Portland cement, *Cem. Concr. Res.* 41 (2011) 750–763.  
<https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2011.03.016>.
- [2] P.C. Aïtcin, Portland cement, in: *Sci. Technol. Concr. Admixtures*, Elsevier Ltd, 2016: pp. 27–51. <https://doi.org/10.1016/B978-0-08-100693-1.00003-5>.
- [3] V. Baroghel-bouny, *Caractérisation microstructurale et hydrique des pâtes de ciment et des bétons ordinaires et à très hautes performance*, Ecole Nationale des Ponts et Chaussées, 1994. Français. tel-00523299 HAL, 2010.
- [4] J.W. Bullard, H.M. Jennings, R.A. Livingston, A. Nonat, G.W. Scherer, J.S. Schweitzer, K.L. Scrivener, J.J. Thomas, Mechanisms of cement hydration, *Cem. Concr. Res.* 41 (2011) 1208–1223. <https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2010.09.011>.
- [5] V.S. Ramachandran, R.M. Paroli, J.J. Beaudoin, A.H. Delgado, Formation and Hydration of Cement and Cement Compounds, in: *Handb. Therm. Anal. Constr. Mater.*, 2002: pp. 71–142. <https://doi.org/10.1016/b978-081551487-9.50005-0>.
- [6] R. Ragoug, *Attaque sulfatique externe des matériaux cimentaires : Impact de différents facteurs âge , composition du liant , présence de chlorures*, Université Paris-Est, 2016, 2017.
- [7] A.M. Harrisson, *Constitution and specification of Portland cement*, 5th ed., Elsevier Ltd., 2019. <https://doi.org/10.1016/B978-0-08-100773-0.00004-6>.
- [8] J. Beaudoin, I. Odler, Hydration, Setting and Hardening of Portland Cement, in: *Lea’s Chem. Cem. Concr.*, 5th ed., Elsevier Ltd., 2019: pp. 157–250.  
<https://doi.org/10.1016/B978-0-08-100773-0.00005-8>.
- [9] M.S. Imbabi, C. Carrigan, S. McKenna, Trends and developments in green cement and concrete technology, *Int. J. Sustain. Built Environ.* 1 (2012) 194–216.  
<https://doi.org/10.1016/j.ijjsbe.2013.05.001>.
- [10] H. Van Damme, A. Gmira, Cement Hydrates, in: *Dev. Clay Sci.*, 2006: pp. 1113–1127.  
[https://doi.org/10.1016/S1572-4352\(05\)01041-X](https://doi.org/10.1016/S1572-4352(05)01041-X).
- [11] V.S. Ramachandran, R.M. Paroli, J.J. Beaudoin, A.H. Delgado, Introduction to Portland Cement Concrete, in: *Handb. Therm. Anal. Constr. Mater.*, Elsevier, 2002: pp. 35–69. <https://doi.org/10.1016/B978-081551487-9.50004-9>.
- [12] A. Aili, I. Maruyama, Review of Several Experimental Methods for Characterization of Micro- and Nano-Scale Pores in Cement-Based Material, *Int. J. Concr. Struct. Mater.*

- 14 (2020). <https://doi.org/10.1186/s40069-020-00431-y>.
- [13] H. Manzano, A. Ayuela, J.S. Dolado, On the formation of cementitious C-S-H nanoparticles, *J. Comput. Mater. Des.* 14 (2007) 45–51.  
<https://doi.org/10.1007/s10820-006-9030-0>.
- [14] R.J.M. Pellenq, A. Kushima, R. Shahsavari, K.J. Van Vliet, M.J. Buehler, S. Yip, F.J. Ulm, A realistic molecular model of cement hydrates, *Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A.* 106 (2009) 16102–16107. <https://doi.org/10.1073/pnas.0902180106>.
- [15] M. Thomas, *Supplementary Cementing Materials in Concrete*, CRC Press, 2013.  
<https://doi.org/10.1201/b14493>.
- [16] I.G. Richardson, The calcium silicate hydrates, *Cem. Concr. Res.* 38 (2008) 137–158.  
<https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2007.11.005>.
- [17] E. Bonaccorsi, S. Merlino, H.F.W. Taylor, The crystal structure of jennite,  $\text{Ca}_9\text{Si}_6\text{O}_{18}(\text{OH})_6 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ , *Cem. Concr. Res.* 34 (2004) 1481–1488.  
<https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2003.12.033>.
- [18] E. Bonaccorsi, S. Merlino, A.R. Kampf, The crystal structure of tobermorite 14 Å (plombierite), a C-S-H phase, *J. Am. Ceram. Soc.* 88 (2005) 505–512  
<https://doi.org/10.1111/j.1551-2916.2005.00116.x>.
- [19] H.F.W. Taylor, Proposed Structure for Calcium Silicate Hydrate Gel, *J. Am. Ceram. Soc.* 69 (1986) 464–467.  
<https://doi.org/10.1111/j.1151-2916.1986.tb07446.x>.
- [20] R. Cherif, Etude de l' effet de la composition de la solution interstitielle des matériaux cimentaires sur les interactions multi-espèces lors des transferts de chlorures, Université de La Rochelle., 2018.
- [21] P. Ghods, O.B. Isgor, G. McRae, T. Miller, The effect of concrete pore solution composition on the quality of passive oxide films on black steel reinforcement, *Cem. Concr. Compos.* 31 (2009) 2–11.  
<https://doi.org/10.1016/j.cemconcomp.2008.10.003>.
- [22] M. Khadra, T. Rougelot, J.-P. Carlier, N. Burlion, Etude de la solution interstitielle des pâtes de ciment : extraction par injection de gaz et calcul de la conductivité électrique, in: 23ème Congrès Français de Mécanique, lille, 2017: pp. 1–6.  
<https://cfm2017.sciencesconf.org/135571/document>.
- [23] D. Marchon, R.J. Flatt, *Mechanisms of cement hydration*, Elsevier Ltd, 2016.  
<https://doi.org/10.1016/B978-0-08-100693-1.00008-4>.
- [24] M. Bourissai, Comportement thermo-chimio-hydro-mécanique d'un ciment pétrolier au

- très jeune âge en conditions de prise HP/HT : approche expérimentale et analyse par changement d'échelle, Université Paris-Est, 2010.
- [25] I. Jawed, J. Skalny, Hydration of Portland Cement., *Cem. Res. Prog.* (1982) 41–65. <https://doi.org/10.1016/B978-0-8155-1308-7.50007-7>.
- [26] R.F. Feldman, P.J. Sereda, A model for hydrated Portland cement paste as deduced from sorption-length change and mechanical properties, *Matériaux Constr.* 1 (1968) 509–520. <https://doi.org/10.1007/BF02473639>.
- [27] Y. Sébaïbi, R.M. Dheilily, B. Beaudoin, M. Quéneudec, The effect of various slaked limes on the microstructure of a lime-cement-sand mortar, *Cem. Concr. Res.* 36 (2006) 971–978. <https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2005.12.021>.
- [28] H. Li, H.G. Xiao, J. Yuan, J. Ou, Microstructure of cement mortar with nano-particles, *Compos. Part B Eng.* 35 (2004) 185–189. [https://doi.org/10.1016/S1359-8368\(03\)00052-0](https://doi.org/10.1016/S1359-8368(03)00052-0).
- [29] T.L.B. T.C. Powers, Studies of the physical properties of hardened Portland cement paste, in: *J. Am. Concr. Inst.*, 1946: pp. 47–48.
- [30] S. Diamond, The microstructure of cement paste and concrete - A visual primer, *Cem. Concr. Compos.* 26 (2004) 919–933. <https://doi.org/10.1016/j.cemconcomp.2004.02.028>.
- [31] S. Diamond, D. Bonen, Microstructure of Hardened Cement Paste-A New Interpretation, *J. Am. Ceram. Soc.* 76 (1993) 2993–2999. <https://doi.org/10.1111/j.1151-2916.1993.tb06600.x>.
- [32] S. Goto, M. Daimon, G. Hosaka, R. Kondo, Composition and Morphology of Hydrated Tricalcium Silicate, *J. Am. Ceram. Soc.* 59 (1976) 281–284. <https://doi.org/10.1111/j.1151-2916.1976.tb10965.x>.
- [33] H.F.W. Taylor, 5 Hydration of the calcium silicate phases, in: *Cem. Chem.*, 2nd ed., Thomas Telford Publishing, 1997: pp. 113–156. <https://doi.org/10.1680/cc.25929.0005>.
- [34] S.P.J. Feldman R.F., A new model for hydrated Portland cement and its practical implications, *Eng. Journal.* 53 (1970) 53–59. <http://web.mit.edu/parmstr/Public/NRCan/rp454.pdf>.
- [35] H.M. Jennings, Model for the microstructure of calcium silicate hydrate in cement paste, *Cem. Concr. Res.* 30 (2000) 101–116. [https://doi.org/10.1016/S0008-8846\(99\)00209-4](https://doi.org/10.1016/S0008-8846(99)00209-4).
- [36] H.M. Jennings, Refinements to colloid model of C-S-H in cement: CM-II, *Cem. Concr.*

- Res. 38 (2008) 275–289. <https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2007.10.006>.
- [37] P. A. Claisse, Hydration of cement, in: *Civ. Eng. Mater.*, 2016: pp. 189–200. <https://doi.org/10.1016/b978-0-08-100275-9.00020-6>.
- [38] Cembureau, The European Cement Association, Activity Report 2018, Brussels. Available at: <https://cembureau.eu/media/1818/activity-report-2018.pdf>, Accessed date: 1 August 2019., 2018. <https://doi.org/10.33555/jffn.v1i1.19>.
- [39] K.L. Scrivener, V.M. John, E.M. Gartner, Eco-efficient cements: Potential economically viable solutions for a low-CO<sub>2</sub> cement-based materials industry, *Cem. Concr. Res.* 114 (2018) 2–26. <https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2018.03.015>.
- [40] L. Barcelo, J. Kline, G. Walenta, E. Gartner, Cement and carbon emissions, *Mater. Struct. Constr.* 47 (2014) 1055–1065. <https://doi.org/10.1617/s11527-013-0114-5>.
- [41] C.A. Hendriks, E. Worrell, D. De Jager, K. Blok, P. Riemer, Emission Reduction of Greenhouse Gases from the Cement Industry, *Greenh. Gas Control Technol. Conf.* (2003) 1–11.
- [42] T. Hanein, J.L. Galvez-Martos, M.N. Bannerman, Carbon footprint of calcium sulfoaluminate clinker production, *J. Clean. Prod.* 172 (2018) 2278–2287. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2017.11.183>.
- [43] <https://fr.statista.com/statistiques/570415/principaux-pays-producteurs-de-ciment-dans-le-monde/>, (2020).
- [44] M.D. Kamitsou, D.G. Kanellopoulou, A. Christogerou, C. Kostagiannakopoulou, V. Kostopoulos, G.N. Angelopoulos, Valorization of FGD and Bauxite Residue in Sulfoaluminite Cement Production, *Waste and Biomass Valorization.* 11 (2020) 5445–5456. <https://doi.org/10.1007/s12649-020-01055-9>.
- [45] V.M. Malhotra, Global warming, and role of supplementary cementing materials and superplasticisers in reducing greenhouse gas emissions from the manufacturing of portland cement, *Int. J. Struct. Eng.* 1 (2010) 116–130. <https://doi.org/10.1504/IJSTRUCTE.2010.031480>.

# Chapitre II

Etat de l'art sur les ciments sulfoalumineux

## Chapitre II

# Etat de l'art sur les ciments sulfoalumineux

---

### Table des matières

Liste des figures.....	39
Liste des tableaux .....	40
I. Introduction.....	41
II. Ciments sulfoalumineux (CSA).....	41
III. Classification et types des ciments sulfoalumineux (CSA).....	42
III.1. Classification selon Odler [19].....	43
III.2. Classification selon d'autres chercheurs.....	43
IV. Ciment sulfoalumineux bélitique (BCSA ou BYF) .....	44
IV.1. Fabrication des ciments bélitiques sulfoalumineux (BCSA ou BYF).....	45
IV.1.1. Etapes de clinkérisation des ciments bélitiques sulfoalumineux (BYF) .....	47
IV.1.2. Compositions chimique et minéralogique des clinkers bélitiques sulfoalumineux.....	48
IV.2. Cristallochimie des phases anhydres des ciments bélitiques sulfoalumineux (BCSA).....	48
IV.2.1. Bélite (ou silicates bicalcique $C_2S$ ) .....	49
IV.2.2. Ye'elinite ( $C_4A_3\check{S}$ ).....	51
IV.2.3. Brownmillerite ou Alumineux ferrite tétracalcique ( $C_4AF$ ).....	52
IV.3. Hydratation des minéraux des ciments bélitiques sulfoalumineux .....	53
IV.4. Structures des hydrates des pâtes du ciment bélitique sulfoalumineux.....	57
IV.4.1. Ettringite (AFt).....	57
IV.4.2. Hydrates AFm (Monosulfoaluminate calcique ( $C_4A\check{S}H_{12}$ ), Stratlingite ( $C_2ASH_8$ )) .....	58
IV.4.3. Hydroxyde d'aluminium ( $AH_3$ ).....	60
IV.4.4. Hydrogrenat $C_3AH_6$ (Katoite) .....	61
IV.4.5. Silicates de calcium hydratés (C-S-H) .....	62



---

V. Facteurs influant sur l'hydratation des ciments bélitiques sulfoalumineux.....	63
V.1. Nature et quantité du sulfate de calcium ajouté.....	63
V.2. Rapport eau/ciment (E/C).....	64
V.3. Température.....	65
V.4. Adjuvants chimiques .....	66
VI. Propriétés des ciments bélitiques sulfoalumineux (BCSA) .....	67
VI.1. Prise des ciments BCSA.....	67
VI.2. Résistance mécaniques .....	67
VI.3. Stabilité dimensionnelle (retrait-expansion) .....	68
VI.4. Durabilité.....	68
VII. Impact environnemental et aspect écologique des ciments bélitiques sulfoalumineux .....	69
VII.1. Réduction des émissions de CO <sub>2</sub> (gaz à effet de serre).....	69
VII.2. Valorisation des déchets industriels polluants .....	71
VII.3. Stabilisation des déchets industriels polluants .....	72
VIII. Conclusion.....	73
IX. Références bibliographiques .....	74

## Liste des figures

- Figure II.1.** Structure de  $\beta$ -C<sub>2</sub>S projetée dans le plan b-c. Le Silicium est au centre des tétraèdres bleus, le Calcium est en bleu et le l'Oxygène est en rouge.
- Figure II.2.** Structures cristallines de C<sub>4</sub>A<sub>3</sub>Š : (a) cubique-C<sub>4</sub>A<sub>3</sub>Š et (b) orthorhombique-C<sub>4</sub>A<sub>3</sub>Š. Les anneaux irréguliers Al-O à six membres et les anneaux à quatre membres sont mis en évidence.
- Figure II.3.** Structure cristalline de l'ettringite : (a) selon le plan (ac), (b) selon le plan (ab), (c) image en microscopie électronique à balayage des cristaux d'ettringite.
- Figure II.4.** Représentation schématique de la structure du monosulfoaluminate de calcium hydraté.
- Figure II.5.** Structure cristalline en couches de la stratlingite.
- Figure II.6.** Structure cristalline de la gibbsite avec une micrographie MEB.
- Figure II.7.** Assemblages octaédriques et tétraédriques de l'hydrogarnet avec une micrographie MEB.
- Figure II.8.** Structure simplifiée des C-S-H en fonction du rapport C/S. Une seule chaîne silicatée de chaque feuillet est représentée. Les molécules d'eau ne sont pas représentées.
- Figure II.9.** Représentation schématique de la structure cristalline du C-S-H.

## Liste des tableaux

- Tableau II.1.** Classification des ciments sulfoalumineux selon d'autres chercheurs.
- Tableau II.2.** Compositions chimique et minéralogique du clinker bélitique sulfoalumineux.
- Tableau II.3.** Données cristallographiques des polymorphes du silicate bicalcique ( $C_2S$ ).
- Tableau II.4.** Données cristallographiques de la ye'elinite.
- Tableau II.5.** Données cristallographiques des structures  $C_4AF$ .
- Tableau II.6.** Comparaison théorique de l'énergie utilisée et du  $CO_2$  émis d'un clinker CSA avec un clinker Portland (CPO) et un clinker bélitique (CB).

## I. Introduction

Pour un développement durable et afin de répondre d'une manière respectueuse à la demande croissante de protection de l'environnement, l'industrie du ciment doit fournir plus d'efforts pour réduire à la fois l'utilisation de l'énergie et les émissions de gaz à effet de serre pendant la production du ciment, notamment  $\text{CO}_2$  [1–3]. L'industrie du ciment doit s'intéresser également à la fabrication de liants de longue vie présentant et conservant des performances physicomécaniques à long terme, sinon, l'impact environnemental lors de la fabrication pourrait être neutralisé par des durées de vie plus courtes du matériau [4]. L'alternative prometteuse de réduction de l'empreinte carbonique, tout en préservant les mêmes performances des ciments Portland, est d'utiliser les ciments sulfoalumineux bélitiques.

Ce chapitre a pour objet d'établir une base de connaissances qui servira de référence pour l'interprétation des résultats obtenus lors de ce travail de thèse. Ce chapitre sera dédié aux ciments sulfo-alumineux, à leur procédé de fabrication, leur processus d'hydratation (réactions mises en jeu, produits d'hydratation), ainsi qu'à leurs propriétés après hydratation.

## II. Ciments sulfoalumineux (CSA)

Le ciment sulfoalumineux est constitué d'un mélange de clinker sulfoalumineux et de sulfate de calcium hydraté (gypse) ou anhydre (anhydrite). Le clinker sulfoalumineux est fabriqué en utilisant du calcaire, du gypse et de la bauxite comme matière première. A l'issue du processus de fabrication, le clinker sulfoalumineux est composé principalement de la ye'elimite ou composé de Klein ( $\text{C}_4\text{A}_3\check{\text{S}}$ ) et de la belite ( $\text{C}_2\text{S}$ ), ainsi que de nombreux composés secondaires.

Le sulfoaluminate de calcium ( $4\text{CaO}\cdot 3\text{Al}_2\text{O}_3\cdot \text{SO}_3$  ou  $\text{Ca}_4\text{Al}_6\text{SO}_{16}$ , désigné  $\text{C}_4\text{A}_3\check{\text{S}}$  selon la notation cimentière) a été utilisé pour la première fois en 1946 comme additif pour minimiser le retrait du ciment Portland [5]. En 1958, Klein [6,7] a utilisé le sulfoaluminate de calcium et le laitier de haut fourneaux comme additif au béton pour créer une expansion au sein de sa matrice. Le principal résultat de cette étude était l'obtention d'un composé de sulfoaluminate de calcium stable dans le system  $\text{CaO}\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-SO}_3$  et la détermination de ces caractéristiques par diffraction des rayons X. De ce fait, ce composé a pris le nom de son inventeur et a été dénommé composé de Klein ou Kleinite, appelé actuellement « Ye'elimite ».

La production de ciments renfermant la ye'elinite ( $C_4A_3\check{S}$ ) n'a vu le jour qu'à partir des années 1960 dont de nombreuses études ont fait l'objet de l'utilisation de ce minéral sulfoalumineux comme additif dans les ciments Portland [8–13]. Ces ciments, appelés « ciments de type K » (ASTM C845), sont composés généralement de ciment Portland ordinaire (CPO), de la ye'elinite ( $C_4A_3\check{S}$ ), de l'anhydrite ( $C\check{S}$ ) et de la chaux ( $CaO$ ). A partir de la fin du siècle passé, les ciments sulfoalumineux commencent à se développer par des laboratoires de recherche avec des essais de production à l'échelle industrielle en chine, dont ils étaient standardisés par l'académie chinoise des matériaux de construction (China Building Materials Academy, CBMA) sous la catégorie de ciment : série numéro 3 (Third Cements Series, TCS) [14]. L'utilisation du ciment sulfoalumineux comme liant entier n'a commencé qu'en début du ce siècle, dont les technologues ont optimisé une formule basée sur un clinker constitué de la ye'elinite ( $C_4A_3\check{S}$ ), de la belite ( $C_2S$ ), de la ferrite ( $C_4AF$ ) et de l'anhydrite ( $C\check{S}$ ) [14–16].

Ces dernières années, les ciments sulfoalumineux suscite un intérêt économique croissant car ils promettent de fournir une alternative à faible teneur en  $CO_2$ , moins de 40% par comparaison aux ciments Portland conventionnels [2]. La température de cuisson utilisée pour produire le clinker sulfoalumineux est autours de 1300, inférieure d'environ  $200^\circ C$  à celle de cuisson du clinker Portland. En outre, le clinker sulfoalumineux est plus friable grâce à sa porosité importante, ce qui lui rend plus facile à broyer que le clinker de ciment Portland [17].

### III. Classification et types des ciments sulfoalumineux (CSA)

Plusieurs producteurs de ciments européens se sont lancés dans la recherche, le développement et la production de ciments sulfoalumineux (CSA) [18], sauf que l'utilisation d'un tel ciment à grande échelle est limitée par la difficulté de sa normalisation dans la norme EN 197-1. Ceci est dû aux compositions chimiques et minéralogiques de ces ciments enregistrant une large gamme de phases cristallines et amorphes de ses minéraux [14]. De ce fait plusieurs chercheurs ont tenté de faire des classifications typologiques regroupant tous les types de ciments sulfoalumineux selon la nature et la teneur de leurs principales phases cristallines.

### III.1. Classification selon Odler [19]

- **Ciment sulfo-alumineux alitique** caractérisé par la présence de ye'elimite et d'alite, mais sans bélite. Ce ciment est significativement plus résistant à la carbonatation que le ciment Portland.
- **Ciment Portland modifié à la ye'elimite** fabriqué en mélangeant 5 à 20% de ye'elimite produite séparément avec un clinker de ciment Portland. Ce ciment est caractérisé par une prise plus rapide et résistance mécanique plus grande qu'un ciment Portland.
- **Ciment ye'elimitique** constitué d'un mélange de ye'elimite (15-50%), de sulfosilicate de calcium ou sulfopurrite ( $C_5S_2\check{S}$ , 25-77%) et d'anhydrite, mais sans silicate de calcium. La résistance mécanique de ce ciment se développe rapidement mais sans amélioration significative dans le temps.
- **Ciment sulfo-alumineux bélite** dont la ye'elimite et la bélite sont les principaux constituants du clinker. Il ne renferme que très peu d'alite et d'aluminate tricalcique. Il en existe plusieurs catégories qui se distinguent par des proportions différentes en ye'elimite, bélite, ferrite et sulfate de calcium. Les limites entre les catégories sont toutefois mal définies et leur dénomination est très variable [20].

### III.2. Classification selon d'autres chercheurs

D'autres chercheurs [21] ont également suggéré la dénomination des ciments sulfoalumineux et ils les ont regroupés en quatre grandes classes (Tableau II.1.) :

- **Ciments CSA** (ciment de calcium sulfoaluminate) qui englobent tous les ciments renfermant une grande teneur de ye'elimite (50-80%).
- **Ciments BCSAF** (ciments béliteiques sulfoalumineux riches en ferrite) qui sont préparés à partir de clinkers dont les phases principales sont la belite ( $C_2S$ ), la ye'elimite ( $C_4A_3\check{S}$ ) et la ferrite ( $C_4AF$ ) [22]. L'avantage de ce type de ciment, en plus de leur température de cuisson réduite (1250°C), est leur faible demande en matières sources d'alumine, ce qui permet leur production en grande masse pour remplacer les ciments CPO.
- **Ciments BCSAA** (ciments béliteiques sulfoalumineux riches en alumine) qui sont préparés à partir de clinkers renfermant la belite ( $C_2S$ ), la ye'elimite ( $C_4A_3\check{S}$ ) et la mayenite ( $C_{12}A_7$ ) [22]
- **Ciments BACSA** (ciments alitiques béliteique sulfoalumineux) qui contiennent de l'alite conjointement avec de la ye'elimite et la bélite [23]. Leur fabrication produit 15% de  $CO_2$  de

moins que le CPO. La réaction de l'alite et de la ye'elimité avec l'eau développera des ciments avec des résistances mécaniques plus élevées aux premiers âges, tandis que la belite contribuera aux valeurs ultérieures. Les ciments BACSA peuvent contenir ~40% en poids de belite, ~20% en poids de ye'elimité et ~20% en poids d'alite. Les BACSA permettraient de surmonter les problèmes des ciments BCSA puisque la basicité des pâtes devrait être plus élevée en raison de la présence d'alite, et donc, l'effet pouzzolanique avec les cendres volantes ou le laitier sera favorisé.

- **Ciments ACSA** (ciment alitique sulfoalumineux) qui sont caractérisés par la présence simultanée de l'alite ( $C_3S$ ) et de la ye'elimité ( $C_4A_3\check{S}$ ), en plus d'autres phases en petite quantité comme  $C_2S$ ,  $C_3A$  et  $C_4AF$  [24,25]. Cependant, il existe des difficultés inhérentes dans la production de ce type de ciments en raison des différences entre les températures optimales de formation des phases principales ; d'une part, une température minimale de  $1350^\circ C$  est requise pour la formation de l'alite et d'autre part, la décomposition ou la fusion de la ye'elimité a lieu au-dessus de  $1350^\circ C$  [26].

**Tableau II.1.** Classification des ciments sulfoalumineux selon d'autres chercheurs [21]

Acronyme	Nomenclature	Phase principale	Phases secondaires
CSA	Calcium sulfoaluminate	$C_4A_3\check{S}$	$C_2S$ , $C_4AF$ , $C\check{S}$
BCSAF	Belite calcium sulfoaluminate riche en Ferrite	$C_2S$	$C_4A_3\check{S}$ , $C_4AF$
BCSAA	Belite calcium sulfoaluminate riche en Aluminium	$C_2S$	$C_4A_3\check{S}$ , $C_{12}A_7$ , $C\check{S}$
ACSA	Alite calcium sulfoaluminate	$C_4A_3\check{S}$	$C_3S$ , $C_2S$

#### IV. Ciment sulfoalumineux bélitique (BCSA ou BYF)

La technologie des ciments BYF (**B**elite-**Y**e'elimité-**F**errite) est basée sur le développement de clinkers contenant trois phases essentielles: la Belite ( $C_2S$ ) qui est une phase importante dans le CPO, la Ye'elimité ( $C_4A_3\check{S}$ ) qui constitue la phase principale des clinkers CSA et la Ferrite ( $C_4AF$ ) qui est également une phase importante dans le CPO [27–29]. Cette technologie peut être considérée comme une extension de la technologie du ciment de sulfoaluminate de calcium (CSA) qui a été développée principalement en Chine en fin du siècle passé, mais avec une réorientation récente visant à la rendre plus compétitive par rapport au CPO pour les applications massives [30]. Les ciments CSA ne peuvent pas remplacer le CPO dans les grandes utilisations (constructions géantes) en raison de leur faible production due à la rareté

de la matière première source d'alumine, en l'occurrence la bauxite, ce qui rend la réalisation des projets de constructions très coûteuse. Pour répondre à ce besoin, les mélanges crus des clinkers CSA doivent renfermer d'autres matières alternatives comme les sous-produits industriels ou déchets porteurs de l'aluminium [31–35] afin de réduire leur prix de revient tout en maintenant leurs performances.

Comme pour les CSA, les ciments BYF peuvent être fabriqués dans les cimenteries ordinaires, ce qui constitue un grand avantage en termes de coûts d'investissement. La principale différence entre l'approche BYF et la technologie commerciale existante pour les ciments CSA est que les ciments CSA sont actuellement destinés aux marchés des ciments spéciaux, qui exigent des propriétés particulières telles que le développement rapide de la résistance et la compensation du retrait, qui découlent principalement de la phase ye'elinite. Ainsi, les clinkers CSA commerciaux actuels ont des teneurs élevées en ye'elinite, ce qui entraîne des coûts de matières premières très élevés, ce qui les rend beaucoup plus chers que les CPO et les limitent donc aux applications spécialisées. L'approche BYF a été développée dans le but de réduire le coût de fabrication des clinkers à base de CSA en utilisant moins de matières premières riches en aluminium, les plus coûteuses [2,30,36]. Ceci a permis de fabriquer des produits mieux adaptés que les ciments CSA existants pour la production de bétons ordinaires, dont l'empreinte carbonique est nettement inférieure à celle des bétons des ciments conventionnels [2,30,36].

#### **IV.1. Fabrication des ciments bélitiques sulfoalumineux (BCSA ou BYF)**

Les clinkers sulfoalumineux bélitiques sont généralement produits à partir d'un mélange cru de calcaire, de bauxite (principale source d'hydroxyde d'aluminium), d'argile et de sulfate de calcium (anhydrite ou gypse). Le clinker sulfoalumineux bélitique peut aussi être fabriqué à partir de sous-produits industriels (cendres volantes, laitier de haut fourneau, fines de bauxite, phosphogypse, etc). Beaucoup de travaux ont été menés sur l'élaboration des ciments sulfoalumineux en utilisant des déchets industriels et naturels pour réduire l'impact écologique et le coût de fabrication [22,31–35,37–42]. La fabrication du clinker sulfoalumineux bélitique à l'échelle industrielle peut se dérouler dans des fours rotatifs conventionnels de la même manière que le ciment Portland ordinaire (CPO), bien que la



température de cuisson varie de 1300 à 1350°C, soit 200°C de moins que celles requises pour le CPO [33].

Actuellement, une grande attention est accordée à la synthèse de matériaux par la méthode hydrothermale, dont des essais de son application dans la fabrication du clinker a fait l'objet de certaines recherches à l'échelle du laboratoire. L'utilisation de la méthode hydrothermale dans la synthèse du clinker présente de nombreux avantages, telles que la température de clinkérisation basse, la réactivité élevée du ciment en raison de la taille fine des particules et la meilleure morphologie des minéraux des pâtes par rapport à celle de la méthode conventionnel de fabrication du ciment.

Le procédé hydrothermale-clinkérisation a été développé il y a plusieurs années par Jiang et Roy [43]. Le clinker obtenu était caractérisé par des tailles particulaires plus fines, une plus grande surface spécifique et une morphologie plus homogène par rapport au clinker ordinaire. De plus, l'énergie consommée dans la synthèse hydrothermale était beaucoup plus faible que celle du processus conventionnel. Cependant, la méthode hydrothermale exige un processus en deux étapes, ce qui peut gêner son utilisation à l'échelle industrielle [44].

La méthode de synthèse hydrothermale est un processus de réaction chimique en solution hétérogène avec un solvant aqueux ou non aqueux, dans un autoclave sous chauffage et pression [45]. Cette méthode a été utilisée pour la première fois pour synthétiser la phase de bélite hautement réactive ( $\alpha'_L$ -C<sub>2</sub>S) par Ishida et al. (1992) [46], Pimraksa et al. (2009) [47], Kacimi et al. (2010) [48] et Mazouzi et al (2014)[49]. Cependant, les recherches sur la synthèse hydrothermale du clinker BYF sont beaucoup moins nombreuses. Rungchet et al. (2016) [42] ont utilisé la méthode hydrothermale-clinkérisation pour produire un ciment bélitique sulfoalumineux à 1050°C. Le ciment obtenu était fabriqué à partir d'un mélange de déchets industriels (cendres volantes, boues riches en Al et gypse de désulfuration des gaz de combustion). Il était composé de bélite, ye'elinite, mayenite et ferrite. Le traitement hydrothermal a été réalisé en autoclave à 130°C. Divers paramètres de synthèse, à savoir le temps de traitement hydrothermal, la nature du solvant (NaOH et H<sub>2</sub>O) et la température de calcination ont été étudiés.

### IV.1.1. Etapes de clinkérisation des ciments bélitiques sulfoalumineux (BYF)

Les différentes étapes de clinkérisation des ciments BYF ont été décrites par Odler [19], dont les réactions chimiques et physico-chimiques dépendent de la composition du mélange cru. Le processus de fabrication du clinker BYF suit les étapes suivantes :

- Déshydratation du gypse en anhydrite (de la température ambiante à 300°C).  

$$\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CaSO}_4 + 2\text{H}_2\text{O} \dots \dots \dots \text{Réaction II.1}$$
- Décomposition de l'argile et de la bauxite (entre 300 et 600°C).
- Décarbonatation du calcaire en chaux et dégagement de CO<sub>2</sub> (entre 600 et 900°C).  

$$\text{CaCO}_3 \rightarrow \text{CaO} + \text{CO}_2 \dots \dots \dots \text{Réaction II.2}$$
- A partir de 900°C, les réactions de formation des minéraux commencent. Entre 900 et 1100°C des phases intermédiaires non réactives se forment pour donner naissance à la formation de sulfopurrite (C<sub>5</sub>S<sub>2</sub>Š) qui se décompose en belite (C<sub>2</sub>S) et en anhydrite (CŠ) au-delà 1200°C, la gehlenite (C<sub>2</sub>AS) qui se décompose plus tard pour former de la belite (au-delà de 1250°C) et l'aluminate de calcium (CA) qui réagit avec la chaux pour former de la mayenite (C<sub>12</sub>A<sub>7</sub>) qui se transforme à son tour en ye'elimité (C<sub>4</sub>A<sub>3</sub>Š).
- La belite se forme entre 1000 et 1200°C selon la réaction (II.3) ou via la réaction de décomposition de la sulfopurrite (C<sub>5</sub>S<sub>2</sub>Š).  

$$2 \text{CaCO}_3 + \text{SiO}_2 \rightarrow 2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2 + 2 \text{CO}_2 \dots \dots \dots \text{Réaction II.3}$$
- La formation de la ye'elimité a lieu entre 1000 et 1250°C à partir de l'anhydrite, l'oxyde de calcium et l'oxyde d'aluminium (Réaction II.4.), ou par réaction indirecte à l'état solide entre la mayenite et l'anhydrite.  

$$3((\text{CaO})_{12} \cdot (\text{Al}_2\text{O}_3)_7) + 7 \text{CaSO}_4 \rightarrow 7((\text{CaO})_4 \cdot (\text{Al}_2\text{O}_3)_3 \cdot \text{SO}_3) + 15\text{CaO} \dots \dots \dots \text{Réaction II.4}$$

De plus, une réaction hétérogène solide-gaz a lieu entre l'aluminate tricalcique et l'oxyde de soufre provenant de la décomposition thermique du sulfate de calcium, pour former la ye'elimité (Réaction II.5).

$$3 (3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3) + \text{SO}_2 + 0,5 \text{O}_2 \rightarrow 4\text{CaO} \cdot 3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SO}_3 + 5 \text{CaO} \dots \dots \dots \text{Réaction II.5}$$
- Au-delà de 1350°C, la déstabilisation de la ye'elimité a lieu avec la formation de l'aluminate tricalcique (C<sub>3</sub>A) et de silicate tricalcique (C<sub>3</sub>S).
- A la fin de la cuisson, le clinker sulfoalumineux bélitique est refroidi à l'air libre. Il est ensuite broyé avec des quantités variables de sources de sulfate (gypse, bassanite ou d'anhydrite) qui sont généralement ajoutées en quantité plus élevée (jusqu'à 25%) que les ciments Portland.

La température de clinkérisation du ciment sulfoalumineux bélitique est un facteur important qui affecte la composition minéralogique finale. Ceci est dû au domaine de stabilité de la phase ye'elinite ( $C_4A_3\check{S}$ ) à haute température. La température de clinkérisation est le paramètre clé car des températures trop basses donnaient un liant insuffisamment cuit avec des teneurs élevées en chaux libre (CaO) et en mayenite ( $C_{12}A_7$ ), tandis que des températures trop élevées pouvaient entraîner un broyage du four, une perte de broyabilité et une décomposition du  $C_4A_3\check{S}$  avec des émissions élevées de  $SO_2$ . Cependant, l'optimisation de la température optimale de clinkérisation des BYF a permis de réduire considérablement les émissions de  $NO_x$  par rapport aux ciments Portland, et d'enregistrer des émissions de  $SO_2$  similaires à celles de la production des CPO [21].

#### IV.1.2. Compositions chimique et minéralogique des clinkers bélitiques sulfoalumineux

Les compositions chimique et minéralogique des clinkers des ciments bélitiques sulfoalumineux est très variable (Tableau II.2). Les différences majeures par rapport aux ciments Portland sont : la présence de ye'elinite, la quantité importante de sulfate de calcium (gypse ou anhydrite), l'absence totale de  $C_3S$  et la très faible teneur de  $C_3A$ , en plus de la teneur en ferro-aluminate de calcium assez importante dans certains ciments [20].

**Tableau II.2.** Compositions chimique et minéralogique du clinker bélitique sulfoalumineux

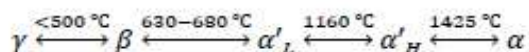
Composition chimique (% massique)							
Oxydes	SiO <sub>2</sub>	CaO	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	SO <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>		
% massique	3-27	36-61	8-47	3-15	1-13		
Composition minéralogique (% massique)							
Oxydes	C <sub>2</sub> S	C <sub>4</sub> A <sub>3</sub> Š	C <sub>4</sub> AF	C <sub>12</sub> A <sub>7</sub>	CŠ	CA	CaO
% massique	10-60	10-55	0-40	0-10	0-25	0-10	0-25

#### IV.2. Cristallochimie des phases anhydres des ciments bélitiques sulfoalumineux (BCSA)

Les principaux minéraux constituant un clinker bélitique sulfoalumineux sont la ye'elinite ( $C_4A_3\check{S}$ ), la bélite ( $C_2S$ ) et la brownmillerite (ou l'alumineux ferrite tétracalcique  $C_4AF$ ). La cristallochimie de leurs phases est décrite dans cette partie.

IV.2.1. Bélite (ou silicates bicalcique C<sub>2</sub>S)

Le silicate bicalcique (C<sub>2</sub>S) est un constituant principal du clinker bélitique sulfoalumineux avec un pourcentage d'environ 60%. Lors du refroidissement la belite se transforme en cinq polymorphes classés par Bredig [50], en l'occurrence,  $\gamma$ -C<sub>2</sub>S,  $\beta$ -C<sub>2</sub>S,  $\alpha$ -C<sub>2</sub>S,  $\alpha'_L$ -C<sub>2</sub>S et  $\alpha'_H$ -C<sub>2</sub>S (Tableau II.3).

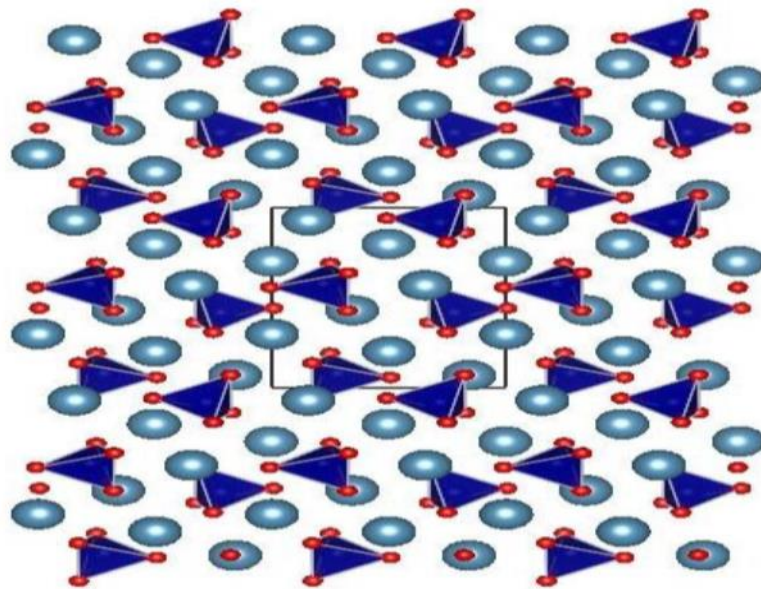
Tableau II.3. Données cristallographiques des polymorphes du silicate bicalcique (C<sub>2</sub>S) [26]

Polymorphe	Groupe d'espace	Paramètres de maille				ICSD
		a (Å)	b (Å)	c (Å)	$\beta$	
$\alpha$	P6 <sub>3</sub> /mmc [51]	5,420	4,420	7,027	90	81099
	P6 <sub>3</sub> /mmc [52]	5,532	5,532	7,327	90	82998
	P-3m1[52]	5,532	5,532	7,327	90	82999
$\alpha'_H$	Pnma [51]	6,7673	5.5191	9,00331	90	81097
	Pnma[52]	6,871	5.601	9,5561	90	82997
	Pnma [53]	6.647	7.037	9,644	90	49662
	Pnma [54]	6.8263	5.4684	9,2658	90	-
$\alpha'_L$	Pna2 <sub>1</sub> [52]	20,527	9.496	5,590	90	82996
	Pna2 <sub>1</sub> [54]	20,863	9,500	5,6005	90	39203
	P2 <sub>1</sub> cn [55]	5,566	9.355	20,569	90	39100
$\beta$	P21/n [51]	5,512	6,758	9,314	94,6	81096
	P21/n [56]	5,48	6,76	9,28	85,5	24640
	P21/n [57]	5,502	6,745	9,297	94,6	963
	P21/n [58]	5,5127	6,7586	9,3266	94,5	-
$\gamma$	Bnm [51]	5,082	11,224	6,764	90	81095
	bnm[59]	5,081	11,224	6,778	90	200707

La phase ( $\beta$ -C<sub>2</sub>S) est la plus rencontrée dans le clinker industriel en raison de sa stabilisation par l'incorporation d'ions étrangers. Les autres phases ( $\alpha$ -C<sub>2</sub>S,  $\alpha'_L$ -C<sub>2</sub>S et  $\alpha'_H$ -C<sub>2</sub>S) ne sont pas

stables à température ambiante, tandis que  $\gamma$ -C<sub>2</sub>S est la phase la plus stable et non réactive qui est obtenue lorsque le clinker subit un refroidissement lent

La température d'équilibre entre  $\alpha$  et  $\alpha'_H$  est de 1280°C, dont la conversion atteint un taux maximum à 1100°C. Lors du refroidissement, la phase  $\alpha'_H$  se transforme en  $\beta$ -C<sub>2</sub>S après avoir traversé la forme  $\alpha'_L$ . La transformation à basse température vers la forme  $\gamma$  est accompagnée d'une augmentation de volume suivie d'une subdivision en petits cristaux, ce qui rend cette phase dense et stable avec une très faible réactivité hydraulique. Les phases  $\alpha$ ,  $\alpha'_H$  et  $\alpha'_L$  sont fortement réactives par contre la forme  $\beta$  est de réactivité modérée. La réactivité hydraulique de  $\beta$ -C<sub>2</sub>S peut être améliorée si un refroidissement rapide est appliqué au clinker à la sortie du four. L'amélioration de l'activité de  $\beta$ -C<sub>2</sub>S peut être réalisée également par la production de petites cristallites de cette phase en utilisant la technique de gélification ou de séchage par pulvérisation lors de la préparation du mélange cru, suivie d'une cuisson à des températures comprises entre 750 et 940°C. Le  $\beta$ -C<sub>2</sub>S peut être aussi stabilisé par la formation d'une solution solide avec un grand nombre d'impuretés qui se dissolvent à haute température dans les phases  $\alpha$  ou  $\alpha'$  [60]. Parmi ces impuretés, on peut citer l'oxyde borique, le pentoxyde de phosphore et la magnésie. Cela signifie que la bélite est la forme impure de  $\beta$ -C<sub>2</sub>S, qui est présente dans le clinker de ciment. La bélite cristallise dans le groupe spatial P21/c et est constituée de tétraèdres de SiO<sub>4</sub><sup>4-</sup>, de cations Ca<sup>2+</sup> et d'anions O<sup>2-</sup>, comme c'est illustré dans la Figure II.1.



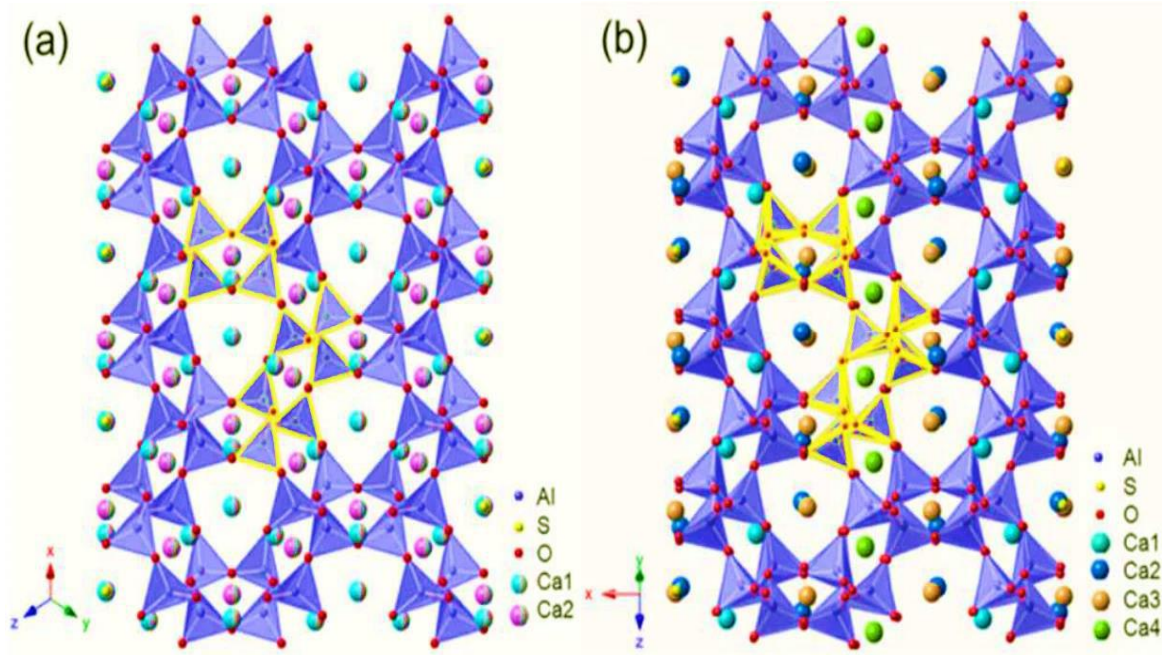
**Figure II.1.** Structure de  $\beta$ -C<sub>2</sub>S projetée dans le plan b-c [51]. Le Silicium est au centre des tétraèdres bleus, le Calcium est en bleu et le l'Oxygène est en rouge.

#### IV.2.2. Ye'elimite ( $C_4A_3\check{S}$ )

La Ye'elimite ( $Ca_4Al_6O_{12}SO_4$  ou  $C_4A_3\check{S}$ ), également appelée sel de Klein, est le principal minéral de phases réactives dans les ciments CSA. La ye'elimite appartient à la famille minérale des sodalites tectoaluminosilicates. La formule générale de la structure de la sodalite est  $(M_4[T_6O_{12}]X)$ , où T occupe des sites tétraédriques et est souvent Si ou Al, M est un cation de faible charge (par exemple,  $Na^+$ ,  $K^+$ ,  $Ca^{2+}$ ,  $Sr^{2+}$ , ...) et X un anion équilibrant la charge (par exemple,  $Cl^-$ ,  $SO_4^{2-}$ ,  $WO_4^{2-}$ ,  $CrO_4^{2-}$ ) [61]. Cependant, la structure cristalline de la ye'elimite est complexe et difficile à résoudre avec précision. Pour cette raison, aucune structure cristalline n'a été résolue sur un monocristal de ye'elimite jusqu'à présent. De nombreuses publications rapportent que le  $C_4A_3\check{S}$  est un matériau à transition de phase typique comprenant des phases cubiques ( $I4_132$ ,  $I43m$  et  $I23$ ) [62–64], orthogonale ( $Pcc2$ ) [65] et tétraogonales ( $P4c2$ ,  $P4_1$  ou  $P4_122$ ) [66]. Cependant ces dernières années, il a été montré que seuls deux types de structures cristallines existent, à savoir le groupe spatial de  $Pcc2$  orthorhombique ( $o-C_4A_3\check{S}$ ) et le cubique  $I43m$  ( $c-C_4A_3\check{S}$ ). En 1995, Calos [65] a publié une structure cristalline orthorhombique de la ye'elimite, avec un groupe spatial  $Pcc2$ , qui a été révisée en 2013 par Cuesta et al [67] en utilisant la diffraction des rayons X sur poudre combinée à l'affinement de Rietveld et les calculs atomistiques. La ye'elimite cristallise aussi sous une structure cubique de groupe spatial  $I-43m$  avec  $a=9.195 \text{ \AA}$  [62,64,68].

Les polymorphes, cubique et orthorhombique, de la ye'elimite sont relativement similaires (Figure II.2) [69]. En fait, les deux structures contiennent des tétraèdres d' $AlO_4$  formant deux types différents d'anneaux tétraédriques. Le premier contient 6 tétraèdres  $AlO_4$  connectés et le second contient 4 tétraèdres  $AlO_4$  connectés. Les atomes de Ca et de S sont situés à l'intérieur des anneaux tétraédriques formant respectivement des polyèdres  $CaO_n$  et des tétraèdres  $SO_4$ . Ces deux polymorphes présentent des propriétés physiques et chimiques différentes, notamment la réactivité avec l'eau [67,70]. Selon des calculs théoriques basés sur la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) [67], la structure orthorhombique de la ye'elimite est énergétiquement plus stable que la structure cubique. C'est la raison pour laquelle la structure cubique n'est pas stable à température ambiante et n'existe qu'à haute température. La transition de phase de  $Pcc2$  à  $I43m$  est réversible et elle se produit à  $\sim 470^\circ C$  [67,68,70]. Les données cristallographiques publiées sur la ye'elimite sont présentées dans le Tableau II.4.





**Figure II.2.** Structures cristallines de  $C_4A_3\check{S}$  : (a) cubique-  $C_4A_3\check{S}$  et (b) orthorhombique-  $C_4A_3\check{S}$ . Les anneaux irréguliers Al-O à six membres et les anneaux à quatre membres sont mis en évidence [69]

**Tableau II.4.** Données cristallographiques de la ye'elimité

Polymorphes	Groupe d'espace	Paramètres de maille				ICSD
		a (Å)	b (Å)	c (Å)	$\alpha, \beta, \gamma$	
Cubique	I4 <sub>1</sub> 32 [62]	18,390	18,390	18,390	90	-
Cubique	I23 [71]	9,190	9,190	9,190	90	28480
Cubique	I $\bar{4}$ 3m [64]	9,205	9,205	9,205	90	9560
Cubique	I $\bar{4}$ 3m [72]	9,022	9,022	9,022	90	67589
Tétragonale	P4 <sub>1</sub> 22 [66]	13,030	13,030	9,161	90	-
Orthorhombique	Pcc2 [65]	13,028	13,037	9,161	90	80361
Orthorhombique	Pcc2 [67]	13,025	13,025	9,155	90	237892
Cubique	I $\bar{4}$ 3m [70]	9,243	9,243	9,243	90	194482
Cubique	I $\bar{4}$ 3m [73]	9,197	9,197	9,197	90	248572
Orthorhombique	Pcc2 [74]	13,323	13,324	9,379	90	-

#### IV.2.3. Brownmillerite ou Alumineux ferrite tétracalcique ( $C_4AF$ )

La phase ferrite est la principale phase contenant du fer dans le ciment. Elle est connue comme une solution solide ayant la composition  $Ca_2(Al_xFe_{1-x})_2O_5$  où x est compris entre 0 et

0,7 [75]. Quatre compositions sont généralement prises comme points de référence dans cette solution solide étendue, à savoir  $C_2F$ ,  $C_6AF_2$ ,  $C_4AF$  (brownmillerite) et  $C_6A_2F$ . Généralement elle tend à avoir une proportion molaire d'Al et de Fe égale à 0,5, c'est pourquoi elle est présentée comme  $C_4AF$ . Dans la chimie du ciment, c'est la forme  $C_4AF$  ( $4CaO \cdot Al_2O_3 \cdot Fe_2O_3$ ), également appelée brownmillerite, qui est utilisée pour décrire la phase ferrite du ciment Portland, tout en prenant en compte la possibilité qu'elle engendre des impuretés [76]. La phase  $C_4AF$  est une forme impure, dans laquelle on retrouve jusqu'à 10% de substitutions par échange de  $Fe_2O_3$ . Les principales substitutions élémentaires sont :  $Fe^{3+}$  par  $Mg^{2+}$ ,  $Mn^{3+}$ ,  $Si^{4+}$  ou  $Ti^{4+}$  ; et  $Al^{3+}$  par  $Mn^{3+}$ . Le Tableau II.5 présente les données cristallographiques des structures  $C_4AF$  [26].

**Tableau II.5.** Données cristallographiques des structures  $C_4AF$  [26].

Groupe d'espace	Z	Paramètres de maille			V/Z (Å <sup>3</sup> )	X	ICSD
		a (Å)	b (Å)	c (Å)			
Pcmn [77]	4	5,559	14,771	5,429	111,5	0,0	14296
Ibm2 [78]	4	5,584	14,600	5,374	109,5	1,0	9197

### IV.3. Hydratation des minéraux des ciments bélitiques sulfoalumineux

L'hydratation représente le processus presque le plus important pour les matériaux cimentaires, où une suspension fluide se transforme en un solide rigide à la température ambiante et sans besoin d'un chauffage. C'est un processus essentiel pour la formation et le développement des propriétés des systèmes à base de liants hydrauliques. Il correspond à la formation de nouvelles phases à partir de l'interaction entre le ciment et l'eau [79]. L'hydratation des ciments sulfo-alumineux a été étudiée par un grand nombre d'auteurs [13,80–85], mais reste bien moins connue que celle des ciments Portland. Chimiquement, l'hydratation du ciment consiste en une série de réactions chimiques entre les différents minéraux du clinker, le sulfate de calcium et l'eau, qui se déroulent simultanément et successivement à des vitesses différentes. En général, l'hydratation se déroule par réaction de dissolution/précipitation [82,83] et se distingue par trois phénomènes principales [86] :

- La dissolution des phases cristallines anhydres du ciment bélitique sulfoalumineux, dont la vitesse de dissolution dépend de la réactivité de chaque phase du ciment. La grandeur de la réactivité des matériaux est dans l'ordre  $CA > C_{12}A_7 > C_4A_3\check{S} > C_4AF > C_2S$ .



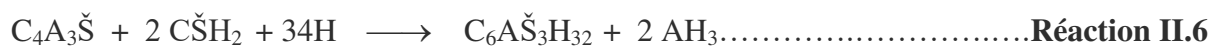
- La précipitation des produits d'hydratation et l'apparition des nouvelles phases. Le taux de précipitation dépend de la vitesse de dissolution et d'autres facteurs tels que la température d'hydratation, la présence d'accélérateurs et de retardateurs, etc. La quantité de précipitation dépend de la teneur en eau et de la teneur en additifs, tels que le sulfate de calcium et le CH [44].
- La consommation d'eau libre due à l'hydratation des anhydres.

Les principaux hydrates résultant de l'hydratation du ciment BYF sont :

- L'ettringite ( $C_6A\check{S}_3H_{32}$ ), qui se forme à partir de la dissolution de la ye'elinite et du sulfate de calcium.
- Le gel d'hydrate d'oxyde d'aluminium ( $AH_3$ ), communément appelé « gibbsite » amorphe, bien que sa stœchiométrie ne soit pas encore bien décrite.
- Le gel C-S-H amorphe ou de la stratlingite ( $C_2ASH_8$ ) prévenants de l'hydratation de la belite, qui assure la résistance à long terme.

La réactivité de la ferrite ( $C_4AF$ ) lors de l'hydratation du ciment est plus lente et peut participer à la formation de katoite ou d'hydrogarnet siliceux. Dans le ciment, toutes les phases anhydres n'ont pas la même réactivité, des différences peuvent apparaître suivant les conditions d'hydratation : en présence de chaux ou non, et avec ou sans gypse [19,87]. Le ciment bélitique sulfoalumineux réagit plus rapidement que le ciment Portland et dégage sa plus grande partie de chaleur durant les premières 24 heures d'hydratation [81,83,88].

La ye'elinite s'hydrate rapidement et différemment selon composition du ciment. L'hydratation de la ye'elinite est très rapide en présence de chaux libre et/ou de sulfate de calcium (anhydrite ou gypse). La réaction d'hydratation de la phase  $C_4A_3\check{S}$  à la température ambiante en présence de sulfate de calcium (Réaction II.6) conduit à la formation de deux produits, l'ettringite ( $C_6A\check{S}_3H_{32}$ ), également appelée AFt, et l'hydroxyde d'aluminium ( $AH_3$ ) sous forme de gibbsite [83,89–91].

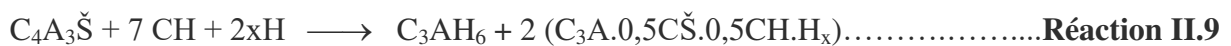


Cette réaction a lieu également avec l'anhydrite ou la bassanite, mais à des vitesses différentes. La formation d'ettringite se poursuivra tant que des sulfates de calcium sont présents dans la pâte de ciment [21]. Une fois que la source de sulfate est épuisée et qu'il y a suffisamment d'eau disponible ans la pâte, le monosulfoaluminate  $C_4A\check{S}H_{12}$  (AFm) et de gibbsite se forment (Réaction II.7) [83,89–91]. Dans le même système (Réaction II.8), il se

forme des aluminates de calcium hydratés ( $C_4A\check{S}H_x$ ) de type AFm avec différentes teneurs en eau ( $x = 10, 12, 15$ ) selon les conditions d'hydratation (temps d'hydratation, rapport E/C, composition minéralogique du ciment) [21].

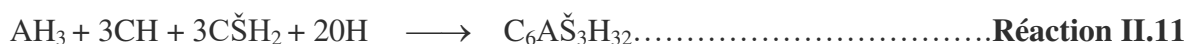


En l'absence de gypse et en présence de la portlandite, il se forme de l'hydrogrenat ( $C_3AH_6$ ) ainsi qu'un hydroxy-sulfoaluminate de calcium hydraté de composition approximative ( $C_3A.0,5C\check{S}.0,5CH.H_x$ ) qui est une solution solide entre l'hydroxyaluminate de calcium hydraté et le monosulfoaluminate de calcium hydraté.



L'hydratation la ye'elinite est beaucoup plus rapide que la bélite avec des transformations quasi-complètes dans les premiers jours. Tandis que l'hydratation de la bélite se déroule lentement au jeune âge mais s'accroît à long terme. Il a été prouvé que la bélite s'hydrate plus rapidement dans le ciment sulfoalumineux que dans le ciment Portland [16].

L'hydratation de la bélite dans les ciments béliques sulfoalumineux est presque la même que celle qui se produit dans le ciment Portland. La réaction II.10 correspond à l'hydratation directe de la bélite pour former le gel amorphe d'hydrate de silicate de calcium (C-S-H) et la Portlandite. La Portlandite formée suite à l'hydratation de la bélite du ciment sulfoalumineux est un hydrate transitoire qui, en présence d'une quantité suffisante de sulfate de calcium, réagit avec  $AH_3$  pour générer des AFt supplémentaires au stade précoce, comme indiqué dans l'équation II.11 [44].



Si la quantité de la bélite est suffisante, une quantité supplémentaire d'hydrates peut se former lors de l'hydratation du ciment sulfoalumineux en donnant naissance à la stratlingite suite à leur réaction avec des hydrates amorphes riches en aluminium présents dans la pâte de ciment, en l'occurrence, la gibbsite amorphe résultant de l'hydratation de la ye'elinite (voire réaction II.12) [28,92,93].



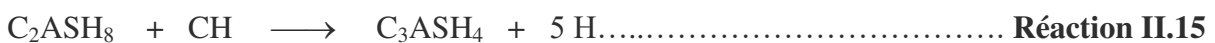
Une fois que la gibbsite est consommée (Réaction II.12), la Portlandite formée (Réaction II.10) entraînent la dissolution de la stratlingite (Réaction II.13) pour formation d'hydrogrenat [20]. Ces réactions sont possibles dans les ciments bélitiques sulfoalumineux qui contiennent une proportion de bélite permettant la consommation de la gibbsite formée lors de l'hydratation de la ye'elimité (Réactions II.7, II.8, II.12). Dans les ciments sulfoalumineux, la faible proportion de la bélite limite la quantité de chaux libérée, ce qui stabilise la stratlingite [94].



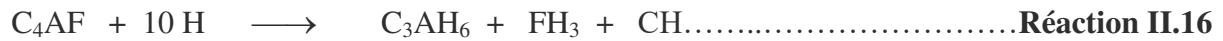
D'autres études ont également confirmé la présence de ce hydrogrenat siliceux ( $C_3ASH_4$ ), connu sous le nom de katoite, correspondant à la stœchiométrie de la série  $C_3(A,F)S_xH_{6-2x}$  (sans fer,  $x=1$ ). Lorsque la concentration de calcium augmente, la phase ferrite peut prendre part à la formation de cette phase par la réaction suivante (Réaction II.14) [92] :



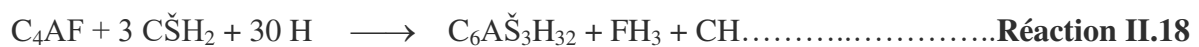
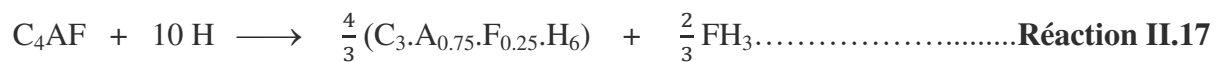
La réaction II.14 justifie la formation de la portlandite lors de la consommation de ferrite, qui n'est pas détectée par DRX ou ATD. Par conséquent, la Portlandite peut être consommée par la stratlingite pour produire plus de katoite (Réaction II.15).



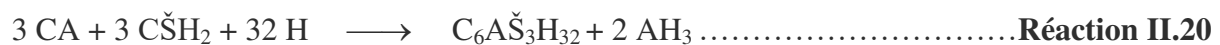
Dans les ciments bélitiques sulfoalumineux les  $C_4AF$  se sont montrés "plus réactifs" que ceux présents dans le ciment Portland [95] Ceci est probablement dû à la température de clinkérisation basse pour les CSA et de la constitution de la solution solide de  $C_4AF$  renfermant d'importantes concentrations d'éléments étrangers (Si, Ti, Mg) par rapport au ciments Portland [96]. Cependant, l'hydratation de la ferrite dans les ciments sulfoalumineux s'est avérée beaucoup plus lente que celle du  $C_4A_3\check{S}$  [16]. Les phases produites de l'hydratation de la ferrite ont été identifiées comme AFt, AFm et gel ionique ( $FH_3$ ). L'hydratation de la brownmillerite semble être similaire à l'hydratation de  $C_3A$  et forme initialement des hydrates C-(A,F)-H métastables (hydroxy-AFm) [97]. Ces hydrates C-(A,F)-H métastables se convertissent dans le temps en une phase finale de type hydrogrenat  $C_3(A,F)H_6$  (katoite) [76]. La réaction d'hydratation de la brownmillerite [98] est décrite comme suit :



Pour cette équation (Réaction II.16),  $FH_3$  désigne un gel amorphe hydraté contenant du fer. Si le fer est incorporé dans le produit hydrogarnet ( $C_3AH_6$ ) et par consommation de la portlandite produite (voir Réaction II.16), la réaction pourrait se dérouler selon l'équation II.17 (Réaction II.17). L'ajout de sulfate de calcium au  $C_4AF$  empêche l'hydratation directe de la ferrite en hydroxy-AFm ou  $C_3(A,F)H_6$ . Dans ce cas, l'ettringite est le principal produit d'hydratation observé (Réaction II.18) [26].



Par ailleurs, d'autres réactions peuvent se produire selon la nature et la teneur des phases secondaires présentes dans le ciment bélitique sulfo-alumineux ( $C_2AF$ ,  $CA$  et  $C_{12}A_7$ ), ils peuvent réagir avec les sulfates de calcium pour donner principalement de l'ettringite et ont lieu au cours des premières heures d'hydratation (Réactions II.19 et II.20) [16].

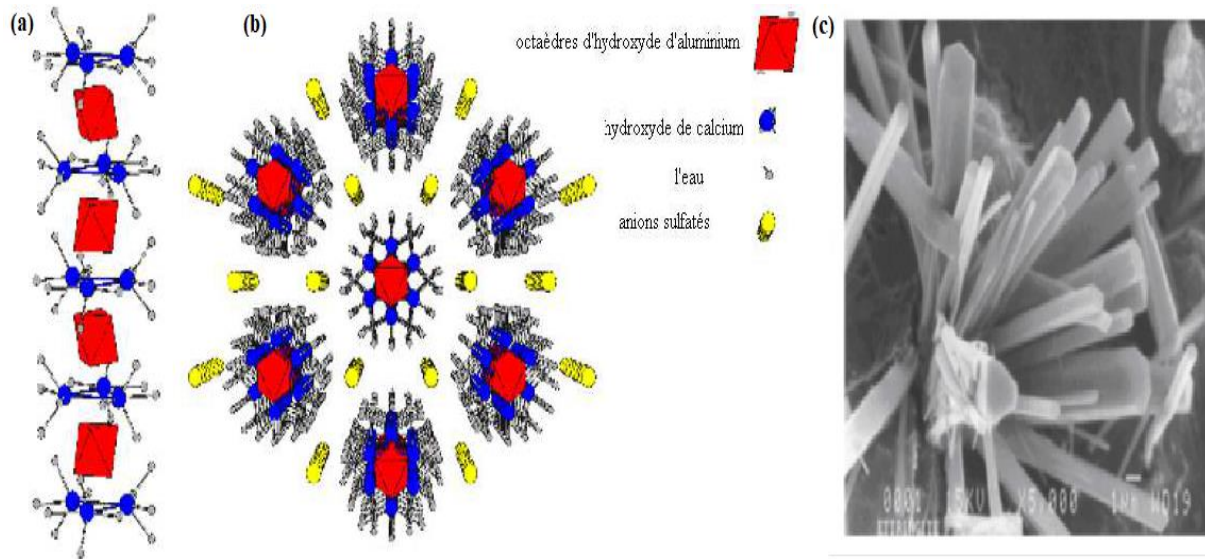


## IV.4. Structures des hydrates des pâtes du ciment bélitique sulfoalumineux

### IV.4.1. Ettringite (AFt)

L'ettringite de formule  $Ca_6Al_2(SO_4)_3(OH)_{12} \cdot 26H_2O$ , soit  $C_6A\check{S}_3H_{32}$  en notation cimentière, fait partie des phases du groupe AFt (Aluminate Ferrite trisubstitué) dont la formule générale est  $[Ca_3(Al,Fe)(OH)_6 \cdot 12H_2O] \cdot X_3 \cdot nH_2O$  où X désigne deux anions monovalents ou un anion bivalent afin de satisfaire l'électro-neutralité ( $X = SO_4^{2-}$ ). D'un point de vue cristallographique, ce composé se cristallise dans le système trigonal et présente une symétrie hexagonale P31c avec les paramètres de maille  $a=11.24 \text{ \AA}$  et  $c=21.45 \text{ \AA}$  et est stable à température ambiante. A l'échelle microscopique l'ettringite se présente sous forme de cristaux aciculaires à base hexagonale (aiguilles) dont la structure a été établie par Moore et Taylor [99]. Elle est constituée de groupements  $[Ca_3(Al,Fe)(OH)_6 \cdot 12H_2O^{3+}]$  dans lesquels l'aluminium (en coordinence six) est entouré de six groupements  $OH^-$ , et le calcium (en coordinence huit) est entouré de quatre molécules d'eau et de quatre anions  $OH^-$  partagés avec

l'aluminium. Ces groupements, assemblés en colonnes, délimitent des canaux qui sont occupés par les anions et des molécules d'eau (Figure II.3).

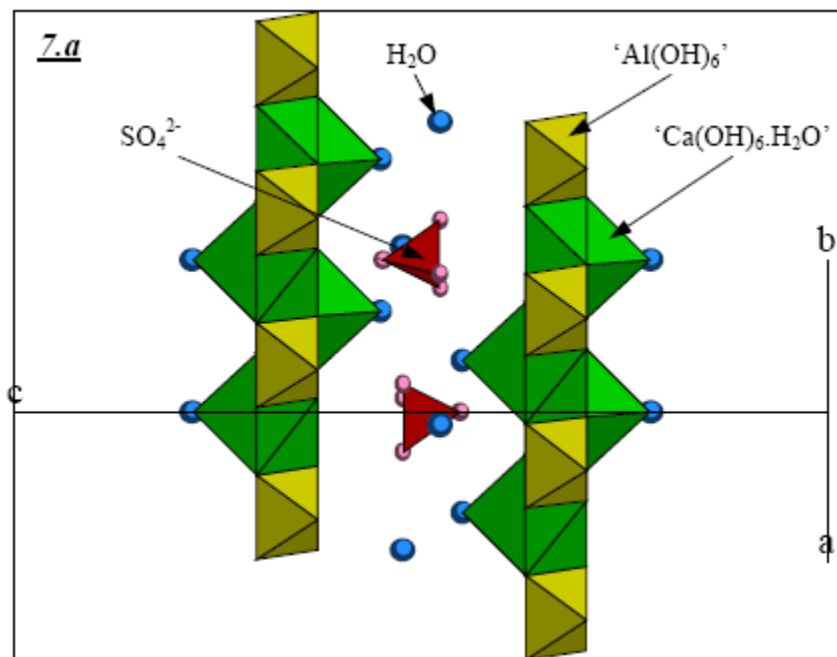


**Figure II.3.** Structure cristalline de l'ettringite : (a) selon le plan (ac), (b) selon le plan (ab), (c) image en microscopie électronique à balayage des cristaux d'ettringite

#### IV.4.2. Hydrates AFm (Monosulfoaluminate calcique ( $C_4A\check{S}H_{12}$ ), Stratlingite ( $C_2ASH_8$ ))

Les phases hydratées AFm (Aluminate Ferrite monosubstitué) sont l'abréviation d'une famille d'aluminates de calcium hydratés, structurellement apparentée à l'hydrocalumite de formule générale  $[Ca_2(Al,Fe)(OH)_6].X.nH_2O$  où X représente un anion monovalent (par exemple le chlore) ou un demi-anion bivalent (par exemple, le sulfate, le carbonate et l'aluminosilicate) afin de satisfaire l'électroneutralité. Les AFm sont des hydrates des pâtes qui peuvent apparaître comme produit d'hydratation des ciments riches en aluminium, tels que les ciments d'aluminate de calcium, de sulfoaluminate de calcium et de sulfoaluminate de calcium bélitique. Ils se forment à partir des phases riches en aluminium, telles que  $C_4A_3\check{S}$ , lorsque la source de sulfate (gypse, bassanite ou anhydrite) est épuisée et qu'il y ait suffisamment d'eau libre disponible [83]. Les principales phases AFm identifiées sont :  $C_4A\check{S}H_{12}$  appelé AFm-12 ou monosulfate de calcium, l'hydrate le plus courant des phases de type AFm), AFm-14 et AFm-15 qui sont également présents dans les phases de type AFm monosulfoaluminate de calcium hydraté [100], la stratlingite [101] et la kuzelite [102]. D'autres phases de type AFm peuvent exister dans la pâte du ciment bélitique sulfoalumineux, à savoir les monocarbonates [103] et les monochlorures [104] qui apparaissent généralement dans des milieux chimiquement agressifs.

Le monosulfoaluminate de calcium hydraté est un hydrate de ciment fréquent, de formule chimique  $C_4A\check{S}H_{6+x}$ . Il se présente sous forme de fines plaquettes hexagonales dont la structure a été établie par Allman 1977 [102] (Figure II.4). Il possède une structure en feuillets chargés positivement  $[Ca_2(Al,Fe)(OH)_6.2H_2O]^+$  dans lesquels l'aluminium, de coordination six, est entouré de six groupements  $OH^-$ . En revanche, le calcium est éloigné de la position centrale à l'intérieur du feuillet et il peut atteindre une coordination sept en se rapprochant d'un atome d'oxygène provenant d'une molécule d'eau interfoliaire. Les interfeuillets contiennent donc des anions et des molécules d'eau. La distance interfoliaire est une fonction de la nature de l'anion présent, ainsi que de la quantité des molécules d'eau présentes [105].



**Figure II.4.** Représentation schématique de la structure du monosulfoaluminate de calcium hydraté [106]

La stratlingite ( $C_2ASH_8$ ), également appelée hydrate de gehlenite, est un autre exemple de phase AFm qui se forme dans les ciments bélitiques de sulfoaluminates. Selon les données structurales publiées par Rinaldi [101] (Figure II.5), la stratlingite a la même constitution de couche principale que les autres phases AFm (une couche chargée positivement, constituée d'aluminium et de calcium  $[Ca_2Al(OH)_6, 2H_2O]^+$ ), mais avec un anion aluminosilicate comme couche intermédiaire tétraédrique double de formule  $[(T,\square)_4(OH,O)_8]^-$ , où  $\square$  est un site tétraédrique vacant (une lacune) et T peut être Si ou Al. Cette phase est plus complexe que les autres phases AFm, en raison de ses sites vacants et de l'occupation partielle de certains



groupes, notamment des sites hydroxyles et des molécules d'eau, ce qui peut modifier la teneur en eau de cette phase [107].

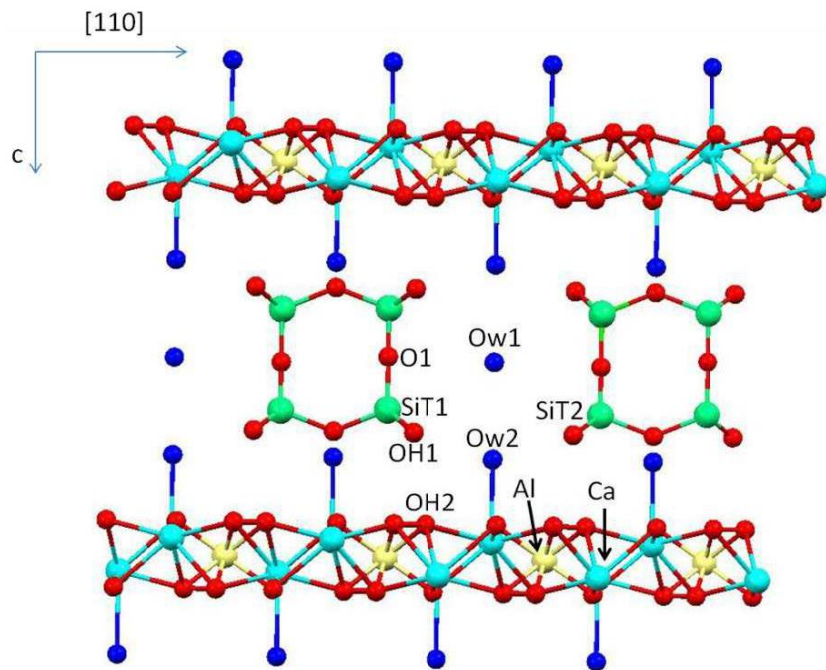


Figure II.5. Structure cristalline en couches de la stratlingite [108]

#### IV.4.3. Hydroxyde d'aluminium (AH<sub>3</sub>)

L'hydroxyde d'aluminium, de formule chimique Al(OH)<sub>3</sub> ou AH<sub>3</sub>, existent sous trois formes cristallisées et une forme amorphe (alumino-gel). La différence entre les trois polymorphes cristallins réside dans les différents empilements de feuillets identiques. Ces derniers sont constitués par deux plans de groupements hydroxyle OH<sup>-</sup> en réseau quasiment compact enserrant un plan d'atomes d'aluminium qui remplissent les cavités octaédriques aux deux tiers. Cette succession de trois plans (hydroxyle - aluminium - hydroxyle) forme donc des feuillets non chargés, dont la formulation chimique est AH<sub>3</sub>. La superposition de ces feuillets fait apparaître des canaux hexagonaux perpendiculaires au plan contenant les atomes d'aluminium. La désignation minéralogique de ces trois hydroxydes d'aluminium est la suivante :

- La gibbsite, dont la séquence d'empilement des plans d'hydroxyles est de type ABBAABBA.
- La bayerite, dont la séquence d'empilement des plans d'hydroxyles est de type ABABAB.
- La nordstrandite, dont la structure est une combinaison des deux précédents arrangements avec une séquence d'empilement des plans d'hydroxyles décrite par ABBABAAB.

Il est généralement admis que le type d' $\text{AH}_3$  qui se forme lors de l'hydratation d'un ciment bélitique sulfoalumineux est la gibbsite (Figure II.6). Les cristaux de gibbsite ont la forme de plaquettes hexagonales plus ou moins épaisses. Cette phase peut toutefois être très faiblement cristallisée au jeune âge. Le terme alumino-gel est couramment employé pour des hydrates de composition chimique voisine de l'hydroxyde d'aluminium, présentant un léger excès en eau et qui sont totalement amorphes [106].

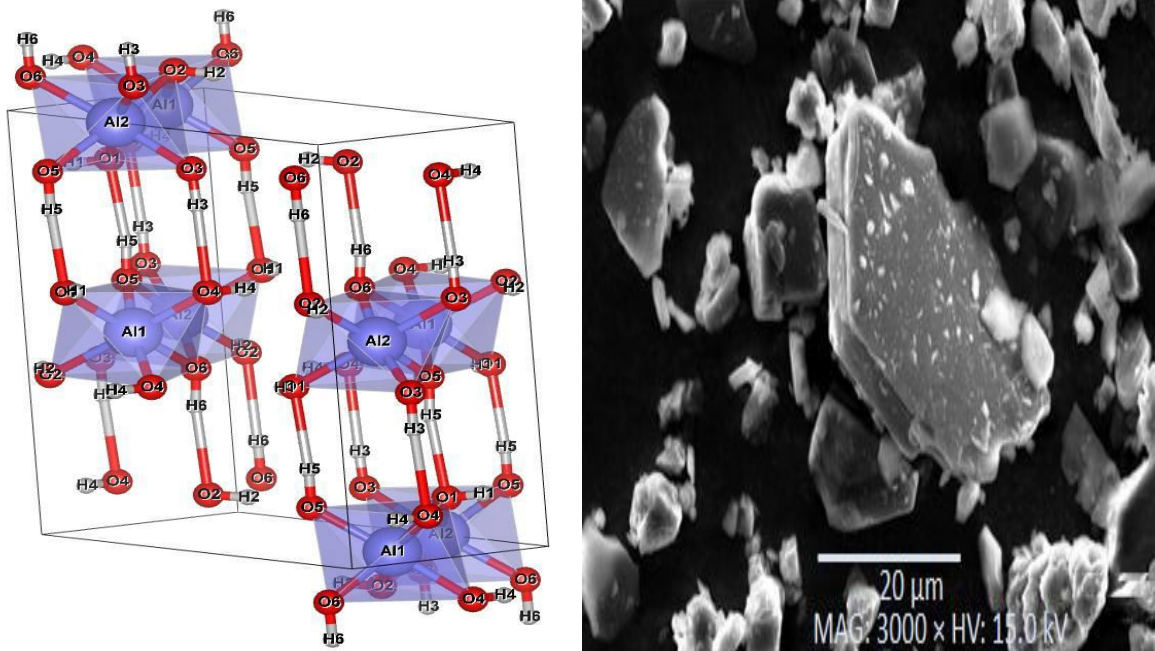
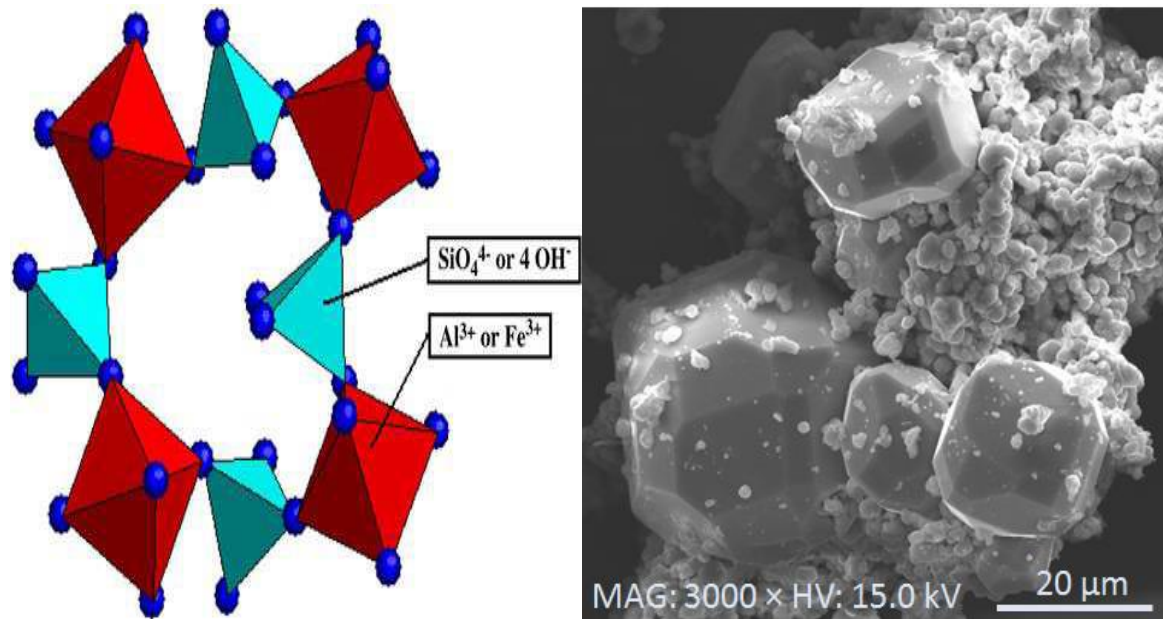


Figure II.6. Structure cristalline de la gibbsite avec une micrographie MEB [109]

#### IV.4.4. Hydrogrenat $\text{C}_3\text{AH}_6$ (Katoite)

L'hydrogrenat,  $\text{C}_3\text{AH}_6$  ou  $\text{Ca}_3\text{Al}_2(\text{OH})_{12}$ , couramment appelé katoite, est un des produits d'hydratation des ciments riches en alumine. Il possède une structure proche des grossulaires (silicate de calcium et d'aluminium, variété de la famille des grenats) de formule générale  $\text{X}_3\text{Y}_2(\text{SiO}_4)_3$ . Le site X est généralement occupé par des cations divalents ( $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$  et  $\text{Fe}^{2+}$ ) et le site Y par des cations trivalents ( $\text{Al}^{3+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$  et  $\text{Cr}^{3+}$ ) dans une structure octaédrique/tétraédrique où  $[\text{SiO}_4]^{4-}$  occupe les positions tétraédriques et le  $[\text{Al}(\text{OH})_6]^{6-}$  occupe les positions octaédriques (Figure II.7). Ces derniers cristallisent dans le système cubique, dans le groupe d'espace  $\text{Ia}\bar{3}\text{d}$  avec un paramètre de maille  $a=12,5695 \text{ \AA}$  [110]. Le  $\text{C}_3\text{AH}_6$  est un isomorphe du grossulaire  $\text{Ca}_3\text{Al}_2\text{Si}_3\text{O}_{12}$ . Le tétraèdre  $\text{SiO}_4$  y est en première approximation remplacé par celui de  $(\text{OH})_4$ . Les groupements  $\text{AlO}_6$  restent inchangés [111].





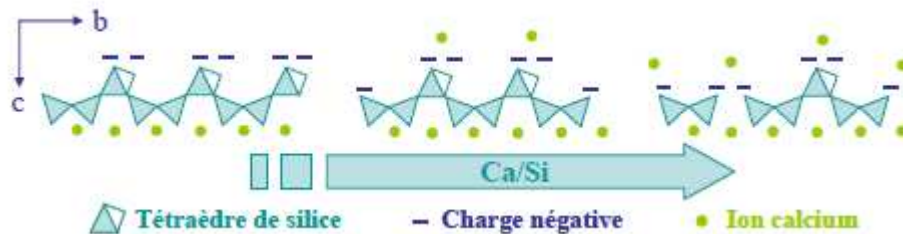
**Figure II.7.** Assemblages octaédriques et tétraédriques de l'hydrogarnet avec une micrographie MEB [112]

#### IV.4.5. Silicates de calcium hydratés (C-S-H)

L'hydrate du silicate de calcium formé lors de l'hydratation du ciment est une variété particulière des C-S-H dans le système  $\text{CaO-SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ , qui est un nom commun pour tout hydrate de silicate de calcium amorphe ou peu cristallin. Les tirets indiquent qu'aucune composition particulière n'est impliquée. Le terme "gel C-S-H" est parfois utilisé pour distinguer le matériau formé dans le ciment des autres variétés de C-S-H, car aucune structure cohérente n'est identifiable par diffraction des rayons X [113]. Les silicates de calcium hydratés sont des matériaux nanocristallins, présentant un ordre cristallin uniquement sur de courtes distances avec une surface élevée ( $>100 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$ ). Cependant, la composition des C-S-H est très variable dans une pâte de ciment et peut s'écrire  $(x\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2\cdot y\text{H}_2\text{O})$ , dont  $x$  et  $y$  peuvent varier sur une large plage, ce qui implique qu'il n'y a pas de stœchiométrie particulière. En effet, leur composition dépend à la fois des conditions d'hydratation du ciment (rapport eau/ciment) ainsi que du mode d'arrangement local des phases anhydres au moment de l'hydratation.

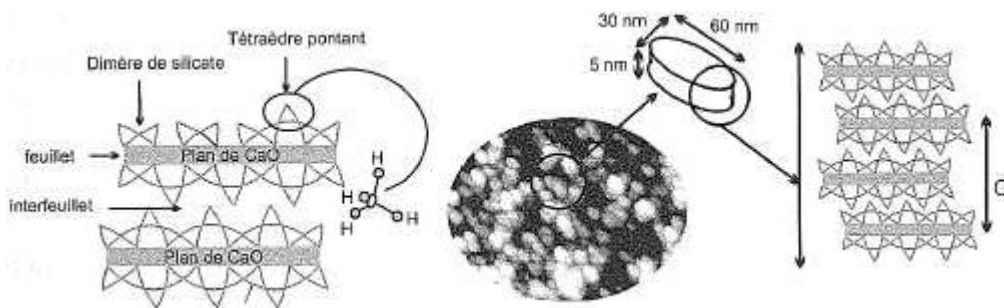
Les C-S-H présentent une structure lamellaire (Figure II.8 et II.9) qui a été confirmée grâce aux similitudes observées avec certains minéraux à structure feuilletées comme la tobermorite. Le feuillet est constitué d'une couche d'ions calcium intercalée entre des chaînes linéaires de silicates qui sont parallèles aux plans de calcium. Elles sont constituées par un motif périodique de trois tétraèdres, appelé « dreierket » [114]. Deux des tétraèdres du motif

partagent deux de leurs atomes d'oxygène avec le plan de calcium, le troisième tétraèdre relie le dimère de silicate au dimère de silicate du motif suivant, il est dit 'pontant'. L'interfeuillet est composé de molécules d'eau et d'ions calcium lorsque le rapport  $\text{CaO}/\text{SiO}_2$  est supérieur à 0,66.



**Figure II.8.** Structure simplifiée des C-S-H en fonction du rapport C/S. Une seule chaîne silicatée de chaque feuillet est représentée. Les molécules d'eau ne sont pas représentées

[115]



**Figure II.9.** Représentation schématique de la structure cristalline du C-S-H [116]

## V. Facteurs influant sur l'hydratation des ciments bélitiques sulfoalumineux

### V.1. Nature et quantité du sulfate de calcium ajouté

La cinétique d'hydratation et les phases formées lors de l'hydratation des ciments bélitiques sulfoalumineux dépendent principalement de la quantité et de la réactivité des sulfates de calcium ajoutés [15]. La quantité de sulfate de calcium ajoutée modifie fortement le rapport massique entre l'ettringite et le monosulfoaluminate. Un rapport molaire « M » entre le sulfate de calcium et la ye'elinite a été établie pour déterminer les quantités d'ettringite et de monosulfate de calcium hydraté formés. À une valeur  $M < 2$ , l'ettringite est formée jusqu'à ce que le sulfate de calcium ajouté soit épuisé (Réaction II.6), si un sulfate de calcium à forte

réactivité tel que le gypse est utilisé. Ensuite, le monosulfate est formé comme un produit d'hydratation principal (Réaction II.7). Dans le cas d'un sulfate de calcium à faible réactivité, les réactions II.6 et II.7 peuvent se produire simultanément. Au-delà d'une valeur  $M$  de 2, un surplus de gypse est présent dans les produits d'hydratation [117]. L'ajout de sulfates de calcium ne modifie pas seulement le rapport ettringite/monosulfate dans l'assemblage d'hydrates, mais accélère également la cinétique d'hydratation de la ye'elinite. Un sulfate de calcium plus réactif, tel que le gypse ou l'hémihydrate, améliore la dissolution précoce de la ye'elinite plus efficacement que l'anhydrite [83,88,117–119]. La cinétique de dissolution de l'anhydrite est beaucoup plus lente, ce qui entraîne un déficit en ions de calcium et de sulfate par rapport à la formation d'ettringite [83]. Ainsi, la formation de l'ettringite et la dissolution de la ye'elinite sont ralenties, et la précipitation des monosulfates est favorisée malgré la présence d'anhydrite non dissoute.

Outre la cinétique d'hydratation, d'autres propriétés des ciments bélitiques sulfoalumineux, comme le développement de la résistance et la stabilité du volume, sont également influencées par l'ajout de sulfate de calcium. Alors que la cinétique d'hydratation régit principalement le développement de la résistance au début, et que des résistances précoces plus élevées sont atteintes avec un sulfate de calcium plus réactif, les résistances à long terme sont souvent plus élevées lorsque de l'anhydrite est utilisé au lieu du gypse [88,118]. Par ailleurs, des quantités plus importantes de sulfate de calcium ou l'utilisation d'un sulfate de calcium plus réactif entraînent une augmentation de l'expansion [120], ce qui est probablement causée par une augmentation de la sursaturation en ettringite induisant une pression de cristallisation [121,122].

## V.2. Rapport eau/ciment (E/C)

Le rapport E/C influe sur la microstructure (porosité) des pâtes, mortiers et bétons [21]. Le rapport entre la porosité et le degré d'hydratation affecte fortement les performances finales du béton. À faible rapport E/C, le ciment BYF développera une structure poreuse plus dense en améliorant la résistance mécanique [123], mais son effet sur la cinétique d'hydratation n'est pas encore totalement compris, en particulier l'effet sur l'assemblage des phases et le développement microstructural [124,125]. De plus, les pâtes à faible rapport E/C peuvent subir une auto-dessiccation, car la formation d'ettringite nécessite d'énormes quantités d'eau. Cet effet peut être critique pour les propriétés d'expansion car de grandes quantités de particules de ciment restent non hydratées après la prise. Cela peut provoquer une expansion

suite à la formation d'ettringite secondaire à partir de phases anhydres réactives si le ciment est exposé à l'eau externe de l'environnement [126]. D'autre part, un rapport eau/ciment élevé améliore l'hydratation et rend les ciments dimensionnellement stables, même avec des quantités élevées de ye'elinite, car l'eau présente dans le système est suffisante pour que le  $C_4A_3\check{S}$  réagisse pleinement aux premiers âges. Cependant, la présence d'un excès d'eau libre pourrait créer des pores plus grands dans le système ce qui rend la microstructure des pâtes/mortiers plus poreuse. Cette porosité a un impact négatif sur la résistance mécanique de la pâte du ciment [127–129].

### V.3. Température

En général, la température de durcissement d'une pâte de ciment ne modifie pas le type de produits d'hydratation mais affectent leurs quantités [130]. Avec l'augmentation de la température de durcissement, le taux de formation de l'ettringite ainsi que le degré d'hydratation des minéraux du clinker dans les premières 24 heures sont bien favorisés, par conséquent la résistance à la compression au jeune âge augmente [81,130]. Pendant ce temps, la proportion d'ettringite par rapport au monosulfate hydraté est réduite, ce qui indique qu'une grande quantité de monosulfate hydraté est formée, en particulier à faible teneur initiale en gypse. Cela peut s'expliquer par le fait que l'augmentation de la température de durcissement améliore la stabilité du monosulfate par rapport à l'ettringite, qui nécessite plus de gypse pour être stabilisée [131]. Selon Berger et al [131], l'AFt se décompose à une température plus basse dans le ciment sulfoalumineux. De plus, sa décomposition a été influencée par le rapport molaire sulfate de calcium/ye'elinite, c'est-à-dire la valeur M. Pour une valeur M faible (0,6 ou 1,0), l'AFt commence à se déshydrater à 70 °C, alors qu'il reste présent à la même température quand M = 1,4 ou 3,9. Cependant, la basse température (<20°C) est en faveur d'une matrice plus dense et plus homogène en raison de l'hydratation substantielle continue [130,132]. La littérature sur l'influence de la température sur l'évolution des ciments sulfoalumineux est très limitée et uniquement consacrée à l'hydratation au jeune âge. Zhang et Glasser [81] ont étudié l'hydratation de pâtes de ciment (E/C= 0,44, 17% de gypse) pendant leurs premières 24 heures dans des conditions isothermes (25°C, 55°C et 85°C). Ils ont constaté que les températures élevées ont augmenté la vitesse de formation de l'ettringite ainsi que le degré d'hydratation des minéraux du clinker (avec suffisamment d'eau), et ont rendu la structure des pores plus grossière. Li et al [133] ont étudié l'effet de la température et l'humidité relative sur les hydrates formés et la porosité des pâtes de ciments sulfoalumineux avec un E/C=0,4. Trois températures (5, 20 et 40°C) et trois taux d'humidité relative (30, 60 et

95%) ont été considérés pour le durcissement des échantillons de ciment. Les résultats indiquent que la formation d'ettringite est favorisée par une cure à basse température et une humidité relative élevée. La vitesse de formation de l'hydroxyde d'aluminium ( $\text{AH}_3$ ) et du monosulfoaluminate est favorisée lorsque la température d'hydratation et l'humidité relative augmentent.

#### V.4. Adjuvants chimiques

Les adjuvants chimiques sont utilisés pour réduire les facteurs limitant l'hydratation du ciment, par exemple : réducteur d'eau, superplastifiant, retardateur, accélérateur, anti retrait, réducteur de ségrégation et réducteur d'évolution thermique. Les interactions entre les adjuvants chimiques et les phases cimentières sont très importantes et doivent être examinées avec soin afin d'obtenir les propriétés souhaitées et les matériaux de construction les plus durables. En général, les adjuvants chimiques influent sur les particules du ciment différemment selon le type du matériau cimentier, le type d'adjuvant et sa teneur. En raison de la prise très rapide du ciment BCSA qui entrave la maniabilité, les retardateurs de prise sont nécessaires pour modifier la rhéologie du ciment, du mortier et des bétons afin de maintenir une résistance initiale élevée. Zajac et al [134] ont étudié l'effet de certains retardateurs (gluconate de sodium, tartrate et borax) sur l'hydratation précoce des BCSA. Les résultats ont montré que le retardement est principalement causé par la prévention de la formation d'hydrates dans le cas du tartrate et du gluconate. Par contre, le borax retarde l'hydratation en empêchant la dissolution de la ye'elinite et abaisse le pH initial. De plus, la morphologie de l'ettringite est modifiée en fonction du type de retardateur utilisé.

Les superplastifiants (SP) sont également utilisés pour réduire le rapport eau/ciment et pour contrôler le temps de prise, tout en maintenant la fluidité des pâtes de ciment. Les molécules de SP peuvent adhérer aux surfaces des particules du ciment en modifiant leurs charges électriques, ce qui provoque leur répulsion. Plusieurs travaux ont étudié l'effet de l'ajout des superplastifiants aux ciments bélitiques sulfoalumineux [135–137]. Ma et al [135] ont étudié l'effet du superplastifiant « polycarboxylate » sur le temps de prise et les performances mécaniques d'un ciment bélitique sulfoalumineux afin de résoudre le problème de prise rapide à un stade précoce. Les résultats indiquent que le temps de prise dépend de la quantité du superplastifiant, en particulier le temps de prise initial. La présence du superplastifiant peut retarder considérablement le temps de prise initiale lorsque le dosage atteint 0,5. L'influence du superplastifiant sur le développement de la résistance à différents stades d'hydratation a

présenté des résultats différents ; une diminution de la résistance à un stade précoce et une augmentation de la résistance à 28 jours.

## **VI. Propriétés des ciments béliques sulfoalumineux (BCSA)**

### **VI.1. Prise des ciments BCSA**

Le temps de prise des ciments sulfoalumineux dépend de leur teneur en ye'elinite, le type et la teneur en phases mineures, ainsi que la quantité et la réactivité du sulfate de calcium ajouté [1]. Les temps de prise du ciment sulfoalumineux sont généralement assez courts, dont les valeurs typiques se situent entre 30 minutes et 4 heures [15,138–141]. Il peut être nécessaire dans certaines applications d'utiliser un plastifiant retardateur. Les plastifiants ont une double fonction : prolonger l'ouvrabilité des mélanges frais et réduire la teneur en eau, ce qui améliore la résistance mécanique.

### **VI.2. Résistance mécaniques**

Les ciments sulfoalumineux sont caractérisés par une montée rapide de résistance mécanique aux jeunes âges du fait de la formation d'ettringite non expansive qui se développe sous formes d'aiguilles larges. L'existence de bélite dans la matrice de ciment devrait permettre le développement de la résistance à long terme qui dépend principalement de la formation des C-S-H. Quillin [142] a montré que le développement de la résistance mécanique du ciment sulfoalumineux est beaucoup plus rapide que celui d'un ciment Portland et que sa résistance à la compression est intermédiaire entre celle des ciments Portland et celle des ciments alumineux. Le développement de la résistance des ciments sulfoalumineux peut varier de manière significative puisqu'il dépend de nombreux facteurs, à savoir, la composition minéralogique, la teneur en sulfate et les conditions de durcissement. Un fort taux de gypse conduit à un matériau expansif dont la résistance diminue au cours du temps. En revanche, pour de faibles taux de gypse, les résistances mécaniques atteignent des valeurs élevées puis se stabilisent rapidement. Les ciments sulfoalumineux atteignent en général des résistances mécaniques initiales et tardives plus élevées par rapport au ciment Portland [95,118,138–140,142].



### VI.3. Stabilité dimensionnelle (retrait-expansion)

Les ciments sulfoalumineux présentent un retrait chimique, qui est lié au fait que la densité apparente de l'eau liée dans les phases hydratées, comme l'ettringite, est supérieure à la densité de l'eau libre. Il peut être calculé par modélisation thermodynamique où les ciments sulfoalumineux devraient avoir un retrait chimique théorique d'environ  $11 \text{ cm}^3/\text{g}$  de ciment après 28 jours [83], alors qu'un ciment Portland atteint environ  $4\text{-}5 \text{ cm}^3/\text{g}$ . Le retrait chimique du ciment sulfoalumineux s'est avéré expérimentalement du même ordre de la valeur prédite [143]. Il convient également de noter que l'expansion peut se produire si l'ettringite se forme en quantités raisonnables après la prise, ce qui peut être déclenché par la quantité de sulfate de calcium ajouté [139]. L'oxyde de calcium et l'hydroxyde de calcium accélèrent la formation d'ettringite et peuvent donc également conduire à une expansion [118,138]. La demande en eau d'hydratation du ciment sulfoalumineux est très importante, dont le rapport eau/ciment est d'environ 0,60, de ce fait les ciments CSA ont tendance à subir une auto-dessiccation, avec un rapport eau/ciment de 0,30 à 0,45 généralement utilisé pour les ciments ordinaires [15]. Ces différences de stabilité dimensionnelle observées dans les systèmes BCSA sont en fonction de différents facteurs : la teneur en  $\text{C}_4\text{A}_3\text{S}$  [16,120,126,144], la quantité du gypse disponible dans la matrice [15,121], le rapport E/C et les conditions de durcissement (degré d'humidité) [120,126].

### VI.4. Durabilité

La durabilité est un aspect primordial de la vie d'un matériau cimentaire et donc, il est fortement étudié afin d'obtenir des matériaux persistants et offrant de meilleures performances. Les études de durabilité exigent de grandes quantités de ciment, c'est pourquoi les études évaluant la durabilité des ciments sulfoalumineux sont rares et généralement limitées à des échantillons produits au laboratoire. Les résultats obtenus des essais du laboratoire et des études sur terrain, sur la durabilité des matériaux de construction fabriqués à partir de ciments sulfoalumineux, semble être en général comparable à celle des matériaux conventionnels à base de ciment Portland [15,139,140,142]. L'étude du comportement des bétons à base de ciment sulfoalumineux à long terme a montré qu'ils peuvent présenter des résistances importantes aux attaques chimiques de l'eau de mer, des sulfates, des chlorures et des sels de magnésium et d'ammonium [15,139,140]. Une grande partie de cette résistance pourrait être due à la texture dense et compacte des pâtes développée par les ciments sulfoalumineux. Les mesures de porosité par porosimétrie à mercure ont révélé que les pâtes des ciments

sulfoalumineux présentent des pores de diamètre inférieur à 25 nm [145], ce qui conduit à une imperméabilité élevée. Les ciments sulfoalumineux ont une tendance à la carbonatation [15], ce qui a été constaté par Quillin et Ioannou [142,146] sur des béton à base de BCSA qui se carbonatent plus rapidement que ceux à base de CPO. Dans une étude récente, Hargis et al [4] ont constaté que la résistance à la carbonatation des pâtes des ciments CSA augmente avec la réduction du rapport eau/ciment (E/C) et l'augmentation de la teneur en anhydrite. En outre, une perte de résistance a été observée sur des mortiers CSA avec un E/C plus élevé. Le gain de résistance à la compression enregistré après carbonatation des mortiers de faible E/C résulte de la densification de la pâte du CSA. Malgré cela, l'alcalinité des ciments CSA est inférieure, d'environ une unité de pH, à celle des ciments Portland, et l'armature en acier semble être protégée de la corrosion [15,139]. La faible alcalinité semble également être favorable à la réaction des agrégats alcalins [139,140]. Glasser et Zhang [15], en examinant un tuyau en béton de ciment CSA après 14 ans d'utilisation, n'ont constaté aucune trace de corrosion sur l'armature en acier. Ceci était dû à l'auto-dessiccation du béton du fait de la demande en eau plus élevée des ciments CSA. Étant donné que le clinker CSA ne contient pas de  $C_3A$  et que ses phases principales sont entièrement sulfatées, les ciments CSA peuvent présenter une grande résistance aux sulfates [15].

## **VII. Impact environnemental et aspect écologique des ciments bélitiques sulfoalumineux**

### **VII.1. Réduction des émissions de $CO_2$ (gaz à effet de serre)**

Les ciments bélitiques sulfoalumineux sont considérés comme des éco-ciments. Le terme "éco" est attribué aux ciments écologiques en raison de la réduction des émissions de  $CO_2$  [2,36]. La production du ciment est un processus énergivore et il est important de quantifier les émissions de  $CO_2$  provenant de la consommation du combustible utilisé pour atteindre les températures de clinkérisation dans les fours. La réduction des émissions de  $CO_2$  provenant de la combustion peut être obtenue par différentes stratégies [1,2], notamment la réduction de la température de clinkérisation. Les clinkers CSA sont produits à des températures comprises entre 1250 et 1300°C, soit ~200 °C de moins que la production des clinkers Portland ordinaires (CPO), ce qui permet de réduire la consommation du combustible et par conséquent les émissions de  $CO_2$ , gaz à effet de serre.



La calcination du calcaire est l'un des principaux émetteurs de CO<sub>2</sub> dans le processus de clinkérisation des ciments ordinaires. Par contre, la fabrication des CSA produit moins de CO<sub>2</sub> du fait de la faible teneur de calcaire dans le mélange cru de départ. Gartner [2] a calculé les quantités de CO<sub>2</sub> libérées de la décarbonatation des matières premières (RMCO<sub>2</sub> : Raw Materials CO<sub>2</sub>) lors de la formation des phases du ciment CSA. La valeur RMCO<sub>2</sub> de la ye'elinite, la phase principale des ciments CSA, est de 0,216 g/g contre 0,578 g/g pour C<sub>3</sub>S qui est la phase principale (environ 65%) des ciments ordinaires (CPO). Barcelo [36] a également présenté une estimation théorique de l'empreinte CO<sub>2</sub> des clinkers CSA comparée à celle des clinkers CPO et bélitiques (CB). Le Tableau II.6 illustre la quantité d'énergie produite par tonne de ciment, les quantités de fuel et de carbonate (exprimé en CaO) utilisées pour une tonne de ciment, ainsi que les quantités massiques de CO<sub>2</sub> produit par tonne de ciment, et ce pour les trois types de ciments (ordinaire CPO, bélitique CB et sulfoalumineux CSA). Il a été constaté que les émissions de CO<sub>2</sub> d'un clinker CSA sont inférieures de 30% à celles d'un CPO, avec un résultat meilleur par rapport au clinker bélitique (CB). Le CO<sub>2</sub> lié à combustion est réduit, mais le CO<sub>2</sub> lié au procédé de fabrication est réduit davantage de manière très significative (-30% par rapport au CPO).

La réduction des émissions de CO<sub>2</sub>, estimées à 30%, dans la fabrication d'un clinker CSA dans une cimenterie moderne à haut rendement énergétique sont certainement très importantes et pourraient augmenter davantage par l'addition d'autres minéraux cimentaires au clinker, comme c'est le cas des ciments Portland composés. En outre, des économies d'énergie électrique sont également réalisées lors du broyage du clinker sulfoalumineux par rapport au ciment Portland, du fait des températures de cuisson plus basses conduisant à un clinker de grande porosité et donc, facile à broyer. Par conséquent, la réduction de la consommation d'électricité entraîne une réduction des émissions de CO<sub>2</sub> pouvant aller jusqu'à 0,02 tonne par tonne de clinker CSA contre 0,09 t pour le clinker CPO. Il est intéressant de noter que les émissions de SO<sub>2</sub> dans la fabrication des CSA sont pratiquement les mêmes que celles des CPO, contrairement aux émissions NO<sub>x</sub> qui sont fortement réduites en raison de la basse température de combustion.

**Tableau II.6.** Comparaison théorique de l'énergie utilisée et du CO<sub>2</sub> émis d'un clinker CSA avec un clinker Portland (CPO) et un clinker bélitique (CB) [36]

Minéraux des ciments	% Massiques des minéraux			Quantités massiques utilisées		Quantités massiques produites		
	CPO	CB	CSA	$\Delta H$ (Gj/t)	CaO (% mass)	Fuel- CO <sub>2</sub> (Kg/t)	RM-CO <sub>2</sub> (Kg/t)	Total CO <sub>2</sub> (Kg/t)
<b>C<sub>3</sub>S</b>	67	0	0	1,85	282	74	578	860
<b>C<sub>2</sub>S</b>	13	81	51	1,34	204	65	511	715
<b>C<sub>3</sub>A</b>	12	12	0	1,95	298	62	489	787
<b>C<sub>4</sub>AF</b>	6	6	19	1,36	208	46	362	570
<b>CaO<sub>libre</sub></b>	1	1	0	3,18	486	100	785	1271
<b>C<sub>3</sub>A<sub>4</sub>S</b>	0	0	30	0,80	122	37	216	338
<b>CPO</b>	100	-	-	1,77	271	70	546	817
<b>CB</b>	-	100	-	1,43	218	64	501	719
<b>CSA</b>	-	-	100	1,28	195	50	376	571

## VII.2. Valorisation des déchets industriels polluants

La production des ciments bélitiques sulfoalumineux demeure encore limitée pour leur coût élevé dû à la cherté de la source d'alumine, généralement la bauxite, qui est moins abondante dans la nature que d'autres matières premières comme l'argile et le calcaire. Néanmoins, divers déchets industriels sont utilisés comme matières premières sources d'alumine dans la production de clinker bélitique sulfoalumineux, tels que la poussière de bauxite, les cendres volantes, le laitier de haut fourneau, le phosphogypse, la boue galvanique et les déchets de boue de marbre. Luz et al [40] ont remplacé une partie du ciment sulfoalumineux, composé de 20% de phosphogypse et 80% de clinker CSA, par 25% de boue galvanique. Les résistances à la compression des mortiers de ces ciments ont atteint des valeurs très importantes, d'environ 20 MPa et 33 MPa à 1 et 3 jours de durcissement, respectivement. De plus, il a été observé que l'ettringite formée peut insérer les ions chrome (Cr) en remplacement des ions sulfate. El-

Alfi et Gado [32] ont utilisé des déchets de boue de marbre provenant d'une usine de traitement du marbre, du kaolin et du gypse avec de différentes proportions pour préparer du ciment sulfoalumineux. La résistance des pâtes du ciment renfermant 55% de boue de marbre était d'environ 36MPa après 28 jours de durcissement sans ajout de sulfate de calcium supplémentaire et avec un rapport E/C= 0,5. Kamitsou et al [34] ont élaboré un ciment sulfoalumineux à partir de gypse chimique, de déchet de bauxite et de matières premières conventionnelles. Le ciment, obtenu à 1330°C, présentait des propriétés favorables à son utilisation dans le domaine de construction. Isteri et al [22] ont montré la possibilité d'utiliser des résidus de l'industrie métallurgique, comme les scories d'acier inoxydable, du Fer et les scories fayalitiques provenant de la production de nickel, pour produire un clinker sulfoalumineux, à 1300°C. Shen et al [31] ont étudié l'utilisation du phosphogypse dans la fabrication du ciment CSA à une température de cuisson variant de 1250 à 1300°C. Zivica [147] a remplacé partiellement le ciment bélitique sulfoalumineux par différentes pouzzolanes, telles que la fumée de silice, le laitier et les cendres volantes, avec des pourcentages entre 5 et 30%. Les pouzzolanes utilisées étant des matériaux siliceux et exigeant de la portlandite pour produire du C-S-H. Il a été observé que les quantités optimales de pouzzolanes utilisées pour remplacer le ciment sulfoalumineux sont inférieures à celles utilisées dans le CPO, en termes de résistance à la compression. Ceci est lié à la faible quantité de Portlandite contenue dans le ciment sulfoalumineux hydraté, car elle provient uniquement de la phase bélite, contrairement au ciment CPO qui contient à la fois de l'alite et de la bélite comme sources de Portlandite.

### VII.3. Stabilisation des déchets industriels polluants

Les ciments sulfoalumineux ont été également étudiés pour solidifier et stabiliser différents types de déchets. La stabilisation/solidification (S/S) a pour objectif la réduction du potentiel toxique des déchets. Cette pratique est devenue plus courante dans les ciments qui constituent une matrice d'enrobage des déchets. La raison pour laquelle les ciments sulfoalumineux possèdent cette propriété est les hydrates formés lors de l'hydratation du ciment CSA qui permettent d'immobiliser certains polluants [148]. Les principaux hydrates connus qui possèdent une structure flexible et peuvent admettre diverses substitutions sur leurs positions cationiques ou anioniques sont l'ettringite et le monosulfoaluminate hydraté [149,150]. On peut mettre l'accent sur trois exemples: les déchets contenant de grandes quantités de chlorure de zinc soluble, qui est un inhibiteur fort de l'hydratation du ciment CPO [151,152], les boues

provenant des procédés de galvanoplastie riche en chrome qui ont été stabilisées dans un ciment CSA [40,153], et les métaux lourds solubles (Crome, Plomb, Zinc, Cadmium) [148].

## VIII. Conclusion

Les ciments bélitiques sulfoalumineux (BYF) sont une alternative très prometteuse et écologique aux ciments Portland ordinaire avec des avantages environnementaux intrinsèques. Ils sont réputés pour leurs faibles émissions de CO<sub>2</sub> et leur faible demande énergétique. Ils présentent également des avantages en termes de performances par rapport au ciment Portland, notamment leur gain rapide de résistance et leur capacité de fixer les métaux lourds. Le développement de la technologie du ciment BYF est encore à un stade relativement précoce, dont peu de données ont été publiées dans des revues scientifiques sur la durabilité mécanique et chimique à long terme des bétons fabriqués avec ces liants. Les bétons des ciments BYF doivent être conformes aux réglementations en matière de santé et de sécurité, dont des recherches et des travaux supplémentaires sont nécessaires.

Le développement de ces nouveaux ciments pour une production et une utilisation à grande échelle doit répondre à certains objectifs clés. Les défis auxquels ces matériaux sont confrontés sont principalement le coût de la bauxite, le manque de clarté sur la composition des phases et le développement des propriétés des ciments BCSA de différentes compositions, et la méconnaissance de leur durabilité à long terme. Ces défis seront relevés par des recherches plus poussées sur l'utilisation des déchets comme matières premières, la modélisation thermodynamique de la formation des phases et la caractérisation de la durabilité à long terme.

## IX. Références bibliographiques

- [1] M.C.G. Juenger, F. Winnefeld, J.L. Provis, J.H. Ideker, Advances in alternative cementitious binders, *Cem. Concr. Res.* 41 (2011) 1232–1243  
<https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2010.11.012>.
- [2] E. Gartner, Industrially interesting approaches to “low-CO<sub>2</sub>” cements, *Cem. Concr. Res.* 34 (2004) 1489–1498. <https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2004.01.021>.
- [3] P.J.M. Monteiro, S.A. Miller, A. Horvath, Towards sustainable concrete, *Nat. Mater.* 16 (2017) 698–699. <https://doi.org/10.1038/nmat4930>.
- [4] C.W. Hargis, B. Lothenbach, C.J. Müller, F. Winnefeld, Carbonation of calcium sulfoaluminate mortars, *Cem. Concr. Compos.* 80 (2017) 123–134.  
<https://doi.org/10.1016/j.cemconcomp.2017.03.003>.
- [5] H. Lossier, Cements with controlled expansions and their applications to pre-stressed concrete, *Struct. Eng.* 24 (1946) 503–534.
- [6] G.E. Klein, A., et Troxell, Studies of calcium sulfoaluminate admixtures for expansive cements, in: *Am. Soc. Test. Mater.*, 1958: p. 986-1008.
- [7] H. Lafuma, Expansive cements, in: *3rd. Int. Symp. Chem. Cem. London*, 1952.
- [8] N. Fukuda, On the Constitution of Sulfo-Aluminous Clinker, *Short Commun.* 34 (1961) 138–139.
- [9] Expansive Cement Opens Era of New Concretes, *Chem. Eng. News.* 42 (1964) 38–40.
- [10] R.K. Mehta, Investigation on the products in the system  $C_4A_3\check{S}$ -CaSO<sub>4</sub>-CaO-H<sub>2</sub>O, in: *Annu. Meet. Highw. Res. Board Proc.*, 1965: pp. 328–352.
- [11] A. Klein, Expansive and shrinkage-compensated cements, US Patent 3251701, 1966.
- [12] P.B.K. Budnikov, Expansive cements, in: *5th Int. Symp. Chem. Cem. Proceedings*, Tokyo, Japan, 1968: pp. 319–329.
- [13] Y. Okushima, M., Kondo, R., Mugurama, H, Ono, Development of expansive cement with calcium sulphoaluminate cement clinker, in: *5th Int. Symp. Chem. Cem. Proceedings*, Tokyo, Japan, 1968: pp. 419–438.
- [14] Y. Zhang, L., Su, M., et Wang, Development of the use of sulfo- and ferroaluminate cements in China, *Adv. Cem. Res.* 11 (1999) 15–21.
- [15] F.P. Glasser, L. Zhang, High-performance cement matrices based on calcium sulfoaluminate-belite compositions, *Cem. Concr. Res.* 31 (2001) 1881–1886.  
[https://doi.org/10.1016/S0008-8846\(01\)00649-4](https://doi.org/10.1016/S0008-8846(01)00649-4).
- [16] V.Kasselouri, P.Tsakiridis, A study on the hydration products of a non-expansive

- sulfoaluminate cement, *Cem. Concr. Res.* 25 (1995) 1726–1736.
- [17] B. Lothenbach, F. Winnefeld, Thermodynamic modelling of cement hydration: Portland cements - blended cements - calcium sulfoaluminate cements, 2017. <https://doi.org/10.1515/9783110473728-005>.
- [18] H.M. Ludwig, W. Zhang, Research review of cement clinker chemistry, *Cem. Concr. Res.* 78 (2015) 24–37. <https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2015.05.018>.
- [19] I. Odler, *Special Inorganic Cements*, 1st Editio, taylor and francis, London, 2000. <https://doi.org/10.1201/9781482271942>.
- [20] S. Berger, *Etude des potentialités des ciments sulfo-alumineux bélitique pour le conditionnement du zinc : de l'hydratation à la durabilité*, 2009.
- [21] M.A.G. Aranda, A.G. De la Torre, Sulfoaluminate cement, in: *Eco-Efficient Concr.*, 2013: pp. 488–522. <https://doi.org/10.1533/9780857098993.4.488>.
- [22] V. Isteri, K. Ohenoja, T. Hanein, H. Kinoshita, P. Tanskanen, M. Illikainen, T. Fabritius, Production and properties of ferrite-rich CSAB cement from metallurgical industry residues, *Sci. Total Environ.* 712 (2020) 136208. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2019.136208>.
- [23] X. Liu, T. Liu, Y. Wu, W. Wang, Y. Li, Effect of alkalis on the mineral formation and properties of alite-sulfoaluminate cement, *Adv. Cem. Res.* 25 (2013) 98–103. <https://doi.org/10.1680/adcr.11.00050>.
- [24] I. Odler, H. Zhang, Investigations on high SO<sub>3</sub> Portland clinkers and cements, *Cem. Concr. Res.* 66 (1996) 1307-1313,1315-1324.
- [25] D. Londono-Zuluaga, J.I. Tobón, M.A.G. Aranda, I. Santacruz, A.G. De la Torre, Clinkering and hydration of belite-alite-ye'elimitite cement, *Cem. Concr. Compos.* 80 (2017) 333–341. <https://doi.org/10.1016/j.cemconcomp.2017.04.002>.
- [26] G.Á. Pinazo, *Active sulpho-belite cements. Hydration mechanisms and mechanical*, The University of Malaga Dissertation (PhD.), 2015. <https://riuma.uma.es/xmlui/handle/10630/10348>.
- [27] G.Y. Koga, B. Albert, V. Roche, R.P. Nogueira, A comparative study of mild steel passivation embedded in Belite-Ye'elimitite-Ferrite and Portland cement mortars, *Electrochim. Acta.* 261 (2018) 66–77. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2017.12.128>.
- [28] A.J.M. Cuberos, Á.G. De La Torre, G. Álvarez-Pinazo, M.C. Martín-Sedeño, K. Schollbach, H. Pöllmann, M.A.G. Aranda, Active iron-rich belite sulfoaluminate cements: Clinkering and hydration, *Environ. Sci. Technol.* 44 (2010) 6855–6862. <https://doi.org/10.1021/es101785n>.

- [29] G. Álvarez-Pinazo, I. Santacruz, M.A.G. Aranda, Á.G. De La Torre, Hydration of belite-ye'elinite-ferrite cements with different calcium sulfate sources, *Adv. Cem. Res.* 28 (2016) 529–543. <https://doi.org/10.1680/jadcr.16.00030>.
- [30] E. Gartner, T. Sui, Alternative cement clinkers, *Cem. Concr. Res.* 114 (2018) 27–39. <https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2017.02.002>.
- [31] Y. Shen, J. Qian, J. Chai, Y. Fan, Calcium sulphoaluminate cements made with phosphogypsum: Production issues and material properties, *Cem. Concr. Compos.* 48 (2014) 67–74. <https://doi.org/10.1016/j.cemconcomp.2014.01.009>.
- [32] E.A. El-Alfi, R.A. Gado, Preparation of calcium sulfoaluminate-belite cement from marble sludge waste, *Constr. Build. Mater.* 113 (2016) 764–772. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2016.03.103>.
- [33] A. Viani, A.F. Gualtieri, Recycling the product of thermal transformation of cement-asbestos for the preparation of calcium sulfoaluminate clinker, *J. Hazard. Mater.* 260 (2013) 813–818. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2013.06.020>.
- [34] M.D. Kamitsou, D.G. Kanellopoulou, A. Christogerou, C. Kostagiannakopoulou, V. Kostopoulos, G.N. Angelopoulos, Valorization of FGD and Bauxite Residue in Sulfoaluminat Cement Production, *Waste and Biomass Valorization.* 11 (2020) 5445–5456. <https://doi.org/10.1007/s12649-020-01055-9>.
- [35] E.B. da Costa, E.D. Rodríguez, S.A. Bernal, J.L. Provis, L.A. Gobbo, A.P. Kirchheim, Production and hydration of calcium sulfoaluminate-belite cements derived from aluminium anodising sludge, *Constr. Build. Mater.* 122 (2016) 373–383. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2016.06.022>.
- [36] L. Barcelo, J. Kline, G. Walenta, E. Gartner, Cement and carbon emissions, *Mater. Struct. Constr.* 47 (2014) 1055–1065. <https://doi.org/10.1617/s11527-013-0114-5>.
- [37] A. Rungchet, C.S. Poon, P. Chindaprasirt, K. Pimraksa, Synthesis of low-temperature calcium sulfoaluminate-belite cements from industrial wastes and their hydration: Comparative studies between lignite fly ash and bottom ash, *Cem. Concr. Compos.* 83 (2017) 10–19. <https://doi.org/10.1016/j.cemconcomp.2017.06.013>.
- [38] P. Julphunthong, Synthesizing of calcium sulfoaluminate-belite (CSAB) cements from industrial waste materials, *Mater. Today Proc.* 5 (2018) 14933–14938. <https://doi.org/10.1016/j.matpr.2018.04.033>.
- [39] P. Arjunan, M.R. Silsbee, D.M. Roy, Sulfoaluminate-belite cement from low-calcium fly ash and sulfur-rich and other industrial by-products, *Cem. Concr. Res.* 29 (1999) 1305–1311. [https://doi.org/10.1016/S0008-8846\(99\)00072-1](https://doi.org/10.1016/S0008-8846(99)00072-1).



- [40] C.A. Luz, J.C. Rocha, M. Cheriaf, J. Pera, Valorization of galvanic sludge in sulfoaluminate cement, *Constr. Build. Mater.* 23 (2009) 595–601.  
<https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2008.04.004>.
- [41] I.A. Chen, M.C.G. Juenger, Incorporation of coal combustion residuals into calcium sulfoaluminate-belite cement clinkers, *Cem. Concr. Compos.* 34 (2012) 893–902.  
<https://doi.org/10.1016/j.cemconcomp.2012.04.006>.
- [42] A. Rungchet, P. Chindapasirt, S. Wansom, K. Pimraksa, Hydrothermal synthesis of calcium sulfoaluminate-belite cement from industrial waste materials, *J. Clean. Prod.* 115 (2016) 273–283. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2015.12.068>.
- [43] D.M. Jiang, W., Roy, Hydrothermal processing of new fly ash cement, *Am. Ceram. Soc. Bull.* 71 (1992) 642–647.
- [44] K. Pimraksa, P. Chindapasirt, Sulfoaluminate cement-based concrete, Elsevier Ltd, 2018. <https://doi.org/10.1016/B978-0-08-102181-1.00014-9>.
- [45] K. Byrappa, T. Adschiri, Hydrothermal technology for nanotechnology, *Prog. Cryst. Growth Charact. Mater.* 53 (2007) 117–16.  
<https://doi.org/10.1016/j.pcrysgrow.2007.04.001>.
- [46] H. Ishida, K. Mabuchi, K. Sasaki, Low-Temperature Synthesis of  $\beta$ -Ca<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub>, from, from Hillebrandite, (1992).
- [47] K. Pimraksa, S. Hanjitsuwan, P. Chindapasirt, Synthesis of belite cement from lignite fly ash, 35 (2009) 2415–2425. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2009.02.006>.
- [48] L. Kacimi, M. Cyr, P. Clastres, Synthesis of  $\alpha$ 'L-C<sub>2</sub>S cement from fly-ash using the hydrothermal method at low temperature and atmospheric pressure, *J. Hazard. Mater.* 181 (2010) 593–601. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2010.05.054>.
- [49] W. Mazouzi, L. Kacimi, M. Cyr, P. Clastres, Cement & Concrete Composites Properties of low temperature belite cements made from aluminosilicate wastes by hydrothermal method, *Cem. Concr. Compos.* 53 (2014) 170–177.  
<https://doi.org/10.1016/j.cemconcomp.2014.07.001>.
- [50] M.A. Bredig, Polymorphism of Calcium Orthosilicate, *J. Am. Ceram. Soc.* 33 (1950) 188–192. <https://doi.org/10.1111/j.1151-2916.1950.tb12789.x>.
- [51] E.R. Mumme, W.G.; Hill, R.J.; Bushnell-Wye, G.; Segnit, Rietveld crystal structure refinements, crystal chemistry and calculated powder diffraction data for the polymorphs of dicalcium silicate and related phases, *Neues Jahrb. Fuer Mineral. - Abhandlungen.* 169 (1995) 35–68.
- [52] B.C. Mumme, W.G.; Cranswick, L.M.D.; Chakoumakos, Rietveld crystal structure



- refinements from high temperature neutron powder diffraction data for the polymorphs of dicalcium silicate, *Neues Jahrb. Fuer Mineral. - Abhandlungen*. 170 (1996) 171–188.
- [53] M. Catti, G. G. I. G, Order-Disorder in the  $a'$ -(Ca,Sr)<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub> Solid Solution: a Structural and Statistical-Thermodynamic Analysis BY, *Acta Crystallogr. Sect. B*. 40 (1984) 537–544. <https://doi.org/10.1111/jace.13157>.
- [54] A. Cuesta, E.R. Losilla, M.A.G. Aranda, J. Sanz, Á.G. De La Torre, Reactive belite stabilization mechanisms by boron-bearing dopants, *Cem. Concr. Res.* 42 (2012) 598–606. <https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2012.01.006>.
- [55] I.M. A, B.Y. M, Structural mechanism of polymorphic transformations of dicalcium silicate, Ca<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub>. Part II. Refinement of crystal structure of high temperature  $\alpha'$ L modification of dicalcium silicate Ca<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub>, *Sov Phys Crystallogr.*, 35 (1990) 54–56.
- [56] M.N. S Udagawa , K Urabe , K Takada, Studies on the dusting of Ca<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub>. The crystal structure of  $\alpha'$ L-Ca<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub>, *Cem Assoc Jpn Rev, Gen Meet, Tech Sess.* 33 (1979) 35–38.
- [57] C.M. Midgley, The crystal structure of  $\beta$  dicalcium silicate, *Acta Crystallogr.* 5 (1952) 307–312. <https://doi.org/10.1107/s0365110x52000964>.
- [58] A. Cuesta, M.A.G. Aranda, J. Sanz, Á.G. De La Torre, E.R. Losilla, Mechanism of stabilization of dicalcium silicate solid solution with aluminium, *Dalt. Trans.* 43 (2014) 2176–2182. <https://doi.org/10.1039/c3dt52194j>.
- [59] K.H. Jost, B. Ziemer, R. Seydel, Redetermination of the structure of  $\beta$ -dicalcium silicate, *Acta Crystallogr. Sect. B Struct. Crystallogr. Cryst. Chem.* 33 (1977) 1696–1700. <https://doi.org/10.1107/s0567740877006918>.
- [60] F.P. GLASSER, Application of the Phase Rule to Cement Chemistry, in: A.M. ALPER (Ed.), *Phase Diagrams*, ACADEMIC PRESS, INC., 1970: pp. 147–190. <https://doi.org/10.1016/b978-0-12-053202-5.50013-1>.
- [61] M.T. Pedersen, F. Jensen, J. Skibsted, Structural Investigation of Ye'elinite, Ca<sub>4</sub>Al<sub>6</sub>O<sub>12</sub>SO<sub>4</sub>, by <sup>27</sup>Al MAS and MQMAS NMR at Different Magnetic Fields, *J. Phys. Chem. C*. 122 (2018) 12077–12089. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.8b02497>.
- [62] P.E. Halstead, A.E. Moore, The composition and crystallography of an anhydrous calcium aluminosulphate occurring in expanding cement, *J. Appl. Chem.* 12 (1962) 413–417. <https://doi.org/10.1002/jctb.5010120906>.
- [63] H.S. K. Ikeda, K. Kishimoto, Structure refinement of calcium sulfoaluminate, C<sub>4</sub>A<sub>3</sub>Š with emphasis to oxygen deficiency, *Cem. Concr. Res.* 26 (1996) 743–748.

- [64] H. Saalfeld, W. Depmeier, Silicon-Free Compounds with Sodalite Structure, *Krist. Und Tech.* 7 (1972) 229–233. <https://doi.org/10.1002/crat.19720070125>.
- [65] N.J. Calos, C.H.L. Kennard, A.K. Whittaker, R.L. Davis, Structure of calcium aluminate sulfate  $\text{Ca}_4\text{Al}_6\text{O}_{16}\text{S}$ , *J. Solid State Chem.* 119 (1995) 1–7. [https://doi.org/10.1016/0022-4596\(95\)80002-7](https://doi.org/10.1016/0022-4596(95)80002-7).
- [66] I. Krstanović, A. Radaković, L. Karanović, X-Ray Powder Data for  $\text{Ca}_4\text{Al}_6\text{O}_{12}\text{SO}_4$ , *Powder Diffr.* 7 (1992) 47–48. <https://doi.org/10.1017/s0885715600016092>.
- [67] A. Cuesta, A.G. De La Torre, E.R. Losilla, V.K. Peterson, P. Rejmak, A. Ayuela, C. Frontera, M.A.G. Aranda, Structure, atomistic simulations, and phase transition of stoichiometric yeelimite, *Chem. Mater.* 25 (2013) 1680–1687. <https://doi.org/10.1021/cm400129z>.
- [68] Y.G. Wang, H.Q. Ye, K.H. Kuo, X.J. Feng, G.L. Lao, S.Z. Long, Electron diffraction and HREM studies of the new phase and superstructures in  $\text{Ca}_4\text{Al}_6\text{SO}_{16}$ , *J. Mater. Sci.* 25 (1990) 5147–5156. <https://doi.org/10.1007/BF00580143>.
- [69] S. Liu, X. Lu, J. Chen, S. Wang, Z. Ye, X. Cheng, Modulation of two ye'elimite phases via  $\text{Ga}^{3+}$  cation substitution, *CrystEngComm.* 20 (2018) 3755–3764. <https://doi.org/10.1039/c8ce00405f>.
- [70] D. Kurokawa, S. Takeda, M. Colas, T. Asaka, P. Thomas, K. Fukuda, Phase transformation of  $\text{Ca}_4[\text{Al}_6\text{O}_{12}]\text{SO}_4$  and its disordered crystal structure at 1073 K, *J. Solid State Chem.* 215 (2014) 265–270. <https://doi.org/10.1016/j.jssc.2014.03.040>.
- [71] R. Kondo, The synthesis and crystallography of a group of new compounds belonging to the hauyne type structure, *J. Ceram. Soc. Jpn.* 73 (1965) 1–8.
- [72] M.E. Brenchley, M.T. Weller, Synthesis and structure of sulfide aluminate sodalites, *J. Mater. Chem.* 2 (1992) 1003–1005. <https://doi.org/10.1039/jm9920201003>.
- [73] A. Cuesta, Á.G. De La Torre, E.R. Losilla, I. Santacruz, M.A.G. Aranda, Pseudocubic crystal structure and phase transition in doped ye'elimite, *Cryst. Growth Des.* 14 (2014) 5158–5163. <https://doi.org/10.1021/cg501290q>.
- [74] H. Banno, S. Ichikawa, S. Takeda, T. Asaka, M. Colas, P. Thomas, K. Fukuda, Crystal structures and polymorphism of  $\text{Sr}_4[\text{Al}_6\text{O}_{12}]\text{SO}_4$ , *J. Ceram. Soc. Japan.* 125 (2017) 364–370. <https://doi.org/10.2109/jcersj2.17008>.
- [75] H.F.W. Taylor, 1 Portland cement and its major constituent phases, *Cem. Chem.* (1997) 1–28. <https://doi.org/10.1680/cc.25929.0001>.
- [76] D. Ectors, J. Neubauer, The hydration of synthetic brownmillerite in presence of low Ca-sulfate content and calcite monitored by quantitative in-situ-XRD and heat flow

- calorimetry, *Cem. Concr. Res.* 54 (2013) 61–68.  
<https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2013.08.011>.
- [77] A.A. Colville, The Crystal Structure of  $\text{Ca}_2\text{Fe}_2\text{O}_8$  and its Relation to the Nuclear Electric Field Gradient at the Iron Sites ( ), *Acta Crystallogr. Sect. B.* 26 (1970) 1469–1473. <https://doi.org/10.1107/S056774087000434X>.
- [78] A. A. Colville ; S. Geller, The Crystal Structure of Brownmillerite ,  $\text{Ca}_2\text{FeAlO}_8$ , *Acta Crystallogr. Sect. B.* 27 (1971) 2311–2315.  
<https://doi.org/10.1107/S056774087100579X>.
- [79] J. Kleib, Ecoconception des ciments : synthèse , hydratation et durabilité, IMT Lille Douai et L'Université Libanaise, 2018.
- [80] K. Ogawa, D.M. Roy,  $\text{C}_4\text{A}_3\text{S}$  hydration, ettringite formation, and its expansion mechanism.3.Effect of  $\text{CaO}$ ,  $\text{NaOH}$  and  $\text{NaCl}$ , *Cem. Concr. Res.* 12 (1982) 247–256.
- [81] L. Zhang, F.P. Glasser, Hydration of calcium sulfoaluminate cement at less than 24 h, *Adv. Cem. Res.* 14 (2002) 141–155. <https://doi.org/10.1680/adcr.2002.14.4.141>.
- [82] S. Berger, C. Cau Dit Coumes, P. Le Bescop, D. Damidot, Hydration of calcium sulfoaluminate cement by a  $\text{ZnCl}_2$  solution: Investigation at early age, *Cem. Concr. Res.* 39 (2009) 1180–1187. <https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2009.08.003>.
- [83] F. Winnefeld, B. Lothenbach, Hydration of calcium sulfoaluminate cements - Experimental findings and thermodynamic modelling, *Cem. Concr. Res.* 40 (2010) 1239–1247. <https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2009.08.014>.
- [84] M. García-Maté, A.G. De La Torre, L. León-Reina, M.A.G. Aranda, I. Santacruz, Hydration studies of calcium sulfoaluminate cements blended with fly ash, *Cem. Concr. Res.* 54 (2013) 12–20. <https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2013.07.010>.
- [85] R. Pérez-Bravo, E.R. Losilla, G. Álvarez-Pinazo, S. Án Bruque, J.M. Compana, A.G. De La Torre, I. Santacruz, Alite sulfoaluminate clinker: Rietveld mineralogical and SEM-EDX analysis, *Adv. Cem. Res.* 26 (2014) 10–20.  
<https://doi.org/10.1680/adcr.12.00044>.
- [86] S. Sahu, J. Havlica, V. Tomková, J. Majling, Hydration behaviour of sulphoaluminate belite cement in the presence of various calcium sulphates, *Thermochim. Acta.* 175 (1991) 45–52. [https://doi.org/10.1016/0040-6031\(91\)80244-D](https://doi.org/10.1016/0040-6031(91)80244-D).
- [87] J. Ding, Y. Fu, J.J. Beaudoin, Strätlingite formation in high alumina cement - silica fume systems: Significance of sodium ions, *Cem. Concr. Res.* 25 (1995) 1311–1319. [https://doi.org/10.1016/0008-8846\(95\)00124-U](https://doi.org/10.1016/0008-8846(95)00124-U).
- [88] M. García-Maté, A.G. De La Torre, L. León-Reina, E.R. Losilla, M.A.G. Aranda, I.

- Santacruz, Effect of calcium sulfate source on the hydration of calcium sulfoaluminate eco-cement, *Cem. Concr. Compos.* 55 (2015) 53–61.  
<https://doi.org/10.1016/j.cemconcomp.2014.08.003>.
- [89] R. Trauchessec, J.M. Mechling, A. Lecomte, A. Roux, B. Le Rolland, Hydration of ordinary Portland cement and calcium sulfoaluminate cement blends, *Cem. Concr. Compos.* 56 (2015) 106–114. <https://doi.org/10.1016/j.cemconcomp.2014.11.005>.
- [90] F. Winnefeld, S. Barlag, Calorimetric and thermogravimetric study on the influence of calcium sulfate on the hydration of ye'elimite, *J. Therm. Anal. Calorim.* 101 (2010) 949–957. <https://doi.org/10.1007/s10973-009-0582-6>.
- [91] R. Trauchessec, J.M. Mechling, A. Lecomte, A. Roux, B. Le Rolland, Impact of anhydrite proportion in a calcium sulfoaluminate cement and Portland cement blend, *Adv. Cem. Res.* 26 (2014) 325–333. <https://doi.org/10.1680/adcr.13.00051>.
- [92] E.M. Gartner, D.E. MacPhee, A physico-chemical basis for novel cementitious binders, *Cem. Concr. Res.* 41 (2011) 736–749.  
<https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2011.03.006>.
- [93] M. Palou, J. Majling, M. Dovál, J. Kozanková, S.C. Mojumdar, Formation and stability of crystallohydrates in the non-equilibrium system during hydration of sab cements, *Ceram. - Silikaty.* 49 (2005) 230–236.
- [94] R. Trauchessec, *Mélanges de ciments sulfoalumineux et Portland*, Université de Lorraine. France, 2013.
- [95] J.H. Sharp, C.D. Lawrence, R. Yang, Calcium sulfoaluminate cements - Low-energy cements, special cements or what?, *Adv. Cem. Res.* 11 (1999) 3–13.  
<https://doi.org/10.1680/adcr.1999.11.1.3>.
- [96] M. Drabik, L. Smrcok, L. Stevula, I. Kapralik, Study of brownmillerite prepared at 1200°C, *Silikaty.* 31 (1987) 299–307.
- [97] P. Meredith, A.M. Donald, N. Meller, C. Hall, Tricalcium aluminate hydration: Microstructural observations by in-situ electron microscopy, *J. Mater. Sci.* 39 (2004) 997–1005. <https://doi.org/10.1023/B:JMSC.0000012933.74548.36>.
- [98] N. Meller, C. Hall, A.C. Jupe, S.L. Colston, S.D.M. Jacques, P. Barnes, J. Phipps, The paste hydration of brownmillerite with and without gypsum: A time resolved synchrotron diffraction study at 30, 70, 100 and 150 °C, *J. Mater. Chem.* 14 (2004) 428–435. <https://doi.org/10.1039/b313215c>.
- [99] A.M. and H.F.A. Taylor, Crystal Structure of Ettrignite, *Nature.* 218 (1968) 1048–1049.

- [100] Y. Zhang, J. Chang, J. Ji, AH<sub>3</sub> phase in the hydration product system of AFt-AFm-AH<sub>3</sub> in calcium sulfoaluminate cements: A microstructural study, *Constr. Build. Mater.* 167 (2018) 587–596. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2018.02.052>.
- [101] R. Rinaldi, M. Sacerdoti, E. Passaglia, Strätlingite: crystal structure, chemistry, and a reexamination of its polytype vertumnite, *Eur. J. Mineral.* 2 (1990) 841–850. <https://doi.org/10.1127/ejm/2/6/0841>.
- [102] R. Allmann, Refinement of the Hybrid Layer Structure Hexahydroxoaluminodicalcium Hemisulfate Trihydrate [Ca<sub>2</sub>Al(OH)<sub>6</sub>] [1/2SO<sub>4</sub>·3H<sub>2</sub>O], *Neues Jahrb. Miner. Monatsh.*, 3 (1977) 136–144.
- [103] M. François, G. Renaudin, O. Evrard, A cementitious compound with composition 3CaO·Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-CaCO<sub>3</sub>·11H<sub>2</sub>O, *Acta Crystallogr. Sect. C Cryst. Struct. Commun.* 54 (1998) 1214–1217. <https://doi.org/10.1107/S0108270198004223>.
- [104] G. Renaudin, F. Kubel, J.P. Rivera, M. Francois, Structural phase transition and high temperature phase structure of Friedels salt, 3CaO·Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>·CaCl<sub>2</sub>·10H<sub>2</sub>O, *Cem. Concr. Res.* 29 (1999) 1937–1942. [https://doi.org/10.1016/S0008-8846\(99\)00199-4](https://doi.org/10.1016/S0008-8846(99)00199-4).
- [105] M. Dhoury, Influence des ions lithium et borate sur l'hydratation de ciments sulfoalumineux : application au conditionnement de résines échangeuses d'ions boratées, Université de Montpellier, 2015.
- [106] G. Renaudin, I/ Etude d'un hydroxyde simple d'aluminium : la bayerite, II/ Etude d'une famille d'hydroxydes doubles lamellaires d'aluminium et de calcium : les phases AFm (aluminates tetracalciques hydratés, Université Henri Poincaré, Nancy 1, 1998.
- [107] L.G. Baquerizo Ibarra, Impact of water activity on the mineralogy of hydrated cement, École polytechnique fédérale de Lausanne, 2015.
- [108] I. Santacruz, A.G. De la Torre, G. Álvarez-Pinazo, A. Cabeza, A. Cuesta, J. Sanz, M.A.G. Aranda, Structure of stratlingite and effect of hydration methodology on microstructure, *Adv. Cem. Res.* 28 (2016) 13–22. <https://doi.org/10.1680/adcr.14.00104>.
- [109] L. Acher, Etude du comportement sous irradiation  $\gamma$  et électronique de matrices cimentaires et de leurs hydrates constitutifs To cite this version: Etude du comportement sous irradiation  $\gamma$  et électronique de matrices cimentaires et de leurs hydrates constitutifs, Université Paris-Saclay, 2017.
- [110] G.A. Lager, R.B. Von Dreele, Neutron powder diffraction study of hydrogarnet to 9.0 GPa, *Am. Mineral.* 81 (1996) 1097–1104. <https://doi.org/10.2138/am-1996-9-1006>.
- [111] C. Cohen-Addad, P. Ducros, E.F. Bertaut, Etude de la substitution du groupement

- SiO<sub>4</sub> par (OH)<sub>4</sub> dans les composés Al<sub>2</sub>Ca<sub>3</sub>(OH)<sub>12</sub> et Al<sub>2</sub>Ca<sub>3</sub>(SiO<sub>4</sub>)<sub>2,16</sub>(OH)<sub>3,36</sub> de type grenat, *Acta Crystallogr.* 23 (1967) 220–230.  
<https://doi.org/10.1107/s0365110x67002518>.
- [112] B.Z. Dilnesa, B. Lothenbach, G. Renaudin, A. Wichser, D. Kulik, Synthesis and characterization of hydrogarnet Ca<sub>3</sub>(Al<sub>x</sub>Fe<sub>1-x</sub>)<sub>2</sub>(SiO<sub>4</sub>)<sub>y</sub>(OH)<sub>4(3-y)</sub>, *Cem. Concr. Res.* 59 (2014) 96–111. <https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2014.02.001>.
- [113] A.M. Harrisson, Constitution and specification of Portland cement, 5th ed., Elsevier Ltd., 2019. <https://doi.org/10.1016/B978-0-08-100773-0.00004-6>.
- [114] H.F.W. Taylor, 5 Hydration of the calcium silicate phases, in: *Cem. Chem.*, 2nd ed., Thomas Telford Publishing, 1997: pp. 113–156. <https://doi.org/10.1680/cc.25929.0005>.
- [115] J. Haas, Etude expérimentale et modélisation thermodynamique du CaO-SiO<sub>2</sub>-(Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)-H<sub>2</sub>O, Université de Bourgogne, 2012.
- [116] A. Nonat, L'hydratation des ciments, in *La durabilité des bétons*, J.-P. Ollivier A. Vichot, Press. l'école Natl. Des Ponts Chaussées, (2008).
- [117] F. Winnefeld, L.H.J. Martin, C.J. Müller, B. Lothenbach, Using gypsum to control hydration kinetics of CSA cements, *Constr. Build. Mater.* 155 (2017) 154–163. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2017.07.217>.
- [118] F. Winnefeld, S. Barlag, Influence of calcium sulfate and calcium hydroxide on the hydration of calcium sulfoaluminate clinker, *ZKG Int.* 62 (2009) 42–53.
- [119] S. Allevi, M. Marchi, F. Scotti, S. Bertini, C. Cosentino, Hydration of calcium sulphoaluminate clinker with additions of different calcium sulphate sources, *Mater. Struct.* 49 (2016) 453–466. <https://doi.org/10.1617/s11527-014-0510-5>.
- [120] I.A. Chen, C.W. Hargis, M.C.G. Juenger, Understanding expansion in calcium sulfoaluminate-belite cements, *Cem. Concr. Res.* 42 (2012) 51–60.  
<https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2011.07.010>.
- [121] J. Bizzozero, C. Gosselin, K.L. Scrivener, Expansion mechanisms in calcium aluminate and sulfoaluminate systems with calcium sulfate, *Cem. Concr. Res.* 56 (2014) 190–202. <https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2013.11.011>.
- [122] P. Chaunsali, P. Mondal, Influence of Calcium Sulfoaluminate (CSA) Cement Content on Expansion and Hydration Behavior of Various Ordinary Portland Cement-CSA Blends, *J. Am. Ceram. Soc.* 98 (2015) 2617–2624. <https://doi.org/10.1111/jace.13645>.
- [123] Y. Zhang, J.; Ke, G.; Liu, Early Hydration Heat of Calcium Sulfoaluminate Cement with Influences of Supplementary Cementitious Materials and Water to Binder Ratio, *Materials (Basel)*. 14 (2021) 642. <https://doi.org/10.1016/j.powtec.2021.04.027>.



- [124] G.Y. Koga, B. Albert, R.P. Nogueira, On the hydration of Belite-Ye'elimite-Ferrite (BYF) cement pastes: Effect of the water-to-cement ratio and presence of fly ash, *Cem. Concr. Res.* 137 (2020) 106215. <https://doi.org/10.1016/J.CEMCONRES.2020.106215>.
- [125] A.G. Pérez-Bravo, R.; Morales-Cantero, A.; Bruscolini, M.; Aranda, M.A.G.; Santacruz, I.; De la Torre, Effect of Boron and Water-to-Cement Ratio on the Performances of Laboratory Prepared Belite-Ye'elimite-Ferrite (BYF) Cements, *Materials (Basel)*. 14 (2021) 4862.
- [126] J. Beretka, M. Marroccoli, N. Sherman, G.L. Valenti, The influence of  $C_4A_3\bar{S}$  content and W/S ratio on the performance of calcium sulfoaluminate-based cements, *Cem. Concr. Res.* 26 (1996) 1673–1681. [https://doi.org/10.1016/S0008-8846\(96\)00164-0](https://doi.org/10.1016/S0008-8846(96)00164-0).
- [127] W. Piasta, B. Zarzycki, The effect of cement paste volume and w/c ratio on shrinkage strain, water absorption and compressive strength of high performance concrete, *Constr. Build. Mater.* 140 (2017) 395–402.  
<https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2017.02.033>.
- [128] S. Siddique, A. Naqi, J.G. Jang, Influence of water to cement ratio on CO<sub>2</sub> uptake capacity of belite-rich cement upon exposure to carbonation curing, *Cem. Concr. Compos.* 111 (2020) 103616. <https://doi.org/10.1016/j.cemconcomp.2020.103616>.
- [129] J. Wang, H. Xu, D. Xu, P. Du, Z. Zhou, L. Yuan, X. Cheng, Accelerated carbonation of hardened cement pastes: Influence of porosity, *Constr. Build. Mater.* 225 (2019) 159–169. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2019.07.088>.
- [130] P. Wang, N. Li, L. Xu, Hydration evolution and compressive strength of calcium sulfoaluminate cement constantly cured over the temperature range of 0 to 80 °C, *Cem. Concr. Res.* 100 (2017) 203–213.  
<https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2017.05.025>.
- [131] S. Berger, C.C.D. Coumes, P. Le Bescop, D. Damidot, Influence of a thermal cycle at early age on the hydration of calcium sulfoaluminate cements with variable gypsum contents, *Cem. Concr. Res.* 41 (2011) 149–160.  
<https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2010.10.001>.
- [132] L. Xu, S. Liu, N. Li, Y. Peng, K. Wu, P. Wang, Retardation effect of elevated temperature on the setting of calcium sulfoaluminate cement clinker, *Constr. Build. Mater.* 178 (2018) 112–119. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2018.05.061>.
- [133] L. Li, R. Wang, S. Zhang, Effect of curing temperature and relative humidity on the hydrates and porosity of calcium sulfoaluminate cement, *Constr. Build. Mater.* 213 (2019) 627–636. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2019.04.044>.

- [134] M. Zajac, J. Skocek, F. Bullerjahn, M. Ben Haha, Effect of retarders on the early hydration of calcium-sulpho-aluminate (CSA) type cements, *Cem. Concr. Res.* 84 (2016) 62–75. <https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2016.02.014>.
- [135] B. Ma, M. Ma, X. Shen, X. Li, X. Wu, Compatibility between a polycarboxylate superplasticizer and the belite-rich sulfoaluminate cement: Setting time and the hydration properties, *Constr. Build. Mater.* 51 (2014) 47–54. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2013.10.028>.
- [136] C. Shi, G. Zhang, T. He, Y. Li, Effects of superplasticizers on the stability and morphology of ettringite, *Constr. Build. Mater.* 112 (2016) 261–266. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2016.02.198>.
- [137] H. Tian, X. Kong, Y. Cui, Q. Wang, D. Wang, Effects of polycarboxylate superplasticizers on fluidity and early hydration in sulfoaluminate cement system, *Constr. Build. Mater.* 228 (2019) 116711. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2019.116711>.
- [138] W. Lan, F.P. Glasser, Hydration of calcium sulfoaluminate cements, *Adv. Cem. Res.* 8 (1996) 127–134. <https://doi.org/10.1680/adcr.1996.8.31.127>.
- [139] L. Zhang, Microstructure and performance of calcium sulfoaluminate cements, University of Aberdeen, 2000.
- [140] L. Zhang, M. Su, Y. Wang, Development of the use of sulfo- and ferroaluminate cements in China, *Adv. Cem. Res.* 11 (1999) 15–21. <https://doi.org/10.1680/adcr.1999.11.1.15>.
- [141] G.S. Li, G. Walenta, E.M. Gartner, Formation and Hydration of Low-CO<sub>2</sub> Cements Based on Belite, Calcium Sulfoaluminate and Calcium Aluminoferrite, in: 12th Int. Congr. Chem. Cem. Montr. Canada, 2007: p. paper TH3-15.3, 12 pp.
- [142] K. Quillin, Performance of belite-sulfoaluminate cements, *Cem. Concr. Res.* 31 (2001) 1341–1349. [https://doi.org/10.1016/S0008-8846\(01\)00543-9](https://doi.org/10.1016/S0008-8846(01)00543-9).
- [143] P. Lura, F. Winnefeld, S. Klemm, Simultaneous measurements of heat of hydration and chemical shrinkage on hardening cement pastes, *J. Therm. Anal. Calorim.* 101 (2010) 925–932. <https://doi.org/10.1007/s10973-009-0586-2>.
- [144] I. Janotka, L. Krajčiči, S.C. Mojumdar, Performance of sulfoaluminate-belite cement with high C<sub>4</sub>A 3 $\bar{S}$  content, *Ceram. - Silikaty.* 51 (2007) 74–81.
- [145] G. Bernardo, A. Telesca, G.L. Valenti, A porosimetric study of calcium sulfoaluminate cement pastes cured at early ages, *Cem. Concr. Res.* 36 (2006) 1042–1047. <https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2006.02.014>.



- [146] S. Ioannou, K. Paine, L. Reig, K. Quillin, Performance characteristics of concrete based on a ternary calcium sulfoaluminate-anhydrite-fly ash cement, *Cem. Concr. Compos.* 55 (2015) 196–204. <https://doi.org/10.1016/j.cemconcomp.2014.08.009>.
- [147] V. Živica, Properties of blended sulfoaluminate belite cement, *Constr. Build. Mater.* 14 (2000) 433–437. [https://doi.org/10.1016/S0950-0618\(00\)00050-7](https://doi.org/10.1016/S0950-0618(00)00050-7).
- [148] S. Peysson, J. Péra, M. Chabannet, Immobilization of heavy metals by calcium sulfoaluminate cement, *Cem. Concr. Res.* 35 (2005) 2261–2270. <https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2005.03.015>.
- [149] M. Chrysochoou, D. Dermatas, Evaluation of ettringite and hydrocalumite formation for heavy metal immobilization: Literature review and experimental study, *J. Hazard. Mater.* 136 (2006) 20–33. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2005.11.008>.
- [150] F.P. Glasser, A. Kindness, S.A. Stronach, Stability and solubility relationships in AFm phases. Part I. Chloride, sulfate and hydroxide, *Cem. Concr. Res.* 29 (1999) 861–866. [https://doi.org/10.1016/S0008-8846\(99\)00055-1](https://doi.org/10.1016/S0008-8846(99)00055-1).
- [151] S. Berger, C. Cau Dit Coumes, P. Le Bescop, D. Damidot, Stabilization of ZnCl<sub>2</sub>-containing wastes using calcium sulfoaluminate cement: Cement hydration, strength development and volume stability, *J. Hazard. Mater.* 194 (2011) 256–267. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2011.07.095>.
- [152] S. Berger, C. Cau Dit Coumes, J.B. Champenois, T. Douillard, P. Le Bescop, G. Aouad, D. Damidot, Stabilization of ZnCl<sub>2</sub>-containing wastes using calcium sulfoaluminate cement: Leaching behaviour of the solidified waste form, mechanisms of zinc retention, *J. Hazard. Mater.* 194 (2011) 268–276. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2011.07.102>.
- [153] C.A. Luz, J.C. Rocha, M. Cheriaf, J. Pera, Use of sulfoaluminate cement and bottom ash in the solidification/stabilization of galvanic sludge, *J. Hazard. Mater.* 136 (2006) 837–845. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2006.01.020>.

# Chapitre III

Protocoles expérimentaux et techniques de caractérisation

# Chapitre III

## Protocoles expérimentaux et techniques de caractérisation

---

### Table des matières

Liste des figures.....	90
Liste des tableaux .....	91
I. Introduction.....	92
II. Présentation et caractérisation des matières premières utilisées .....	93
II.1. Vase de barrage hydraulique (SLD) .....	93
II.2. Poussière de la chaux éteinte (LD) .....	94
II.3. Minerai de fer (IO).....	94
II.4. Gypse (GS) .....	95
II.5. Poudre d'Alumine (PA).....	96
III. Processus de synthèse du clinker bélitique sulfoalumineux .....	96
III.1. Préparation du mélange cru .....	96
III.2. Méthodes de synthèse du clinker bélitique sulfoalumineux riche en ferrite (BYF) .....	97
III.2.1. Méthode sèche .....	97
III.2.2. Méthode hydrothermale.....	97
III.3. Régime de cuisson du mélange cru .....	99
IV. Préparation des pâtes de ciment et arrêt de l'hydratation.....	99
IV.1. Préparation des ciments.....	99
IV.2. Préparation des pâtes.....	100
IV.3. Préparation des mortiers.....	100
IV.4. Technique de l'arrêt de l'hydratation du ciment .....	100

---

V. Techniques d'analyses et de caractérisations .....	101
V.1. Analyse chimique par fluorescence des rayons X (FRX).....	101
V.2. Analyse minéralogique par diffraction des rayons X (DRX) .....	101
V.3. Analyse quantitative par la méthode de Rietveld .....	102
V.4. Analyse quantitative par la méthode d'étalon interne .....	104
V.5. Analyse thermogravimétrique couplée à l'analyse calorimétrique différentielle (DSC/ATG) 104	
V.6. Analyse par calorimétrie isotherme .....	105
V.7. Analyse par microscopie électronique à balayage (MEB) .....	105
V.8. Analyse par résonance magnétique nucléaire du solide (MAS-RMN du <sup>29</sup> Si et <sup>27</sup> Al) .....	106
V.9. Analyse par spectrométrie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR) .....	109
V.10. Détermination de la surface spécifique par la méthode de Blaine et la méthode BET .....	109
V.11 Essai mécanique (résistance à la compression) .....	110
VI. Références bibliographiques .....	111

## Liste des figures

- Figure III.1.** Diffractogramme RX de la vase (SLD).
- Figure III.2.** Diffractogramme RX de la poussière de la chaux éteinte (LD).
- Figure III.3.** Diffractogramme RX du gypse naturel (GS).
- Figure III.4.** Diffractogramme RX de l'alumine (PA).
- Figure III.5.** Mélange cru pressé en pastille.
- Figure III.6.** Montage réalisé pour la méthode hydrothermale.
- Figure III.7.** Diagramme du régime de cuisson des clinkers bélitiques sulfoalumineux.
- Figure III.8.** Exemple de spectre RMN du  $^{29}\text{Si}$  d'une pâte CEM I MK (10%) après 91 jours de cure à l'eau. La courbe expérimentale est représentée en bleu, les autres couleurs correspondent à la décomposition en fonction de l'espèce, et en rouge la courbe modèle recomposée.
- Figure III.9.** Exemple de spectre RMN de  $^{27}\text{Al}$  d'une pâte CEM I MK (10%) après 91 jours de cure à l'eau et ayant été au contact d'une solution NaOH 0,1 M + NaCl 0,5 M. La courbe expérimentale est représentée en bleu, les autres couleurs correspondent à la décomposition en fonction de l'espèce, et en rouge la courbe recomposée. (TAH : gel amorphe d'hydroxyde de calcium ou un aluminat de calcium hydraté).

## Liste des tableaux

- Tableau III.1.** Composition chimique (% massique) de la vase (SLD).
- Tableau III.2.** Composition chimique (% massique) de la poussière de la chaux éteinte (LD).
- Tableau III.3.** Composition chimique (% massique) du minerai de fer (IO).
- Tableau III.4.** Composition chimique (% massique) du gypse naturel (GS).
- Tableau III.5.** Composition chimique et minéralogique (% massique) du clinker envisagé.
- Tableau III.6** Codes ICSD et formules chimiques des différentes phases cristallines.

## I. Introduction

Ce chapitre a pour objet la présentation des compositions chimiques et minéralogiques des matériaux utilisés dans la synthèse des clinkers bélitiques sulfoalumineux riches en ferrite (BYF). Il regroupe les différents protocoles de synthèse et de préparation des échantillons, ainsi que la description des méthodes d'analyse et de caractérisation utilisées dans cette étude. Les compositions chimiques des matériaux utilisés et des ciments élaborés ont été déterminées par la méthode de Fluorescence X (FRX). Pour quantifier les différentes phases minéralogiques existantes dans le ciment bélitique sulfoalumineux (BYF) élaboré (anhydre et hydraté) 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 High Score Plus.

La méthode hydrothermale a été utilisée dans la synthèse du ciment bélitique sulfoalumineux (BYF) afin de baisser sa température de cuisson et améliorer sa réactivité hydraulique conduisant à de meilleures performances.

D'autres techniques d'analyses ont été utilisées pour caractériser le ciment bélitique sulfoalumineux et sa pâte, ainsi que pour suivre son processus d'hydratation. Ces techniques sont : la calorimétrie isotherme, l'analyse thermogravimétrique combinée à la DSC (ATG/DSC), l'infrarouge à transformée de Fourier (FTIR), la résonance magnétique nucléaire (MAS-RMN) des solides  $^{27}\text{Al}$  et  $^{29}\text{Si}$  et la microscopie électronique à balayage (MEB). Les propriétés mécaniques du ciment bélitique sulfoalumineux ont été étudiées par des mesures de résistance à la compression sur mortiers, tandis que l'évolution de l'hydratation a été étudiée sur des pâtes de ciment.

## II. Présentation et caractérisation des matières premières utilisées

Le mélange cru utilisé pour l'élaboration du ciment bélitique sulfoalumineux riche en ferrite (BYF) est préparé à base de déchets industriels et de matières naturelles. Les différents matériaux utilisés dans cette étude sont présentés ci-dessous.

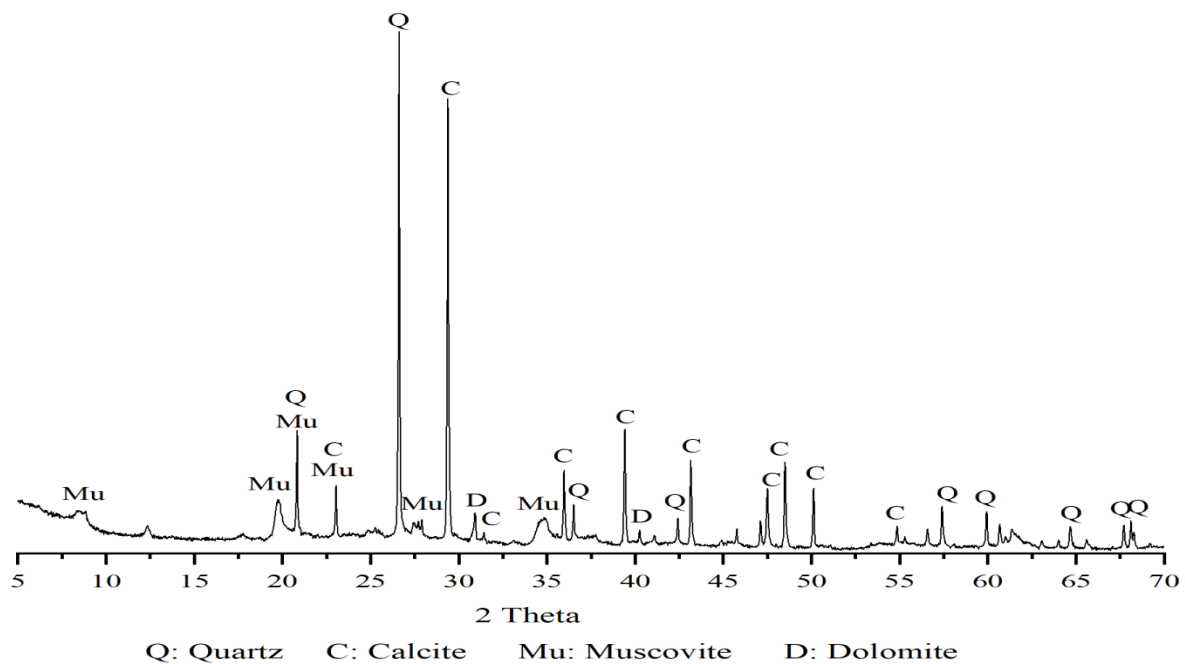
### II.1. Vase de barrage hydraulique (SLD)

La matière première utilisée comme source de silice est la vase de barrage hydraulique (SLD), collectée du barrage hydraulique de Brizina à la wilaya d'El Bayadh en Algérie. Cette vase a été séchée en étuve à 105°C puis broyée à 80 µm. La composition chimique (% massique), réalisée par fluorescence X (XRF), et la composition minéralogique, déterminée par diffraction des rayons X (XRD), de la vase sont indiquées dans le Tableau III.1 et la Figure III.1, respectivement.

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

Oxydes	CaO	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	SO <sub>3</sub>	MgO	K <sub>2</sub> O	Na <sub>2</sub> O	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	TiO <sub>2</sub>	P.A.F
% mass	14,54	45,11	13,61	6,1	0,18	2,99	3,25	0,11	0,1	0,64	13,33

P.A.F : Perte au feu



**Figure III.1.** Diffractogramme RX de la vase (SLD)



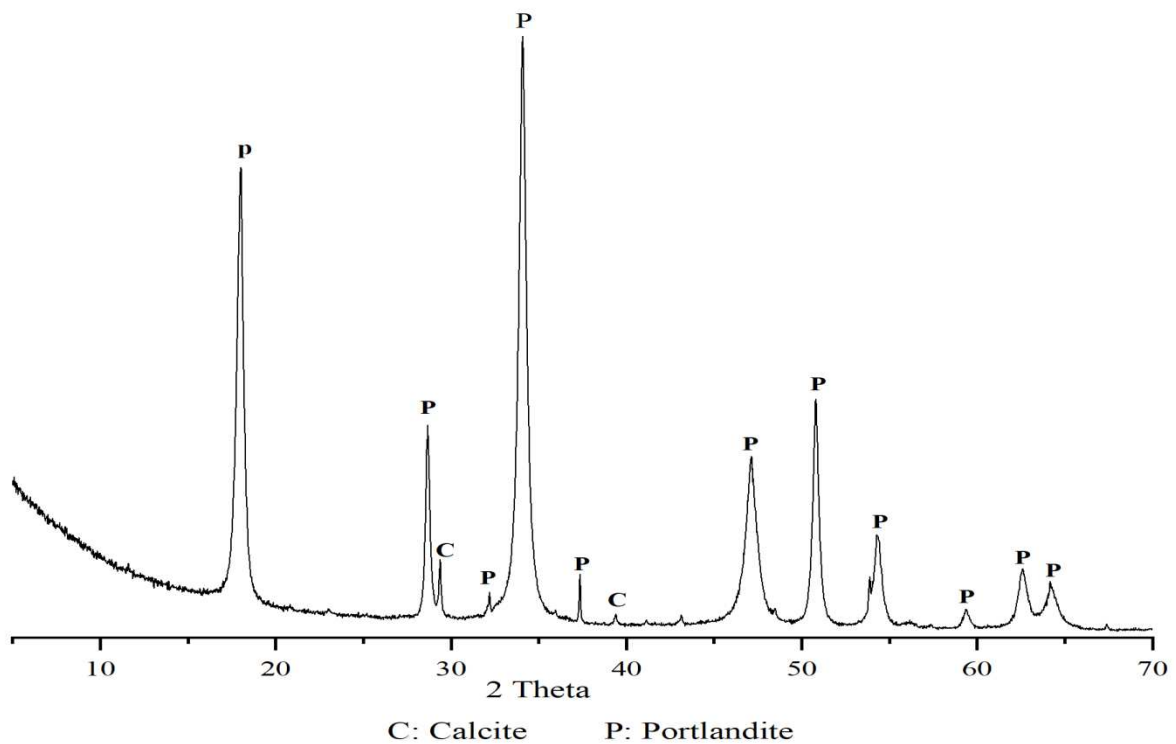
## II.2. Poussière de la chaux éteinte (LD)

La poussière de chaux éteinte (LD) est récupérée des ateliers d'ensachage de la chaux de l'usine de Saida en Algérie, elle est tamisée à 80  $\mu\text{m}$ . Les compositions chimique et minéralogique, déterminée par FRX et DRX, sont données dans le Tableau III.2 et par la Figure III.2, respectivement.

**Tableau III.2.** Composition chimique (% massique) de la poussière de la chaux éteinte (LD)

Oxydes	CaO	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	SO <sub>3</sub>	MgO	K <sub>2</sub> O	Na <sub>2</sub> O	TiO <sub>2</sub>	P.A.F
% mass	71,96	1,51	0,66	0,29	0,22	0,73	0,13	0,14	0,05	24,27

P.A.F : Perte au feu



**Figure III.2.** Diffractogramme RX de la poussière de la chaux éteinte (LD)

## II.3. Minerai de fer (IO)

Le minerai de fer (IO) est un sous-produit de l'industrie de l'acide sulfurique de l'Espagne, a été utilisé comme source de fer. Il a subi un concassage puis broyage et tamisage à 80  $\mu\text{m}$ . La composition chimique, obtenue par Fluorescence X, est présentée dans le Tableau III.3.

**Tableau III.3.** Composition chimique (% massique) du minerai de fer (IO)

Oxydes	CaO	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	SO <sub>3</sub>	MgO	K <sub>2</sub> O	Na <sub>2</sub> O	ZnO	TiO <sub>2</sub>	P.A.F
% mass	0,3	0,8	1,2	80,6	1,5	0,3	0,3	0,6	1,8	0,1	2,3

P.A.F : Perte au feu

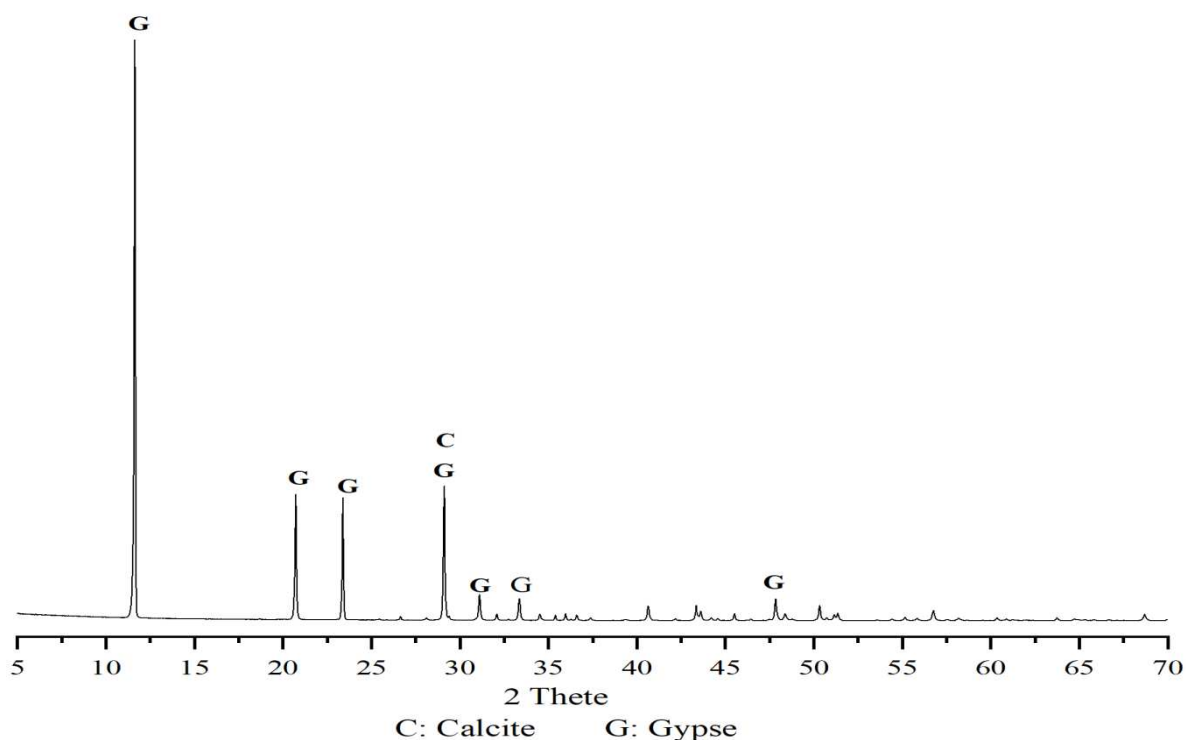
## II.4. Gypse (GS)

Le gypse (GS) provient du gisement naturel de Chlef en Algérie. Ces roches sont d'abord concassées puis broyées ensuite séchées à 105°C et enfin tamisées à 80 µm. Les compositions chimique et minéralogique, déterminée respectivement par Fluorescence X et DRX, sont données dans le Tableau III.4 et la Figure III.3.

**Tableau III.4.** Composition chimique (% massique) du gypse naturel (GS)

Oxydes	CaO	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	SO <sub>3</sub>	MgO	K <sub>2</sub> O	P.A.F
% mass	33,71	2,5	0,91	0,23	43,88	0,41	0,14	17,65

P.A.F : perte au feu

**Figure III.3.** Diffractogramme RX du gypse naturel (GS)

## II.5. Poudre d'Alumine (PA)

Le déficit en alumine a été compensé par l'ajout d'un oxyde d'aluminium pur (PA) (pureté > 99%), provenant de la firme Honeywell-Fluka. La poudre d'alumine a été également tamisée à 80  $\mu\text{m}$ . La composition minéralogique, déterminée par DRX, est donnée dans la Figure III.4.

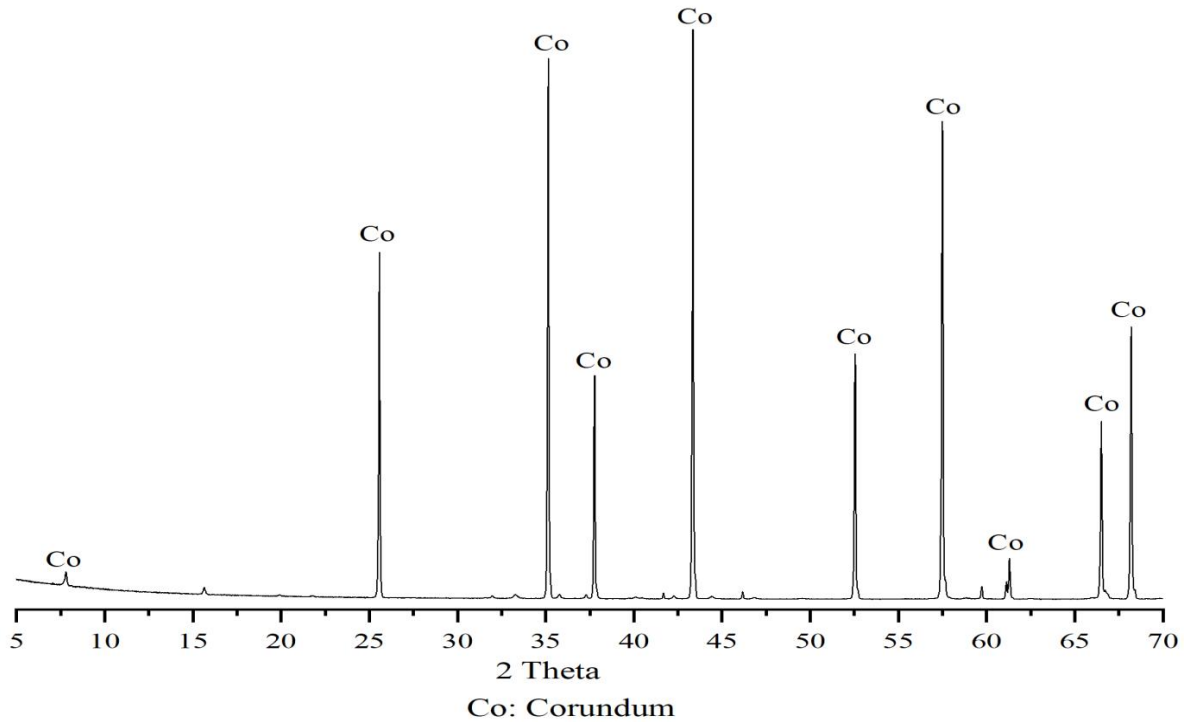


Figure III.4. Diffractogramme RX de l'alumine (PA)

## III. Processus de synthèse du clinker bélitique sulfoalumineux

### III.1. Préparation du mélange cru

Pour obtenir un clinker bélitique sulfoalumineux riche en ferrite (BYF), un mélange cru a été préparé à partir de la poussière de chaux éteinte comme source de chaux, la vase de barrage hydraulique comme source de silice, le gypse comme source de soufre, le minerai de fer comme source de fer et l'alumine pure pour compenser le déficit en alumine. Le mélange cru ainsi préparé a été bien homogénéisé dans un malaxeur à billes en acier (Micro-Deval A0655, Proeti S. A., Spain) pour 30 min à 100 tpm. Le Tableau III.5 illustre les compositions chimique minéralogique du clinker envisagé ainsi que la composition du mélange cru en matières premières selon des calculs prenant en considération les compositions chimiques des différentes matières premières.

Tableau III.5. Compositions chimie et minéralogique (% massique) du clinker envisagé

Matières premières (dosage massique du cru)		Composition minéralogique du clinker		Composition chimique du clinker	
<b>SLD</b>	33,10	<b>C<sub>2</sub>S</b>	55	<b>CaO</b>	53,97
<b>DL</b>	46,51	<b>C<sub>4</sub>A<sub>3</sub>S̄</b>	25	<b>SiO<sub>2</sub></b>	19,18
<b>GS</b>	11,02	<b>C<sub>4</sub>AF</b>	15	<b>Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>	15,68
<b>PA</b>	07,30	<b>CŠ</b>	5	<b>SO<sub>3</sub></b>	06,22
<b>IO</b>	02,06	-	-	<b>Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>	04,92

### III.2. Méthodes de synthèse du clinker bélitique sulfoalumineux riche en ferrite (BYF)

Le clinker bélitique sulfoalumineux a été élaboré par deux méthodes de synthèse, sèche et hydrothermale, en mettant en relief l'effet du traitement hydrothermal sur la réactivité chimique des minéraux, la cinétique de leur combinaison pendant la cuisson et les performances hydrauliques du ciment.

#### III.2.1. Méthode sèche

Cette méthode est très connue, c'est la méthode utilisée actuellement à l'échelle industrielle pour la fabrication du clinker. Elle consiste à préparer un mélange sec de matières premières broyées, selon le calcul du cru (Tableau III.5), et d'effectuer un malaxage poussé de la poudre sèche pour assurer l'homogénéité. Les mélanges crus, préparés par la méthode sèche, sont ainsi pressés en pastilles (Figure III.5) pour être prêts à la cuisson. Les pastilles subissent une opération de cuisson selon une courbe de chauffe programmée à l'avance. L'échantillon est maintenu à la température de cuisson désirée pendant une durée notable avant d'être refroidi rapidement par une trempe à l'air. Le clinker ainsi obtenu est broyé puis tamisé à 80 µm.

#### III.2.2. Méthode hydrothermale

La méthode hydrothermale a été utilisée pour améliorer la réactivité chimique du mélange cru avant cuisson conduisant à de meilleures combinaisons des oxydes dans le four et une bonne cinétique réactionnelle. Ceci permet d'obtenir des clinkers à basse température en assurant la formation des phases réactives de la bélite, en l'occurrence de  $\beta$  et  $\alpha'_L$ -C<sub>2</sub>S.

Un mélange cru été préparé avec les mêmes proportions de matières premières de la méthode sèche (Tableau III.5), puis activé par la méthode hydrothermale qui consiste à préparer des précurseurs hydratés. Le mélange cru est ajouté à l'eau distillée avec un rapport liquide/solide égale à 5 et mis dans un réacteur autoclavé (Figure III.6) puis chauffé à 100°C, sous pression et agitation contenue pendant 4 heures. Les suspensions obtenues par la méthode hydrothermale sont filtrées sous vide puis séchées dans une étuve à 60°C pendant 24 heures. Les échantillons ainsi récupérés sont pressés en pastilles pour être prêts à la cuisson selon le régime établi.



**Figure III.5.** Mélange cru pressé en pastille



**Figure III.6.** Montage réalisé pour la méthode hydrothermale

### III.3. Régime de cuisson du mélange cru

Les pastilles des mélanges crus préparés par les méthodes sèche et hydrothermale, sont cuites à températures variant de 1100 à 1300°C. Le four est programmé initialement à une vitesse de chauffe de 10°C/min dans l'intervalle de température 25 à 900°C, puis on change la vitesse de chauffe à 5°C/min dans l'intervalle de 900 à T (avec T= 1100°C, 1200°C, 1250°C, 1300°C). A chaque palier, la température est maintenue constante pendant 30 minutes. A la fin du processus thermique, l'échantillon est ramené à la température ambiante par un refroidissement rapide (trempe à l'air) selon la Figure III.7. Le clinker obtenu est ensuite broyé, tamisé à 80 µm puis stocké pour la caractérisation.

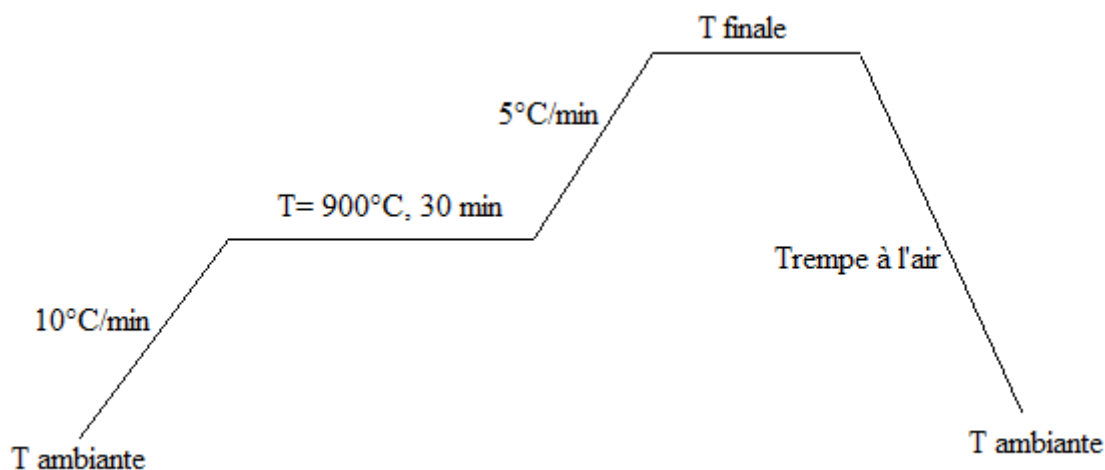


Figure III.7. Diagramme du régime de cuisson des clinkers bélitiques sulfoalumineux

## IV. Préparation des pâtes de ciment et arrêt de l'hydratation

### IV.1. Préparation des ciments

Les clinkers élaborés par la méthode sèche et hydrothermale ont été mélangés avec 13 et 10% (en masse) d'anhydrite, respectivement. Les pourcentages d'anhydrite ajouté ont été calculés en fonction de la teneur en ye'elinite ( $C_4A_3\check{S}$ ) et mayenite ( $C_{12}A_7$ ) de chaque clinker, en tenant compte des réactions de formation d'ettringite ( $C_6A\check{S}_3H_{32}$ ). Le mélange clinker-anhydrite a été co-broyé pendant 30 min pour assurer l'homogénéité des ciments obtenus.

## IV.2. Préparation des pâtes

Les pâtes de ciment sont préparées avec de l'eau déminéralisée en utilisant un rapport massique E/C=0,5 selon la norme UNE-EN 193-3, puis malaxées mécaniquement durant 2 min. Les pâtes obtenus sont coulées dans des moules hermétiques cylindriques (10 mm de diamètre, 50 mm de hauteur) [1]. Après 24 heures, les échantillons sont démoulés et conservés dans de l'eau distillée à  $20\pm 1^\circ\text{C}$  pour être testés après 1, 3, 7, 14 et 28 jours de durcissement.

## IV.3. Préparation des mortiers

Les mortiers de ciment sont préparés conformément à la norme EN196-1, avec de l'eau déminéralisée en utilisant un rapport massique E/C=0,5 et du sable normalisé « CEM EN196-1 » avec un rapport sable/ciment égale à 3. Les mortiers sont coulés et durcis dans des moules normalisés ( $4\times 4\times 16\text{ cm}^3$ ) puis démoulés après 24 h et conservés dans un bain-marie à  $20\pm 1^\circ\text{C}$  pour être testés après 2, 7 et 28 jours de durcissement.

## IV.4. Technique de l'arrêt de l'hydratation du ciment

L'hydratation des pâtes des ciments doit être arrêtée, car les observations au microscope électronique à balayage (MEB), l'analyse thermogravimétrique (ATG), la diffraction des rayons X (DRX), l'analyse par infrarouge à transformée de Fourier (FTIR) et la spectroscopie par RMN du solide nécessitent des temps d'acquisition variables et des échantillons stables, qui n'évoluent pas dans le temps. De ce fait, l'hydratation de la pâte de ciment est arrêtée au moment opportun par élimination de l'eau libre contenue dans l'échantillon à l'aide d'isopropanol et d'éther diéthylique. A l'âge indiqué, la pâte durcie est broyée en poudre fine dans un mortier en agate. L'isopropanol est ensuite ajouté et mélangé avec la poudre de ciment, puis filtré sur Buchner (filtre Whatman de 70 mm de diamètre). La poudre récupérée est rincée trois fois avec l'éther diéthylique volatile avant d'être broyée finement et tamisée à  $80\ \mu\text{m}$ . La poudre obtenue est divisée en fractions et stockée dans un dissecteur.

Pour l'analyse MEB, un fragment de la pâte ciment durcie est prélevé pour arrêter son hydratation en l'immergeant dans de l'isopropanol pendant 3 jours et ensuite le séchée à  $40^\circ\text{C}$  pendant 24 heures, avant d'effectuer les observations microscopiques.

## V. Techniques d'analyses et de caractérisations

### V.1. Analyse chimique par fluorescence des rayons X (FRX)

La fluorescence des rayons X (FRX) est une méthode d'analyse élémentaire qui sert à identifier et à quantifier les éléments chimiques présents dans un matériau. L'échantillon analysé est irradié par des rayons X. Sous l'effet de cette irradiation, les atomes de l'échantillon passent de leur état fondamental à un état excité. Ces derniers ont donc tendance à revenir à l'état fondamental en émettant de l'énergie. C'est le phénomène de fluorescence des rayons X qui est une émission secondaire de ces rayons. L'analyse de cette émission secondaire des rayons X donne la nature et la concentration des éléments chimiques présents dans l'échantillon.

Les analyses chimiques des matières premières et des clinkers ont été effectuées à l'aide d'un spectromètre à fluorescence X, AL ADVANT'XP (Thermo Fisher) en Espagne. Avant de procéder à l'analyse, l'échantillon doit être broyé à 80  $\mu\text{m}$  puis pressé dans un petit disque pour former une pastille de 20 g et 25 cm de diamètre.

### V.2. Analyse minéralogique par diffraction des rayons X (DRX)

La diffraction des rayons X est une méthode utilisée pour l'étude des matériaux cristallisés. Elle permet d'identifier la nature et la structure des matériaux. Dans cette étude, nous avons utilisé la diffraction des rayons X pour identifier les minéraux dans les matières premières, les mélanges hydrothermaux, les clinkers synthétisés et les pâtes des ciments. Ceci a permis de suivre les transformations des minéraux lors du traitement hydrothermal et la cuisson, l'évolution de l'hydratation des phases anhydres et la formation des minéraux hydratés cristallisés.

La diffraction des rayons X est basée sur l'interaction d'un faisceau monochromatique de rayons X avec les atomes d'un matériau solide cristallisé (dont l'organisation atomique présente un ordre à longue distance). Les plans cristallographiques dans lesquels sont répartis les atomes ont la capacité, dans des conditions particulières, à « réfléchir » le rayonnement X ; c'est le phénomène de diffraction. Ainsi, en orientant judicieusement un faisceau de rayons X par rapport à l'échantillon étudié et en positionnant judicieusement le détecteur, on peut capter le signal diffracté par une famille de plans cristallins de l'échantillon [2]. Les conditions de diffraction sont données par la loi de Bragg (Formule II.1).



$$n \cdot \lambda = 2 \cdot d \cdot \sin(\theta) \dots \dots \dots \text{II.1}$$

Où

n : nombre entier correspondant à l'ordre de la diffraction

$\lambda$ : longueur d'onde du rayonnement utilisé

d : distance interréticulaire

$\theta$  : angle de diffraction.

Les diagrammes de diffraction des rayons X sur poudre ont été recueillis par un diffractomètre automatique PANanalytical X'Pert Pro, muni d'un goniomètre  $\theta$ - $\theta$  en géométrie Bragg Brentano par réflexion, en utilisant un monochromateur primaire Ge(111) ( $\text{CuK}\alpha_1$ ,  $\lambda=1,54059 \text{ \AA}$ ). Le diffractomètre est équipé d'un détecteur spatial X'Celerator. L'analyse a été effectuée avec un pas de  $0,017^\circ$  ( $2\theta$ ) sur une plage d'angles de diffraction entre  $4$  et  $70^\circ$  ( $2\theta$ ) et un temps de mesure total de 2h-30 min. Les échantillons ont été soumis à une rotation de 16 tpm pendant la collecte des données afin d'améliorer les statistiques des particules.

### V.3. Analyse quantitative par la méthode de Rietveld

Une analyse quantitative a été réalisée en utilisant la diffraction des rayons X combinée à la méthode de Rietveld. Cette méthode, inventé par Rietveld [3], est actuellement la procédure la plus efficace pour analyser les données de diffraction des rayons X ou des neutrons sur poudre si la structure cristalline de l'échantillon est connue approximativement. Elle consiste à mesurer l'abondance relative des phases minéralogiques qui composent un matériau cristallin. C'est la seule technique capable de déterminer la teneur de chaque phase dans un échantillon. La méthode de Rietveld consiste donc à calculer le diffractogramme à partir d'un modèle structuré puis tenter de minimiser la différence avec le diffractogramme réel en utilisant la méthode des moindres carrées (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. Pour cela, la structure cristalline des phases présentes dans l'échantillon doit être connue.

Pour avoir une quantification fiable par la méthode de Rietveld, il est nécessaire d'avoir un échantillon correctement préparé, un diffractomètre bien aligné et entretenu et de bonnes descriptions structurales pour chaque phase cristalline. Avec ces pré-requis, un bon diagramme de diffraction de poudre peut être collecté et la quantification peut être effectuée.

En outre, chaque phase cristalline de l'échantillon doit être identifiée. C'est facile à dire, mais parfois assez complexe à réaliser, car il y a parfois de forts chevauchements de pics dans les diagrammes de diffraction, ce qui ne permet pas de déterminer de manière définitive toutes les phases cristallines présentes.

Le Tableau III.6 montre les codes ICSD (Inorganic Crystal Structure Database) et les formules chimiques des phases cristallines utilisées dans cette étude.

**Tableau III.6.** Codes ICSD et formules chimiques des différentes phases cristallines

Composés	Notation cimentaire	Formule chimique	Code ICSD
Belite	$\beta$ -C <sub>2</sub> S	Ca <sub>2</sub> SiO <sub>4</sub>	81096
Cub-Ye'elimite	C-C <sub>4</sub> A <sub>3</sub> S̄	Ca <sub>4</sub> Al <sub>6</sub> SO <sub>16</sub>	9560
Ortho-Ye'elimite	O-C <sub>4</sub> A <sub>3</sub> S̄	Ca <sub>4</sub> Al <sub>6</sub> SO <sub>16</sub>	80361
Brownmillerite	C <sub>4</sub> AF	C <sub>4</sub> Fe <sub>2</sub> Al <sub>2</sub> O <sub>10</sub>	009197
Mayenite	C <sub>12</sub> A <sub>7</sub>	Ca <sub>12</sub> Al <sub>14</sub> O <sub>33</sub>	241243
Anhydrite	CŠ	CaSO <sub>4</sub>	1956
Ettringite	AFt	Ca <sub>6</sub> Al <sub>2</sub> S <sub>3</sub> H <sub>64</sub> O <sub>50</sub>	155395
Magnésie	M	MgO	009853
Calcite	CĈ	CaCO <sub>3</sub>	80869
Quartz	S	SiO <sub>2</sub>	90145
Muscovite 2M <sub>1</sub>	Mu	KAl <sub>3</sub> Si <sub>3</sub> H <sub>2</sub> O <sub>12</sub>	34353
Gypse	CŠH <sub>2</sub>	CaSH <sub>4</sub> O <sub>6</sub>	081650
Portlandite	CH	CaH <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	73468
Kuzelite	C <sub>4</sub> AŠH <sub>12</sub>	Ca <sub>4</sub> Al <sub>2</sub> SH <sub>24</sub> O <sub>22</sub>	100138
Corindon	A	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	60419
Dolomite	CMĈ <sub>2</sub>	CaMgC <sub>2</sub> O <sub>6</sub>	40970
Hematite	F	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	022505

Dans le présent travail, toutes les phases cristallines ont été identifiées à l'aide d'un logiciel d'affinement Rietveld « X'Pert High Score Plus » de PANalytical avec la base des données des structures cristallines inorganiques (ICSD). Les spectres sont analysés par la méthode de Rietveld en utilisant le même logiciel et en utilisant la fonction pseudo-Voigt pour ajuster les formes des pics. Les paramètres globaux affinés étaient : les facteurs d'échelle de chaque phase, coefficients de bruit de fond, paramètres de maille de chaque phase, erreur de décalage

du zéro, paramètres de la forme du pic (y compris la correction de l'élargissement anisotrope, le cas échéant) de chaque phase et le coefficient d'orientation préférentielle, si nécessaire.

Il est très important de noter que l'erreur de précision de l'analyse quantitative par la méthode de Rietveld sur le ciment anhydre peut atteindre 2%, et peut être supérieure à 2% pour les échantillons hydratés car ils sont composés d'un mélange plus complexe [4,5].

#### V.4. Analyse quantitative par la méthode d'étalon interne

L'analyse minéralogique quantitative réalisée par la méthode de Rietveld ne prend en considération que la partie cristalline dans l'échantillon analysé. Les phases amorphes (AC<sub>n</sub>) ne peuvent plus être déterminées par cette méthode seule, car la DRX ne peut pas les identifier. Pour quantifier le contenu amorphe et toute phase cristalline non quantifiée (AC<sub>n</sub>) dans les clinkers et dans les pâtes des ciments, une approche d'étalon interne standard associée à la méthode de Rietveld a été utilisée [6]. Du quartz (99,56%, ABCR GmbH & Co. KG) a été ajouté aux échantillons en tant qu'étalon interne jusqu'à une teneur totale de 20% en masse, et ce mélange a été homogénéisé pendant 15 min dans un mortier en agate. Les diagrammes de poudre des ciments anhydres et des pâtes de ciments (après 1, 3, 7, 14 et 28 jours de durcissement) mélangés avec du quartz ont été quantifiés d'abord par la méthode de Rietveld pour déterminer la fraction cristalline. Le contenu cristallin non quantifié et amorphe (AC<sub>n</sub>) des échantillons préparés avec l'étalon interne a été calculée en comparant la valeur pondérale de l'étalon (W<sub>s</sub>) avec la valeur obtenue par la quantification Rietveld (R<sub>s</sub>) en se servant de la formule (II.2) suivante [7] :

$$AC_n = \frac{1 - \frac{W_s}{R_s}}{100 - W_s} * 10^4 \dots\dots\dots II.2$$

#### V.5. Analyse thermogravimétrique couplée à l'analyse calorimétrique différentielle (DSC/ATG)

L'analyse thermique (DSC-ATG) a été effectuée pour identifier et semi-quantifier les différentes phases dans les ciments et les pâtes, y compris la teneur en eau ou/et le dioxyde de carbone par le biais des pics endothermiques ou exothermiques de transformation. La teneur des composés peut être déterminée par leurs températures de décomposition. Les variations de poids et de température correspondent à des processus physico-chimiques, tels que la déshydratation, la décarbonatation et la cristallisation.

L'Analyse thermique gravimétrique (ATG) consiste à enregistrer en continu les variations de masse d'un échantillon soumis à une loi de chauffe dans une ambiance gazeuse donnée depuis la température ambiante jusqu'à 1150°C. La calorimétrie différentielle (DSC) mesure les variations d'enthalpie dans un matériau suite à l'évolution de ses propriétés chimiques et physiques en fonction de la température ou du temps.

Les thermogrammes sont réalisés sur un appareil SDT-Q600 de TA Instruments (New Castle, DE) en mode DSC/ATG. Les analyses sont effectuées sur des ciments et des pâtes (après arrêt de l'hydratation) broyés et tamisés à 80 µm avec une montée de température de 25 à 1000°C, et une vitesse de chauffage de 10 °C/min. Les échantillons à analyser sont mis dans des creusets de platine ouverts sous flux d'azote.

### **V.6. Analyse par calorimétrie isotherme**

Lors de l'hydratation du ciment, des réactions se produisent en dégageant une quantité de chaleur (exothermique). Cette chaleur dégagée est un bon indicateur du comportement réactionnel des minéraux du ciment avec l'eau, ce qui permet d'étudier la cinétique de l'hydratation et son intensité.

L'étude calorimétrique isotherme est réalisée pour déterminer le flux thermique des ciments hydratés dans un calorimètre (TAM) à huit canaux en utilisant des ampoules de verre. Les pâtes sont préparées en mélangeant 6 grammes de chaque ciment avec de l'eau, dont le rapport eau/ciment (E/C) est de 0,5. L'appareil utilise en parallèle une référence, mélangée à l'eau, de capacité calorifique équivalente à l'échantillon afin de minimiser les erreurs dues aux conditions extérieures. Le thermogramme de flux thermique est collecté après 7 jours d'hydratation à 20°C.

### **V.7. Analyse par microscopie électronique à balayage (MEB)**

Pour étudier la texture et morphologie des minéraux des ciments anhydres élaborés et de leurs pâtes durcies nous avons fait appel à l'analyse par microscopie électronique à balayage (MEB).

La microscopie électronique à balayage (MEB) est une analyse qui visualise des images agrandies révélant des informations microscopiques sur la taille, la forme, la composition, la cristallographie et d'autres propriétés physiques et chimiques d'un échantillon [8]. Cette

technique apporte des renseignements sur les aspects cristallins des phases minéralogiques qui composent les ciments et les hydrates formés pendant le durcissement.

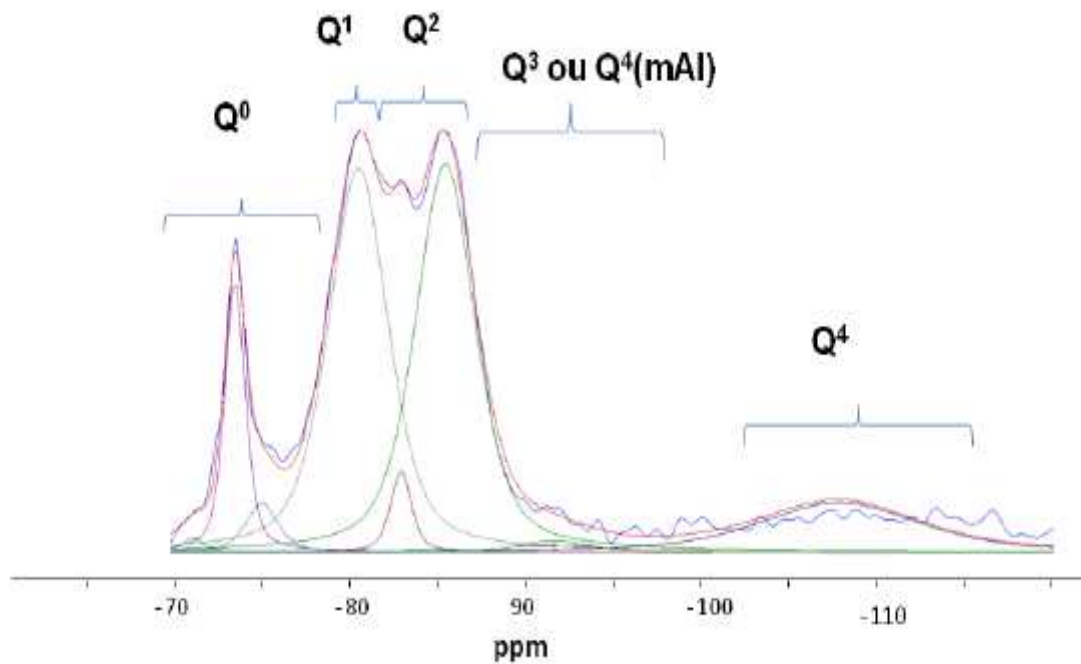
Les observations sont réalisées sur une fine pastille de pâte de ciment dont l'hydratation est déjà stoppée, en utilisant un Microscope Electronique à Balayage « Jeol JSM-6490LV » avec des électrons secondaires à 20 kV. L'échantillon est recouvert de graphite, par métallisation sous vide ( $10^{-5}$  torr) pendant 10 min jusqu'à obtenir 30 nm d'épaisseur, pour améliorer la conductivité électrique de l'échantillon et donc, de l'observation.

### V.8. Analyse par résonance magnétique nucléaire du solide (MAS-RMN du $^{29}\text{Si}$ et $^{27}\text{Al}$ )

La résonance magnétique nucléaire est l'une des méthodes non-destructives, de plus en plus exploitée pour caractériser les phases anhydres et hydratées du ciment. Elle fournit des informations importantes sur le développement de la microstructure de l'état frais à l'état durci. Cette méthode exploite l'interaction entre des noyaux à spin non nul et un champ magnétique externe pour obtenir des informations sur l'environnement atomique local d'un noyau spécifique. Dans les matériaux cimentaires, les noyaux  $^{29}\text{Si}$  et  $^{27}\text{Al}$  sont les plus étudiés. L'abondance naturelle d'un noyau influe sur le temps nécessaire de l'expérience pour obtenir un rapport signal/bruit acceptable. Une abondance naturelle plus élevée nécessite moins de temps d'expérience.

De nombreuses informations peuvent être obtenues à partir du noyau  $^{29}\text{Si}$  dans les matériaux cimentaires. Le  $^{29}\text{Si}$  rend compte de la structure des C-S-H en obtenant la longueur de chaîne moyenne, le pourcentage d'hydratation des C-S-H et éventuellement leur dégradation. La présentation des informations structurelles de la RMN du  $^{29}\text{Si}$  dans les silicates utilise souvent la notation Q :  $Q_n(mAl)$ , dont Q indique un tétraèdre de silice formant des ponts par l'intermédiaire de « n » atomes d'oxygène avec des tétraèdres adjacents et « m » sont des tétraèdres d'alumine (n et m varient de 0 à 4).

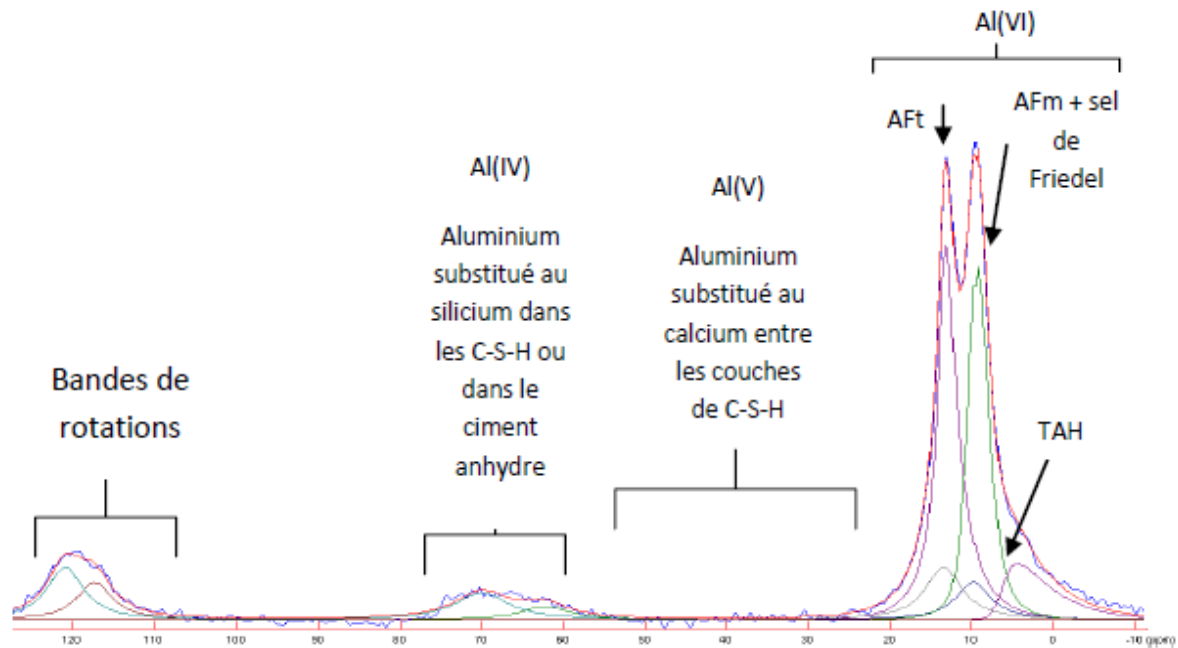
Pour la RMN du  $^{29}\text{Si}$ , un exemple de décomposition est présenté dans la Figure III.8 pour exposer les différents types de silicium observés. Les espèces  $Q_0$  représentent les phases anhydres. Les  $Q_1$  et  $Q_2$  font partie des chaînes de C-S-H. Les  $Q_3$  et  $Q_4$  sont attribuées à la polymérisation de chaînes comme celles rencontrées dans les matrices cimentaires ayant subi un processus de carbonatation.



**Figure III.8.** Exemple de spectre RMN du  $^{29}\text{Si}$  d'une pâte CEM I MK (10%) après 91 jours de cure à l'eau. La courbe expérimentale est représentée en bleu, les autres couleurs correspondent à la décomposition en fonction de l'espèce, et en rouge la courbe modèle recomposée [9].

Les informations obtenues par RMN du  $^{27}\text{Al}$  sont beaucoup plus limitées en raison de l'interaction quadripolaire du noyau de spin  $5/2$ . Cette interaction quadripolaire provoque un élargissement extrême des raies qui rend difficiles les distinctions fines dans l'environnement atomique local. Une augmentation du champ magnétique utilisé réduit considérablement ces effets. L'expérience de base de la RMN du  $^{27}\text{Al}$  ne donne que des informations sur la coordination du noyau d'aluminium, et non sur les liaisons locales spécifiques au noyau.

Un exemple de décomposition détectée par l'analyse RMN de  $^{27}\text{Al}$  est présenté dans la Figure III.9 pour exposer les différents types d'aluminium observés. Il est à noter que le pic du sel de Friedel se trouve confondu avec le pic des AFm.



**Figure III.9.** Exemple de spectre RMN de  $^{27}\text{Al}$  d'une pâte CEM I MK (10%) après 91 jours de cure à l'eau et ayant été au contact d'une solution NaOH 0,1 M + NaCl 0,5 M. La courbe expérimentale est représentée en bleu, les autres couleurs correspondent à la décomposition en fonction de l'espèce, et en rouge la courbe recomposée. (TAH : gel amorphe d'hydroxyde de calcium ou un aluminat de calcium hydraté) [9].

Dans cette étude, la MAS-RMN du  $^{29}\text{Si}$  et  $^{27}\text{Al}$  est réalisée sur des ciments anhydres et leurs pâtes. La MAS-RMN du  $^{29}\text{Si}$  est recueillie à température ambiante sur un spectromètre MAS-RMN Bruker AVIII HD 600 (champ magnétique de 14,1 T) à 119,8 MHz avec une sonde DVT à triple résonance de 2,5 mm utilisant des rotors en zircone à des vitesses de rotation de 15 kHz. Les expériences sont réalisées avec un découplage  $^1\text{H}$  (séquence cw) en appliquant une impulsion ( $\pi/2$ ), une impulsion d'excitation de 5  $\mu\text{s}$  et un temps de relaxation de 30s et 10800 scans. Les spectres MAS-NMR du  $^{27}\text{Al}$  sont enregistrés dans des conditions similaires à celles du  $^{29}\text{Si}$  MAS-NMR, mais à 156,4 MHz et les rotors donnent des taux de rotation de 20 kHz. Les expériences sont réalisées en appliquant une seule impulsion ( $\pi/12$ ), une impulsion d'excitation de 1  $\mu\text{s}$ , un temps de relaxation de 5s et 200 scans. Les déplacements chimiques de  $^{29}\text{Si}$  et  $^{27}\text{Al}$  sont référencés par rapport à une solution externe de tétraméthylsilane (TMS) et une solution de  $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$  1 M respectivement.

### **V.9. Analyse par spectrométrie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR)**

La spectrométrie infrarouge est utilisée dans cette étude pour suivre l'évolution de l'hydratation des ciments élaborés tout en identifiant les différentes phases minéralogiques cristallisées, mal cristallisées ou présentes en faibles quantités et qui peut être non détectables par la DRX. Cette technique permet de reconstituer la nature chimique d'un produit par identification de certaines bandes d'absorption présentes sur un spectre. Chaque bande d'absorption correspond à un mode de vibration d'une liaison chimique entre deux atomes, et si une liaison chimique est caractéristique d'un constituant, elle peut être considérée comme un traceur de celui-ci [10].

L'analyse infrarouge à transformée de Fourier (FTIR) est réalisée avec un spectromètre "alpha Bruker" muni d'un ATR diamant (Attenuated Total Reflection). L'échantillon est placé directement sur le cristal (diamant) pour l'analyse au spectrophotomètre.

### **V.10. Détermination de la surface spécifique par la méthode de Blaine et la méthode BET**

Dans cette étude nous avons utilisé deux méthodes pour la détermination de la surface spécifique des ciments élaborés. La méthode de Blaine, dite perméabilité à l'air, est une estimation des aire de tous les grains par unité de masse d'une poudre, exprimée en  $m^2/kg$ . La surface spécifique Blaine est déterminée indirectement en mesurant le temps de découlement d'un volume d'air connu à travers un lit de poudre. La surface de Blaine des ciments anhydres est mesurée selon la norme ASTM C204 à l'aide de l'appareil de Blaine.

La seconde est la méthode BET (Brunauer-Emmett-Teller) [11] qui est utilisée pour décrire l'adsorption physique. Le principe de cette méthode est fondé sur les phénomènes d'adsorption et de désorption d'un gaz inerte (par exemple l'azote) sur des particules poreuses. Les mesures sont effectuées sur un appareil automatique MICROMERITICS ASAP 2020 (Micromeritics Instrument Corp, GA, USA). Les isothermes à faibles pressions partielles du gaz inerte ( $N_2$ , à température ambiante) sont utilisées pour déterminer les surfaces spécifiques. La surface totale des poudres est calculée en utilisant la théorie de Langmuir et la méthode BET. La méthode BET donne des résultats deux à trois fois supérieurs aux valeurs de perméabilité à l'air (méthode Blaine) car elle inclut les surfaces internes présentes dans les microfissures ou dans les pores ouverts à une seule extrémité.



**V.11 Essai mécanique (résistance à la compression)**

La résistance à la compression du mortier est considérée comme significative de la résistance du ciment. Elle dépend de la classe du ciment et elle est exprimée en Méga Pascal (MPa).

Des essais de résistance à la compression sur mortiers sont sur les ciments bélitiques sulfoalumineux (BYF) élaborés, avec un rapport eau/ciment de 0,5 en employant des éprouvettes normalisées (4 x 4 x 16 cm<sup>3</sup>). Le mortier utilisé est réalisé conformément à la norme EN196-1. Le sable utilisé est un sable normalisé « CEM EN196-1 ». Les éprouvettes subissent d'abord un test de flexion trois points qui cassent les éprouvettes en deux parties. Chaque morceau subit ensuite un test de compression à l'aide d'une presse hydraulique 3R telle qu'elle est décrite par la norme EN 196-1.

## VI. Références bibliographiques

- [1] M. García-Maté, A.G. De La Torre, L. León-Reina, E.R. Losilla, M.A.G. Aranda, I. Santacruz, Effect of calcium sulfate source on the hydration of calcium sulfoaluminate eco-cement, *Cem. Concr. Compos.* 55 (2015) 53–61. <https://doi.org/10.1016/j.cemconcomp.2014.08.003>.
- [2] <https://cmtc.grenoble-inp.fr/fr/equipements/drx>, Plateforme technologique de caractérisation des matériaux.
- [3] H.M. Rietveld, A profile refinement method for nuclear and magnetic structures, *J. Appl. Crystallogr.* 2 (1969) 65–71. <https://doi.org/10.1107/s0021889869006558>.
- [4] G. Álvarez-Pinazo, A. Cuesta, M. García-Maté, I. Santacruz, E.R. Losilla, A.G.D. La Torre, L. León-Reina, M.A.G. Aranda, Rietveld quantitative phase analysis of Yeelite-containing cements, *Cem. Concr. Res.* 42 (2012) 960–971. <https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2012.03.018>.
- [5] M.A.G. Aranda, A.G. De la Torre, L. León-Reina, Powder-diffraction characterization of cements, in: *Int. Tables Crystallogr.*, 2019: pp. 855–867. <https://doi.org/10.1107/97809553602060000986>.
- [6] A.G. De la Torre, S. Bruque, M.A.G. Aranda, Rietveld quantitative amorphous content analysis, *J. Appl. Crystallogr.* 34 (2001) 196–202. <https://doi.org/10.1107/S0021889801002485>.
- [7] A.G. De La Torre, S. Bruque, M.A.G. Aranda, Rietveld quantitative amorphous content analysis, *J. Appl. Crystallogr.* 34 (2001) 196–202. <https://doi.org/10.1107/S0021889801002485>.
- [8] J.I. Goldstein, D.E. Newbury, J.R. Michael, N.W.M. Ritchie, J.H.J. Scott, D.C. Joy, *Scanning Electron Microscope (SEM) Instrumentation*, 2018. [https://doi.org/10.1007/978-1-4939-6676-9\\_5](https://doi.org/10.1007/978-1-4939-6676-9_5).
- [9] M. Saillio, *Interactions physico-chimiques ions-matrice dans les bétons sains ou carbonatés : influence sur le transport ionique*, Université Paris-Est, 2012. Français. NNT : 2012PEST1033 . tel-00777946 HAL, 2012.
- [10] F. Farcas, P. Touzé, La spectrométrie infrarouge à transformée de Fourier (IRTF) Une méthode intéressante pour la caractérisation des ciments, *Bull. Des Lab. Des Ponts Chaussées.* 230 (2001) 77–88.
- [11] S. Brunauer, P.H. Emmett, E. Teller, Adsorption of Gases in Multimolecular Layers, *J. Am. Chem. Soc.* 60 (1938) 309–319. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2016.10.086>.

# Chapitre IV

**Synthèse et caractérisation d'un clinker bélitique sulfoalumineux  
riche en ferrite (BYF)**

# Chapitre IV

## Synthèse et caractérisation d'un clinker bélitique sulfoalumineux riche en ferrite (BYF)

---

### Table des matières

Liste des figures.....	115
Liste des tableaux .....	116
I. Introduction.....	117
II. Préparation du mélange cru et du précurseur hydrothermal du clinker BYF .....	118
III. Caractérisation du précurseur hydrothermal et du mélange cru sec .....	119
III.1. Analyse chimique par fluorescence X.....	119
III.2. Caractérisation minéralogique par diffraction des rayons X du précurseur hydrothermale (HT) et du mélange sec (DM) .....	120
III.3. Analyse thermogravimétrique du précurseur hydrothermal.....	121
III.4. Quantification des phases cristallines par la méthode de Rietveld du précurseur hydrothermal (HT) et du mélange cru sec (DM) .....	122
IV. Cuisson du précurseur hydrothermal (HT) et du mélange préparé par la méthode sèche (DM)...	125
V. Caractérisation par diffraction des rayons X des clinkers bélitiques sulfoalumineux (BYF) obtenus .....	126
V.1. Clinker BYF élaboré par la méthode sèche .....	126
V.2. Clinkers BYF préparés par la méthode hydrothermale .....	127
V.3. Comparaison minéralogique entre les clinkers BYF élaborés par les deux méthodes (sèche et hydrothermale) .....	130
VI. Quantification des phases minéralogiques des clinkers synthétisés par la méthode de Rietveld..	131
VII. Caractéristiques chimiques et physiques des clinkers BYF synthétisés .....	136
VII.1. Compositions chimiques des clinkers élaborés déterminées par FRX.....	137
VII.2. Surface spécifique et densité des clinkers synthétisés .....	138
VIII. Caractéristiques texturales et morphologiques des clinkers élaborés .....	139

IX. Préparation des ciments sulfoalumineux bélitiques BYF.....	140
X. Conclusion.....	141
XI. Références bibliographiques .....	143

## Liste des figures

- Figure IV.1.** Diffractogrammes RX du précurseur hydrothermal (HT) et sec (DM).
- Figure IV.2.** Courbes ATG-DTG du précurseur hydrothermique HT.
- Figure IV.3.** Diffractogrammes RX expérimental et calculé après affinement Rietveld du mélange sec (DM) simulés par le logiciel X'Pert High Score Plus.
- Figure IV.4.** Diffractogrammes RX expérimental et calculé après affinement Rietveld du mélange hydrothermal (HT) simulés par le logiciel X'Pert High Score Plus.
- Figure IV.5.** Diffractogramme RX du clinker bélitique sulfoalumineux préparé par la méthode sèche (DM-BYF-1300).
- Figure IV.6.** Diffractogramme RX du clinker bélitique sulfoalumineux HT-BYF-1100.
- Figure IV.7.** Diffractogramme RX du clinker bélitique sulfoalumineux HT-BYF-1200.
- Figure IV.8.** Diffractogramme RX du clinker bélitique sulfoalumineux HT-BYF-1250.
- Figure IV.9.** Diffractogramme RX du clinker bélitique sulfoalumineux HT-BYF-1300.
- Figure IV.10.** Diffractogrammes RX des clinkers synthétisés par les deux méthodes (sèche et hydrothermale) à différentes températures de cuisson (1100, 1200, 1250 et 1300°C).
- Figure IV.11.** Diffractogrammes RX expérimental et calculé après affinement Rietveld simulés par le logiciel X'Pert High Score Plus, du clinker **DM-BYF-1300**.
- Figure IV.12.** Diffractogrammes RX expérimental et calculé après affinement Rietveld, simulés par le logiciel X'Pert High Score Plus, du clinker **HT-BYF-1100**.
- Figure IV.13.** Diffractogrammes RX expérimental et calculé après affinement Rietveld, simulés par le logiciel X'Pert High Score Plus, du clinker **HT-BYF-1200**.
- Figure IV.14.** Diffractogrammes RX expérimental et calculé après affinement Rietveld, simulés par le logiciel X'Pert High Score Plus, du clinker **HT-BYF-1250**.
- Figure IV.15.** Diffractogrammes RX expérimental et calculé après affinement Rietveld, simulés par le logiciel X'Pert High Score Plus, du clinker **HT-BYF-1300**.
- Figure IV.16.** Micrographies MEB des clinkers BYF élaborés (A) HT-BYF-1200 (B) DM-BYF-1300.

## Liste des tableaux

- Tableau IV.1.** Compositions chimique et minéralogique ciblées des clinkers bélitiques sulfoalumineux à fabriquer.
- Tableau IV.2.** Dosage massique en matières premières et composition chimique du mélange cru préparé.
- Tableau IV.3.** Compositions chimiques du mélange cru sec et du précurseur hydrothermal
- Tableau IV.4.** Formules chimiques et codes ICSD des phases minéralogiques contenues dans les matériaux étudiés.
- Tableau IV.5.** Compositions minéralogiques (% massique des phases) des mélanges HT et DM déterminée par la méthode Rietveld.
- Tableau IV.6.** Codes ICSD des phases minéralogiques contenues dans les clinkers élaborés.
- Tableau IV.7.** Compositions minéralogiques (% massique), déterminées par la méthode de Rietveld, des clinkers synthétisés (DM-BYF, HT-BYF) à différentes températures de cuisson.
- Tableau IV.8.** Composition chimiques (% massique) par FRX des clinkers HT-BYF-1200 et DM-BYF-1300.
- Tableau IV.9.** Propriétés physiques des clinkers synthétisés (HT-BYF-1200 et DM-BYF-1300).

## I. Introduction

En vue de l'obtention d'un ciment bélitique sulfoalumineux, riche en ferrite (BYF) et réactif, à basse température de cuisson, le processus de synthèse par la méthode hydrothermale peut être très utile en utilisant des déchets industriels et matériaux naturels comme matières premières. Ceci permet la formation des phases réactives principales des ciments bélitiques sulfoalumineux, en l'occurrence de la bélite ( $C_2S$ ), la ye'elinite ( $C_4A_3\check{S}$ ) et la ferrite ( $C_4AF$ ).

Ce chapitre se concentre en premier temps sur la synthèse d'un clinker bélitique sulfoalumineux (BYF) très réactif, à partir d'un mélange de déchets industriels sources de chaux, de silice et de fer, ainsi que des matériaux naturels. Les déchets industriels utilisés sont la poussière de chaux éteinte, la vase du barrage hydraulique de Brizina et le minerai de fer provient de l'industrie de l'acide sulfurique de l'Espagne. Comme matière première naturelle, nous avons employé le gypse du gisement de Chlef, Algérie et l'alumine pure.

Dans ce travail, nous avons utilisé deux méthodes de synthèse : la méthode sèche qui est directe, et la méthode hydrothermale qui consiste à préparer d'abord des précurseurs hydratés par chauffage-agitation sous pression avant la cuisson. Les produits obtenus par les deux méthodes de synthèse (clinkers bélitiques sulfoalumineux) ont subi des analyses et des caractérisations par différentes techniques, FRX, DRX-Rietveld, ATG, BET, Blaine, Densité et MEB, afin d'identifier les phases formées durant le traitement hydrothermal et après cuisson et d'évaluer les performances minéralogiques du clinker obtenu.



## II. Préparation du mélange cru et du précurseur hydrothermal du clinker BYF

Pour la fabrication du clinker bélitique sulfoalumineux (BYF) à l'échelle de laboratoire par les deux méthodes (sèche et hydrothermale), nous avons ciblé les compositions, chimique et minéralogique, présentée dans le Tableau IV.1. Les produits à élaborer sont des clinkers contenant de la ye'elinite ( $C_4A_3\check{S}$ ), de la bélite ( $C_2S$ ), de la ferrite ( $C_4AF$ ) et d'anhydrite ( $C\check{S}$ ).

**Tableau IV.1.** Compositions chimique et minéralogique ciblées des clinkers bélitiques sulfoalumineux à fabriquer

Composition chimique (% mass)		Composition minéralogique (% mass)	
<b>CaO</b>	53,97	<b>C<sub>2</sub>S</b>	55
<b>SiO<sub>2</sub></b>	19,18	<b>C<sub>4</sub>A<sub>3</sub>Š</b>	25
<b>Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>	15,68	<b>C<sub>4</sub>AF</b>	15
<b>SO<sub>3</sub></b>	06,22	<b>CŠ</b>	5
<b>Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>	04,92	-	-

Un mélange cru des matières premières est préparé (voir chapitre III) selon les proportions indiquées dans le Tableau IV.2. Le mélange est composé de vase de barrage hydraulique (SLD), poussière de chaux éteinte (DL), gypse naturel (GS), minerai de fer (IO) et alumine pure (PA).

**Tableau IV.2.** Dosage massique en matières premières et composition chimique du mélange cru préparé

Composition du mélange cru en matières premières (% mass)		Composition chimique du mélange cru (% mass)	
<b>Vase du barrage (SLD)</b>	33,10	<b>CaO</b>	53,97
<b>Poussière de chaux éteinte (DL)</b>	46,51	<b>SiO<sub>2</sub></b>	19,18
<b>Gypse(GS)</b>	11,02	<b>Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>	15,68
<b>Alumine pure (PA)</b>	07,30	<b>SO<sub>3</sub></b>	06,22
<b>Minerai de fer (IO)</b>	02,06	<b>Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>	04,92

A côté de la méthode sèche, qui consiste en la fabrication du clinker par cuisson directe du mélange cru préparé, la méthode hydrothermale a été utilisée dans la synthèse du clinker bélitique sulfoalumineux pour améliorer sa réactivité hydraulique en assurant la formation des phases réactives de ses minéraux. Cette méthode consiste principalement à préparer des précurseurs hydratés (précurseurs hydrothermaux) à partir d'un mélange cru préparé selon le

Tableau IV.2. Ce mélange cru est activé en utilisant de l'eau distillée, de la chaleur et de l'agitation sous pression. Il est mélangé avec de l'eau distillée avec un rapport liquide/solide égal à 5, puis mis sous agitation continue pendant quatre heures sous pression à température de 100°C dans réacteur autoclavé. Après traitement, la suspension liquide obtenue est filtrée sous vide puis séchée à 60°C dans une étuve pendant 24 h, avant d'être pressée à l'aide d'une presse manuelle pour former des pastilles de 2g favorables à la cuisson. Le précurseur hydrothermal du clinker BYF ainsi obtenu est dénommé (HT). Un autre mélange de composition similaire, mais sans traitement hydrothermal, dénommé DM, a été préparé à sec pour contrôler l'effet de la méthode hydrothermale sur la synthèse du ciment.

### III. Caractérisation du précurseur hydrothermal et du mélange

#### cru sec

Après broyage à 80 microns et homogénéisation, le mélange cru sec (DM) et le précurseur hydrothermal (HT)) ont été analysés par les techniques de fluorescence X (FRX) et diffraction des rayons X (DRX) pour déterminer leurs compositions chimiques et minéralogiques. L'analyse thermogravimétrique (ATG) a également été utilisée pour montrer la formation de certains hydrates dans le précurseur obtenu par traitement hydrothermal. Les différentes phases minéralogiques présentes dans les deux mélanges ont été quantifiées par la méthode de Rietveld.

#### III.1. Analyse chimique par fluorescence X

Les compositions chimiques du mélange sec (DM) et du précurseur hydrothermal (HT) ont été déterminée par la technique de Fluorescence des Rayons RX, dont les résultats sont illustrés dans le Tableau IV.3. Ces compositions reflètent celles des matières premières utilisées. Le calcul de cru menant au clinker BYF fait sortir les compositions en oxydes des mélanges du Tableau IV.3. Ces mélanges sont riches en chaux, silice, alumine et en oxydes de fer et de soufre, constituants permettant la formation des minéraux désirés du clinker bélitique sulfoalumineux lors de la cuisson.

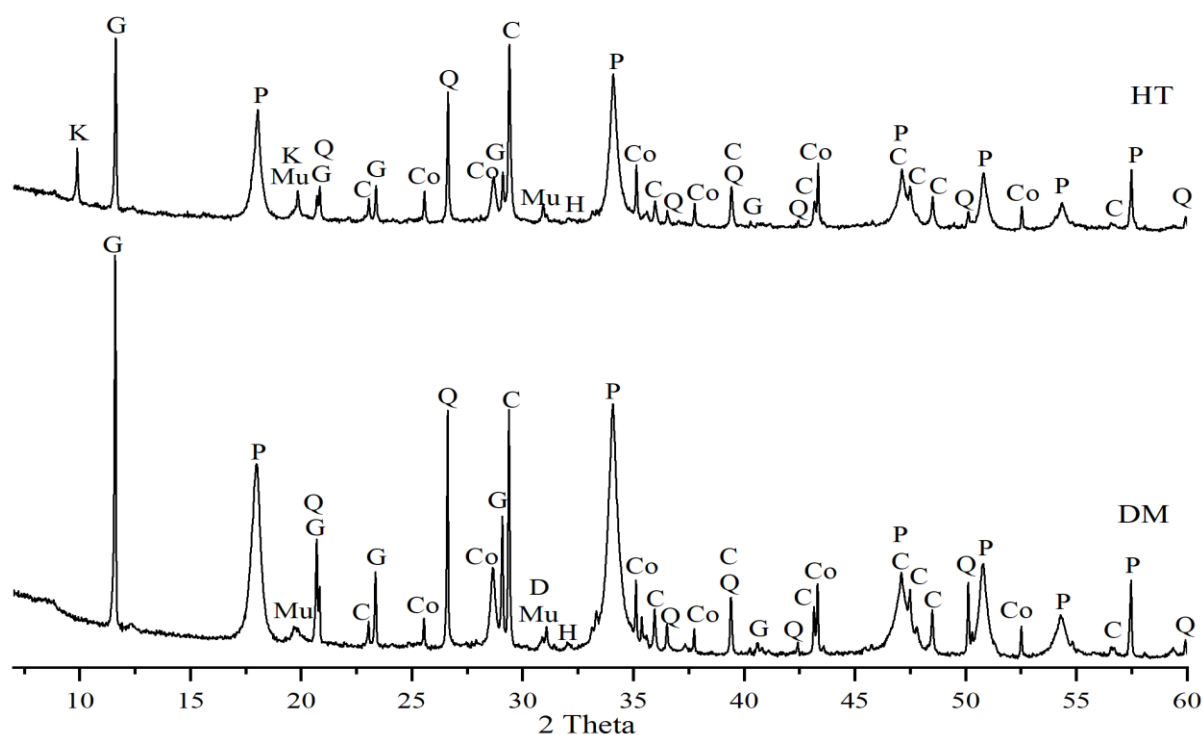
Tableau IV.3. Compositions chimiques du mélange cru sec et du précurseur hydrothermal

Mélange	Compositions chimiques en oxydes (% massique)											
	CaO	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	SO <sub>3</sub>	MgO	K <sub>2</sub> O	Na <sub>2</sub> O	MnO	ZnO	TiO <sub>2</sub>	PAF
DM	43,14	14,78	11,59	3,35	5,33	1,13	0,98	0,08	0,04	0,07	0,20	19,30
HT	42,91	14,37	11,06	3,15	5,05	1,08	0,73	0,09	0,03	0,02	0,11	21,38

P.A.F: Perte au feu.

### III.2. Caractérisation minéralogique par diffraction des rayons X du précurseur hydrothermale (HT) et du mélange sec (DM)

Pour déterminer les compositions minéralogiques des deux mélanges (DM et HT) et étudier l'effet du traitement hydrothermal sur la formation des minéraux dans le précurseur du mélange cru, la technique de diffraction des rayons X a été utilisée. Les résultats sont donnés dans la Figure IV.1.



Q: Quartz C: Calcite Mu: Muscovite D: Dolomite G: Gypsum P: Portlandite  
H: Hematite Co: Corundum K: Kuzelite.

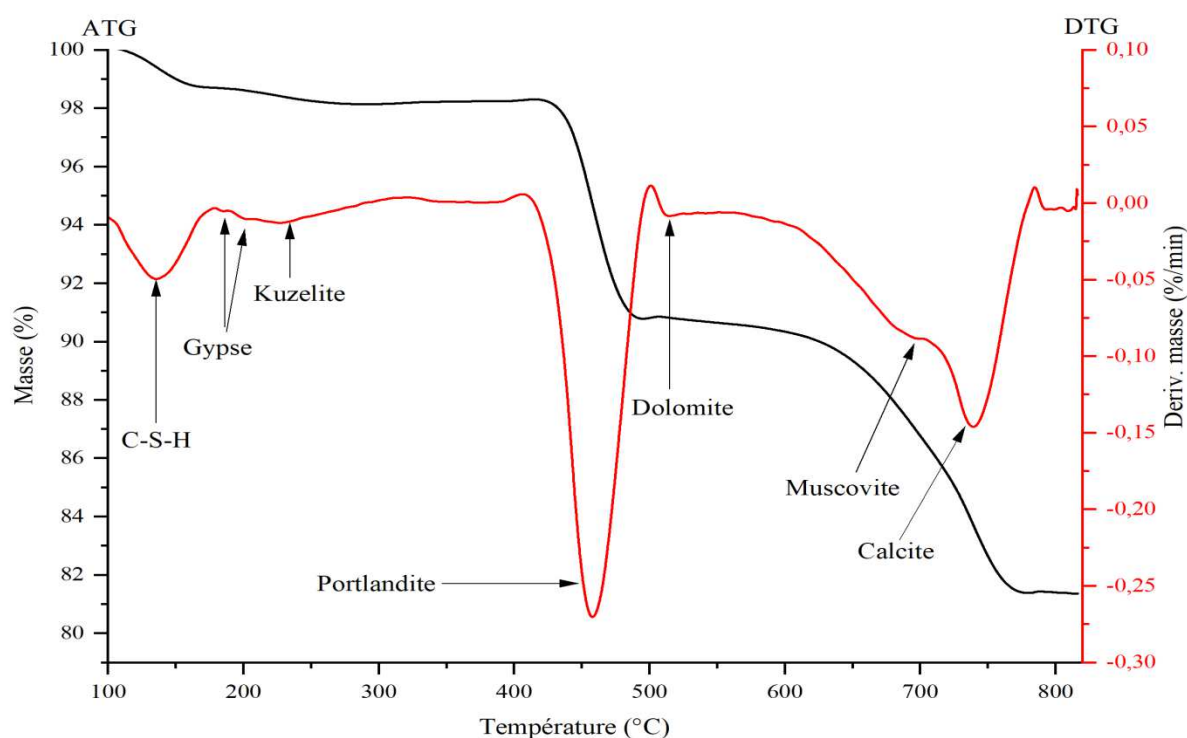
Figure IV.1. Diffractogrammes RX du précurseur hydrothermal (HT) et sec (DM)

Les résultats de DRX obtenus montrent que les mélanges (DM et HT) sont composés principalement des minéraux de départ : quartz, calcite, muscovite, dolomite, gypse, portlandite, corindon et hématite. Cependant, une différence dans les intensités des pics

caractéristiques du gypse et du corindon entre les deux mélanges a été observée, en plus de la formation de la kuzelite ( $C_4A\check{S}H_{12}$ ) dans le mélange HT. Il est également constaté que les intensités des pics de portlandite et du quartz dans le diffractogramme du mélange HT sont inférieures à celles du mélange DM. Ceci est dû à l'activation chimique de ces deux minéraux par le traitement hydrothermal, ce qui conduit à la formation des C-S-H par réaction pouzzolanique entre eux [1,2], tout en réduisant leurs quantités dans le mélange. La formation du minéral amorphe C-S-H dans le précurseur HT conduit à l'amélioration du processus de clinkérisation du mélange hydrothermal lors de la cuisson [1-3].

### III.3. Analyse thermogravimétrique du précurseur hydrothermal

L'analyse thermogravimétrique (ATG) a été utilisée pour confirmer les résultats de l'analyse minéralogique par diffraction des rayons X et visualiser les transformations des minéraux lors du traitement hydrothermal. Les résultats de l'analyse ATG du mélange après traitement hydrothermal (HT) sont représentés par les diagrammes de la Figure IV.2.



**Figure IV.2.** Courbes ATG-DTG du précurseur hydrothermique HT

Les diagrammes ATG-DTG montrent la présence de deux pics endothermiques caractéristiques de la formation de deux nouveaux minéraux, en plus des minéraux de départ détectés par la DRX (calcite, muscovite, gypse, portlandite et dolomite). Ces deux pics

correspondent à deux pertes de masse. La première perte de masse est enregistrée sur le diagramme ATG entre 130 et 180°C et elle est due à la décomposition du gel C-S-H formé par réaction pouzzolanique entre la silice et la portlandite chimiquement activées lors du traitement hydrothermal [4]. Le gel C-S-H n'a pas été détecté par DRX du fait de son aspect amorphe. La dixième perte de masse est observée entre 200 et 250°C et confirme la formation de kuzélite [5]. La formation de ces deux minéraux (C-S-H et kuzélite) dans le mélange cru HT, due au traitement hydrothermal, permet de les transformer facilement en bélite réactive ( $\beta$ -C<sub>2</sub>S) et Ye'elinite (C<sub>4</sub>A<sub>3</sub>S̄) lors de la cuisson [3].

### III.4. Quantification des phases cristallines par la méthode de Rietveld du précurseur hydrothermal (HT) et du mélange cru sec (DM)

La diffraction des rayons X combinée à la méthode de Rietveld permet la mesure directe des teneurs des phases dans le matériau. Nous avons utilisé cette méthode pour quantifier les différents minéraux existant dans les deux mélanges (HT et DM), ce qui permet l'évaluation de l'activation chimique des constituants par le traitement hydrothermal et son effet sur la formation de certains minéraux dans le mélange HT.

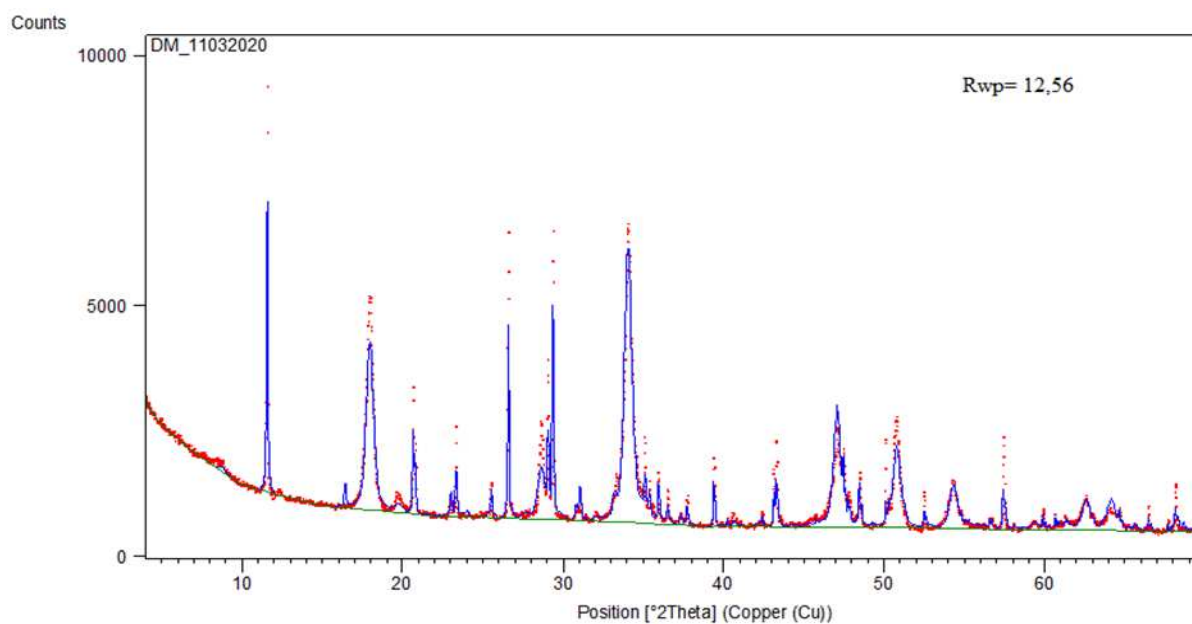
Pour simuler les diffractogrammes RX, nous avons utilisé le logiciel d'affinement de la méthode de Rietveld «X'Pert HighScore Plus», dont les codes cristallographiques ICSD (Inorganic Crystal Structure Database) de chaque phase utilisée pour l'affinement sont donnés dans le Tableau IV.4.

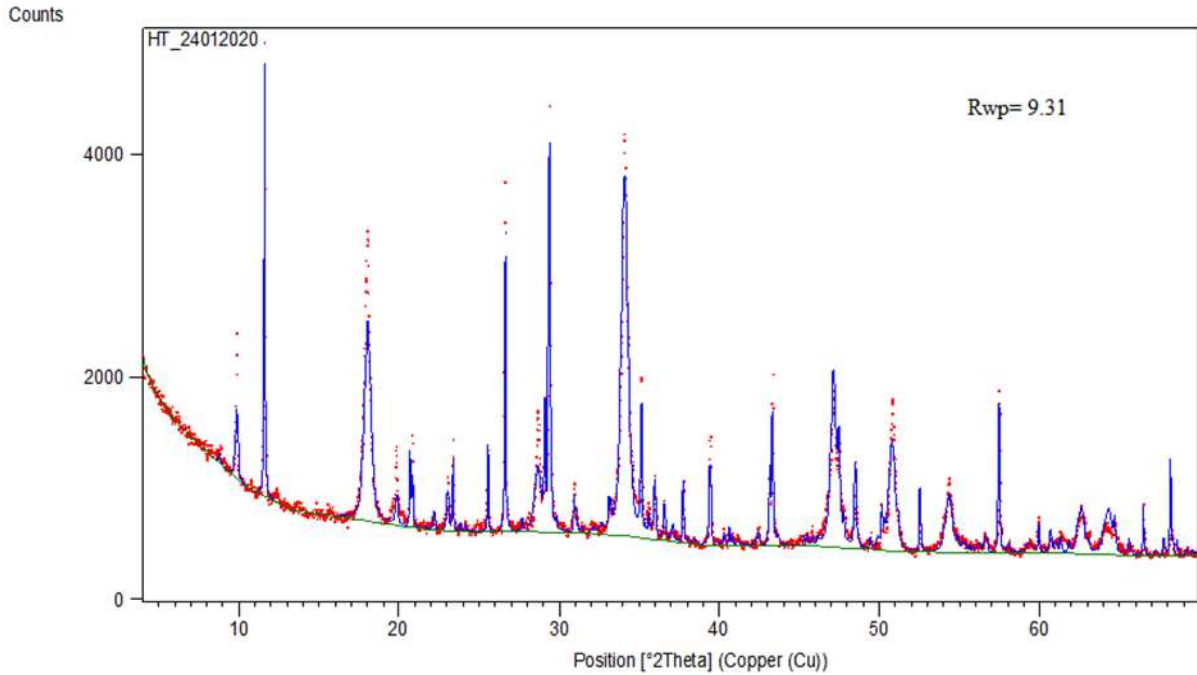
Nous avons adopté une stratégie d'affinement en commençant par l'affinement en mode semi-automatique, ce qui permet de se rapprocher efficacement et rapidement à la solution. A ce stade les paramètres affinés sont le bruit de fond, le zéro shift, le facteur d'échelle, les paramètres de maille, le 1<sup>er</sup> paramètre de Cagliotti (W), les orientations préférentielles et certains paramètres structuraux, comme le facteur d'agitation thermique global et l'asymétrie des pics.

**Tableau IV.4.** Formules chimiques et codes ICSD des phases minéralogiques contenues dans les matériaux étudiés

Phase minéralogique	Notation cimentaire	Formule chimique	Code ICSD
Calcite	$\overset{\wedge}{C}\overset{\wedge}{C}$	$\text{CaCO}_3$	80869
Quartz	S	$\text{SiO}_2$	90145
Muscovite 2M <sub>1</sub>	Mu	$\text{KAl}_3\text{Si}_3\text{H}_2\text{O}_{12}$	34353
Gypse	$\overset{\wedge}{C}\overset{\wedge}{S}\overset{\wedge}{H}_2$	$\text{CaSH}_4\text{O}_6$	081650
Portlandite	CH	$\text{CaH}_2\text{O}_2$	73468
Kuzelite	$\overset{\wedge}{C}_4\overset{\wedge}{A}\overset{\wedge}{S}\overset{\wedge}{H}_{12}$	$\text{Ca}_4\text{Al}_2\text{SH}_{24}\text{O}_{22}$	100138
Corindon	A	$\text{Al}_2\text{O}_3$	60419
Dolomite	$\overset{\wedge}{C}\overset{\wedge}{M}\overset{\wedge}{C}_2$	$\text{CaMgC}_2\text{O}_6$	40970
Hématite	F	$\text{Fe}_2\text{O}_3$	022505

Les Figures IV.3 et IV.4 représentent les diffractogrammes RX des mélanges DM et HT obtenus par la méthode sèche et hydrothermale simulés par le logiciel d'affinement Rietveld « X'Pert High Score Plus ». Une bonne superposition entre le DRX calculé et celui expérimental est observée avec des facteurs d'accord d'affinement Rwp égale à 12,56 pour DM et 9,31 pour HT, ce qui confirme le bon déroulement de l'affinement. Les résultats de la quantification minéralogique par la méthode de Rietveld ont donnés dans le Tableau IV.5.

**Figure IV.3.** Diffractogrammes RX expérimental et calculé après affinement Rietveld du mélange sec (DM) simulés par le logiciel X'Pert High Score Plus



**Figure IV.4.** Diffractogrammes RX expérimental et calculé après affinement Rietveld du mélange hydrothermal (HT) simulés par le logiciel X'Pert High Score Plus

D'après les résultats des compositions minéralogiques en phases cristallines, déterminées par la méthode de Rietveld (Tableau IV.5), les deux mélanges DM et HT préparés par la méthode sèche et hydrothermale respectivement, sont composés principalement des minéraux de départ, en l'occurrence, le quartz, la calcite, la muscovite, la dolomite, le gypse, la portlandite, le corindon et l'hématite. Cependant, une diminution des quantités de gypse, de portlandite et de corindon est observée pour le mélange HT, ce qui a été traduit par la formation de la kuzélite ( $C_4A\check{S}H_{12}$ ). La formation de ce minéral ( $C_4A\check{S}H_{12}$ ) résulte de la réaction entre le gypse, la portlandite et le corindon après être activés chimiquement dans la solution hydrothermale. La quantité de muscovite diminue également par traitement hydrothermal (Tableau IV.5), ce qui est dû à l'amorphisation d'une partie de ce minéral pour former le gel C-S-H. La formation de ce gel par le traitement hydrothermal a été confirmée par l'analyse ATG (Figure IV.2). La diminution de la quantité de portlandite dans le mélange HT résulte également de sa réaction pouzzolanique avec la silice en produisant le minéral amorphe C-S-H [1,2], ce qui est due à l'activation chimique de ces minéraux par le traitement hydrothermal. La formation des C-S-H et la kuzélite ( $C_4A\check{S}H_{12}$ ), ainsi que l'activation chimique des autres constituants dans le mélange HT conduisent à l'amélioration du processus de clinkérisation en produisant des minéraux actives à basse température lors de la cuisson [1,2]. Une augmentation des pourcentages de quartz et de la calcite dans le mélange hydrothermal (HT) a



été observée, ce qui pourrait être expliqué par une diminution de la masse cristalline de l'échantillon analysé, car le calcul par la méthode de Rietveld ne prend en compte que les phases cristallines détectées par DRX. Ceci atteste que les quantités des phases amorphes des gels C-S-H, C-A-S-H et C-A-Š-H augmentent par le traitement hydrothermal du mélange cru et donc, leur transformation en phases réactives du clinker BYF pendant le processus de clinkérisation se déroule facilement à des températures plus basses [1,2,6,7].

**Tableau IV.5.** Compositions minéralogiques (% massique des phases) des mélanges HT et DM déterminée par la méthode Rietveld

Phases minéralogiques	Compositions des mélanges (% massique)	
	DM	HT
Quartz	6,3 (2)	7,2 (1)
Calcite	10,6 (2)	15,5 (7)
Muscovite 2M <sub>1</sub>	10,0 (1)	5,0 (3)
Corindon	7,1 (3)	12,3 (2)
Gypse	4 (1)	2,3 (6)
Portlandite	60,1 (4)	53,1 (4)
Kuzelite	-	3,7 (1)
Hematite	0,9 (1)	0,9 (5)
Dolomite	1,0 (2)	1,0 (2)

N.B. Les nombres entre parenthèses sont des erreurs mathématiques provenant des ajustements Rietveld

#### IV. Cuisson du précurseur hydrothermal (HT) et du mélange préparé par la méthode sèche (DM)

La deuxième étape du processus de synthèse est la cuisson du mélange cru sec (DM) et celui obtenu après traitement hydrothermal (HT) à 900°C, avec une vitesse de chauffage de 10°C/min, puis à la température finale de cuisson (1100-1300°C) avec une vitesse de 5°C/min, suivie d'un refroidissement rapide à l'air.

Le clinker obtenu par cuisson du mélange sec (DM) à 1300°C est dénommé "DM-BYF-1300", tandis que les clinkers obtenus à 1100, 1200, 1250 et 1300°C, préparés par la méthode hydrothermale sont dénommés "HT-BYF 1100", "HT-BYF-1200", "HT-BYF-1250" et "HT BYF-1300", respectivement. Les clinkers bélitiques sulfoalumineux obtenus ont été broyés à une granulométrie de 80 µm, avant d'entamer les analyses et caractérisations par différentes

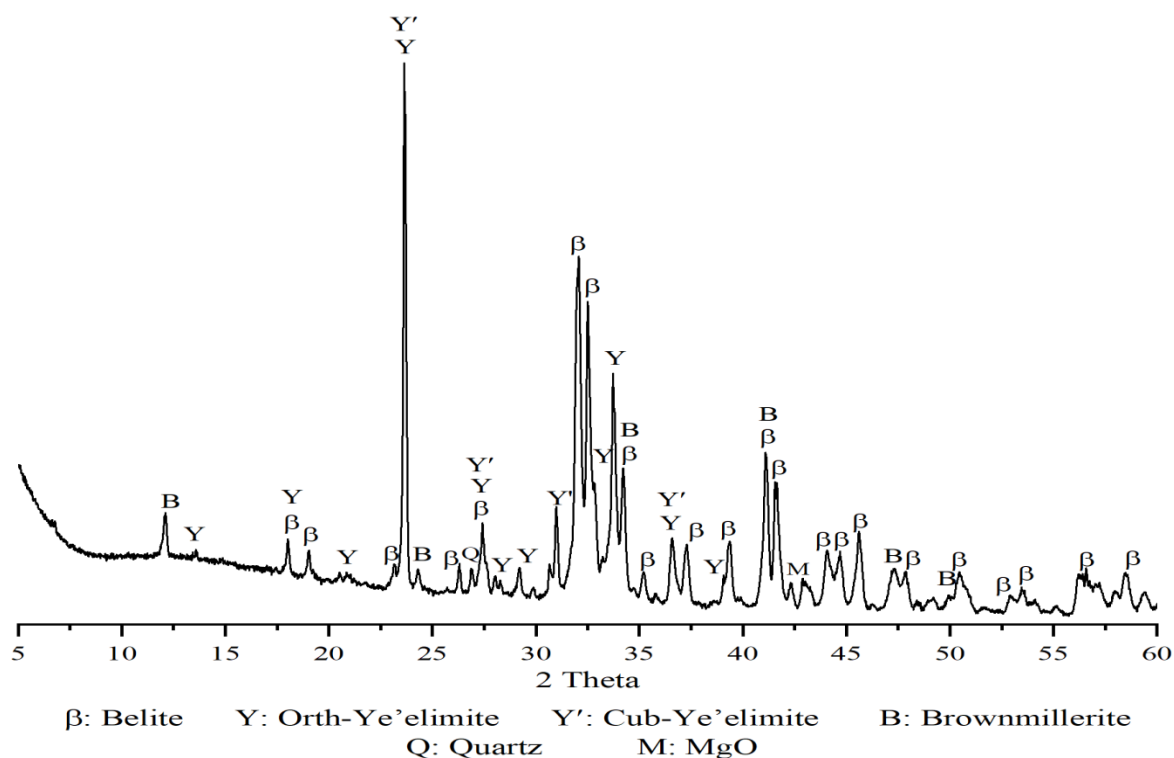


techniques pour déterminer leurs propriétés chimiques, physiques, minéralogiques et texturales.

## V. Caractérisation par diffraction des rayons X des clinkers bélitiques sulfoalumineux (BYF) obtenus

### V.1. Clinker BYF élaboré par la méthode sèche

Après cuisson à 1300°C du mélange préparé par la méthode sèche, le clinker obtenu (DM-BYF-1300) a été caractérisé par diffraction des rayons X. Les résultats de cette caractérisation sont illustrés dans la Figure IV.5.



**Figure IV.5.** Diffractogramme RX du clinker bélitique sulfoalumineux préparé par la méthode sèche (DM-BYF-1300)

L'analyse DRX effectuée sur le clinker DM-BYF-1300, a montré la formation de la bélite ( $\beta$ - $C_2S$ ), la ye'elinite ( $C_4A_3\check{S}$ ) avec ses deux polymorphes cubiques et orthorhombiques [8], la ferrite ( $C_4AF$ ), en plus de très faibles quantités de MgO et de quartz. La présence d'une masse vitreuse est constatée dans ce clinker, ce qui est montré par la bosse sur le diffractogramme RX. L'absence totale de la chaux libre et de l'anhydrite témoigne la bonne combinaison entre

les oxydes du mélange DM. Il est à noter que le clinker obtenu à une température inférieure à 1300°C sans traitement du mélange cru (DM) contenait une quantité importante de chaux et de quartz non combinés, ce qui témoigne de la clinkérisation incomplète du produit. La présence du quartz en très faible quantité dans le clinker DM-BYF-1300, a permis de considérer 1300°C comme température minimale de clinkérisation pour obtenir un clinker BYF à partir d'un mélange sec. L'augmentation de la température de cuisson à plus de 1300°C, dans la finalité de réagir le reste du quartz, risque d'accentuer la fusion du mélange en produisant un clinker PYF de mauvaise qualité et de performances mécaniques médiocres.

## V.2. Clinkers BYF préparés par la méthode hydrothermale

Les clinkers BYF (HT-BYF-1100, HT-BYF-1200, HT-BYF-1250 et HT-BYF-1300), obtenus par cuisson des précurseurs hydrothermaux à différentes températures 1100, 1200, 1250 et 1300°C, ont été caractérisés par diffraction des rayons X pour suivre l'effet de la température de cuisson sur les combinaisons entre les différents oxydes et les phases minéralogiques qui en résultent. Les résultats de cette caractérisation sont donnés par les Figures IV.6-IV.9.

Les diffractogrammes RX (Figures IV.6-IV.9) montrent que les quatre clinkers (HT-BYF-1100, HT-BYF-1200, HT-BYF-1250 et HT-BYF-1300) sont caractérisés par un mélange de phases réactives, en l'occurrence, la bélite ( $\beta$ -C<sub>2</sub>S), la ye'elinite (C<sub>4</sub>A<sub>3</sub>Š) cubique et orthorhombique [8], la brownmillerite (C<sub>4</sub>AF), la mayenite (C<sub>12</sub>A<sub>7</sub>) et un taux insignifiant de MgO. Aucune trace de chaux libre ou d'anhydrite n'a été observée, ce qui témoigne de la bonne combinaison entre la chaux et la silice d'une part, et la chaux et l'anhydrite d'autre part, pour former de la bélite et de la ye'elinite à basses températures (1100-1200°C). Ces caractéristiques minéralogiques, résultant du traitement hydrothermal du mélange cru, permet l'amélioration de la réactivité hydraulique du clinker et conduit à de bonnes performances mécaniques. Une diminution des intensités des pics DRX de la mayenite dans le clinker obtenu à 1250°C (HT-BYF-1250) a été observée, ce qui est dû à la transformation partielle de ce minéral pour former plus de ye'elinite après réaction avec de l'anhydrite. Hormis la disparition de la mayenite à 1300°C, qui est expliqué par sa transformation à haute température, aucun changement dans la composition minéralogique du clinker n'a été constaté lorsque la température de cuisson croît de 1200 à 1300°C. Ceci permet de considérer que la température de cuisson optimale du clinker du mélange HT est de 1200°C.

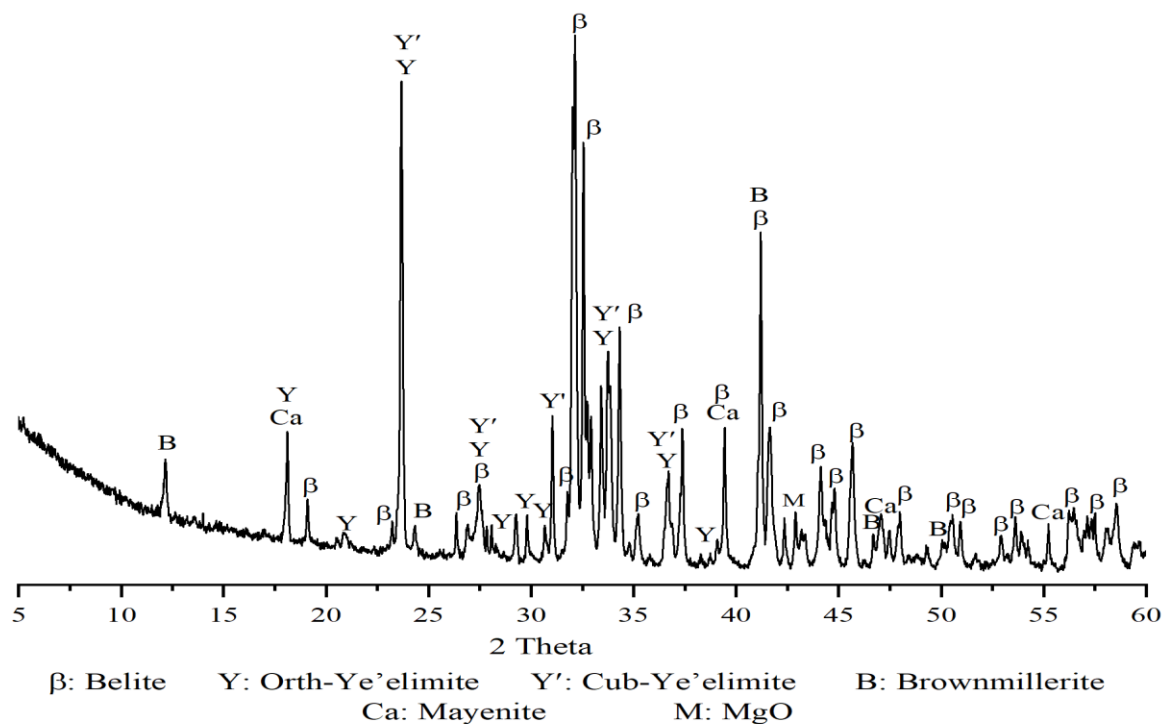


Figure IV.6. Diffractogramme RX du clinker bélitique sulfoalumineux HT-BYF-1100

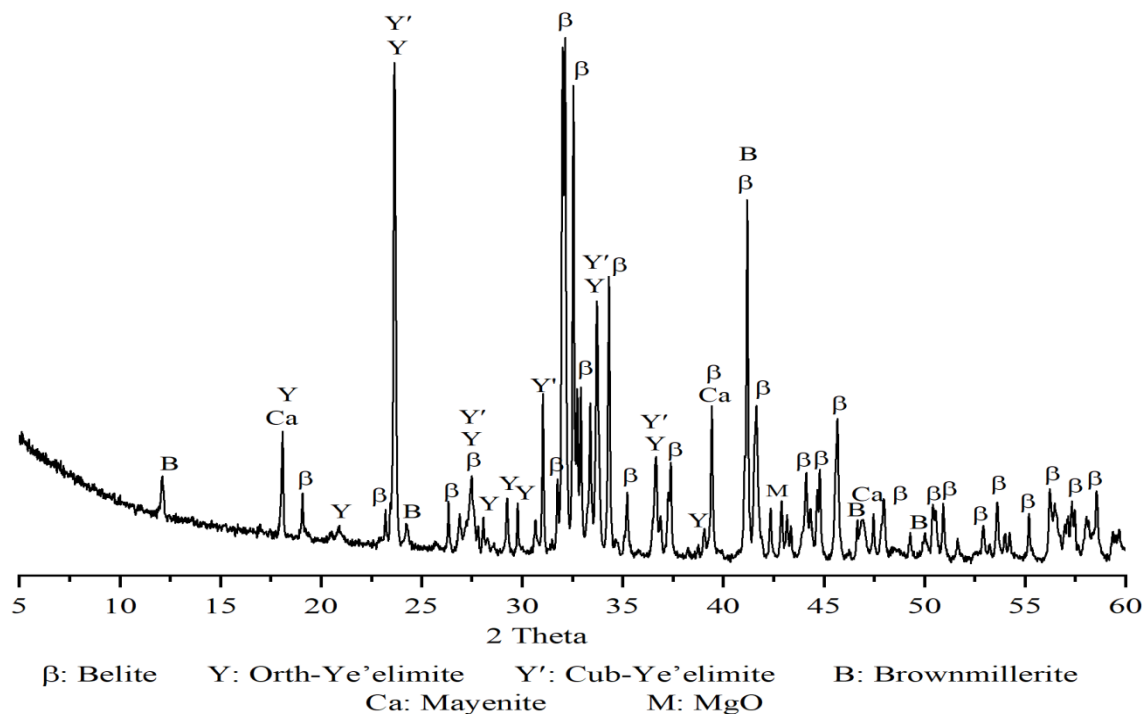


Figure IV.7. Diffractogramme RX du clinker bélitique sulfoalumineux HT-BYF-1200

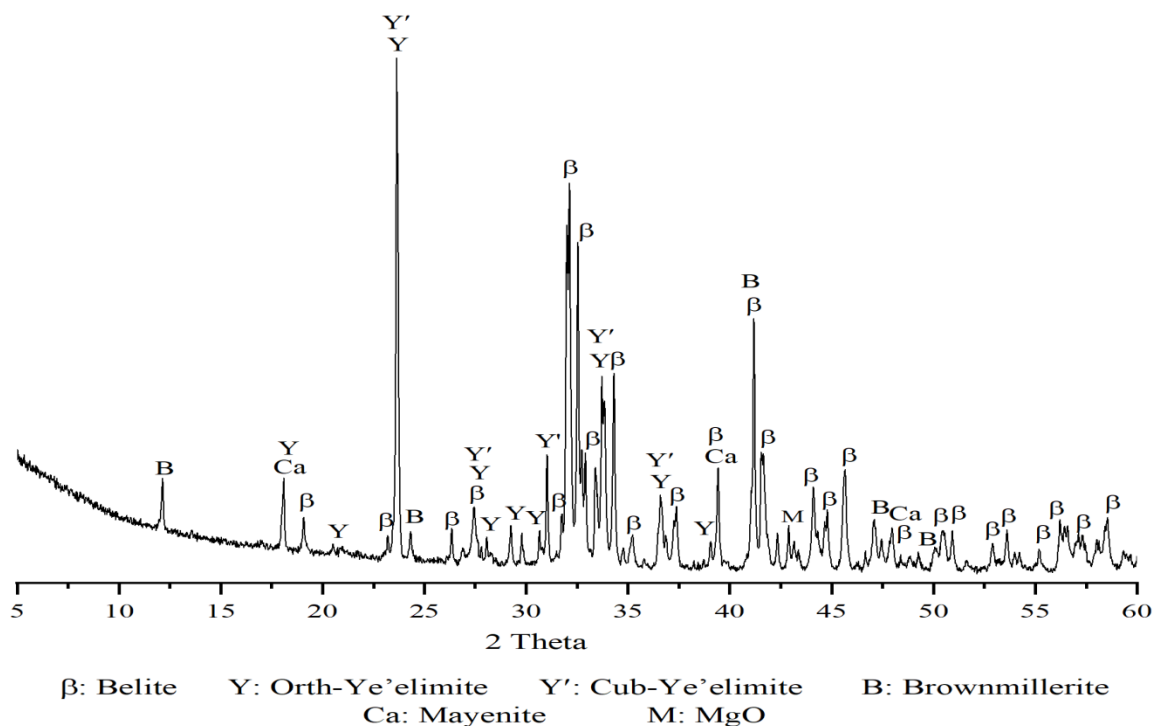


Figure IV.8. Diffractogramme RX du clinker bélitique sulfoalumineux HT-BYF-1250

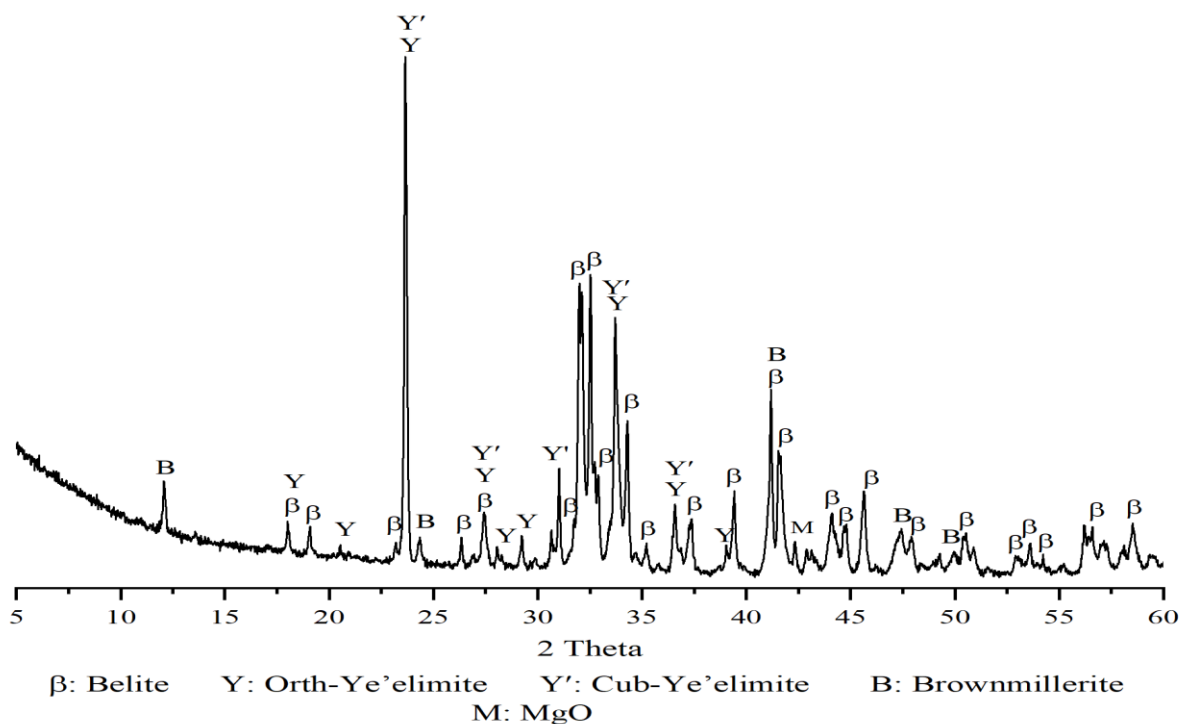
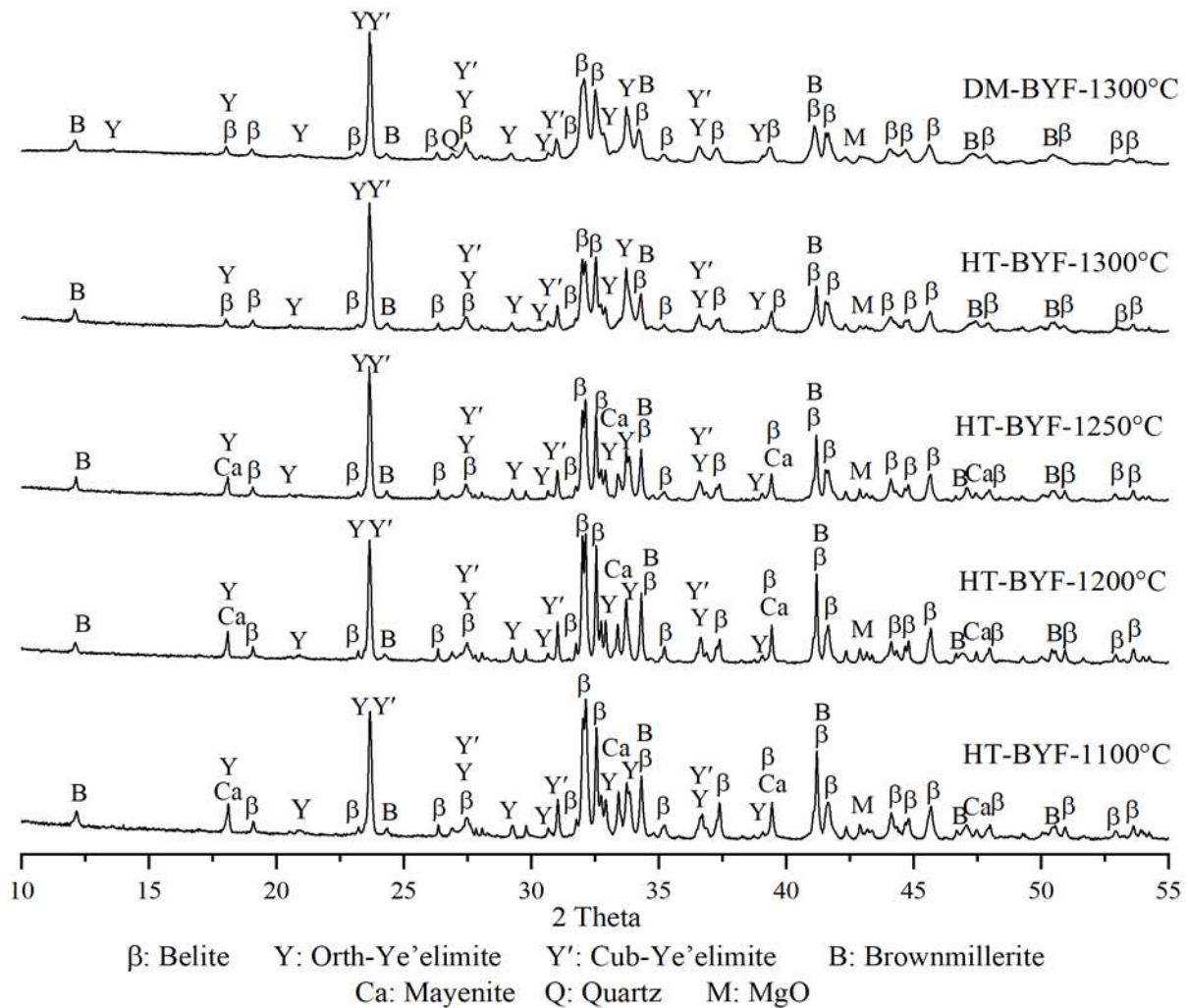


Figure IV.9. Diffractogramme RX du clinker bélitique sulfoalumineux HT-BYF-1300

### V.3. Comparaison minéralogique entre les clinkers BYF élaborés par les deux méthodes (sèche et hydrothermale)

Pour mettre en évidence l'effet du traitement hydrothermal sur le processus de cuisson du clinker PYF, nous avons comparé minutieusement les compositions minéralogiques des clinkers obtenus par les voies hydrothermale et sèche à différentes températures de cuisson (1100-1300°C) en faisant appel aux résultats de DRX, dont les diffractogrammes sont regroupés dans la Figure IV.10.



**Figure IV.10.** Diffractogrammes RX des clinkers synthétisés par les deux méthodes (sèche et hydrothermale) à différentes températures de cuisson (1100, 1200, 1250 et 1300°C)

En comparant les différents diffractogrammes RX (Figure IV.10) nous constatons que tous les clinkers sont composés de bélite ( $\beta$ -C<sub>2</sub>S), ye'elimite (C<sub>4</sub>A<sub>3</sub>S̄), avec ses deux phases (cubique et orthorhombique), et de ferrite (C<sub>4</sub>AF). En plus de ces principales phases du clinker BYF, la

mayenite ( $C_{12}A_7$ ), non présente dans le clinker DM-BYF-1300, est rencontrée dans les clinkers obtenus par la méthode hydrothermale (HT-BYF) à côté d'une petite quantité de MgO. Aucune présence d'anhydrite ( $CaSO_4$ ) ou de chaux libre ( $CaO$ ) n'a été observée dans aucun ces clinkers, ce qui montre l'achèvement du processus de clinkérisation. Les compositions minéralogiques des produits obtenus révèlent que les processus de cuisson et de refroidissement des clinkers ont été réalisés avec succès. Contrairement au clinker DM-BYF-1300, qui renferme une quantité mineure de quartz même à  $1300^\circ C$ , les clinkers HT-BYF sont dépourvus de toute trace de quartz et de chaux libre même à basse température ( $1100^\circ C$ ), ce qui montre que la méthode hydrothermal a permis une combinaison complète et rapide entre les oxydes durant la cuisson, du fait de leur activité chimique acquise lors de l'élaboration du précurseur HT.

## VI. Quantification des phases minéralogiques des clinkers synthétisés par la méthode de Rietveld

Après identification des différentes phases minéralogiques contenues dans les clinkers bélitiques sulfoalumineux élaborés par la méthode sèche (DM-BYF-1300) et la méthode hydrothermale (HT-BYF-1100, HT-BYF-1200, HT-BYF-1250 et HT-BYF-1300), la méthode de Rietveld a été utilisée pour quantifier les phases cristallines existantes dans ces clinkers en utilisant le logiciel d'affinement Rietveld « X'Pert HighScore Plus ». Cette quantification minéralogique permet de comparer l'efficacité des deux processus d'élaboration en mettant l'accent sur l'effet du traitement hydrothermal dans la fabrication à basse température d'un clinker BYF minéralogiquement adéquat. Les codes cristallographiques ICSD et la formule chimique de chaque phase sont donnés dans le Tableau IV.6.

**Tableau IV.6.** Codes ICSD des phases minéralogiques contenues dans les clinkers élaborés

Phase minéralogique	Notation cimentaire	Formule chimique	Code ICSD
Belite	$\beta-C_2S$	$Ca_2SiO_4$	81096
Cub-Ye'elinite	$C-C_4A_3\check{S}$	$Ca_4Al_6SO_{16}$	9560
Ortho-Ye'elinite	$O-C_4A_3\check{S}$	$Ca_4Al_6SO_{16}$	80361
Brownmillerite	$C_4AF$	$Ca_4Fe_2Al_2O_{10}$	009197
Mayenite	$C_{12}A_7$	$Ca_{12}Al_{14}O_{33}$	241243
Quartz	S	$SiO_2$	90145

Afin d'établir une routine d'affinement adéquate aux échantillons, plusieurs pistes d'affinement ont été testées en changeant les paramètres affinés (ordre des paramètres et conditions d'affinement), permettant ainsi d'observer l'impact de chacun des paramètres affinés sur le modèle construit et sur la quantification résultante.

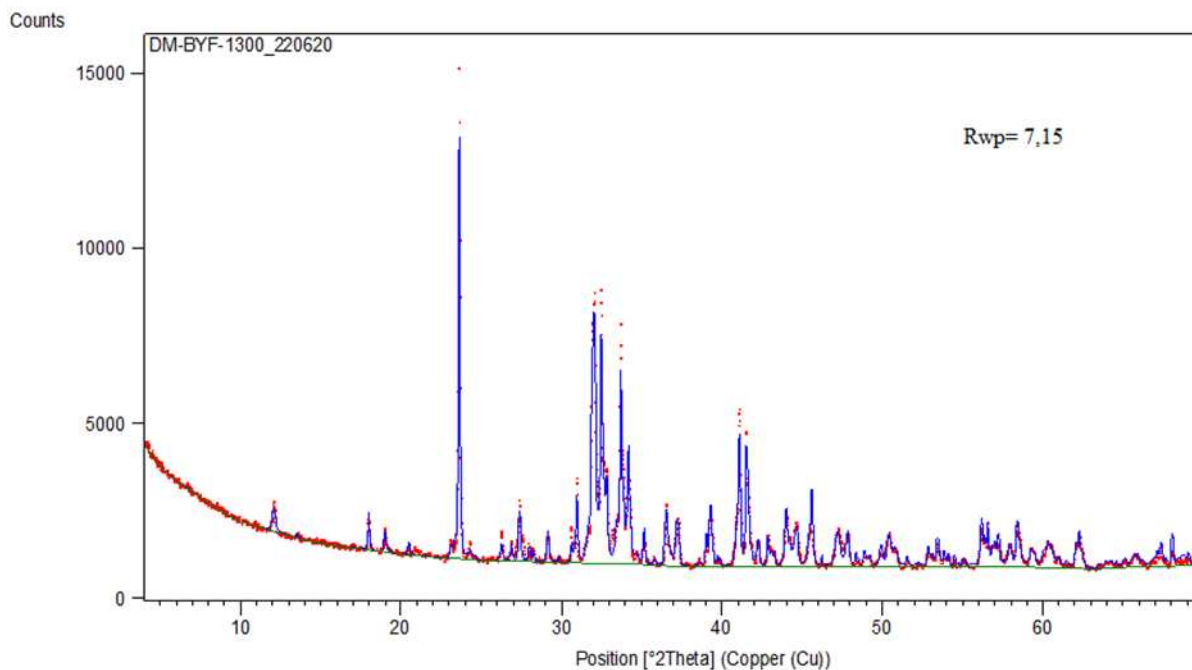
Nous avons commencé par l'affinement en mode semi-automatique, ce qui permet de se rapprocher efficacement et rapidement de la solution. A ce stade, les paramètres affinés (en respectant l'ordre d'affinement) sont le bruit de fond, le déplacement du spécimen (zéro shift), le facteur d'échelle, les paramètres de maille, le 1<sup>er</sup> paramètre de Cagliotti (W) pour certaines phases, les orientations préférentielles si nécessaire et certains paramètres structuraux : facteur d'agitation thermique global et l'asymétrie des pics.

Nous avons aussi fixé le facteur d'occupation des sites de la phase brownmillerite ( $C_4AF$ ), car dans cette structure, le fer et l'aluminium peuvent présenter deux environnements de coordination, octaédrique au site (0, 0, 0) et tétraédrique au site (x, 0,25, y). Dans la description publiée par Colville et Geller (1971) [9], les facteurs d'occupation sont de 76% de fer dans les sites octaédriques et de 76% d'aluminium dans les sites tétraédriques.

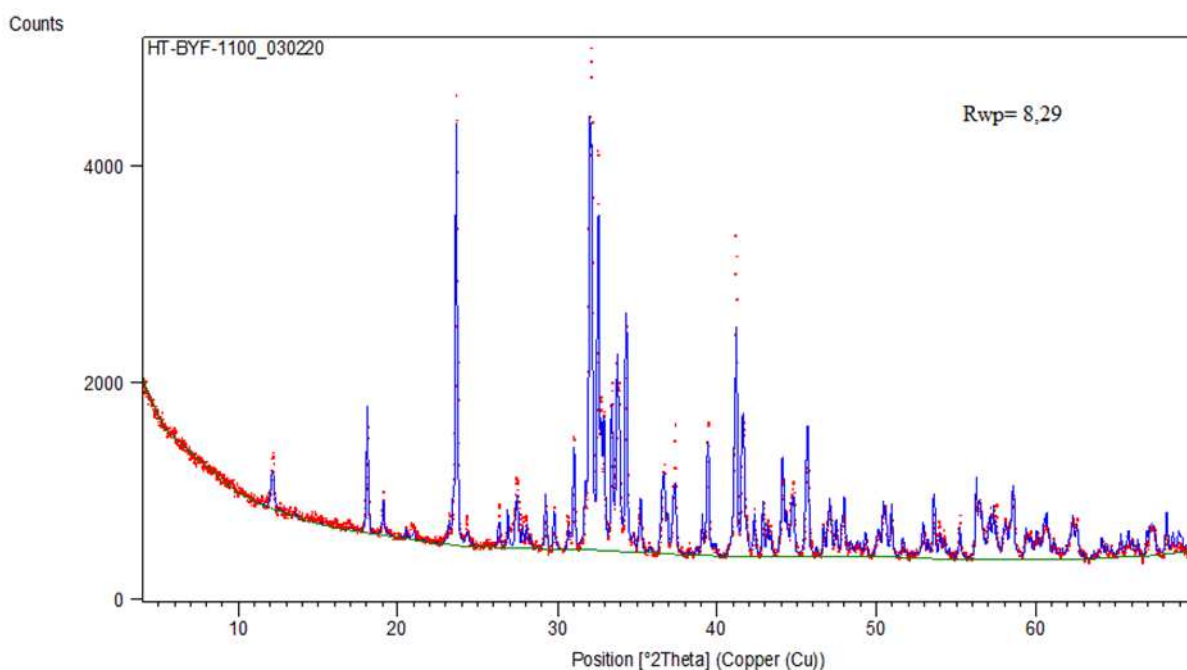
Les Figures IV.11-15 représentent les diffractogrammes RX des clinkers bélitiques sulfoalumineux obtenus par la méthode sèche et hydrothermale simulés par le logiciel d'affinement Rietveld X'Pert High Score Plus. Une bonne superposition des diffractogrammes expérimentaux et calculés a été observée avec un facteur d'accord d'affinement (Rwp) inférieur à 9, ce qui confirme le bon déroulement de l'affinement.

Les résultats des compositions minéralogiques quantitatives, déterminées par la méthode de Rietveld, des différents clinkers bélitiques sulfoalumineux (BYF) élaborés par la méthode sèche et hydrothermale sont rapportées dans le Tableau IV.7.



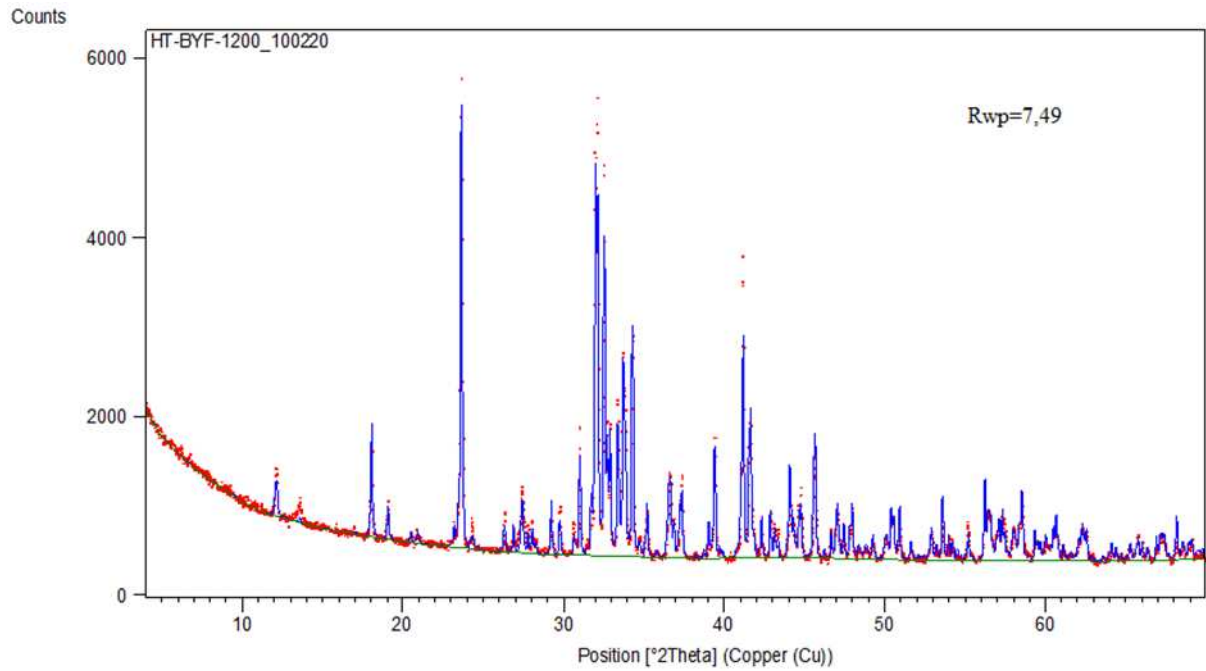


**Figure IV.11.** Diffractogrammes RX expérimental et calculé après affinement Rietveld simulés par le logiciel X'Pert High Score Plus, du clinker **DM-BYF-1300**

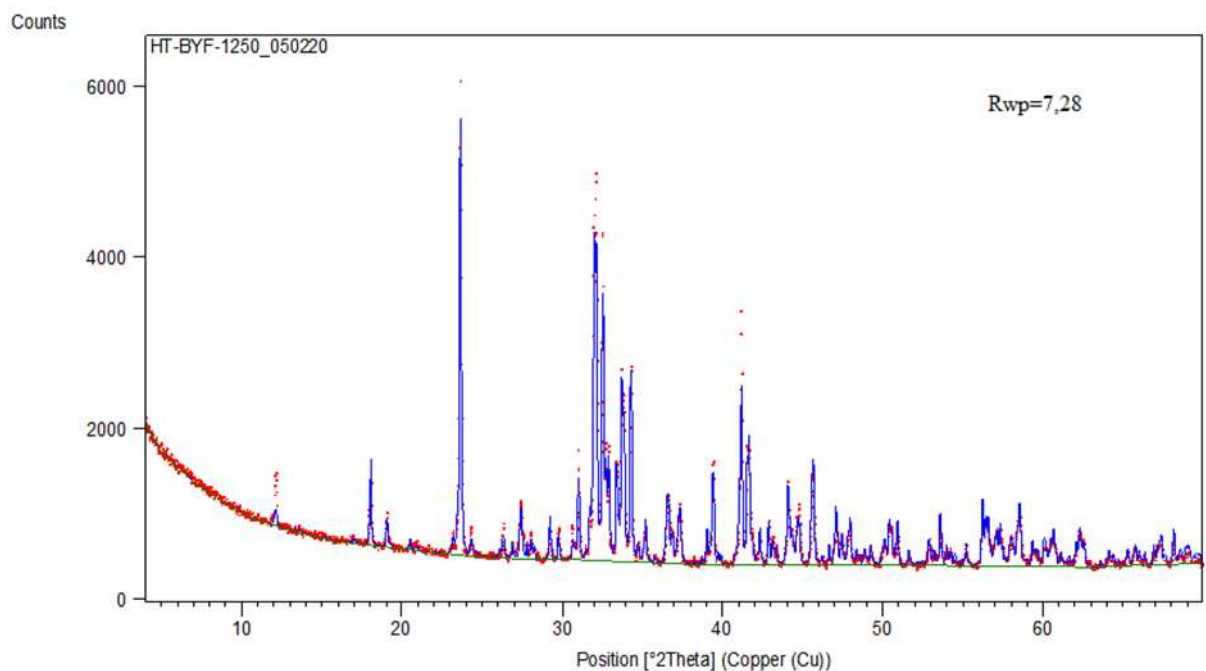


**Figure IV.12.** Diffractogrammes RX expérimental et calculé après affinement Rietveld, simulés par le logiciel X'Pert High Score Plus, du clinker **HT-BYF-1100**

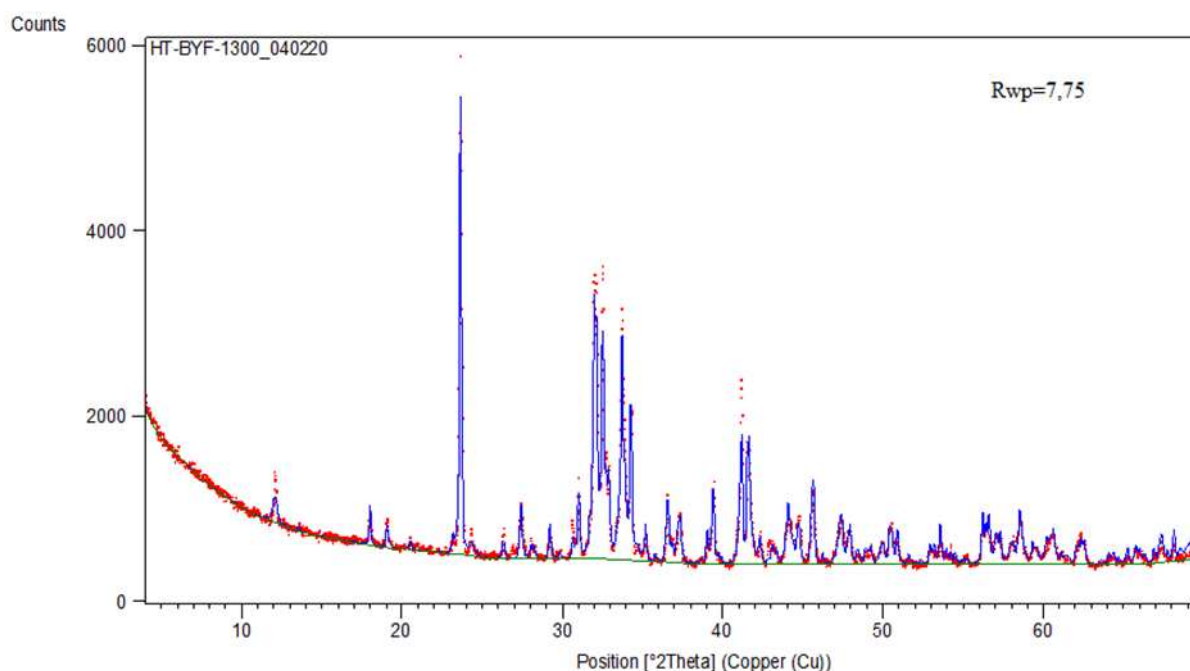




**Figure III.13.** Diffractogrammes RX expérimental et calculé après affinement Rietveld, simulés par le logiciel X'Pert High Score Plus, du clinker **HT-BYF-1200**



**Figure IV.14.** Diffractogrammes RX expérimental et calculé après affinement Rietveld, simulés par le logiciel X'Pert High Score Plus, du clinker **HT-BYF-1250**



**Figure IV.15.** Diffractogrammes RX expérimental et calculé après affinement Rietveld, simulés par le logiciel X'Pert High Score Plus, du clinker **HT-BYF-1300**

**Tableau IV.7.** Compositions minéralogiques (% massique), déterminées par la méthode de Rietveld, des clinkers synthétisés (DM-BYF, HT-BYF) à différentes températures de cuisson

Phases minéralogiques	HT-BYF à différentes températures de cuisson				DM-BYF 1300°C
	1100°C	1200°C	1250°C	1300°C	
$\beta$ -C <sub>2</sub> S	63,5 (3)	56,6 (3)	55,7 (3)	55,2 (3)	64,2 (3)
c-C <sub>4</sub> A <sub>3</sub> S̄	2,7 (3)	4,5 (3)	4,8 (2)	5,3 (3)	4,3 (4)
o-C <sub>4</sub> A <sub>3</sub> S̄	15,7 (4)	19,7 (4)	22,5 (3)	22,8 (4)	18,4 (5)
C <sub>4</sub> AF	10,8 (2)	11,6 (2)	12,0 (2)	15,4 (2)	11,2 (2)
C <sub>12</sub> A <sub>7</sub>	5,9 (1)	6,2 (1)	3,7 (1)	-	-
SiO <sub>2</sub>	-	-	-	-	0,7 (5)
MgO	1,4 (8)	1,4 (7)	1,3 (7)	1,3 (7)	1,2 (7)

N.B. Les nombres entre parenthèses sont des erreurs mathématiques provenant des ajustements Rietveld

Le Tableau IV.7 montre l'influence de la nature du traitement et de la température de clinkérisation sur la formation des minéraux du clinker BYF. Les résultats de la quantification montrent que la quantité de bélite ( $\beta$ -C<sub>2</sub>S) formée dans le clinker obtenu par cuisson du mélange hydrothermal diminue avec l'augmentation de la température de cuisson de 1100 à 1300°C. Le traitement hydrothermal permet la formation d'une grande quantité de bélite à basse température (1100°C), ce qui est dû à l'activation hydrothermale de la surface des grains

de quartz et de calcium du mélange cru, entraînant une formation rapide de C-S-H dans le précurseur HT (Figure IV.2), qui se transforme rapidement à basse température de cuisson en phase  $\beta$ -C<sub>2</sub>S de bélite [1,2,6,7]. L'activation hydrothermale du mélange cru a également permis la formation d'une phase amorphe hautement réactive, riche en alumine, sulfate, hématite et en calcium, qui cristallise en phases C<sub>4</sub>A<sub>3</sub>Š et C<sub>4</sub>AF à basse température de cuisson (1100°C). Les quantités de ces deux phases (C<sub>4</sub>A<sub>3</sub>Š, C<sub>4</sub>AF) augmentent rapidement avec la température de cuisson pour atteindre des valeurs élevées à 1200°C [4]. L'augmentation des quantités de ces phases minéralogiques avec la température de cuisson est due à leur cristallisation rapide à partir du gel pendant le processus de clinkérisation. En comparant les deux clinkers bélitiques sulfoalumineux DM-BYF-1300 et HT-BYF-1200, nous constatons que les quantités des phases o-C<sub>4</sub>A<sub>3</sub>Š, c-C<sub>4</sub>A<sub>3</sub>Š, C<sub>12</sub>A<sub>7</sub> et C<sub>4</sub>AF dans le clinker HT-BYF-1200 sont plus élevées. La formation importante à basse température de cuisson (1200°C) de ces phases minéralogiques, connues par leur forte réactivité hydraulique [2,4,10], dans le clinker HT-BYF-1200, résulte du traitement hydrothermal du mélange cru. L'augmentation de la température de cuisson du clinker HT-BYF au-delà de 1200°C favorise la formation de C<sub>4</sub>AF au détriment de C<sub>12</sub>A<sub>7</sub>, qui disparaît complètement du clinker à 1300°C. Hormis ces deux changements, aucune variation sensible n'est constatée sur la composition minéralogique du HT-BYF lorsque la température de cuisson dépasse 1200°C.

Du fait de la composition minéralogique adéquate du clinker HT-BYF-1200 demeurant similaire à celle escomptée, en plus des considérations écologiques et économiques favorisant l'économie d'énergie, la température de cuisson du clinker HT-BYF est optimisée à 1200°C. Par conséquent le clinker HT-BYF-1200, obtenu par la méthode hydrothermale et cuit à 1200°C, est réservé à l'étude de ses propriétés dans le but de l'utiliser pour élaborer des ciments BYF. Le clinker DM-BYF-1300 est utilisé dans la suite de cette étude comme témoin pour évaluer l'effet de la méthode hydrothermale sur les propriétés du clinker HT-BYF-1200 et ses produits (ciment et pâte).

## VII. Caractéristiques chimiques et physiques des clinkers BYF synthétisés

Les clinkers choisis pour le reste de l'étude, HT-BYF-1200 et DM-BYF-1300, ont été caractérisés plus en détail en déterminant leurs compositions chimiques par fluorescence X, leurs densités et leurs surfaces spécifiques par les méthodes de Blaine et de BET. La

morphologie et la texture des minéraux des deux clinkers ont été déterminées par microscopie électronique à balayage.

### VII.1. Compositions chimiques des clinkers élaborés déterminées par FRX

Les compositions chimiques des clinkers sulfoalumineux bélitiques (BYF) obtenus par la méthode hydrothermale et sèche ont été déterminées par fluorescence X (FRX). Les résultats de cette analyse sont donnés dans le Tableau IV.8.

La composition chimique du clinker HT-BYF-1200 est similaire à celle du clinker BYF obtenu à 1300°C par voie sèche (DM-BYF-1300), puisque le dosage des matières premières est le même. La composition chimique des clinkers BYF synthétisés est en accord avec la composition théorique ciblée (Tableau IV.1).

Les deux clinkers sont riches en silice, en alumine et en oxyde de calcium. Ils renferment également du soufre et du fer, oxydes principaux pour la formation des phases réactives des ciments BYF. Une quantité non-négligeable de magnésie est présente (1,4%), qui peut jouer un rôle positif dans le développement de la résistance mécanique lorsque sa teneur est inférieure à 11%, selon des études réalisées par Smolczyk [11].

Le résultat de la composition chimique par FRX a bien confirmé l'exactitude de la quantification minéralogique faite par la méthode de Rietveld en comparant la quantité du MgO obtenue par la quantification Rietveld et celle obtenue par FRX (Tableaux IV.7 et IV.8). Les teneurs en oxyde de magnésium ont été choisies pour la comparaison, car le MgO reste libre dans le clinker et il est peu soluble dans les structures de la ye'elinite et de la belite [12]. La quantification Rietveld a donné une quantité de MgO dans HT-BYF-1200 et DM-BYF-1300 de 1,4% et 1,2%, respectivement, ce qui est en accord avec l'analyse FRX dont la quantité du MgO est de 1,4%.

**Tableau IV.8.** Composition chimiques (% massique) par FRX des clinkers HT-BYF-1200 et DM-BYF-1300

Clinkers	Compositions chimiques (% massique)						
	CaO	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	SO <sub>3</sub>	MgO	K <sub>2</sub> O
<b>HT-BYF-1200</b>	52,5	19,0	15,1	4,4	5,4	1,4	1,2
<b>DM-BYF-1300</b>	53,1	18,2	15,4	4,5	5,3	1,4	1,2

## VII.2. Surface spécifique et densité des clinkers synthétisés

La finesse d'un ciment est une caractéristique très importante ; lors du gâchage, plus la surface du liant en contact avec l'eau est grande, plus l'hydratation est rapide et complète. La finesse du liant peut être caractérisée par sa surface spécifique. Les deux méthodes permettant la détermination de la surface spécifique sont la méthode de Blaine (SS-Blaine) et la méthode de BET (SS-BET). Les résultats des mesures de la densité et de la surface spécifique par la méthode de Blaine et BET des deux clinkers élaborés (HT-BYF-1200 et DM-BYF-1300) sont regroupés dans le Tableau IV.9.

**Tableau IV.9.** Propriétés physiques des clinkers synthétisés (HT-BYF-1200 et DM-BYF-1300)

Clinkers	Surface Spécifique Méthode BET (m <sup>2</sup> /kg)	Surface Spécifique Méthode Blaine (m <sup>2</sup> /kg)	Densité (g/cm <sup>3</sup> )
<b>HT-BYF-1200</b>	957,5	364,5	3,1
<b>DM-BYF-1300</b>	716,3	292,6	3,1

D'après les résultats de mesure de densité (Tableau IV.9), les deux clinkers synthétisés par la méthode sèche (DM-BYF-1300) et par la méthode hydrothermale (HT-BYF-1200) ont la même valeur de densité qui est de 3,1 g/cm<sup>3</sup>. Malgré leurs densités similaires, leurs surfaces spécifiques étaient différentes. Il a été observé que la surface spécifique (SS), déterminée par la méthode de Blaine (SSB) ou de BET (SS-BET), est plus élevée dans le cas du clinker HT-BYF-1200. Il convient de noter que la méthode de Blaine est une technique macroscopique qui donne la surface spécifique liée à la taille des particules du matériau, tandis que la BET est une méthode microscopique fournissant des informations sur la porosité du matériau. La grande surface spécifique BET du clinker HT-BYF-1200 montre qu'il possède une porosité importante, ce qui facilite son broyage. La finesse importante de ce clinker (HT-BYF-1200) permet d'accélérer les réactions d'hydratation en développant une grande résistance mécanique des pâtes au jeune âge. Ainsi, la faible valeur de SS-BET du DM-BYF-1300 montre que ce clinker est plus compact que le HT-BYF-1200, ce qui est lié à la présence d'une grande masse vitreuse. La présence de cette masse vitreuse est confirmée par la bosse du diffractogramme RX (Figure IV.5) qui est plus importante dans le DRX du DM-BYF-1300 que dans celui du HT-BYF-1200. La masse vitreuse est responsable de la faible valeur de SS-Blaine, ce qui est traduit par la grande taille des particules de DM-BYF-1300 en le comparant avec HT-BYF-1200 après leur broyage dans un broyeur à billes pendant la même durée (20



minutes). Ces résultats montrent que le HT-BYF-1200 présente une grande cristallinité avec une microporosité plus importante, par rapport au clinker DM-BYF-1300, ce qui facilite son broyage et augmente sa surface spécifique [13,14].

## VIII. Caractéristiques texturales et morphologiques des clinkers élaborés

La microscopie électronique à balayage (MEB) a été utilisée pour étudier la morphologie minéralogique, la texture et la microporosité des clinkers synthétisés (HT-BYF-1200 et DM-BYF-1300). Les différentes images à deux échelles (10 et 100  $\mu\text{m}$ ), obtenues par MEB sur une pastille de clinker non broyé sont illustrées par les micrographies de la Figure IV.16.

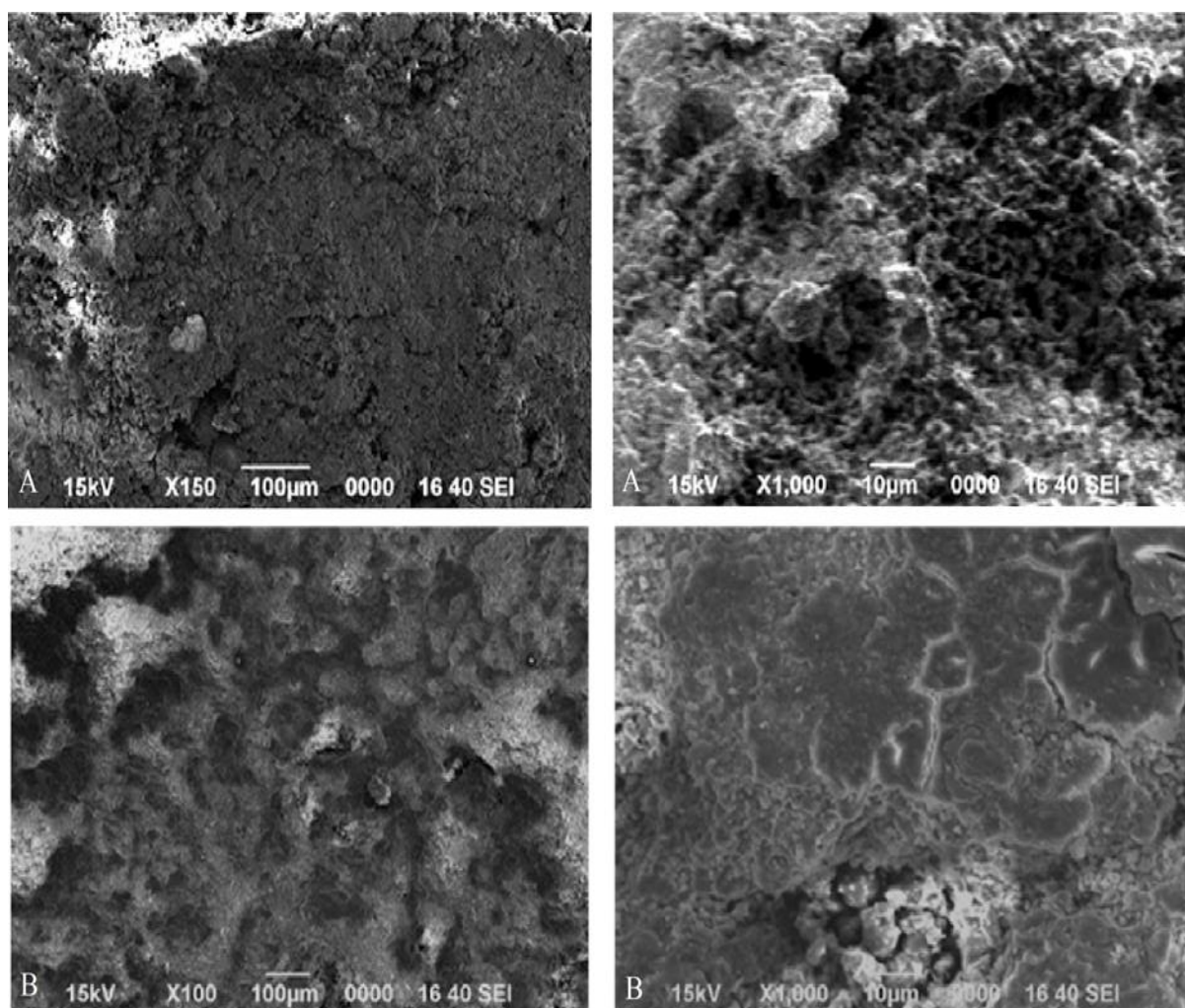


Figure IV.16. Micrographies MEB des clinkers BYF élaborés

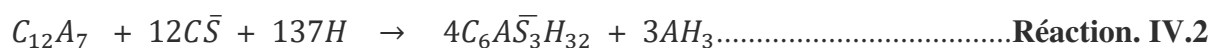
(A) HT-BYF-1200

(B) DM- BYF-1300

Selon les observations au MEB effectuées sur les deux clinkers bélitiques sulfoalumineux synthétisés (Figure IV.16), le clinker HT-BYF-1200 apparaît moins compact que le clinker DM-BYF-1300, ce qui est en accord avec l'analyse BET donnant 957,5 m<sup>2</sup>/kg pour HT-BYF-1200 et 716,3 m<sup>2</sup>/kg pour le second (Tableau IV.8). Ceci est dû à la faible quantité de la phase vitreuse dans le clinker HT-BYF-1200 (Figures IV.5, IV.7), et conduit à un broyage facile de ce clinker, comme l'ont rapporté certains chercheurs [10,15,16]. Les particules de ye'elinite (C<sub>4</sub>A<sub>3</sub>S̄) apparaissent en forme de cristaux polygonaux et tabulaires, tandis que celles de la bélite sont arrondis (Figure IV.16).

## IX. Préparation des ciments sulfoalumineux bélitiques BYF

En général, les ciments sulfoalumineux sont préparés par l'ajout d'une source de sulfate de calcium (gypse, anhydrite ou bassanite) comme retardateur de prise, car ils sont caractérisés par une prise très rapide. La quantité et la nature de la source de sulfate de calcium ont une influence directe sur l'hydratation du ciment [10, 17-19]. Dans cette étude, nous avons utilisé l'anhydrite (C $\bar{S}$ ) comme source de sulfate de calcium, dont il est préparé par la cuisson de la bassanite commerciale de provenance BELITH S.P.R.L (Belgique) à température 700°C durant 60 min. Les quantités d'anhydrite ajoutées au clinker DM-HT-1300 et HT-BYF-1200 sont de 10% et 13%, respectivement. Ces sont calculées en se servant des réactions d'hydratation des ciments BYF synthétisés (Réaction IV.1 et IV.2) de telle sorte que tout l'aluminium existant dans les phases minéralogiques du clinker se combine avec le soufre pour former de l'ettringite. Autrement dit, tout composé susceptible de former de l'ettringite ou du monosulfoaluminate à court terme doit être pris en considération. Pour le calcul de la proportion d'anhydrite, l'hydratation de la brownmillerite (C<sub>4</sub>AF) n'est pas prise en compte, car ce composé réagit lentement. Du fait que le clinker BYF contient aussi des sulfates dans sa forme anhydre (ye'elinite), il convient de prendre en considération la totalité des sulfates dans les calculs (SO<sub>3</sub>Total= SO<sub>3</sub>anhydrite + SO<sub>3</sub>clinker).



Après l'ajout de l'anhydrite au clinker (HT-BYF-1200 ou DM-BYF-1300), le ciment (mélange clinker-anhydrite) est co-broyé pour assurer l'homogénéité du ciment.

## X. Conclusion

Des clinkers bélitiques sulfoalumineux (BYF) ont été élaborés avec succès à partir d'un mélange de déchets industriels (boues de barrage hydraulique, poussière de chaux éteinte et minerai de fer), de gypse naturel et d'alumine, par deux méthodes, sèche et hydrothermale.

Les mélanges préparés par la méthode hydrothermale et la méthode sèche ont été caractérisés par DRX et quantifiés par la méthode de Rietveld. Les principaux minéraux présents dans les deux mélanges sont le quartz, la portlandite, la calcite, le gypse, le corindon et la muscovite.

Des transformations minéralogiques ont eu lieu pendant le processus hydrothermal, conduisant à la formation de l'hydrate de C-S-H amorphe et de la Kuzelite cristallisée ( $C_4A_3\check{S}H_{12}$ ). Leur présence a été confirmée par les analyses ATG et DRX. Ces composés permettent d'obtenir facilement un clinker BYF (HT-BYF 1200) à basse température de cuisson avec une réactivité hydraulique élevée. Le traitement hydrothermal a permis de réduire la température de cuisson des clinkers jusqu'à 1200°C, contrairement à la méthode sèche qui ne peut donner un clinker qu'à 1300°C.

Les compositions chimique et minéralogique des clinkers bélitiques sulfoalumineux élaborés par les deux méthodes, sèche et hydrothermale, ont été déterminées par FRX et DRX, respectivement, et quantifiées par la méthode de Rietveld. Les résultats montrent que les phases minéralogiques réactives caractérisant les clinkers obtenus sont la bélite ( $\beta$ - $C_2S$ ), la ye'elinite ( $C_4A_3\check{S}$ ) cubique et orthorhombique, la ferrite ( $C_4AF$ ) et la mayenite ( $C_{12}A_7$ ).

L'utilisation de la diffraction des rayons X sur poudre combinée à la méthode de Rietveld, pour la détermination des compositions minéralogiques des clinkers BYF élaborés, a permis une quantification minéralogique des phases très fiable. Les compositions minéralogiques des deux clinkers élaborés (DM-BYF-1300, HT-BYF-1200) sont très proches à celle désirée.

La présence de la phase amorphe dans le clinker DM-BYF-1300 préparé par la méthode sèche diminue sa porosité et sa surface spécifique contrairement au clinker HT-1-BYF-1200 préparé par la méthode hydrothermale, ce qui affecte ces performances hydrauliques. Ceci est confirmé par les résultats de mesure de la surface spécifique par la méthode de Blaine et la méthode BET, dont les valeurs sont 364.5 m<sup>2</sup>/kg et 292.6 m<sup>2</sup>/kg pour SS-Blaine et 957,5 m<sup>2</sup>/kg et 716,3 m<sup>2</sup>/kg pour SS-BET pour les clinkers HT-BYF-1200 et DM-BYF-1300 respectivement.



Les observations au MEB ont confirmé que le clinker HT-BYF-1200 a une microporosité importante par rapport au DM-BYF-1300, ce qui lui rend friable et facile à broyer en permettant une réduction de l'énergie électrique. Ceci est très sollicité sur le plan économique et écologique.<sup>10</sup>

La méthode hydrothermale a permis donc de produire un clinker bélitique sulfoalumineux réactif à basse température (1200°C), à partir de déchets industriels. Ces qualités minéralogiques adéquates permettent de l'utiliser dans la production d'un ciment écologique BYF de haute performances, c'est ce que nous allons examiner dans le chapitre V.

## XI. Références bibliographiques

- [1] L. Kacimi, M. Cyr, P. Clastres, Synthesis of  $\alpha'$ -L-C<sub>2</sub>S cement from fly-ash using the hydrothermal method at low temperature and atmospheric pressure, *J. Hazard. Mater.* 181 (2010) 593–601. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2010.05.054>.
- [2] W. Mazouzi, L. Kacimi, M. Cyr, P. Clastres, Cement & Concrete Composites Properties of low temperature belite cements made from aluminosilicate wastes by hydrothermal method, *Cem. Concr. Compos.* 53 (2014) 170–177. <https://doi.org/10.1016/j.cemconcomp.2014.07.001>.
- [3] A. Guerrero, S. Goñi, I. Campillo, A. Moragues, Belite cement clinker from coal fly ash of high Ca content. Optimization of synthesis parameters, *Environ. Sci. Technol.* 38 (2004) 3209–3213. <https://doi.org/10.1021/es0351589>.
- [4] A. Rungchet, P. Chindapasirt, S. Wansom, K. Pimraksa, Hydrothermal synthesis of calcium sulfoaluminate-belite cement from industrial waste materials, *J. Clean. Prod.* 115 (2016) 273–283. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2015.12.068>.
- [5] Y. Li, T. Mi, W. Liu, Z. Dong, B. Dong, L. Tang, F. Xing, Chemical and mineralogical characteristics of carbonated and uncarbonated cement pastes subjected to high temperatures, *Compos. Part B Eng.* 216 (2021) 108861. <https://doi.org/10.1016/j.compositesb.2021.108861>.
- [6] H. Ishida, K. Mabuchi, K. Sasaki, Low-Temperature Synthesis of  $\beta$ -Ca<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub>, from, from Hillebrandite, (1992).
- [7] K. Pimraksa, S. Hanjitsuwan, P. Chindapasirt, Synthesis of belite cement from lignite fly ash, 35 (2009) 2415–2425. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2009.02.006>.
- [8] J. Chang, Y. Zhang, X. Shang, J. Zhao, X. Yu, Effects of amorphous AH<sub>3</sub> phase on mechanical properties and hydration process of C<sub>4</sub>A<sub>3</sub>Š-CSH<sub>2</sub>-CH-H<sub>2</sub>O system, *Constr. Build. Mater.* 133 (2017) 314–322. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2016.11.111>.
- [9] A. A. Colville ; S. Geller, The Crystal Structure of Brownmillerite , Ca<sub>2</sub>FeAlO<sub>6</sub>, *Acta Crystallogr. Sect. B.* 27 (1971) 2311–2315. <https://doi.org/10.1107/S056774087100579X>.
- [10] M.C. Martín-Sedeño, A.J.M. Cuberos, Á.G. De la Torre, G. Álvarez-Pinazo, L.M. Ordóñez, M. Gateshki, M.A.G. Aranda, Aluminum-rich belite sulfoaluminate cements: Clinkering and early age hydration, *Cem. Concr. Res.* 40 (2010) 359–369. <https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2009.11.003>.
- [11] S. H.G, Slag structure and identification of slags, in: 7th Int. Congr. Chem. Cem., Paris,

- 1980: p. Vol I, P III-1/3.
- [12] G.Á. Pinazo, Active sulpho-belite cements. Hydration mechanisms and mechanical, The University of Malaga Dissertation (PhD.), 2015.  
<https://riuma.uma.es/xmlui/handle/10630/10348>,
- [13] E. Gartner, H. Hirao, A review of alternative approaches to the reduction of CO<sub>2</sub> emissions associated with the manufacture of the binder phase in concrete, *Cem. Concr. Res.* 78 (2015) 126–142. <https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2015.04.012>.
- [14] K.L. Scrivener, V.M. John, E.M. Gartner, Eco-efficient cements: Potential economically viable solutions for a low-CO<sub>2</sub> cement-based materials industry, *Cem. Concr. Res.* 114 (2018) 2–26. <https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2018.03.015>.
- [15] I. Odler, H. Zhang, Investigations on high SO<sub>3</sub> Portland clinkers and cements, *Cem. Concr. Res.* 66 (1996) 1307-1313,1315-1324.
- [16] L. Kacimi, A. Simon-Masseron, A. Ghomari, Z. Derriche, Reduction of clinkerization temperature by using phosphogypsum, *J. Hazard. Mater.* 137 (2006) 129–137. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2005.12.053>.
- [17] F. Winnefeld, B. Lothenbach, Hydration of calcium sulfoaluminate cements - Experimental findings and thermodynamic modelling, *Cem. Concr. Res.* 40 (2010) 1239–1247. <https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2009.08.014>.
- [18] E.B. da Costa, E.D. Rodríguez, S.A. Bernal, J.L. Provis, L.A. Gobbo, A.P. Kirchheim, Production and hydration of calcium sulfoaluminate-belite cements derived from aluminium anodising sludge, *Constr. Build. Mater.* 122 (2016) 373–383.  
<https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2016.06.022>.
- [19] M. García-Maté, A.G. De La Torre, L. León-Reina, E.R. Losilla, M.A.G. Aranda, I. Santacruz, Effect of calcium sulfate source on the hydration of calcium sulfoaluminate eco-cement, *Cem. Concr. Compos.* 55 (2015) 53–61.  
<https://doi.org/10.1016/j.cemconcomp.2014.08.003>.

# Chapitre V

Etude de la réactivité hydraulique et des performances des ciments  
bélitiques sulfoalumineux élaborés

# Chapitre V

## Etude de la réactivité hydraulique et des performances des ciments bélitiques sulfoalumineux élaborés

---

### Table des matières

Liste des figures.....	148
Liste des tableaux.....	150
I. Introduction.....	151
II. Préparation des pâtes des ciments (BYF) élaborés.....	152
III. Etude de l'évolution de l'hydratation des ciments (BYF) élaborés par diffraction des rayons X..	152
III.1. Caractérisation DRX de la pâte du ciment préparé par la méthode sèche (DM BYF-1300)..	153
III.2. Caractérisation DRX de la pâte du ciment préparé par la méthode hydrothermale (HT-BYF-1200).....	154
IV. Quantification minéralogique par la méthode de Rietveld des pâtes des ciments BYF élaborés.....	155
V. Détermination du degré de réactivité de l'eau libre et la bélite.....	160
VI. Etude de l'évolution de l'hydratation des ciments BYF élaborés par des analyses thermiques ...	162
VI.1. Analyse thermique par ATG-DSC.....	162
VI.2. Essai de calcination des pâtes.....	164
VI.3. Essai de calorimétrie à conduction isotherme.....	165
VII. Etude de l'évolution de l'hydratation des ciments BYF par spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR).....	167

---

VIII. Etude de l'évolution de l'hydratation des ciments BYF par MAS-RMN des solides.....	169
VIII.1. Analyse par MAS-RMN du $^{29}\text{Si}$ .....	170
VIII.2. Analyse par MAS-RMN du $^{27}\text{Al}$ .....	171
VIII. Etude texturale et morphologique des pâtes des ciments BYF par microscopie électronique à balayage.....	172
IX. Performances mécaniques (résistance à la compression) des ciments bélitiques sulfoalumineux (BYF).....	174
X. Conclusion.....	176
XI. Références bibliographiques.....	178

## Liste des figures

- Figure V.1.** Diffractogramme RX des pâtes du ciment DM-BYF-1300 après 0, 1, 3, 7, 14 et 28 jours de durcissement (Q : étalon interne).
- Figure V.2.** Diffractogramme RX des pâtes du ciment HT-BYF-1200 après 0, 1, 3, 7, 14 et 28 jours de durcissement (Q : étalon interne).
- Figure V.3.** Diffractogrammes expérimental et calculé après affinement Rietveld, simulé par le logiciel X'Pert High Score Plus, de la pâte du ciment **DM-BYF-1300** après 28 jours de durcissement.
- Figure V.4.** Diffractogrammes expérimental et calculé après affinement Rietveld, simulé par le logiciel X'Pert High Score Plus, de la pâte du ciment **HT-BYF-1200** après 28 jours de durcissement.
- Figure V.5.** Degré de réactivité de l'eau libre et la bélite contenues dans les pâtes des ciments HT-BYF-1200 et DM-BYF-1300 avec de l'âge de durcissement.
- Figure V.6.** Courbes ATG-DSC de la pâte du ciment DM-BYF-1300 à 1, 3, 7, 14 et 28 jours de durcissement.
- Figure V.7.** Courbes ATG-DSC de la pâte du ciment HT-BYF-1200 à 1, 3, 7, 14 et 28 jours de durcissement.
- Figure V.8.** Pertes de masses (% massique) de l'eau libre, de l'ettringite/C-S-H et de la gibbsite contenues dans les pâtes des ciments HT-BYF-1200 et DM-BYF-1300 en fonction de l'âge de durcissement.
- Figure V.9.** Courbes calorimétriques de l'hydratation des ciments HT-BYF-1200 et DM-BYF-1300.
- Figure V.10.** Courbes de chaleur cumulée de l'hydratation des ciments HT-BYF-1200 et DM-BYF-1300.
- Figure V.11.** Spectres FTIR du ciment anhydre HT-BYF-1200 et de ses pâtes après 1, 3, 7 et 14 jours de durcissement.
- Figure V.12.** Spectres FTIR du ciment anhydre DM-BYF-1300 et de ses pâtes après 1, 3, 7 et 14 jours de durcissement.
- Figure V.13.** Spectres MAS-RMN  $^{29}\text{Si}$  des ciments anhydres et de leurs pâtes après 1 et 14 jours de durcissement : (a) HT-BYF-1200, (b) DM-BYF-1300.
- Figure V.14.** Spectres MAS-RMN  $^{27}\text{Al}$  des ciments anhydres et de leurs pâtes après 1 et 14 jours de durcissement : (a) HT-BYF-1200, (b) DM-BYF-1300. Les

étoiles indiquent l'absence de la résonance  $Al^{IV}$  de la stratlingite.

**Figure V.15.** Micrographies MEB des pâtes des ciments élaborés après 3 et 14 jours de durcissement : (A) pâte du ciment HT-BYF-1200, (B) pâte du ciment DM-BYF-1300

**Figure V.16.** Evolution de la résistance à la compression avec l'âge de durcissement des mortiers des ciments HT-BYF-1200 et DM-BYF-1300, comparée au CEM I 42,5.



## Liste des tableaux

- Tableau V.1.** Formules chimiques et codes ICSD des phases minéralogiques cristallines contenues dans les pâtes des ciments élaborés.
- Tableau V.2.** Compositions minéralogiques (% massique), déterminées par la méthode de Rietveld, de la pâte du ciment DM-BYF-1300 après 0, 1, 3, 7, 14 et 28 jours de durcissement.
- Tableau V.3.** Compositions minéralogiques (% massique), déterminées par la méthode de Rietveld, de la pâte du ciment HT-BYF-1200 après 0, 1, 3, 7, 14 et 28 jours de durcissement.
- Tableau V.4.** Degré de réactivité de la bélite et de l'eau libre pendant le processus d'hydratation du ciment DM-BYF-1300.
- Tableau V.5.** Degré de réactivité de la bélite et de l'eau libre pendant le processus d'hydratation du ciment HT-BYF-1200.

## I. Introduction

L'hydratation du ciment est un processus physico-chimique complexe, obéissant à des lois générales de la thermodynamique et de la cinétique. Cette complexité est liée aux compositions et propriétés des matériaux cimentaires. Le comportement hydraulique des ciments bélitiques sulfoalumineux (BYF) a fait l'objet de plusieurs études. Dans ce chapitre, nous essayons de faire part de ces études en étudiant le comportement hydraulique et les performances des ciments que nous avons élaborés.

Ce chapitre porte sur l'étude de l'hydratation des ciments bélitiques sulfoalumineux (BYF) élaborés, en évaluant la réactivité hydraulique de leurs minéraux en fonction de leurs compositions minéralogiques. L'effet positif de la méthode hydrothermale sur l'obtention d'un ciment performant à basse température a été étudié en examinant les propriétés de la pâte du ciment HT-BYF-1200 et en les comparant à celles du ciment DM-BYF-1300 obtenu par la méthode sèche. Pour ce faire, des analyses et caractérisations chimiques, minéralogiques, structurales, texturales et morphologiques ont été effectuées sur des pâtes des ciments élaborés en utilisant différentes techniques, en l'occurrence, la diffraction des rayons X (DRX), la méthode de Rietveld, les analyses thermiques (ATG-DSC, calorimétrie isotherme), la spectrométrie infrarouge à transformé de Fourier (FTIR), la résonance magnétique nucléaire RMN du  $^{29}\text{Si}$  et  $^{27}\text{Al}$  et la microscopie électronique à balayage (MEB). Les performances mécaniques (résistance à la compression) ont été également étudiées sur des mortiers des ciments élaborés et sont présentées dans ce chapitre.

## II. Préparation des pâtes des ciments (BYF) élaborés

Les clinkers DM-BYF-1300 et HT-BYF-1200 ont été mélangés avec 10% et 13% massique d'anhydrite, respectivement. Les pourcentages d'anhydrite ajoutés ont été calculés en fonction de la teneur en ye'elinite et mayenite de chaque clinker, en tenant compte de la formation de l'ettringite.

Des pâtes des ciments élaborés ont été préparées avec un rapport massique eau/ciment (E/C) de 0,5. Ce rapport E/C est calculé théoriquement en se servant des réactions d'hydratation des phases réactives contenues dans les ciments. Il permet l'hydratation complète de chaque constituant du ciment en assurant une ouvrabilité correcte de tous les mélanges (pâtes et mortiers) sans utiliser des additifs, même si les consistances obtenues sont différentes. Il constitue une référence pour comparer le comportement des ciments aux cours de l'hydratation et leurs résistances mécaniques. Le processus d'hydratation du ciment est arrêté à chaque échéance, comme mentionné dans le chapitre III, afin de stopper les réactions chimiques pour entamer les différentes analyses des échantillons de pâtes.

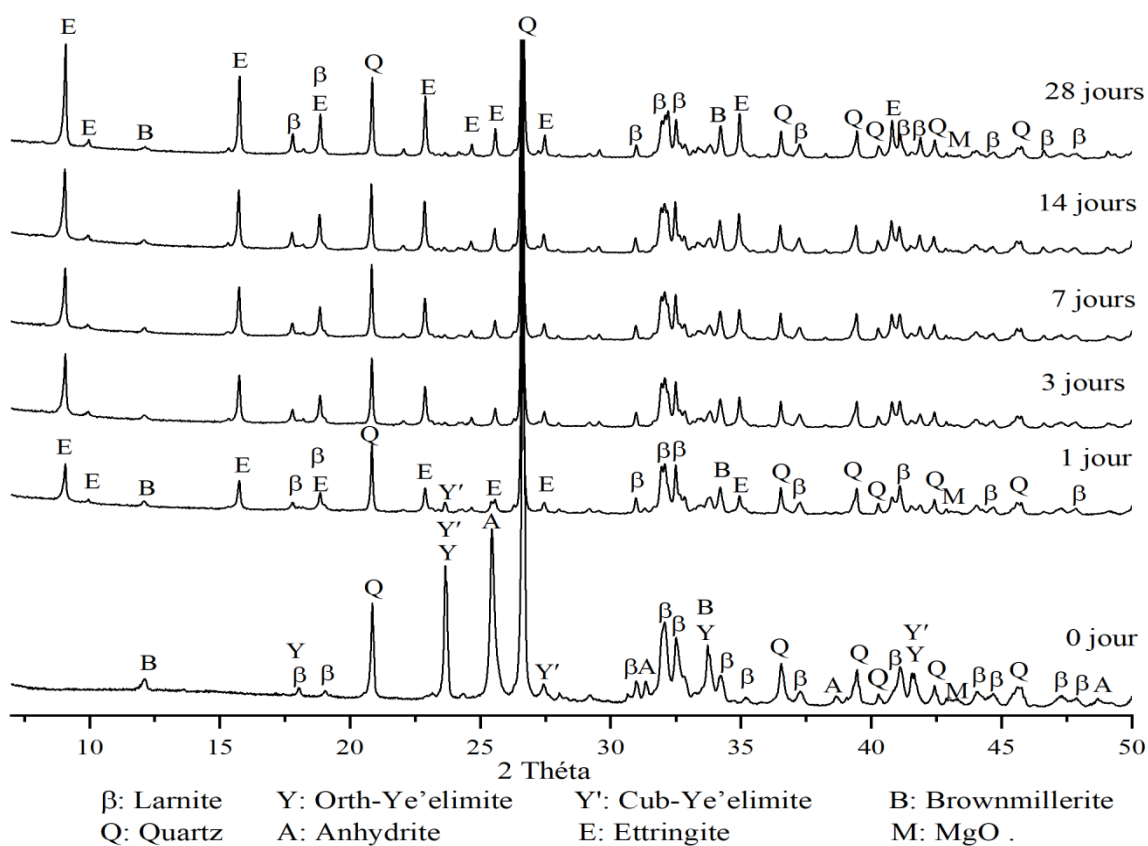
## III. Etude de l'évolution de l'hydratation des ciments (BYF) élaborés par diffraction des rayons X

La diffraction des rayons X (DRX) est une méthode fiable pour identifier les hydrates de la pâte de ciment durcie, notamment les phases cristallines. L'évolution minéralogique des pâtes des deux ciments élaborés, HT-BYF-1200 et DM-BYF-1300, en fonction du temps d'hydratation (0, 1, 3, 7, 14 et 28 jours) a été suivie par DRX. Cette évolution est caractérisée par la transformation des phases anhydres présentes dans les ciments bélitiques sulfoalumineux (bélite  $\beta$ -C<sub>2</sub>S, ye'elinite C<sub>4</sub>A<sub>3</sub>Š, mayenite C<sub>12</sub>A<sub>7</sub> et brownmillerite C<sub>4</sub>AF) en nouvelles phases hydratées cristallines et amorphes.

Dans cette étude le quartz (Q), détecté par DRX (Figures V.1, V.2), n'est pas un constituant de la pâte du ciment, mais il a été ajouté à l'échantillon comme étalon interne pour la quantification des phases amorphes par la méthode de Rietveld complétée.

### III.1. Caractérisation DRX de la pâte du ciment préparé par la méthode sèche (DM BYF-1300)

Après l'arrêt de l'hydratation à différents âges de durcissement, les pâtes durcies à 1, 3, 7, 14 et 28 jours du ciment DM-BYF-1300 obtenu par la méthode sèche ont été caractérisées par diffraction des rayons X. Les résultats de cette caractérisation sont présentés dans la Figure V.1.



**Figure V.1.** Diffractogramme RX des pâtes du ciment DM-BYF-1300 après 0, 1, 3, 7, 14 et 28 jours de durcissement (Q : étalon interne)

Les résultats obtenus montrent que les pâtes durcies du ciment DM-BYF-1300 renferment essentiellement de l'ettringite ( $C_6A_3\check{S}_3H_{32}$ ), la phase cristalline principale des produits de l'hydratation des liants BYF. Après un jour d'hydratation, une baisse des intensités des pics caractéristiques des phases anhydres, ye'elimite ( $C_4A_3\check{S}$ ) et anhydrite ( $C\check{S}$ ), a été constatée sur les diffractogrammes RX, avec l'apparition des pics de l'ettringite (Figure V.1). Ceci est dû à la transformation de ces phases anhydres ( $C_4A_3\check{S}$  et  $C\check{S}$ ) en hydrate d'ettringite, ce qui

explique le bon déroulement de l'hydratation avec une cinétique élevée. Après trois jours d'hydratation, une consommation totale de l'anhydrite et de la ye'elime a été marquée par la disparition de leurs pics caractéristiques, ce qui témoigne de la forte réactivité hydraulique de ce ciment. Au-delà de 7 jours, l'hydratation se poursuit en montrant une intensification des pics caractéristiques de l'ettringite parallèlement avec la baisse des intensités des pics de la bélite ( $\beta$ - $C_2S$ ) et de la ferrite ( $C_4AF$ ). Il convient de rappeler que les pics de quartz (Q) sur les diffractogrammes RX (Figure V.1) reflètent la présence de ce minéral utilisé comme étalon interne pour quantifier la fraction amorphe dans les pâtes du ciment étudié.

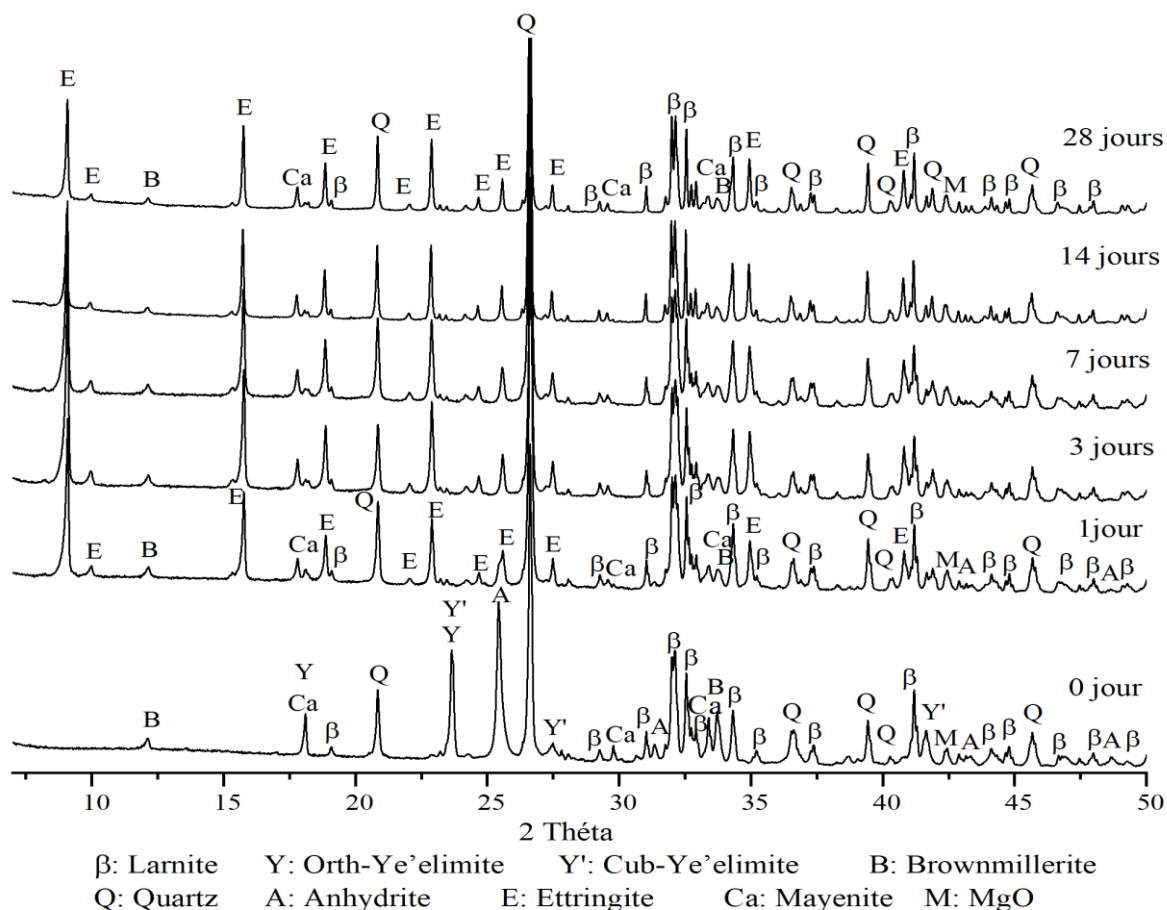
### III.2. Caractérisation DRX de la pâte du ciment préparé par la méthode hydrothermale (HT-BYF-1200)

Pour contrôler l'évolution de la composition minéralogique de la pâte du ciment HT-BYF-1200, obtenu par voie hydrothermale, et mettre en évidence le traitement HT sur la réactivité hydraulique du ciment, des analyses par DRX ont été effectuées sur des échantillons de poudre de la pâte après 1, 3, 7, 14 et 28 jours de durcissement. Les résultats des caractérisations DRX sont représentés par les diffractogrammes de la Figure V.2.

Les résultats obtenus montrent que la pâte du ciment bélitique sulfoalumineux HT-BYF-1200 effectue un durcissement rapide en produisant de l'ettringite ( $C_6A_3\check{S}_3H_{32}$ ) au très jeune âge. L'ettringite étant le principal hydrate de la pâte du ciment BYF est considéré comme un indicateur fiable de la cinétique de l'hydratation. Une disparition totale des pics caractéristiques de la ye'elime ( $C_4A_3\check{S}$ ) a été enregistrée après un jour seulement de durcissement de la pâte du ciment HT-BYF-1200, accompagnée d'une diminution remarquable des intensités des pics de l'anhydrite ( $C\check{S}$ ) et de la mayenite ( $C_{12}A_7$ ). Ceci montre la grande réactivité hydraulique des minéraux anhydres (ye'elime, mayenite, anhydrite) de ce ciment résultant du traitement hydrothermal du mélange cru du clinker. L'anhydrite à son tour, est complètement consommée de la pâte après 3 jours de durcissement, ce qui témoigne davantage la grande réactivité de ce ciment obtenu par la méthode hydrothermale. L'ettringite continue d'être la principale phase d'hydrates détectée par DRX au fil du temps (au-delà de 3 jours de durcissement), dont la formation d'une grande quantité de ce produit sera responsable du développement des performances mécaniques de la pâte du ciment HT-BYF-1200.

L'évaluation de la consommation de la bélite pendant cette période de durcissement de la pâte du ciment HT-BYF-1200 (de 0 à 28 jours) est difficile compte tenu de la faible réactivité

initiale de la bélite. Ceci est confirmé par Andac et Glasser [1] qui ont montré que la présence des hydrates silicatés (C-S-H), produit d'hydratation de  $\beta$ -C<sub>2</sub>S, ne peut être détectée qu'après 45 jours de durcissement, et que la grande quantité de l'ettringite formée au jeune âge inhibe ses réactions avec l'eau [2,3].



**Figure V.2.** Diffractogramme RX des pâtes du ciment HT-BYF-1200 après 0, 1, 3, 7, 14 et 28 jours de durcissement (Q : étalon interne)

#### IV. Quantification minéralogique par la méthode de Rietveld des pâtes des ciments BYF élaborés

L'évolution des quantités des phases cristallines et amorphes dans les pâtes des ciments HT-BYF-1200 et DM-BYF-1300 avec le temps de durcissement (1, 3, 7, 28 jours), suite aux réactions d'hydratation des minéraux anhydres, a été étudiée en utilisant la méthode de Rietveld sur DRX.

Pour simuler les diffractogrammes RX, nous avons utilisé le logiciel d'affinement par la méthode de Rietveld « X'Pert HighScore Plus ». Les codes cristallographiques ICSD

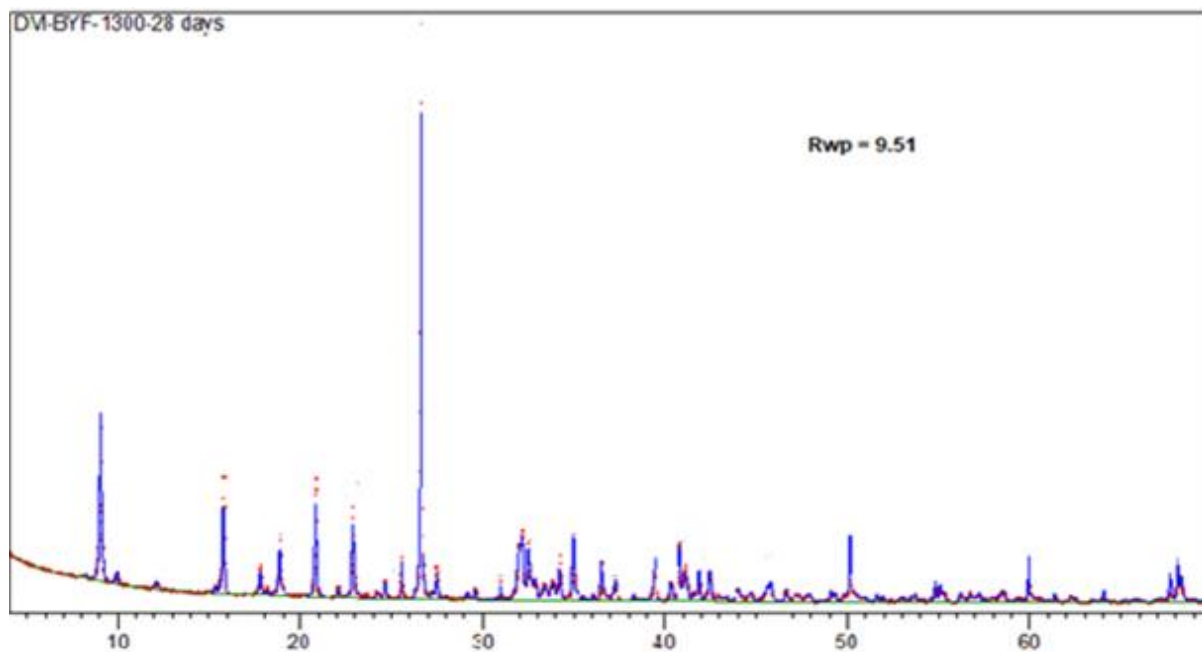
(Inorganic Crystal Structure Database) de chaque phase cristalline des pâtes des ciments étudiés sont donnés dans le Tableau V.1.

**Tableau V.1.** Formules chimiques et codes ICSD des phases minéralogiques cristallines contenues dans les pâtes des ciments élaborés

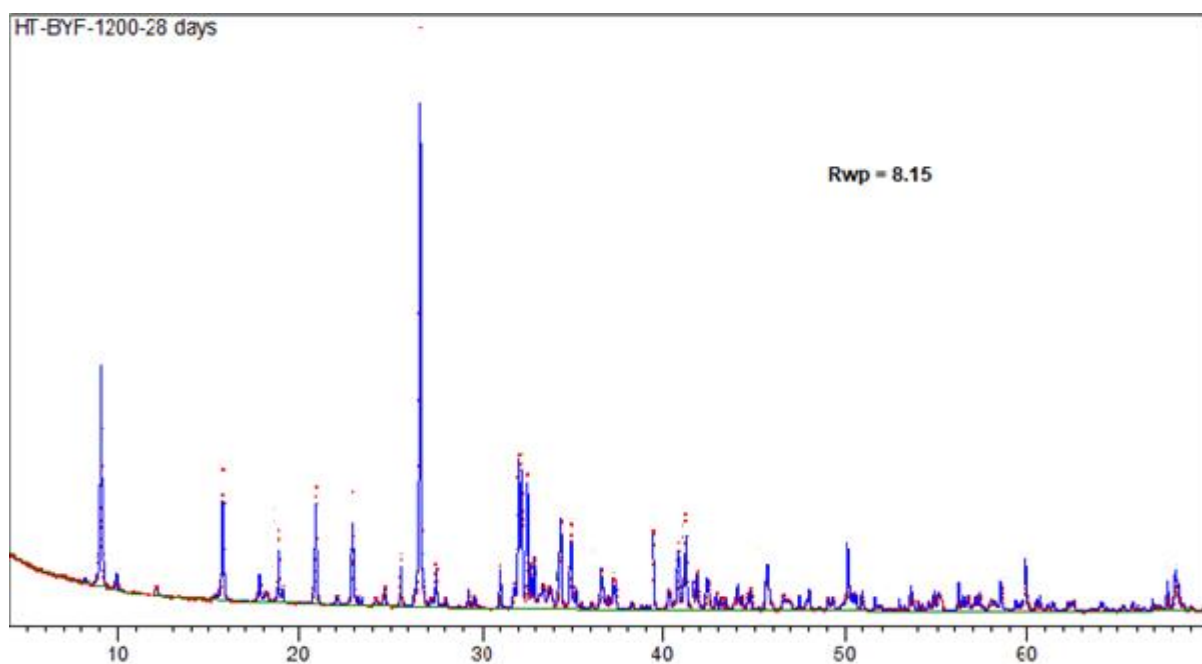
Composés	Notation cimentaire	Formule chimique	Code ICSD
Belite	$\beta$ -C <sub>2</sub> S	Ca <sub>2</sub> SiO <sub>4</sub>	81096
Cub-Ye'elimite	C-C <sub>4</sub> A <sub>3</sub> S̄	Ca <sub>4</sub> Al <sub>6</sub> SO <sub>16</sub>	9560
Ortho-Ye'elimite	O-C <sub>4</sub> A <sub>3</sub> S̄	Ca <sub>4</sub> Al <sub>6</sub> SO <sub>16</sub>	80361
Brownmillerite	C <sub>4</sub> AF	C <sub>4</sub> Fe <sub>2</sub> Al <sub>2</sub> O <sub>10</sub>	009197
Mayenite	C <sub>12</sub> A <sub>7</sub>	Ca <sub>12</sub> Al <sub>14</sub> O <sub>33</sub>	241243
Anhydrite	CŠ	CaSO <sub>4</sub>	1956
Ettringite	AFt	Ca <sub>6</sub> Al <sub>2</sub> S <sub>3</sub> H <sub>64</sub> O <sub>50</sub>	155395
Magnésie	M	MgO	009853
Quartz	S	SiO <sub>2</sub>	90145

La démarche adoptée pour affiner les diffractogrammes RX des pâtes des ciments est presque la même que celle utilisée pour les clinkers. Les paramètres affinés (en respectant l'ordre d'affinement) sont le bruit de fond, le déplacement du spécimen (zéro shift), le facteur d'échelle, les paramètres de maille, le 1<sup>er</sup> paramètre de Cagliotti (W) pour certaines phases, les orientations préférentielles si nécessaire, et certains paramètres structuraux comme le facteur d'agitation thermique global et l'asymétrie des pics. Les facteurs d'occupation des sites de la phase brownmillerite (C<sub>4</sub>AF) ont été fixés, car dans cette structure, le fer et l'aluminium peuvent présenter deux environnements de coordination, octaédrique au site (0, 0, 0) et tétraédrique au site (x, 0,25, y). Dans la description publiée par Colville et Geller [4], les facteurs d'occupation sont de 76% de fer dans le site octaédrique et de 76% d'aluminium dans le site tétraédrique.

Les Figures V.3 et V.4 représentent les diffractogrammes RX des pâtes des ciments DM-BYF-1300 et HT-BYF-1200 après 28 jours de durcissement, simulés par le logiciel d'affinement Rietveld X'Pert High Score Plus. L'analyse par la méthode de Rietveld converge vers une solution raisonnablement bonne (Figure V.3 et V.4) avec un facteur de fiabilité (Rwp) de 9,51 pour la pâte DM-BYF-1300 et 8,15 pour HT-BYF-1200.



**Figure V.3.** Diffractogrammes expérimental et calculé après affinement Rietveld, simulé par le logiciel X'Pert High Score Plus, de la pâte du ciment **DM-BYF-1300** après 28 jours de durcissement



**Figure V.4.** Diffractogrammes expérimental et calculé après affinement Rietveld, simulé par le logiciel X'Pert High Score Plus, de la pâte du ciment **HT-BYF-1200** après 28 jours de durcissement



Les quantités des phases cristallines, de la phase amorphe (ACn) et de l'eau libre (FW) dans les pâtes des ciments élaborés ont été calculées par la méthode de Rietveld, la méthode d'étalon interne (voir chapitre III) et l'analyse thermique ATG, respectivement. Elles sont normalisées à 100%. L'eau libre (FW) a été calculée en tenant compte de l'eau ajoutée de gâchage et de l'eau combinée déterminée par ATG, selon la formule mathématique V.1.

$$\text{FW(Eau libre)} = \text{Eau Ajoutée} (\%) - \frac{\text{Eau liée}_{ATG} * \text{ciment} (\%)}{100 - \text{Eau liée}_{ATG}} \dots \dots \dots \text{V.1}$$

Les résultats de la quantification minéralogique par la méthode de Rietveld des différentes phases cristallines et amorphes des pâtes des ciments DM-BYF-1300 et HT-BYF-1200, élaborés par la méthode sèche et hydrothermale, à différents âges de durcissement (0, 1, 3, 7, 14 et 28 jours), y compris les teneurs en ACn (amorphe et cristallin non quantifié) et en eau libre (FW), sont regroupés dans les Tableaux V.2 et V.3.

D'après les résultats obtenus (Tableaux V.2 et V.3), il a été observé que la nature des produits d'hydratation est la même pour les deux pâtes de ciment, et que le principal minéral hydraté est l'ettringite (AFt) (Tableau V.2, V.3). La quantité de la phase amorphe avant hydratation est plus élevée dans le ciment DM BYF-1300, ce qui confirme que son clinker contient plus de phase vitreuse que le HT-BYF-1200. Le processus d'hydratation du ciment HT-BYF-1200 est plus rapide que celui du ciment DM-BYF-1300. Dans la pâte du ciment HT-BYF-1200, les quantités de minéraux anhydres ( $\beta\text{-C}_2\text{S}$ ,  $\text{C}_4\text{A}_3\check{\text{S}}$ ,  $\text{C}_4\text{AF}$ ,  $\text{C}_{12}\text{A}_7$ ,  $\text{C}\check{\text{S}}$ , MgO) diminuent rapidement avec l'âge de durcissement pour former de grandes quantités de produits d'hydratation (AFt et ACn). La disparition de la ye'elinite ( $\text{c-C}_4\text{A}_3\check{\text{S}}$  et  $\text{o-C}_4\text{A}_3\check{\text{S}}$ ) de la pâte de ciment après un jour seulement de durcissement et de l'anhydrite ( $\text{C}\check{\text{S}}$ ) après 3 jours est due à leur transformation rapide et complète pour former une grande quantité d'ettringite (AFt) (Tableau V.3). Ceci a conduit à une augmentation de la phase amorphe (ACn) contenant l'hydrate du silicate de calcium (C-S-H) et l'hydrate d'aluminosilicate de calcium (C-S-A-H), résultant de l'hydratation de la bélite ( $\beta\text{-C}_2\text{S}$ ) et de  $\text{C}_4\text{AF}$  qui ne sont pas détectés par l'analyse DRX. Cette hydratation rapide du ciment HT-BYF-1200 est également confirmée par la forte diminution de l'eau libre (FW) après ses réactions chimiques avec les minéraux anhydres (Tableau V.3). La présence d'eau libre (10% massique) même à 28 jours de durcissement montre que le processus d'hydratation n'est pas encore achevé, en particulier pour  $\beta\text{-C}_2\text{S}$ , donc la formation de plus de produits hydratés est attendue au-delà de cet âge. Ces caractéristiques

minéralogiques des pâtes du ciment conduisent à l'amélioration de leurs performances mécaniques.

**Tableau V.2.** Compositions minéralogiques (% massique), déterminées par la méthode de Rietveld, de la pâte du ciment DM-BYF-1300 après 0, 1, 3, 7, 14 et 28 jours de durcissement

Phase	Temps de durcissement de la pâte de ciment DM-BYF-1300 (jour)					
	0	1	3	7	14	28
$\beta$ -C <sub>2</sub> S	25,4 (3)	24,3 (2)	22,8 (2)	21,7 (3)	18,5 (2)	16,8 (3)
c-C <sub>4</sub> A <sub>3</sub> S̄	1,1 (4)	-	-	-	-	-
o-C <sub>4</sub> A <sub>3</sub> S̄	7,4 (5)	0,9 (9)	-	-	-	-
C <sub>4</sub> AF	4,6 (1)	4,3 (1)	3,6 (1)	3,3 (1)	2,7 (1)	2,4 (1)
CŠ	4,4 (2)	1,1 (8)	-	-	-	-
AFt	-	14,8 (2)	20,0 (2)	20,8 (2)	23,3 (2)	25,6 (3)
MgO	0,3 (7)	0,3 (6)	0,3 (6)	0,3 (6)	0,3 (6)	0,3 (6)
ACn	23,4	34,0	35,2	36,9	39,4	40,9
FW	33,3	20,2	18,0	16,9	15,7	13,9

N.B. Les valeurs entre parenthèses sont des erreurs mathématiques provenant des ajustements Rietveld.

**Tableau V.3.** Compositions minéralogiques (% massique), déterminées par la méthode de Rietveld, de la pâte du ciment HT-BYF-1200 après 0, 1, 3, 7, 14 et 28 jours de durcissement

Mineral phases	Temps de durcissement de la pâte de ciment DM-BYF-1200 (jour)					
	0	1	3	7	14	28
$\beta$ -C <sub>2</sub> S	28,9 (2)	26,2 (2)	24,1 (3)	19,1 (2)	15,3 (2)	10,8 (2)
c-C <sub>4</sub> A <sub>3</sub> S̄	2,6 (3)	-	-	-	-	-
o-C <sub>4</sub> A <sub>3</sub> S̄	10,9 (4)	-	-	-	-	-
C <sub>4</sub> AF	4,0 (1)	3,8 (2)	3,5 (2)	3,3 (1)	3,2 (2)	3,1 (2)
C <sub>12</sub> A <sub>7</sub>	4,7 (1)	1,4 (1)	1,3 (2)	1,3 (8)	1 (1)	0,9 (1)
CŠ	5,7 (2)	1,3 (6)	-	-	-	-
AFt	-	24,5 (2)	27,4 (3)	32,7 (2)	36,4 (2)	37,8 (2)
MgO	0,8 (6)	0,6 (7)	0,6 (1)	0,5 (5)	0,4 (7)	0,4 (6)
ACn	9,2	27,1	30,7	32,0	33,4	36,9
FW	33,3	15,1	12,4	11,1	10,3	10,0

N.B. Les valeurs entre parenthèses sont des erreurs mathématiques provenant des ajustements Rietveld.

Dans la pâte du ciment HT-BYF-1200, la mayenite ( $C_{12}A_7$ ) connue par sa forte réactivité chimique, réagit rapidement avec l'eau au jeune âge. Après 1 jour de durcissement, la quantité de la mayenite diminue à de très faible valeur après sa transformation en ettringite (AFt) et en gibbsite amorphe ( $AH_3$ ), selon l'équation chimique (V.1). Au-delà de 1 jour de durcissement, l'ettringite formé de l'hydratation de la ye'elimate et la mayenite, selon les réactions V.1 et V.2, se dépose et cristallise à la surface des grains de la mayenite anhydre, ce qui diminue son hydratation et prolonge sa présence dans la pâte (même en faible quantité) jusqu'à 28 jours (Tableau V.3). Ceci peut être la raison principale de la lenteur de l'hydratation de la bélite après l'enrobage de la surface de ses grains par de l'ettringite formé [2,3].



La mayenite ( $C_{12}A_7$ ), qui n'était pas présente dans le ciment DM-BYF-1300, a contribué à la formation de gel ( $ACn$ ) dans la pâte du ciment HT-BYF-1200, ce qui conduira à l'amélioration de ses performances mécaniques. La présence élevée de la phase amorphe ( $ACn$  à 0 jour) dans le ciment DM-BYF-1300 (Tableau V.2) par rapport au HT-BYF-1200 (Tableau V.3), peut inhiber le processus d'hydratation et, par conséquent, empêche le bon développement du durcissement de la pâte de ce ciment, ce qui va se traduire par une baisse de ses performances.

## V. Détermination du degré de réactivité de l'eau libre et la bélite

Bien que la nature des produits hydratés est la même (Figures V.1 et V.2), le processus d'hydratation du ciment DM-BYF-1300 était moins rapide que celui du ciment HT-BYF-1200. La transformation minéralogique pendant le durcissement de la pâte du ciment HT-BYF-1200 s'est déroulée avec une cinétique plus rapide que celle du ciment DM-BYF-1300, produisant des quantités plus importantes d'hydrates comme l'ettringite (AFt) et le gel ( $ACn$ ) (Tableaux V.2 et V.3).

En considérant l'eau comme un réactif, le degré de réactivité (DoR) de l'eau libre et la bélite peut être calculé avec la formule mathématique (V.2) en se servant des données des Tableaux V.2 et V.3.

$$DoR_{\text{phase}} (\%) = \frac{(m_{t0}(\%) - m_{tx}(\%)) * 100}{m_{t0}} \dots \dots \dots \text{V.2}$$

Où :  $m_{t_0}$ (%) : Le pourcentage massique initial de la phase, dans ce cas l'eau libre et la bélite.

$m_{tx}$ (%) : Le pourcentage massique de cette phase à un temps d'hydratation donné tx.

La Figure V.5 et les Tableaux V.4 et V.5 donnent le degré de réactivité (DoR) de la bélite et de l'eau libre dans les pâtes des ciments HT-BYF-1200 et DM-BYF-1300. Selon les résultats obtenus, le DoR de l'eau libre après un jour d'hydratation était 55% et 39% pour HT-BYF-1200 et DM-BYF-1300 respectivement, ce qui montre la forte réactivité des minéraux du ciment obtenu par la méthode hydrothermale. Le DoR de  $\beta$ -C<sub>2</sub>S a également été calculé, étant 63% et 34% pour les pâtes HT-BYF-1200 et DM-BYF-1300 respectivement après 28 jours d'hydratation, et montre que cette phase a réagi à un rythme plus élevé dans les pâtes du ciment BYF-HT-1200.

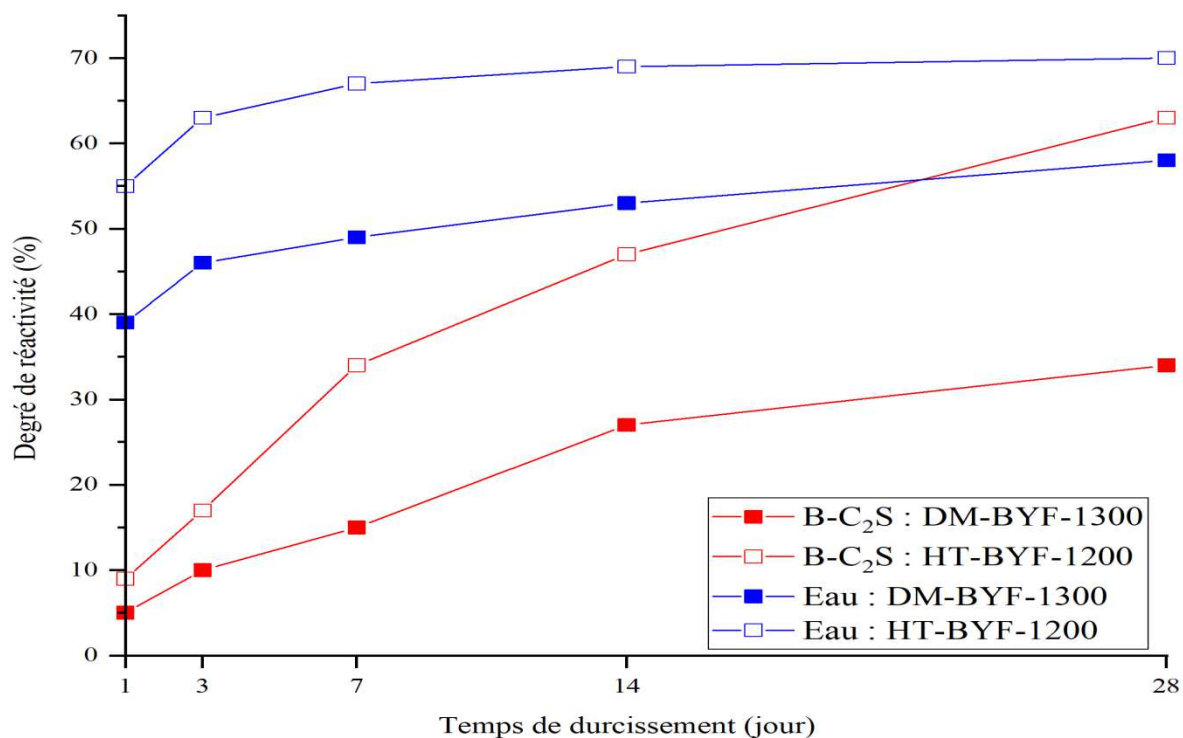
Le degré d'hydratation élevé du ciment HT-BYF-1200 par rapport au DM-BYF-1300 est dû au traitement hydrothermal du mélange cru conduisant à la formation de minéraux hautement réactifs à des températures de cuisson basses (1200°C). L'augmentation de cette température à 1300°C dans le cas du clinker DM-BYF-1300 a conduit à une diminution de la réactivité minéralogique et a produit une quantité élevée de phases vitreuses, qui sont défavorables à l'hydratation et au processus de durcissement de la pâte de ciment.

**Tableau V.4.** Degré de réactivité de la bélite et de l'eau libre pendant le processus d'hydratation du ciment DM-BYF-1300

Degré de réaction	Temps de durcissement de la pâte du ciment DM-BYF-1300 (jour)					
	0	1	3	7	14	28
$\beta$ -C <sub>2</sub> S	-	5	10	15	27	34
Eau libre	-	39	46	49	53	58

**Tableau V.5** Degré de réactivité de la bélite et de l'eau libre pendant le processus d'hydratation du ciment HT-BYF-1200

Degré de réactivité	Temps de durcissement de la pâte du ciment DM-BYF-1200 (jour)					
	0	1	3	7	14	28
$\beta$ -C <sub>2</sub> S	-	9	17	34	47	63
Eau libre	-	55	63	67	69	70



**Figure V.5.** Degré de réactivité de l'eau libre et la bélite contenues dans les pâtes des ciments HT-BYF-1200 et DM-BYF-1300 avec de l'âge de durcissement

## VI. Etude de l'évolution de l'hydratation des ciments BYF élaborés par des analyses thermiques

### VI.1. Analyse thermique par ATG-DSC

L'analyse thermogravimétrique couplée à la DSC (ATG-DSC) a été utilisée pour confirmer les résultats obtenus par DRX concernant l'évolution de l'hydratation des ciments HT-BYF-1200 et DM-BYF-1300 lors du processus de durcissement de leurs pâtes. Il est à noter qu'avant chaque opération d'analyse, l'hydratation des minéraux est arrêtée à chaque échéance comme il a été détaillé dans la section expérimentale (chapitre III). Les courbes ATG-DSC des deux échantillons à différents âges de durcissement sont présentées dans les Figures V.6 et V.7.

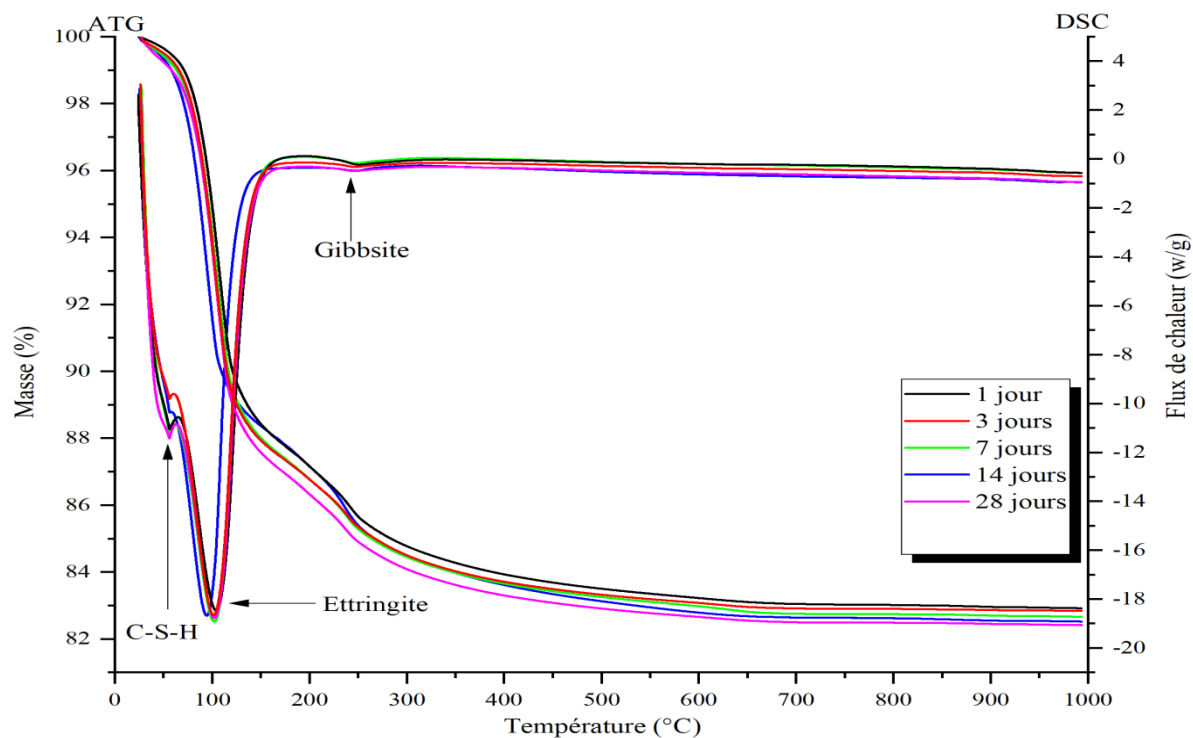


Figure V.6. Courbes ATG-DSC de la pâte du ciment DM-BYF-1300 à 1, 3, 7, 14 et 28 jours de durcissement

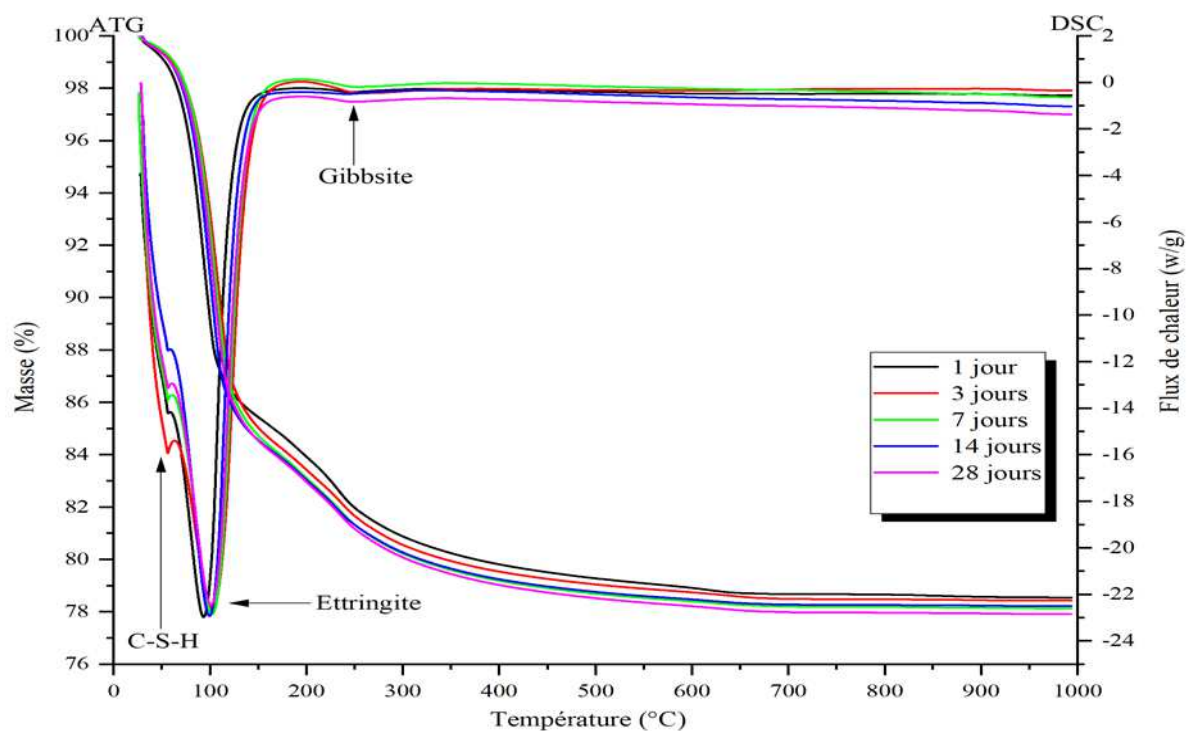


Figure V.7. Courbes ATG-DSC de la pâte du ciment HT-BYF-1200 à 1, 3, 7, 14 et 28 jours de durcissement

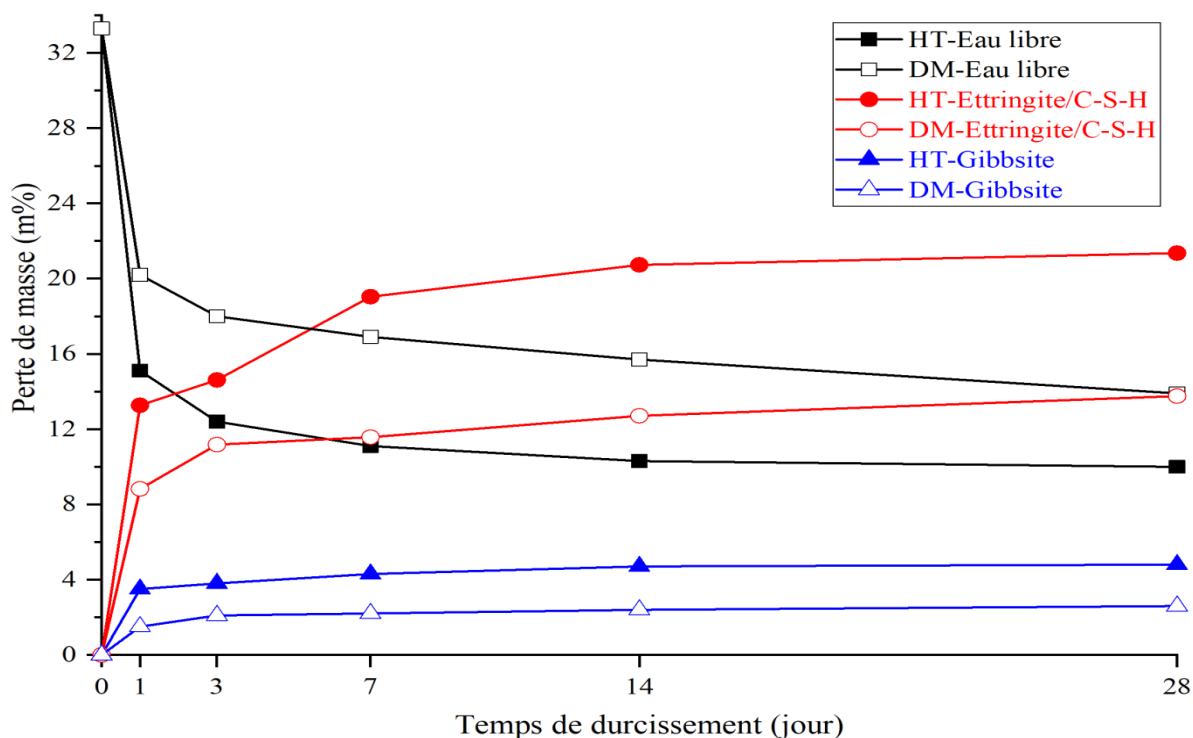
Les résultats de l'analyse thermique (ATG-DSC) montrent la présence de trois pertes de masse accompagnées de trois pics endothermiques (Figures V.6 et V.7). Un pic doublet, détecté entre 50 et 150°C, correspond à la déshydratation des C-S-H et de l'ettringite (AFt) [5-7]. Un autre pic a été attribué à l'hydroxyde d'aluminium amorphe/nanocristallin (AH<sub>3</sub>), qui a perdu son eau liée dans la plage de température 240-270°C [8]. Il est à préciser que AH<sub>3</sub> n'est pas détecté par la DRX en raison de son aspect amorphe [9-11]. Après 1 jour d'hydratation, la formation d'ettringite était très rapide dont de grandes quantités ont été formées. Au-delà de 1 jour, la quantité d'ettringite dans les deux pâtes des ciments HT-BYF-1200 et DM-BYF-1300 a modérément augmenté avec le temps de durcissement, ce qui est en accord avec les résultats de la DRX. La teneur de la gibbsite (AH<sub>3</sub>) était inférieure à celle de l'ettringite (AFt) et son évolution semble lente avec le temps de durcissement pour les deux pâtes de ciment, comme le montrent les courbes ATG (Figures V.6 et V.7). La quantité des produits d'hydratation de la pâte du ciment HT-BYF-1200 était supérieure à celle de la pâte DM-BYF-1300 pendant tous les âges de durcissement.

## VI.2. Essai de calcination des pâtes

Pour compléter l'étude ATG-DSC et visualiser l'évolution de l'hydratation du ciment, des échantillons (3g) des deux pâtes (HT-BYF-1200 et DM-BYF-1300) à différents âges de durcissement (0, 1, 3, 7, 28 jours) ont été chauffées jusqu'à 500°C dans un four équipé d'une balance afin de mesurer la variation des pertes de masse dans les plages de températures de transformation des minéraux selon l'analyse ATG. La perte de masse étudiée concerne l'évaporation de l'eau libre entre 20 et 50°C, suivie de la déshydratation de l'ettringite et des C-S-H à 80-180°C, et de la déshydratation de la gibbsite entre 200 et 300°C. L'évolution de la perte de masse de l'eau libre et de l'eau liée des hydrates (pertes de masse de l'ettringite, des C-S-H et de la gibbsite) dans les deux pâtes des ciments est illustrée dans la Figure V.8.

Les résultats montrent une diminution importante de la quantité d'eau libre après 1 jour de durcissement pour la pâte du ciment HT-BYF-1200, accompagnée d'une grande formation d'hydrates (ettringite, C-S-H, gibbsite) qui était plus élevée que celle de la pâte du ciment DM-BYF-1300. Au-delà de 3 jours d'hydratation, la diminution de la quantité d'eau libre et la production d'hydrates au cours du durcissement demeurent lentes, notamment pour la pâte du ciment DM-BYF-1300. Ces résultats sont en accord avec ceux de la DRX et confirment la plus grande réactivité hydraulique du ciment HT-BYF-1200 par rapport au DM-BYF-1300, ce qui est due au traitement hydrothermal de son mélange cru.





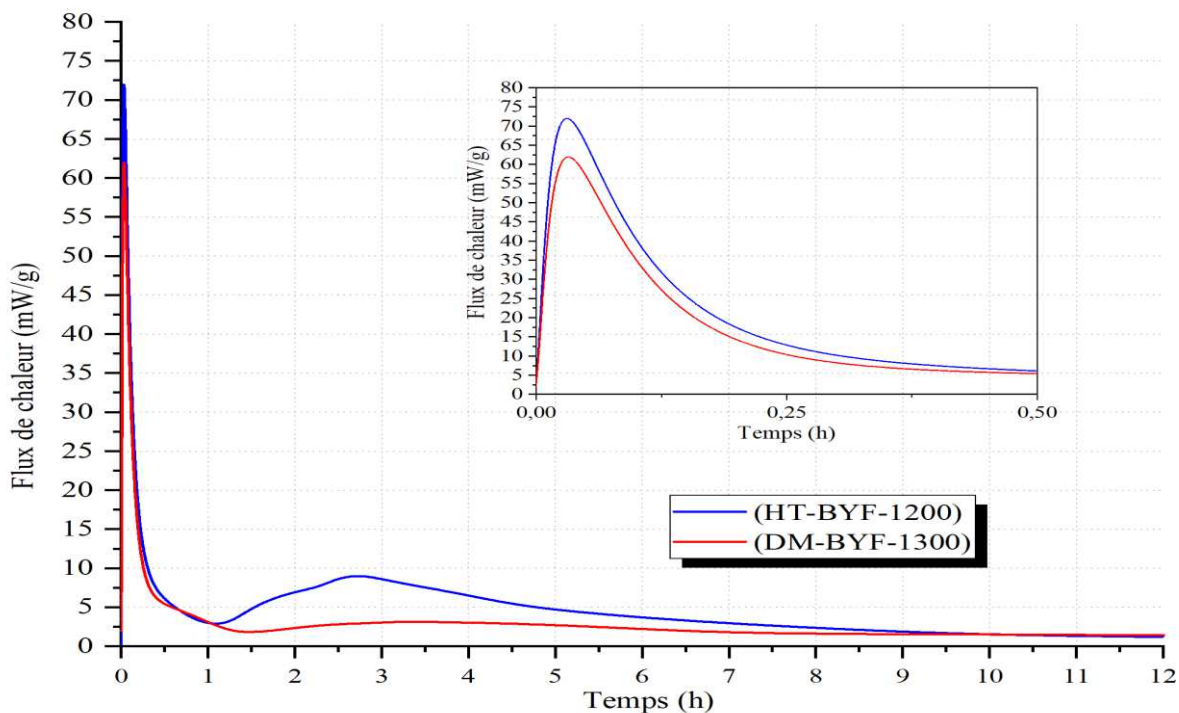
**Figure V.8.** Pertes de masses (% massique) de l'eau libre, de l'ettringite/C-S-H et de la gibbsite contenues dans les pâtes des ciments HT-BYF-1200 et DM-BYF-1300 en fonction de l'âge de durcissement

### VI.3. Essai de calorimétrie à conduction isotherme

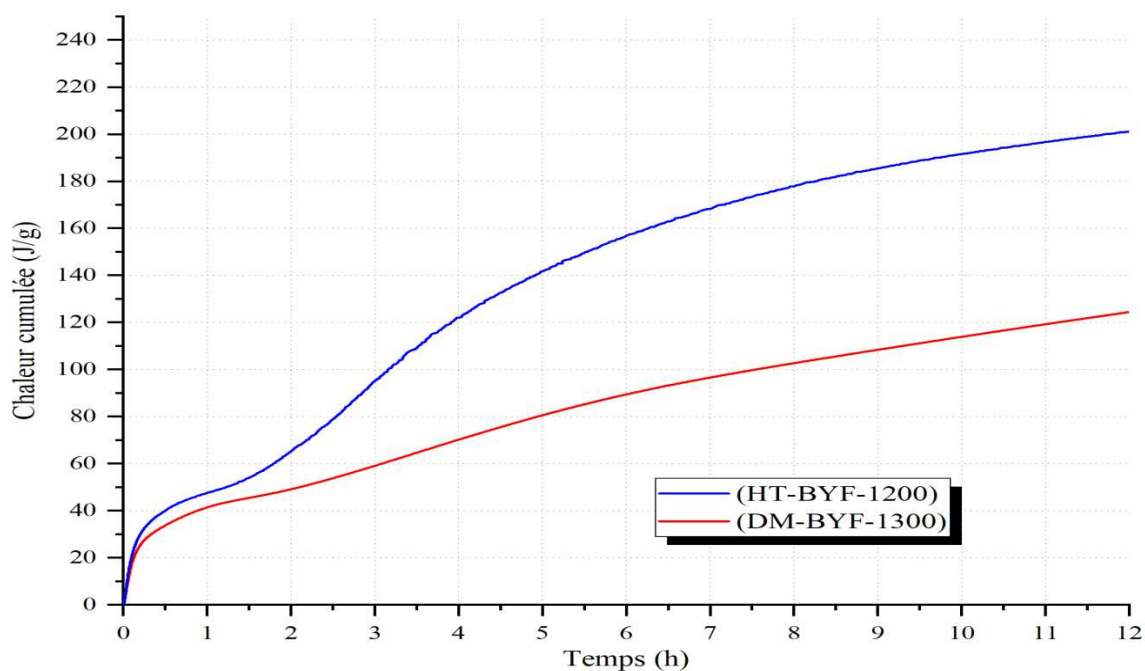
Pour étudier le comportement d'hydratation des deux ciments (HT-BYF-1200 et DM-BYF-1300) à un âge très précoce, la technique de calorimétrie par conduction isotherme a été utilisée. Cette technique mesure le dégagement de chaleur des pâtes de ciment, du fait que les réactions d'hydratation des minéraux du ciment sont exothermiques. Le taux de dégagement de chaleur des ciments élaborés est présenté dans les Figures V.9 et V.10.

L'allure des courbes de chaleur des pâtes des deux ciments DM-BYF-1300 et HT-BYF-1200 est similaire. Un pic très intense est apparu après 5 minutes du début de l'hydratation et il est attribué à la formation initiale de l'ettringite par dissolution rapide de la ye'elinite dans l'eau (Figure V.9). Un pic important, s'étalant entre 1 et 9 heures et atteignant son maximum après 150 minutes d'hydratation, est observé sur le diagramme de la pâte du ciment HT-BYF-1200 (Figure V.9). Il est attribué à la réaction d'hydratation de la mayénite et de l'anhydrite produisant des quantités plus importantes d'ettringite et de gibbsite. Ce pic est pratiquement inexistant dans le cas du ciment DM-BYF-1300, ce qui confirme que ce ciment est dépourvu de mayénite et que sa réactivité hydraulique est inférieure à celle du HT-BYF-1200.





**Figure V.9.** Courbes calorimétriques de l'hydratation des ciments HT-BYF-1200 et DM-BYF-1300



**Figure V.10.** Courbes de chaleur cumulée de l'hydratation des ciments HT-BYF-1200 et DM-BYF-1300

L'hydratation du ciment HT-BYF-1200 a montré un dégagement de chaleur élevé d'environ 200,93 j/g contre 124,36 j/g pour la pâte DM-BYF-1300 au bout de 12 heures (Figure V.10).

Les résultats de l'analyse calorimétrie confirment la forte réactivité hydraulique des deux ciments conduisant à un durcissement rapide, dont le HT BYF-120 demeure le meilleur.

## VII. Etude de l'évolution de l'hydratation des ciments BYF par spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR)

Des analyses par la technique FTIR ont été réalisées sur les deux ciments élaborés (HT-BYF-1200, DM-BYF-1300) et leurs pâtes après 1, 3, 7 et 14 jours de durcissement. Cette technique est utilisée pour identifier certains produits mal cristallisés ou présents en faibles quantités non détectables par diffraction des rayons X. Les résultats de l'analyse FTIR sont illustrés dans les Figures V.11 et V.12.

Les spectres FTIR des deux ciments anhydres DM-BYF-1300 et HT-BYF-1200 sont caractérisés par les mêmes bandes d'absorption (Figures V.11, V.12). Deux bandes à 993 et 838  $\text{cm}^{-1}$  correspondant aux vibrations d'élongation asymétriques Si-O, et une bande étroite à 511  $\text{cm}^{-1}$  correspondant aux vibrations de flexion des liaisons Si-O-Si, sont attribuées aux groupes silicates de  $\beta\text{-C}_2\text{S}$  [12]. L'intensité de ces bandes diminue avec l'âge de durcissement, ce qui témoigne de l'hydratation de la béélite. La phase ye'elinite ( $\text{C}_4\text{A}_3\check{\text{S}}$ ) présente une large bande entre 1099 et 1147  $\text{cm}^{-1}$  dans les spectres des deux ciments avant hydratation, qui attribuée aux vibrations d'élongation S-O du groupe sulfate [ $\text{SO}_4$ ] [13–15]. Ce large pic devient pointu et intense après 1 jour de durcissement, ce qui montre la formation de l'ettringite (AFt) après hydratation de la ye'elinite. La formation rapide de AFt après 1 jour de durcissement est également confirmée par la disparition de la bande à 550  $\text{cm}^{-1}$  attribuée au sulfate de la ye'elinite. La bande d'absorption à 864  $\text{cm}^{-1}$  dans les spectres des deux ciments, attribuée aux modes vibrationnels de Al-O des phases  $\text{C}_{12}\text{A}_7$  et  $\text{C}_4\text{A}_3\check{\text{S}}$  [13,15], disparaît après 1 jour de durcissement en montrant l'hydratation complète de la ye'elinite et la mayenite. Les bandes à 670, 613 et 600  $\text{cm}^{-1}$  observées dans les spectres des deux ciments anhydres sont attribuées au groupe fonctionnel S-O de l'anhydrite [14]. Ces bandes sont transformées en un pic unique après 1 jour de durcissement qui reste stable au fil du temps, ce qui montre l'hydratation rapide et complète de l'anhydrite à très jeune âge.

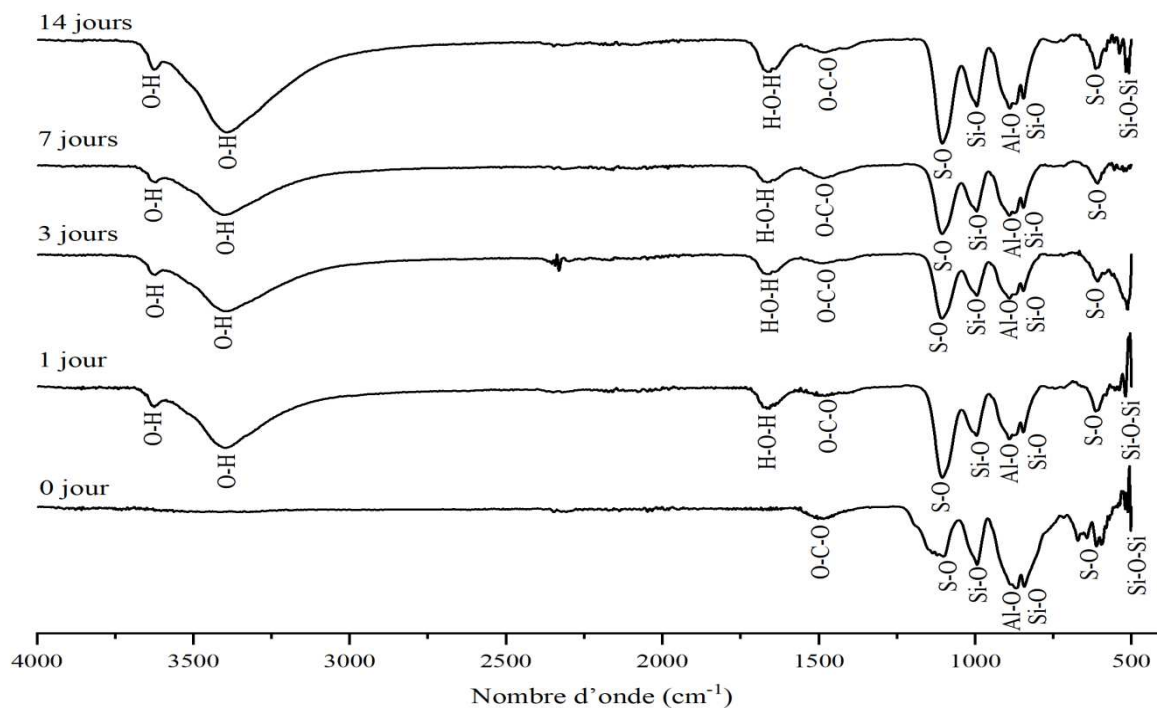


Figure V.11. Spectres FTIR du ciment anhydre HT-BYF-1200 et de ses pâtes après 1, 3, 7 et 14 jours de durcissement

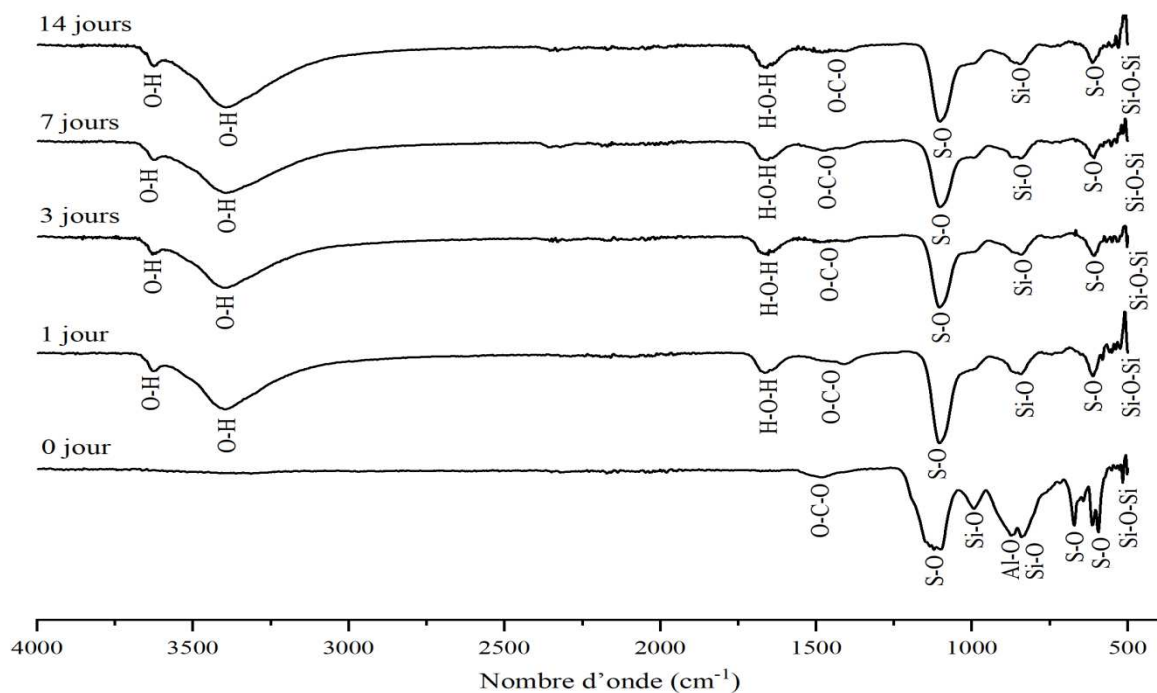


Figure V.12. Spectres FTIR du ciment anhydre DM-BYF-1300 et de ses pâtes après 1, 3, 7 et 14 jours de durcissement

Les larges bandes d'absorption aux alentours de 3399 et 3621  $\text{cm}^{-1}$  (Figures V.11, V.12) correspondent aux vibrations d'élongation du groupe OH de l'eau liée, et la bande à 1663  $\text{cm}^{-1}$

est attribuée aux vibrations de flexion des liaisons H-O-H. Ces bandes apparaissent dans les spectres des pâtes des deux ciments après 1 jour de durcissement seulement et montrent la formation rapide d'hydrates, comme les C-S-H, l'ettringite et la gibbsite, après hydratation du  $\beta$ -C<sub>2</sub>S, de la ye'elinite et de la mayenite, respectivement. Les intensités de ces bandes d'absorption restent presque inchangées au-delà de 1 jour de durcissement, ce qui témoigne de la transformation rapide et quasi-complète de ces minéraux anhydres produisant une grande quantité d'hydrates. L'exception est faite dans le cas du spectre de la pâte HT-BYF-1200 après 14 jours de durcissement (Figures V.11), où une augmentation des intensités de la bande O-H est observée. Ceci montre que l'hydratation de  $\beta$ -C<sub>2</sub>S du ciment HT-BYF-1200 est accélérée après 7 jours de durcissement, ce qui est différent pour la pâte du ciment DM-BYF-1300 (Figures V.12). Cela montre que la vitesse d'hydratation de la bélite du ciment HT-BYF-1200 est plus rapide que celle du DM-BYF-1300 en raison de sa réactivité chimique résultant de l'utilisation de la méthode hydrothermale dans l'élaboration de son clinker.

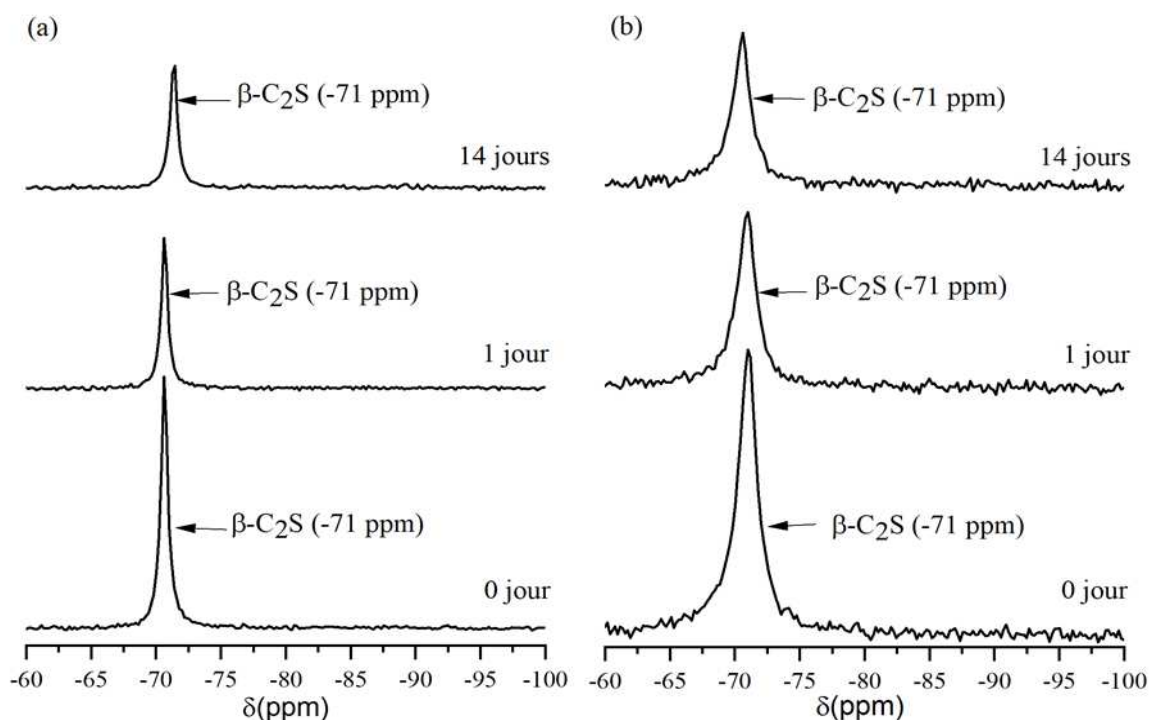
Les bandes FTIR liées aux composés hydratés apparaissent plus intenses dans les spectres de la pâte HT-BYF-1200 que dans DM-BYF-1300 à tout âge d'hydratation (Figures V.11, V.12). Cela confirme que l'hydratation du ciment HT-BYF-1200 a été plus rapide que celle du DM-BYF-1300. Ce phénomène est confirmé par la variation des intensités des bandes des composés anhydres pendant le processus d'hydratation, qui est plus importante dans le cas du ciment HT-BYF-1200. Ces résultats sont en accord avec les résultats de DRX et de l'analyse thermique qui montrent que le ciment HT-BYF-1200, obtenu par la méthode hydrothermale, est plus réactif que le ciment DM-BYF-1300, ce qui conduit à l'amélioration des performances mécaniques des mortiers du ciment BYF. Il est à noter que la petite bande à environ 1500 cm<sup>-1</sup>, attribuée au groupe fonctionnel O-C-O, est liée à la carbonatation minérale produite lors de la préparation des échantillons.

## VIII. Etude de l'évolution de l'hydratation des ciments BYF par MAS-RMN des solides

La technique de Résonance Magnétique Nucléaire avec rotation à l'angle magique (MAS-RMN) des solides du <sup>29</sup>Si et <sup>27</sup>Al a été utilisée comme analyse complémentaire permettant de confirmer la présence de certaines phases anhydres et hydratés d'aluminosilicates dans les deux ciments élaborés (HT-BYF-1200 et DM-BYF-1300) et dans leurs pâtes durant le durcissement.

VIII.1. Analyse par MAS-RMN du  $^{29}\text{Si}$ 

La spectroscopie MAS-RMN du  $^{29}\text{Si}$  a été appliquée sur des échantillons des deux ciments (HT-BYF-1200, DM-BYF-1300) et de leurs pâtes, après 1 et 14 jours de durcissement, pour identifier les phases contenant des silicates. Les résultats d'analyse sont donnés par les spectres MAS-RMN  $^{29}\text{Si}$  dans la Figure V.13.



**Figure V.13.** Spectres MAS-RMN  $^{29}\text{Si}$  des ciments anhydres et de leurs pâtes après 1 et 14 jours de durcissement : (a) HT-BYF-1200, (b) DM-BYF-1300.

La Figure V.13 montre un signal étroit avec un maximum à environ -71 ppm attribué à la phase de la bélite à l'état anhydre (représenté par les sites  $Q_0$  en RMN du  $^{29}\text{Si}$ ) [16,17]. Après 14 jours d'hydratation, le spectre a révélé une allure similaire, car il n'y a pas de changement dans la distribution des silicates [18]. Néanmoins la diminution de l'intensité du pic du spectre du ciment HT-BYF-1200 après son hydratation de 14 jours et le déplacement chimique qui en résulte (Figure V.13-a), apparaissent plus importants par comparaison au ciment DM-BYF-1300 (Figure V.13-b). Ceci montre que l'hydratation du  $\beta\text{-C}_2\text{S}$  est plus rapide dans le ciment HT-BYF-1200 que dans DM-BYF-1300 en raison de sa grande réactivité chimique [19-22], due au traitement hydrothermal du mélange cru, ce qui est en conformité avec les résultats obtenus par d'autres caractérisations (DRX, Analyses thermiques, Rietveld). Aucune apparition des signaux des C-S-H n'a été observée sur le spectre du MAS-RMN  $^{29}\text{Si}$  (Figure

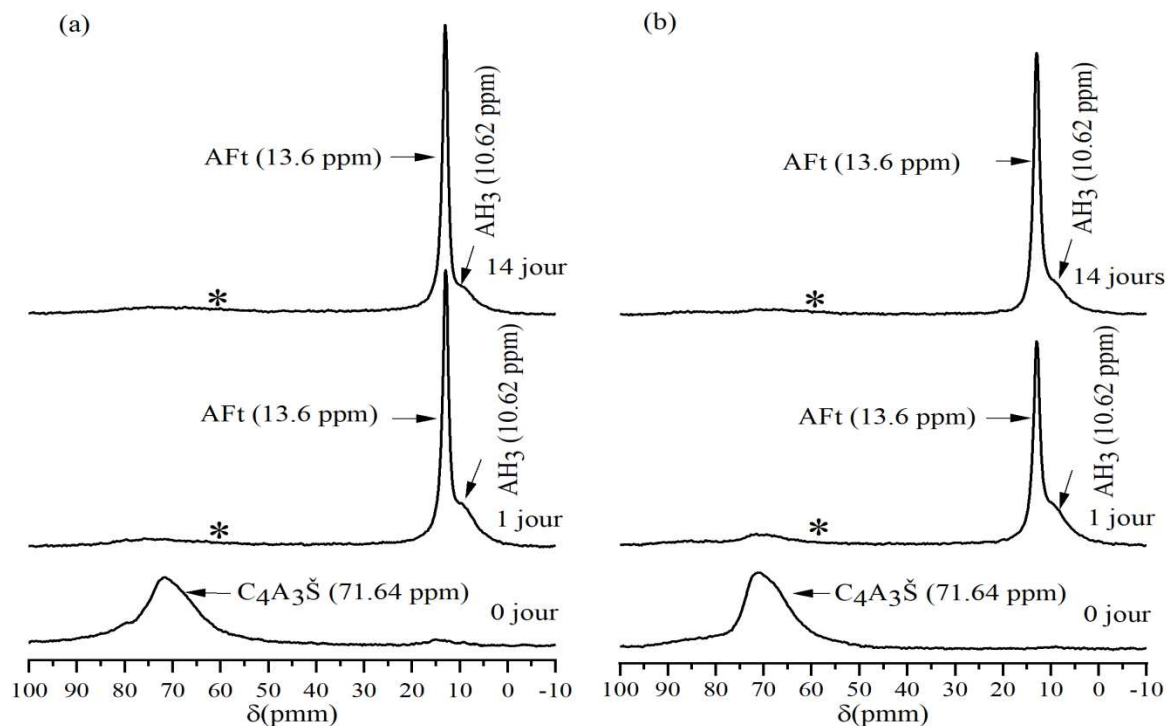
V.13). Le signal des C-S-H apparaît habituellement entre -80 et -100 ppm (représenté par les  $Q_1$  et  $Q_2$  en RMN du  $^{29}\text{Si}$ ). L'absence du pic caractéristique de ces hydrates (C-S-H) est probablement dû à leur faible présence dans la pâte durcie pour 14 jours.

## VIII.2. Analyse par MAS-RMN du $^{27}\text{Al}$

La technique MAS-RMN du  $^{27}\text{Al}$  a été utilisée pour caractériser les minéraux contenus dans les ciments bélitiques sulfoalumineux élaborés et dans leurs pâtes. Les spectres MAS-RMN  $^{27}\text{Al}$  des deux ciments anhydres et hydratés (HT-BYF-1200, DM-BYF-1300) sont donnés dans la Figure V.14. Ces spectres montrent un large pic asymétrique avec un maximum à 71 ppm (Figure V.14). Ce pic est attribué à l'aluminium de coordination tétraédrique ( $\text{Al}^{\text{IV}}$ ) de la ye'elinite [23,24]. Le pic de la mayenite n'est pas observé dans le spectre du ciment HT-BYF-1200 malgré sa présence dans ce clinker (Figure V.2), ce qui est probablement dû à sa faible teneur (Tableau V.3). Le  $\text{C}_4\text{AF}$  est également non détecté du fait de la présence du  $\text{Fe}^{3+}$  sous forme paramagnétique ou antiferromagnétique [25].

Après hydratation, l'Aluminium de coordination octaédrique ( $\text{Al}^{\text{VI}}$ ) dans les différents hydrates, est observé entre 0 à 20 ppm sur les spectres MAS-RMN  $^{27}\text{Al}$  des deux pâtes (HT-BYF-1200, DM-BYF-1300) à 1 et 14 jours de durcissement. Dans cette région, deux signaux distincts sont observés à 10,6 et 13,6 ppm. Le premier apparaissant à 10,6 ppm avec un pic large, en raison de sa structure désordonnée, est attribué à la gibbsite, tandis que le deuxième pic à 13,6 ppm, relativement étroit en raison de sa structure ordonnée, caractérise la présence de l'ettringite [26-28]. Ceci est dû à l'hydratation et la transformation de la ye'elinite, dont le pic spectral à 71 ppm a complètement disparu après 1 jour d'hydratation dans le cas de la pâte du ciment HT-BYF-1200 (Figure V.14-a). Alors que pour la pâte du ciment DM-BYF-1300, ce pic ne disparaît pas complètement du spectre après 1 jour de durcissement, ce qui reflète la présence d'une petite quantité de ye'elinite anhydre (Figure V.14-b). Cela montre que l'hydratation du ciment HT-BYF-1200 est plus rapide que celle du DM-BYF-1300 en confirmant les résultats obtenus par d'autres analyses (DRX, Rietveld et ATG-DSC). Ces constatations sont confirmées par l'intensité du pic de l'AFt qui apparaît plus élevée dans le spectre de la pâte du ciment HT-BYF-1200 après 1 et 14 jours de durcissement, ce qui témoigne de la formation rapide de l'ettringite (Figure V.14). L'analyse MAS-RMN  $^{27}\text{Al}$  a également confirmé le résultat de DRX témoignant de l'absence de la stratlingite ( $\text{C}_2\text{ASH}_8$ ) des pâtes durcies, du fait qu'aucun signal d'aluminium IV n'est détecté aux alentours de 60 ppm (sa place est indiqué par des étoiles sur les spectres de la Figure V.14 [29]).

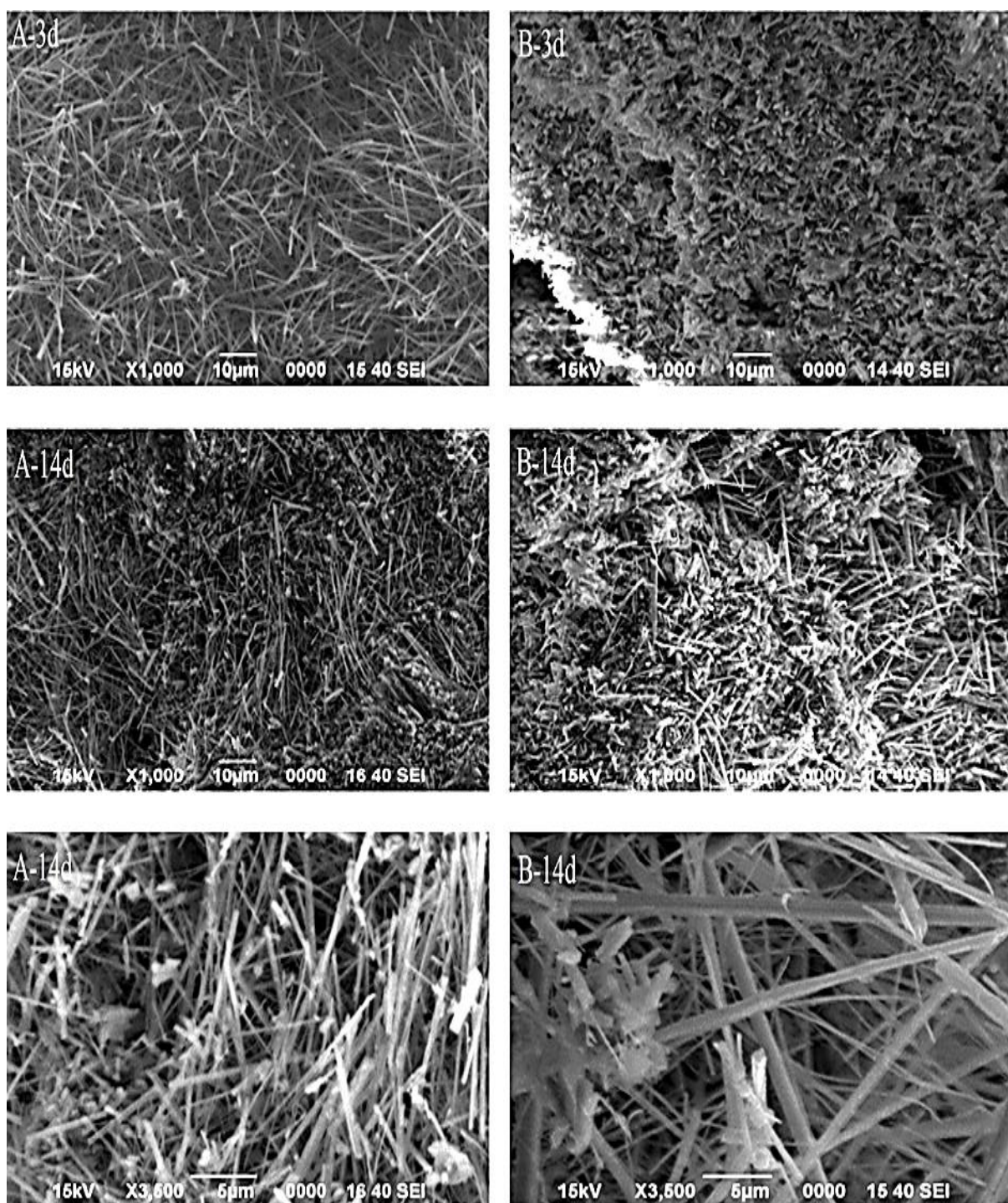




**Figure V.14.** Spectres MAS-RMN  $^{27}\text{Al}$  des ciments anhydres et de leurs pâtes après 1 et 14 jours de durcissement : (a) HT-BYF-1200, (b) DM-BYF-1300. Les étoiles indiquent l'absence de la résonance  $\text{Al}^{\text{IV}}$  de la stratlingite

## VIII. Etude texturale et morphologique des pâtes des ciments BYF par microscopie électronique à balayage

La microscopie électronique à balayage (MEB) a été utilisée pour étudier la morphologie, la texture et la microporosité des minéraux dans les pâtes des ciments bélitiques sulfoalumineux élaborés (HT-BYF-1200 et DM-BYF-1300). Les différentes observations au MEB sont illustrées par les micrographies de la Figure V.15.



**Figure V.15.** Micrographies MEB des pâtes des ciments élaborés après 3 et 14 jours de durcissement : (A) pâte du ciment HT-BYF-1200, (B) pâte du ciment DM-BYF-1300

La Figure V.15 présente des micrographies MEB (à deux échelles 5 et 10  $\mu\text{m}$ ) des pâtes des deux ciments, HT-BYF-1200 et DM-BYF-1300, préparées avec un rapport eau/ciment égal à 0,5 et durcies pendant 3 et 14 jours. De point de vue nature morphologique, les produits d'hydratation des deux échantillons sont assez similaires. Une grande quantité d'ettringite en forme d'aiguille est observée sur les différentes micrographies, ce qui confirme les résultats de



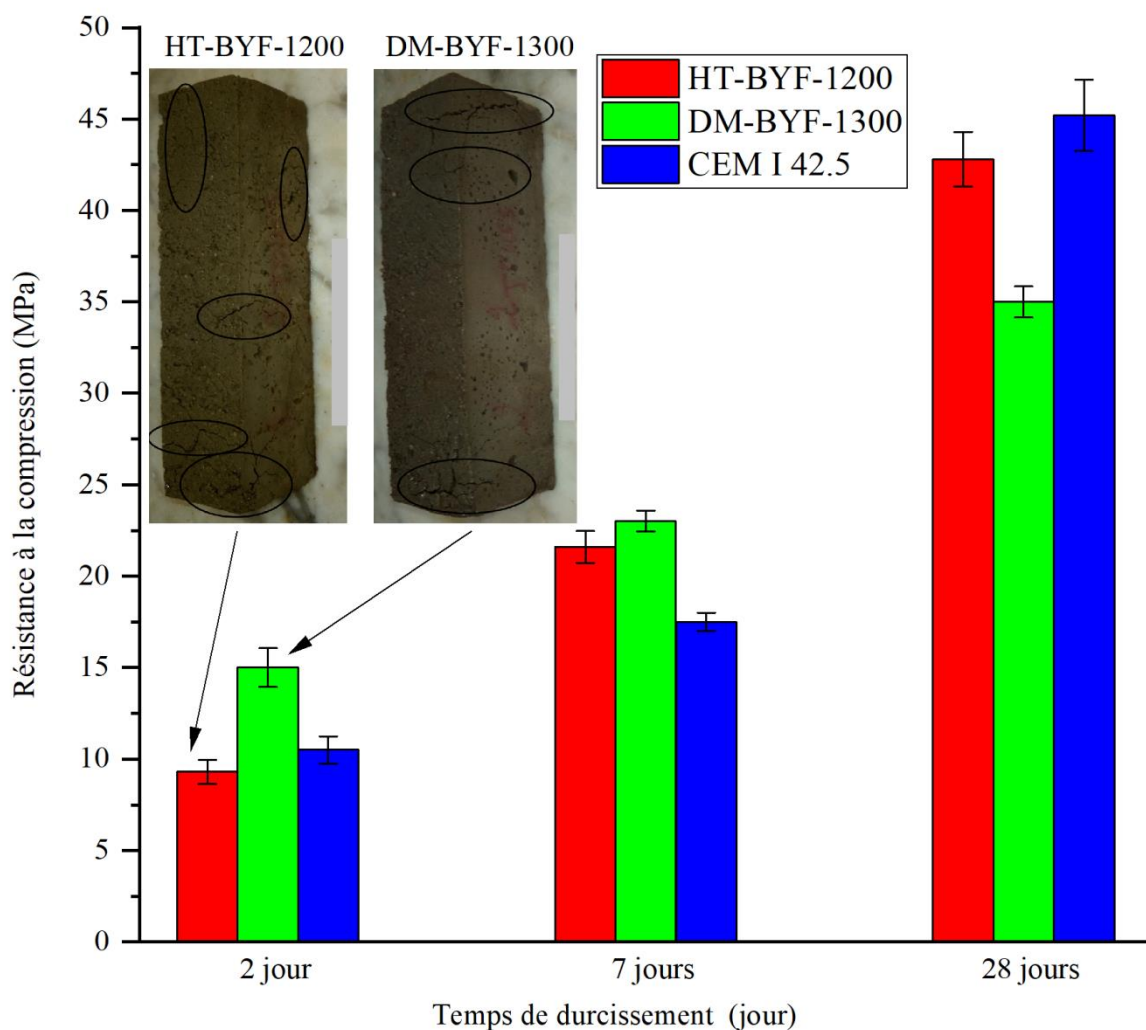
DRX montrant que l'Aft est le principal produit cristallin hydraté dans les deux pâtes des ciments [10,30,31]. La quantité d'ettringite dans la pâte du ciment HT-BYF-1200 semble plus grande que celle de la DM-BYF-1300. La phase Aft formée dans la pâte du ciment HT-BYF-1200 est caractérisée par une forme cristalline légèrement plus longue et plus fine que celle du DM-BYF-1300. Ces résultats montrent que les phases  $C_4A_3\check{S}$  ont été entièrement hydratées après 3 jours de durcissement et qu'une quantité modérée de gibbsite amorphe est produite avec l'ettringite. Il semble également, en comparant les micrographies des deux pâtes (Figure V.15, A et B), que la pâte du HT-BYF-1200 est plus dense avec une texture moins poreuse que celle du DM-BYF-1300. Tous ces indices de comparaison montrent que le ciment HT-BYF-1200 est très réactif par rapport au DM-BYF-1300, ce qui conduit à des performances mécaniques élevées de la matrice cimentaire.

## **IX. Performances mécaniques (résistance à la compression) des ciments bélitiques sulfoalumineux (BYF)**

Les essais de résistance à la compression ont été réalisés sur des mortiers standards ( $4 \times 4 \times 16 \text{ cm}^3$ ) à température ambiante avec un rapport eau/ciment de 0,5 et un rapport sable/ciment de 3, conformément à la norme EN-196-1. Les résultats de la résistance à la compression des mortiers des deux ciments élaborés, HT-BYF-1200 et DM-BYF-1300, à différents âges de durcissement (2, 7 et 28 jours) sont représentés par la Figure V.16. Ces résultats sont comparés à ceux du ciment de classe CEM I 42,5 de l'unité Lafarge Ciment d'Oggaz (LCO) du groupe Lafarge- Algérie, utilisé comme témoin dans cette étude.

La résistance à la compression des mortiers des deux ciments évolue avec le temps de durcissement pour atteindre des valeurs élevées après 28 jours, notamment pour HT-BYF-1200 qui enregistre une valeur (42,8 MPa) proche de celle du ciment Portland ordinaire de classe CEM I 42,5. La résistance à la compression du mortier HT-BYF-1200 commence faible à un âge précoce (2 jours de durcissement), par rapport aux mortiers DM-BYF-1300 et témoin (CEM I 42,5), malgré son hydratation rapide à très jeune âge comme le montre les résultats de DRX, Rietveld et des analyses thermiques. Cela est dû à la formation rapide d'ettringite après 1 jour de durcissement, ce qui donne une quantité élevée de ce composé expansif (Tableau V.2), provoquant de nombreuses fissures dans la matrice du mortier [32,33] (voir photographie sur la Figure V.16). Une autoréparation de la matrice du mortier avec un colmatage des fissures par la cristallisation de l'ettringite et la production de C-S-H résultant

de l'hydratation de  $\beta$ -C<sub>2</sub>S, ont pu rattraper le retard dans le développement de la résistance avec l'âge de durcissement du mortier HT-BYF-1200 [2,32,34,35].



**Figure V.16.** Evolution de la résistance à la compression avec l'âge de durcissement des mortiers des ciments HT-BYF-1200 et DM-BYF-1300, comparée au CEM I 42,5

Le mortier du ciment DM-BYF-1300 atteint une valeur de résistance élevée à un âge de durcissement précoce (15 MPa à 2 jours), en raison de la faible teneur d'ettringite par rapport au HT-BYF-1200 (Tableaux V.1 et V.2), ce qui empêche la formation excessive des fissures au sein de la matrice du mortier (Figure V.16). Cependant, l'évolution de sa résistance dans le temps demeure moins rapide que le mortier HT-BYF-1200, du fait de la faible réactivité de  $\beta$ -C<sub>2</sub>S qu'il renferme. La vitesse d'hydratation élevée du  $\beta$ -C<sub>2</sub>S dans le ciment HT-BYF-1200 par rapport au DM-BYF-1300 est due au traitement hydrothermale du mélange cru conduisant à la formation de la bélite à basse température, ce qui améliore sa réactivité chimique [36,37]. Les résultats des essais mécaniques ont montré que les ciments bélitiques sulfoalumineux

(BYF) obtenus sont caractérisés par une résistance très importante proche de celle du ciment Portland I 42.5. Leurs valeurs de résistance à la compression à 28 jours de durcissement, 35 MPa pour DM-BYF-1300 et 42,8 MPa pour HT-BYF-1200, permettent de les classer dans la catégorie des ciments CEM I 32,5 et CEM I 42,5, respectivement. La grande valeur de résistance du mortier HT-BYF-1200 montre que la méthode hydrothermale a permis d'obtenir un clinker à basse température avec de meilleures propriétés minéralogiques favorables à l'amélioration des performances mécaniques du ciment BYF.

## X. Conclusion

L'étude de l'hydratation et du durcissement réalisée sur des pâtes et mortiers des deux ciments bélitiques sulfoalumineux (BYF) élaborés par la méthode sèche à 1300°C (DM-BYF-1300) et la méthode hydrothermale à 1200°C (HT-BYF-1200), montre qu'ils sont très réactifs.

La diffraction des rayons X combinée à la méthode de Rietveld a permis d'identifier et de quantifier les différentes phases minéralogiques cristallines et amorphes, y compris la teneur en eau libre. Elle a montré que le principal produit d'hydratation des ciments BYF élaborés est l'ettringite. Ce résultat a été confirmé par la microscopie électronique à balayage MEB, la résonance magnétique nucléaire (MAS-RMN) du  $^{29}\text{Si}$  et  $^{27}\text{Al}$ , l'infrarouge à transformé de fourrier (FTIR) et les analyses thermiques (ATG-DSC). Ces analyses ont montrées également la présence de la gibbsite amorphe (gel  $\text{AH}_3$ ) et la formation des C-S-H non détectables par DRX.

La quantité de l'ettringite formée dans les pâtes du ciment élaboré par la méthode hydrothermale (HT-BYF-1200) est plus grande que celle du ciment élaboré par la méthode sèche, ce qui est dû au traitement hydrothermal. La formation rapide d'ettringite procure un avantage en ce qui concerne la résistance mécanique au jeune âge.

L'évolution de l'hydratation des ciments BYF élaborés a été également étudiée par calorimétrie isotherme, dont les résultats d'analyse confirment la forte réactivité hydraulique des deux ciments qui dégagent de grande quantité de chaleur dans les premières heures d'hydratation. La chaleur d'hydratation du ciment HT BYF-1200 demeure plus grande que celle du DM-BYF-1300, ce qui montre sa grande réactivité permettant le développement rapide des performances de sa pâte lors du durcissement.

Les performances mécaniques des ciments BYF élaborés ont été testées par des essais de résistance à la compression sur mortiers. Les résultats obtenus montrent que le ciment HT-BYF-1200 développe une résistance plus grande que celle du ciment DM-BYF-1300. Les valeurs obtenues de la résistance à la compression permettent de classer les ciments bélitiques sulfoalumineux (BYF) élaborés (DM-BYF-1300 et HT-BYF-1200) dans les classes CEM I 32,5 N et CEM I 42,5 N, respectivement. La grande résistance mécanique de ces deux ciments continuera sa croissance à long terme, vu que la quantité de la bélite  $\beta$ -C<sub>2</sub>S restante dans la pâte après 28 jours de durcissement est considérable.

Au final il est à retenir que la méthode hydrothermale, appliquée pour le traitement du mélange cru et la préparation du précurseur, a permis l'obtention d'un clinker bélitique sulfoalumineux très réactif à basse température de cuisson (1200°C), ce qui a conduit à l'élaboration d'un ciment écologique de hautes performances.

## XI. Références bibliographiques

- [1] M. Andac, F.P. Glasser, Pore solution composition of calcium sulfoaluminate cement, *Adv. Cem. Res.* 11 (1999) 23–26. <https://doi.org/10.1680/adcr.1999.11.1.23>.
- [2] V. Morin, P. Termkhajornkit, B. Huet, G. Pham, Impact of quantity of anhydrite, water to binder ratio, fineness on kinetics and phase assemblage of belite-ye'elimite-ferrite cement, *Cem. Concr. Res.* 99 (2017) 8–17.  
<https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2017.04.014>.
- [3] Y. Jeong, C.W. Hargis, S.C. Chun, J. Moon, The effect of water and gypsum content on strätlingite formation in calcium sulfoaluminate-belite cement pastes, *Constr. Build. Mater.* 166 (2018) 712–722. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2018.01.153>.
- [4] A. A. Colville ; S. Geller, The Crystal Structure of Brownmillerite ,  $\text{Ca}_2\text{FeAlO}_6$ , *Acta Crystallogr. Sect. B.* 27 (1971) 2311–2315.  
<https://doi.org/10.1107/S056774087100579X>.
- [5] R. Trauchessec, J.M. Mechling, A. Lecomte, A. Roux, B. Le Rolland, Hydration of ordinary Portland cement and calcium sulfoaluminate cement blends, *Cem. Concr. Compos.* 56 (2015) 106–114. <https://doi.org/10.1016/j.cemconcomp.2014.11.005>.
- [6] F. Winnefeld, S. Barlag, Calorimetric and thermogravimetric study on the influence of calcium sulfate on the hydration of ye'elimite, *J. Therm. Anal. Calorim.* 101 (2010) 949–957. <https://doi.org/10.1007/s10973-009-0582-6>.
- [7] D. Londono-Zuluaga, J.I. Tobón, M.A.G. Aranda, I. Santacruz, A.G. De la Torre, Clinkering and hydration of belite-alite-ye'elimite cement, *Cem. Concr. Compos.* 80 (2017) 333–341. <https://doi.org/10.1016/j.cemconcomp.2017.04.002>.
- [8] A. Telesca, M. Marroccoli, M.L. Pace, M. Tomasulo, G.L. Valenti, P.J.M. Monteiro, A hydration study of various calcium sulfoaluminate cements, *Cem. Concr. Compos.* 53 (2014) 224–232. <https://doi.org/10.1016/j.cemconcomp.2014.07.002>.
- [9] F. Winnefeld, B. Lothenbach, Hydration of calcium sulfoaluminate cements - Experimental findings and thermodynamic modelling, *Cem. Concr. Res.* 40 (2010) 1239–1247. <https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2009.08.014>.
- [10] M. Zajac, J. Skocek, F. Bullerjahn, M. Ben Haha, Effect of retarders on the early hydration of calcium-sulpho-aluminate (CSA) type cements, *Cem. Concr. Res.* 84 (2016) 62–75. <https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2016.02.014>.
- [11] L. Pelletier, F. Winnefeld, B. Lothenbach, The ternary system Portland cement-calcium sulphoaluminate clinker-anhydrite: Hydration mechanism and mortar properties, *Cem.*

- Concr. Compos. 32 (2010) 497–507.  
<https://doi.org/10.1016/j.cemconcomp.2010.03.010>.
- [12] M.A. Tantawy, M.R. Shatat, A.M. El-Roudi, M.A. Taher, M. Abd-El-Hamed, Low Temperature Synthesis of Belite Cement Based on Silica Fume and Lime, *Int. Sch. Res. Not.* 2014 (2014) 1–10. <https://doi.org/10.1155/2014/873215>.
- [13] P. Julphunthong, Synthesizing of calcium sulfoaluminate-belite (CSAB) cements from industrial waste materials, *Mater. Today Proc.* 5 (2018) 14933–14938.  
<https://doi.org/10.1016/j.matpr.2018.04.033>.
- [14] D. Torréns-Martín, L. Fernández-Carrasco, S. Martínez-Ramírez, Hydration of calcium aluminates and calcium sulfoaluminate studied by Raman spectroscopy, *Cem. Concr. Res.* 47 (2013) 43–50. <https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2013.01.015>.
- [15] E.A. El-Alfi, R.A. Gado, Preparation of calcium sulfoaluminate-belite cement from marble sludge waste, *Constr. Build. Mater.* 113 (2016) 764–772.  
<https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2016.03.103>.
- [16] K. Johansson, C. Larsson, O.N. Antzutkin, W. Forsling, H.R. Kota, V. Ronin, Kinetics of the hydration reactions in the cement paste with mechanochemically modified cement<sup>29</sup>Si magic-angle-spinning NMR study, *Cem. Concr. Res.* 29 (1999) 1575–1581. [https://doi.org/10.1016/S0008-8846\(99\)00135-0](https://doi.org/10.1016/S0008-8846(99)00135-0).
- [17] O. Mendoza, C. Giraldo, S.S. Camargo, J.I. Tobón, Structural and nano-mechanical properties of Calcium Silicate Hydrate (C-S-H) formed from alite hydration in the presence of sodium and potassium hydroxide, *Cem. Concr. Res.* 74 (2015) 88–94. <https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2015.04.006>.
- [18] D. Gastaldi, G. Paul, L. Marchese, S. Irico, E. Boccaleri, S. Mutke, L. Buzzi, F. Canonico, Hydration products in sulfoaluminate cements: Evaluation of amorphous phases by XRD/solid-state NMR, *Cem. Concr. Res.* 90 (2016) 162–173.  
<https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2016.05.014>.
- [19] X. Cong, R. James Kirkpatrick, <sup>17</sup>O and <sup>29</sup>Si MAS NMR study of  $\beta$ -C<sub>2</sub>S hydration and the structure of calcium-silicate hydrates, *Cem. Concr. Res.* 23 (1993) 1065–1077. [https://doi.org/10.1016/0008-8846\(93\)90166-7](https://doi.org/10.1016/0008-8846(93)90166-7).
- [20] S.U.A.-D. G. Parry-Jones, A.J. Al-Tayyib, <sup>29</sup>Si MAS-NMR hydration and compressive strength study in cement paste, *Cem. Concr. Res.* 58 (1989) 99–104.
- [21] C.K. Lin, J.N. Chen, C.C. Lin, An NMR and XRD study of solidification/stabilization of chromium with Portland cement and  $\beta$ -C<sub>2</sub>S, *J. Hazard. Mater.* 48 (1996) 137–147.

- [https://doi.org/10.1016/0304-3894\(95\)00154-9](https://doi.org/10.1016/0304-3894(95)00154-9).
- [22] J. Hjorth, J. Skibsted, H.J. Jakobsen,  $^{29}\text{Si}$  MAS NMR studies of portland cement components and effects of microsilica on the hydration reaction, *Cem. Concr. Res.* 18 (1988) 789–798. [https://doi.org/10.1016/0008-8846\(88\)90104-4](https://doi.org/10.1016/0008-8846(88)90104-4).
- [23] G. Le Saoût, B. Lothenbach, A. Hori, T. Higuchi, F. Winnefeld, Hydration of Portland cement with additions of calcium sulfoaluminates, *Cem. Concr. Res.* 43 (2013) 81–94. <https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2012.10.011>.
- [24] M.T. Pedersen, F. Jensen, J. Skibsted, Structural Investigation of Ye’elimité,  $\text{Ca}_4\text{Al}_6\text{O}_{12}\text{SO}_4$ , by  $^{27}\text{Al}$  MAS and MQMAS NMR at Different Magnetic Fields, *J. Phys. Chem. C.* 122 (2018) 12077–12089. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.8b02497>.
- [25] J. Skibsted, H.J. Jakobsen, C. Hall, Quantitative aspects of  $^{27}\text{Al}$  MAS NMR of calcium aluminoferrites, *Adv. Cem. Based Mater.* 7 (1998) 57–59. [https://doi.org/10.1016/S1065-7355\(97\)00017-5](https://doi.org/10.1016/S1065-7355(97)00017-5).
- [26] M. Daugaard Andersen, H.J. Jakobsen, J. Skibsted, Incorporation of aluminum in the calcium silicate hydrate (C-S-H) of hydrated Portland cements: A high-field  $^{27}\text{Al}$  and  $^{29}\text{Si}$  MAS NMR investigation, *Inorg. Chem.* 42 (2003) 2280–2287. <https://doi.org/10.1021/ic020607b>.
- [27] A. Vyalikh, K. Zesewitz, U. Scheler, Hydrogen bonds and local symmetry in the crystal structure of gibbsite, *Magn. Reson. Chem.* 48 (2010) 877–881. <https://doi.org/10.1002/mrc.2682>.
- [28] G. Paul, E. Boccaleri, L. Buzzi, F. Canonico, D. Gastaldi, Friedel’s salt formation in sulfoaluminate cements: A combined XRD and  $^{27}\text{Al}$  MAS NMR study, *Cem. Concr. Res.* 67 (2015) 93–102. <https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2014.08.004>.
- [29] I. Santacruz, A.G. De la Torre, G. Álvarez-Pinazo, A. Cabeza, A. Cuesta, J. Sanz, M.A.G. Aranda, Structure of stratlingite and effect of hydration methodology on microstructure, *Adv. Cem. Res.* 28 (2016) 13–22. <https://doi.org/10.1680/adcr.14.00104>.
- [30] S. Ioannou, L. Reig, K. Paine, K. Quillin, Properties of a ternary calcium sulfoaluminate-calcium sulfate-fly ash cement, *Cem. Concr. Res.* 56 (2014) 75–83. <https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2013.09.015>.
- [31] J. Zhang, X. Guan, X. Wang, X. Ma, Z. Li, Z. Xu, B. Jin, Microstructure and Properties of Sulfoaluminate Cement-Based Grouting Materials: Effect of Calcium Sulfate Variety, *Adv. Mater. Sci. Eng.* 2020 (2020). <https://doi.org/10.1155/2020/7564108>.



- [32] D. Su, Q. Li, Y. Guo, G. Yue, L. Wang, Effect of residual CaSO<sub>4</sub> in clinker on properties of high belite sulfoaluminate cement based on solid wastes, *Materials (Basel)*. 13 (2020). <https://doi.org/10.3390/ma13020429>.
- [33] L. Senff, a Castela, W. Hajjaji, D. Hotza, J. a Labrincha, Formulations of sulfobelite cement through design of experiments, *Constr. Build. Mater.* 25 (2011) 3410–3416. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2011.03.032>.
- [34] J. Bizzozero, C. Gosselin, K.L. Scrivener, Expansion mechanisms in calcium aluminate and sulfoaluminate systems with calcium sulfate, *Cem. Concr. Res.* 56 (2014) 190–202. <https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2013.11.011>.
- [35] I.A. Chen, C.W. Hargis, M.C.G. Juenger, Understanding expansion in calcium sulfoaluminate-belite cements, *Cem. Concr. Res.* 42 (2012) 51–60. <https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2011.07.010>.
- [36] L. Kacimi, M. Cyr, P. Clastres, Synthesis of  $\alpha'$ -L-C2S cement from fly-ash using the hydrothermal method at low temperature and atmospheric pressure, *J. Hazard. Mater.* 181 (2010) 593–601. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2010.05.054>.
- [37] W. Mazouzi, L. Kacimi, M. Cyr, P. Clastres, Cement & Concrete Composites Properties of low temperature belite cements made from aluminosilicate wastes by hydrothermal method, *Cem. Concr. Compos.* 53 (2014) 170–177. <https://doi.org/10.1016/j.cemconcomp.2014.07.001>.





# **Conclusion Générale et perspectives**

## Conclusion générale et Perspectives

Le présent travail de recherche doctorale avait pour objectif d'élaborer un ciment sulfoalumineux réactif à basse température en utilisant deux méthodes de synthèse (sèche et hydrothermale) et d'évaluer sa réactivité hydraulique par la méthode de Rietveld.

L'étude expérimentale développée dans cette thèse a montrée qu'un ciment écologique à faible consommation d'énergie et à hautes performances mécaniques a été produit à basse température de cuisson sans aucune addition de source de carbonate. Ce liant à faible impact carbonique est un ciment sulfoalumineux bélitique (BYF) obtenu à basse température (1200°C) à partir d'un mélange de déchets industriels (boues de barrage hydraulique, poussière de chaux éteinte et minerai de fer), de gypse naturel et d'alumine, en utilisant la méthode de synthèse hydrothermale. Le même mélange a été directement transformé en clinker par voie sèche, sans traitement hydrothermal. Les principales conclusions de cette étude sont énumérées ci-dessous :

**1-** La méthode sèche a permis d'obtenir un clinker BYF à 1300°C (DM-BYF-1300) à partir de déchets industriels et matière naturelles. Le traitement hydrothermal du mélange cru permet de réduire la température de clinkérisation à 1200°C.

**2-** Certaines transformations minéralogiques ont eu lieu pendant le processus hydrothermal conduisant à la formation de précurseurs contenant de l'hydrate de C-S-H amorphe et de la Kuzelite cristallisée ( $C_4A\check{S}H_{12}$ ), qui ont été identifiés et quantifiés par l'analyse ATG et DRX. Ces précurseurs permettent d'obtenir facilement du clinker BYF (HT-BYF-1200) à basse température de cuisson avec une réactivité hydraulique élevée.

**3-** La caractérisation par DRX et la quantification minéralogique par la méthode de Rietveld ont montré que les quantités des phases de ye'elimite et de brownmillerite augmentent avec la température de cuisson du (HT-BYF), tandis que la quantité de  $\beta$ -C<sub>2</sub>S diminue. À 1200°C, les quantités de C<sub>4</sub>A<sub>3</sub>Š, C<sub>4</sub>AF et C<sub>12</sub>A<sub>7</sub> dans le HT-BYF demeurent plus élevées que celle du DM-BYF obtenu à 1300°C, mais les quantités de  $\beta$ -C<sub>2</sub>S et de la phase vitreuse (ACn) sont

## Conclusion générale et perspectives

---

plus faibles. Ces caractéristiques minéralogiques sont à l'origine des propriétés hydrauliques améliorées et performances mécaniques du ciment HT-BYF-1200 par comparaison au DM-BYF-1300. La présence importante de la phase vitreuse dans le clinker DM-BYF-1300 a provoqué une diminution de sa porosité et par conséquent sa surface spécifique devient inférieure à celle du HT BYF-1200, ce qui réduit son pouvoir de broyage et sa réactivité hydraulique.

**4-** L'étude des pâtes des deux ciments (HT-BYF-1200 et DM-BYF-1300) par DRX, méthode de Rietveld et analyse thermique a montré une hydratation rapide du HT-BYF-1200 par rapport au DM-BYF-1300, produisant ainsi des quantités plus élevées d'ettringite (AFt), de gibbsite (AH<sub>3</sub>) et d'hydrates amorphes (ACn) après 1 jour seulement de durcissement. La bonne cinétique d'hydratation du ciment HT-BYF-1200 explique la forte diminution de la quantité d'eau libre de la pâte et la quasi disparition des phases réactives du ciment (ye'elimate, mayenite et anhydrite) après 1 jour seulement d'hydratation.

**5-** Les observations MEB ont confirmé les résultats de la surface spécifique, montrant la texture compacte du DM-BYF-1300 par rapport au HT-BYF-1200. La formation d'ettringite était plus apparente dans les images MEB de la pâte du ciment HT-BYF-1200 avec une forme cristalline légèrement plus longue et plus fine que celle dans la pâte du DM-BYF-1300.

**6-** L'étude des groupes fonctionnels des composés anhydres et hydratés, par analyse FTIR, et l'interaction magnétique des éléments <sup>27</sup>Al et <sup>29</sup>Si par MAS-RMN des solides, ont confirmé la présence des phases réactives (ye'elimate, anhydrite, mayenite) avec des quantités plus élevées dans le ciment HT-BYF-1200, en plus de la phase β-C<sub>2</sub>S. L'étude de l'évolution de l'hydratation des deux ciments a montré la formation rapide d'hydrates à un âge précoce (1 jour), dont les quantités d'ettringite, de gibbsite et de C-S-H sont plus élevées dans le cas du HT-BYF-1200, ainsi que l'absence de stratlingite.

**7-** Les propriétés chimiques, structurales, minéralogiques et texturales des deux clinkers synthétisés et de leurs pâtes de ciment, déduites des résultats de FTIR, DRX, ATG/DSC, FTIR, RMN, ont permis d'expliquer le bon développement de la résistance mécanique des mortiers qui enregistrent des valeurs élevées de résistance à la compression, 35 MPa pour DM-BYF-1300 et 42,8 MPa pour HT-BYF-1200 après 28 jours de durcissement. Le reste de quantités de β-C<sub>2</sub>S non réagissant et d'eau libre dans la pâte de ciment après 28 jours conduira à une prolongation du durcissement des mortiers, ce qui permet d'améliorer leur résistance à la compression à moyen et long termes par des réactions d'hydratation retardées. La résistance

## Conclusion générale et perspectives

---

à la compression à 28 jours du mortier HT-BYF-1200, supérieure à celle du DM-BYF-1300 et proche de celle du ciment ordinaire (CEM I 42.5), est due à ses propriétés minéralogiques améliorées.

**8-** Le traitement hydrothermal du mélange cru a permis d'obtenir un précurseur réactif conduisant à la production d'un clinker très réactif à basse température (1200°C). La basse température de clinkérisation et la faible teneur en calcite du mélange cru, composé principalement de déchets industriels, permettent de considérer ce ciment de haute performance comme un matériau écologique capable de remplacer complètement le ciment ordinaire considéré polluant.

Les résultats très encourageants de cette thèse nécessitent un complément d'investigation afin de suivre minutieusement le mécanisme de formation des minéraux du clinker de ce ciment durant le processus de sa fabrication, de diversifier les ressources de matières premières en valorisant d'autres déchets, et de mettre en évidence d'autres propriétés délimitant les domaines d'emploi de ce matériau cimentaire. De ce fait, les pistes de recherches suivantes sont à envisager :

- 1- La recherche d'autres déchets industriels riches en chaux, en silice, en alumine et en fer pour préparer un mélange cru destiné à la fabrication de ciments bélitiques sulfoalumineux (BYF).
- 2- L'activation réactionnelle de la belite qui présente une cinétique d'hydratation lente en utilisant des activateurs chimiques comme les composés de bore et de zinc.
- 3- L'étude de l'influence de la nature et de la quantité de la source de sulfate de calcium (gypse, hemihydrate, anhydrite) sur le mécanisme d'hydratation et les performances des ciments bélitiques sulfoalumineux (BYF).
- 4- L'ajout d'adjuvants (retardateur ou accélérateur) afin d'ajuster la vitesse de prise posant problème lors de l'hydratation de ce type de ciments, tout en étudiant la rhéologie de leurs mortiers.
- 5- L'investigation de la durabilité et du comportement des ciments bélitiques sulfoalumineux vis-à-vis des milieux agressifs, l'eau de mer, la carbonatation (notamment de l'ettringite), l'attaque sulfatique, le gel-dégel, ainsi que la corrosion des armatures.
- 6- L'étude de la stabilisation des déchets sulfatés ou des métaux lourds comme le zinc, le plomb ou le chrome dans les minéraux hydratés des pâtes de ces ciments bélitiques

## Conclusion générale et perspectives

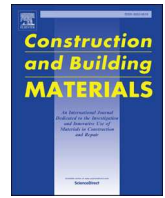
---

sulfoalumineux, dont les C-S-H et l'ettringite constituent une excellente matrice de piégeage de ces constituants indésirables. Ceci peut se faire par un suivi rigoureux de la lixiviation de ces éléments dans des milieux appropriés.



Contents lists available at ScienceDirect

# Construction and Building Materials

journal homepage: [www.elsevier.com/locate/conbuildmat](http://www.elsevier.com/locate/conbuildmat)

## Manufacture of rich-sulfoaluminate belite cement at low temperature from waste mixture by dry and hydrothermal processes

Faiza Nabila Bouha<sup>a</sup>, Larbi Kacimi<sup>a,\*</sup>, Angeles G. De la Torre<sup>b</sup><sup>a</sup> Laboratoire des Eco-Matériaux Fonctionnels et Nanostructurés (LEMFN), Faculté de Chimie, Université des Sciences et de la Technologie d'Oran- Mohamed Boudiaf, Algeria<sup>b</sup> Dpt. Química Inorgánica, Cristalografía y Mineralogía, Facultad de Ciencias, Universidad de Málaga, Spain

## ARTICLE INFO

## Keywords:

Eco-cement  
Sulfoaluminate cement  
Hydrothermal treatment  
Clinkering process  
Mineral wastes  
Hydraulic properties

## ABSTRACT

This study, within the framework of eco-cement development, aims to manufacture reactive belite-sulfoaluminate cement (BYF) as alternative to Portland cement (PC). This ecological cement is obtained at low temperature from a mixture of industrial wastes using two synthetic methods, dry and hydrothermal treatment. The main minerals of this cement are  $\beta$ -C<sub>2</sub>S and calcium sulfoaluminate (C<sub>4</sub>A<sub>3</sub>S̄), the latter being very reactive, which provide high performances cementitious materials. The hydrothermal treatment of raw mixture led to reduce the burning temperature of clinker up to 1200 °C.

The mineral phases of the produced cements and theirs pastes were identified and quantified by XRPD coupled with Rietveld method. The hydraulic reactivity of cement was studied using XRPD and thermal analyses. The resulting mortars are very reactive and develop more than 42 MPa of compressive strengths after 28 days.

### 1. Introduction

The adverse environmental aspect of the cement manufacturing, related to the strong CO<sub>2</sub> emission [1], is a major concern of researchers and the international community, although the high demand of this conventional material. One alternative is to replace globally the Portland cement (PC) by low-carbon binders that are not based on Portland clinker and so, require less manufacturing temperature [2-7]. The promoter green cement is the Calcium Sulfo-Aluminate Cement (CSA) which contains the calcium sulfoaluminate phase (C<sub>4</sub>A<sub>3</sub>S̄) known by its high hydraulic reactivity. Due to its environmental benefits, this type of ecological cement has recently emerged to replace the conventional cement. For its production, this cement requires a low limestone and high alumina raw materials and low burning temperature (~1250 °C), about 200 °C lower than PC, which minimizes the CO<sub>2</sub> emissions.

The calcium sulfoaluminate cements (CSA) are numerous and differ according to their main crystalline phases [8-10]. Recently, Belite-rich-Sulfo-Aluminate Cements, also known as Belite-Ye'elimite-Ferrite (BYF) cements, have been identified in recent studies as a potential substitute for PC on a large production scale [11-13]. BYF cements are based on belite (C<sub>2</sub>S), calcium sulfoaluminate (C<sub>4</sub>A<sub>3</sub>S̄), also called "ye'elimite" or "Klein's" salt [14,15], ferrite (C<sub>4</sub>AF) and calcium sulfate (CS̄) [16-20]. In the manufacturing of BYF, the used raw materials must contain a

significant amount of sulfate and alumina, usually derived from gypsum and bauxite, in addition to limestone, clay and iron ore. However, the industrial by-products and wastes are emerging as alternative raw materials for the BYF manufacture, such as fly ash, steel slag, flue gas desulfurization sludge (FGDS) and phosphogypsum.

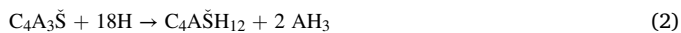
Several studies have focused on the use of various inorganic industrial wastes to produce BYF cements. Chen et al. [21] prepared BYF clinker from industrial wastes such as fly ash, flue gas desulfurization sludge and fluidized bed ash, by clinkering at 1250 °C to obtain C<sub>4</sub>A<sub>3</sub>S̄, C<sub>2</sub>S, C<sub>4</sub>AF and CS̄ minerals. Arjunan et al. [20] reported that BYF clinker could be synthesized from fly ash, bag house dust and scrubber sludge at around 1250 °C if the raw mixture is used as nodules and at 1175 °C as powder. El-Alfi and Gado [13] used the marble sludge waste, kaolin and hemihydrates to prepare BYF cement at 1200 °C. Its mineral composition calculated using the modified Bogue equations is: 22.3 wt% of C<sub>4</sub>A<sub>3</sub>S̄, 43.6 wt% of C<sub>2</sub>S, 1.6 wt% of C<sub>4</sub>AF, 18.6 wt% of CS̄ and 3.8 wt% of free lime. The compressive strength of this cement was about 36 MPa after 28 days. Isteri et al. [22] prepared a BYF type cement composed from ye'elimite, belite and ferrite, by burning at 1300 °C a mixture of steel industry residues: argon oxygen decarburization slag resulting from the steel refining process, fayalitic slag from the nickel flash furnace process, and iron slag from the pyrometallurgically treated jarosite. Da Costa et al. [23] used aluminum anodizing sludge as Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

\* Corresponding author.

source, calcium sulfate and limestone to produce BYF cement at 1250 °C. The compressive strength of the cement mortar was 41.7 MPa after 28 days of hydration.

BYF clinkers are usually manufactured in rotary kilns at burning temperatures ranging from 1300 and 1350 °C. In this work, a considerable interest is devoted to the synthesis of BYF clinker using the hydrothermal process to reduce the burning temperature. Hydrothermal synthesis method is a chemical reaction process in heterogeneous solution with aqueous or non-aqueous solvent, autoclaved under heating and pressure [24]. This method was used for the first time to synthesize a high reactive belite phase ( $\alpha'$ -C<sub>2</sub>S) [25–28]. However, there is less research on the hydrothermal synthesis of BYF clinker. Rungchet et al. [29] used the hydrothermal-calcination method to produce a calcium sulfoaluminate belite cement at 1050 °C. The obtained cement was manufactured from mixture of industrial wastes (fly ash, Al-rich sludge and flue gas desulfurization gypsum) and was composed from belite, ye'elimite, mayenite and ferrite. The hydrothermal treatment was performed using autoclave at 130 °C. Various factors, namely the time of hydrothermal treatment, the solvent nature (NaOH and H<sub>2</sub>O) and the calcination temperature were investigated.

The hydration of BYF cement is related to the mineralogical composition of the binder, the amount and type of the added calcium sulphate (anhydrite, hemihydrate or gypsum) and the water to cement ratio, w/c [30]. Ye'elimite (C<sub>4</sub>A<sub>3</sub>S) reacts immediately when water is added in presence of calcium sulfate leading to the formation of ettringite (AFt) according to equation (1). Without calcium sulfate, C<sub>4</sub>A<sub>3</sub>S reacts to form AFm phase (C<sub>4</sub>A $\bar{S}$ H<sub>12</sub>) according to equation (2). The ratio between ettringite and monosulfate in the BYF paste is related to the ratio between ye'elimite and calcium sulfate in cement [31,32]. The formation of ettringite promotes the high early strength and the rapid setting of BYF cement.



The main objective of the present work is to produce very reactive sulfoaluminate belitecement (BYF) of high mechanical performances, at low temperature, using the hydrothermal-calcination method and valorizing industrial wastes (hydraulic dam sludge, slaked lime dust and iron ore).

## 2. Materials and methods

### 2.1. Raw materials

The raw mixture used to synthesize BYF cement was composed from industrial wastes and natural materials. The used wastes were hydraulic dam sludge (SLD), collected from Brizina dam in Algeria, slaked lime dust (LD) recovered from lime bagging workshops of Saida lime plant in Algeria and iron compound (IO) which is a by-product of sulfuric acid industry in Spain. The gypsum ore (GS) was collected from natural deposit of Chlef in Algeria. The alumina deficiency was compensated by adding a pure aluminum oxide (PA) (purity greater than 99%), from Honeywell-Fluka. The raw materials were dried in a stove at 105 °C and then crushed to 80 μm. The chemical composition carried out by X-ray fluorescence (XRF), and the mineralogical composition, determined by X-ray diffraction (XRPD), of the raw materials are given in Table 1 and Fig. 1, respectively. Table 2 gives the crystal structures used as references to perform Rietveld refinement. It gives nomenclatures, designations, chemical formulas and ICSD card numbers of the mineral phases contained in the raw materials and synthesized cements.

### 2.2. Synthesis procedure

To synthesize BYF clinkers, two processes steps were followed: the activation of the raw mixture by hydrothermal method and the

**Table 1**

Chemical composition, expressed as oxides in weight percentage (wt%), of raw materials.

Oxides	Sludge (SLD)	Gypsum (GS)	Lime Dust (LD)	Iron ore (IO)	Pure Alumina (PA)
CaO	14.5	33.8	72	0.3	–
SiO <sub>2</sub>	45.1	2.7	1.5	0.8	–
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	13.6	0.9	0.7	1.2	99.4
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	6.1	0.2	0.3	80.6	–
SO <sub>3</sub>	0.2	43.9	0.2	1.5	–
MgO	3	0.4	0.7	0.3	–
K <sub>2</sub> O	3.3	0.2	0.1	0.3	–
Na <sub>2</sub> O	0.1	–	0.1	0.6	–
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0.1	–	–	–	–
ZnO	–	–	–	1.8	–
TiO <sub>2</sub>	0.6	–	0.1	0.1	–
LOI*	13.3	17.8	24.3	2.3	0.6

(\*) LOI: Loss Of Ignition

clinkering by heating process. After the calculation of the raw material dosification (Table 3) was homogenized in a micro-Deval machine for 30 min with a rate of 100 rpm and then activated using the hydrothermal method in deionized water with a liquid to solid ratio of 5. This hydrothermal precursor (hereafter HT-BYF), stirred for 4 h at 100 °C under atmospheric pressure in a closed container, was filtered and dried in oven at 60 °C for 24 h. The dry method was also employed to prepare another cement (hereafter DM-BYF), which consist on mixing and homogenizing the raw materials after crushing separately to 80 μm and calculation. DM-BYF was prepared without hydrothermal treatment and used as control sample. The second stage of the synthesis process was the burning of the dried precursor to 900 °C, with a heating rate of 10 °C/min, and then to the final temperature (1100–1300 °C) with 5 °C/min during 30 min, followed by rapid air-cooling. The obtained clinkers were named “DM-BYF-1300”, for the control sample burned at 1300 °C prepared by dry method, and “HT-BYF 1100”, “HT-BYF-1200”, “HT-BYF-1250” and “HT-BYF-1300” for the products burned at 1100, 1200, 1250 and 1300 °C, respectively, prepared by hydrothermal method.

Cement samples of DM-BYF and HT-BYF were prepared by mixing the obtained clinker and anhydrite (CaSO<sub>4</sub>) with stoichiometric proportions in micro-Deval machine of 100 rpm for 30 min. The anhydrite was prepared by heating, at 700 °C for 60 min, commercial basanite from BELITH S.P.R.L. (Belgium).

Cement paste samples were prepared with deionized water using water to cement mass ratio (w/c) of 0.5, according to EN 193–1 standard. The pastes were poured into hermetically sealed cylindrical molds and then stored at room temperature (20 ± 1 °C) for 24 h [33]. Afterwards, the samples were demolded and stored in deionized water at room temperature for testing after 1, 3, 7, 14 and 28 days of hardening. To stop the hydration process until the characterization time, the paste samples were manually ground and washed twice with isopropanol, once with diethyl ether and finally the powders were dried at 40 °C for 24 h in a stove.

### 2.3. Sample testing

The chemical compositions of raw materials and synthesized clinkers, crushed to 80 μm, were determined by X-ray fluorescence (XRF) using an AL ADVANT'XP Thermo Fisher equipment. The mineralogical compositions of raw materials, clinkers and cement pastes were performed by X Ray Powder Diffraction (XRPD) in a X'Pert MPD PRO diffractometer (PANalytical) using monochromatic CuKα<sub>1</sub> radiation (λ = 54059 Å, Ge (1 1 1) primary monochromator) and X'Celerator detector. Data and powder patterns were recorded in Bragg-Brentano reflection configuration by using PIXcel 3D detector from 5 to 70°/2θ, with step scan of 0.017°. Quartz (SiO<sub>2</sub>, 99.5% Alfa Aesar) was used as internal standard and ~ 20 wt% was mixed with samples to determine the amorphous and non-quantified crystalline phases (ACn) contents



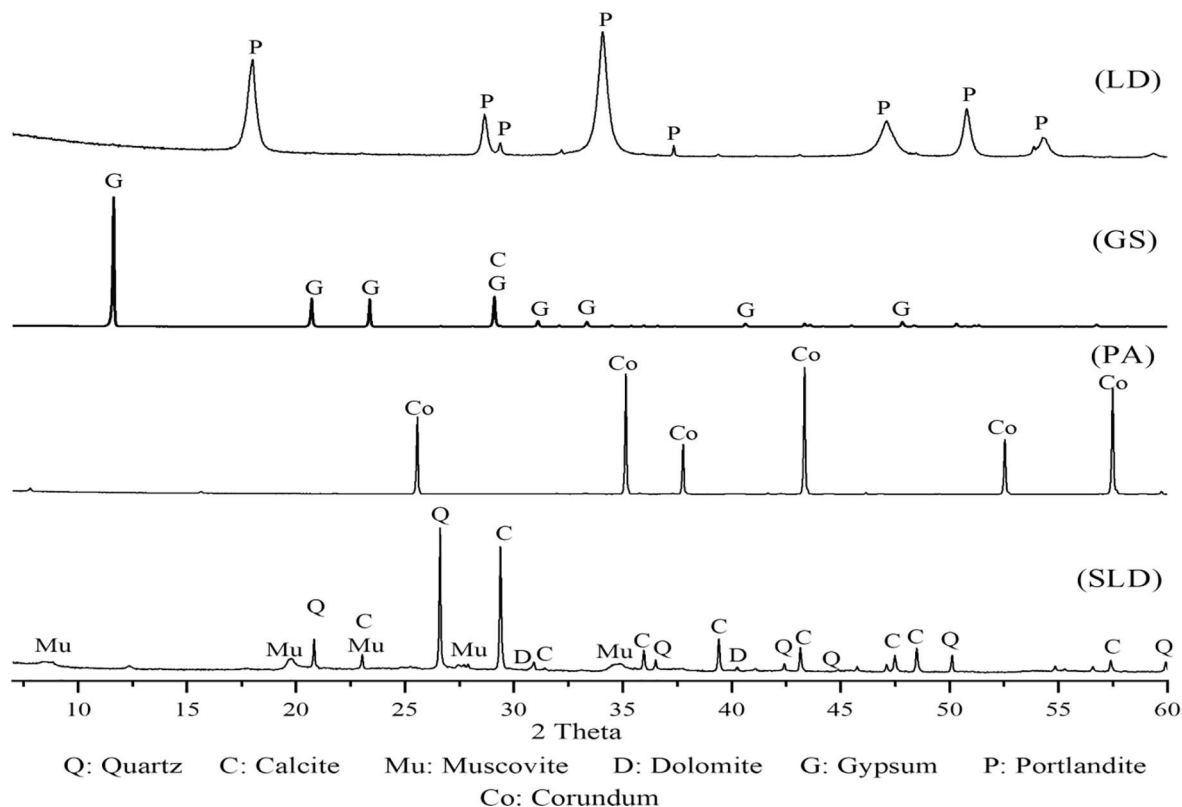


Fig. 1. XRPD patterns of raw materials: Sludge (SLD), Pure Alumina (PA), Gypsum (GS) and Lime Dust (LD).

Table 2  
Chemical formula and ICSD codes of mineral phases of the studied materials.

Mineral phase	Cementitious symbol	Chemical formula	ICSD Code
Belite	$\beta$ -C <sub>2</sub> S	Ca <sub>2</sub> SiO <sub>4</sub>	81,096
Cub-Ye'elimite	C-C <sub>4</sub> A <sub>3</sub> S̄	Ca <sub>4</sub> Al <sub>6</sub> O <sub>12</sub> SO <sub>4</sub>	9560
Ortho-Ye'elimite	O-C <sub>4</sub> A <sub>3</sub> S̄	Ca <sub>4</sub> Al <sub>6</sub> O <sub>12</sub> SO <sub>4</sub>	80,361
Brownmillerite	C <sub>4</sub> AF	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (CaO) <sub>4</sub>	009,197
Mayenite	C <sub>12</sub> A <sub>7</sub>	12CaO.7Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	241,243
Anhydrite	CS	CaSO <sub>4</sub>	1956
Ettringite	AFt	Ca <sub>6</sub> Al <sub>2</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> (OH) <sub>12</sub> .26H <sub>2</sub> O	155,395
Magnesia	M	MgO	009,853
Calcite	CC	CaCO <sub>3</sub>	80,869
Quartz	S	SiO <sub>2</sub>	90,145
Muscovite 2 M <sub>1</sub>	Mu	KAl <sub>2</sub> (Si <sub>3</sub> Al)O <sub>10</sub> (OH) <sub>2</sub>	34,353
Gypsum	CSH <sub>2</sub>	CaSO <sub>4</sub> .2H <sub>2</sub> O	081,650
Portlandite	CH	Ca(OH) <sub>2</sub>	73,468
Kuzelite	C <sub>4</sub> A $\bar{S}$ H <sub>12</sub>	(Ca <sub>2</sub> Al(OH) <sub>6</sub> )(S <sub>0.5</sub> O <sub>2</sub> (OH) <sub>2</sub> ) <sub>3</sub>	100,138
Corundum	A	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	60,419
Dolomite	CMC <sub>2</sub>	CaMg(CO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	40,970
Hematite	F	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	022,505

Table 3  
Dosification of raw materials to produce BYF clinkers

Raw materials	Sludge (SLD)	Lime Duste (LD)	Gypsum (GS)	Pure Alumina (PA)	Iron ore(10)
Mass percentage (wt%)	33.1	46.5	11.0	7.3	2.1

[34,35]. The crystalline phase amounts were determined by Rietveld method using HighScore Plus software (v 3.5) from PANalytical. Thermo-gravimetric analysis and differential scanning calorimetry (TGA/DSC) were carried out in a SDT-Q600 analyzer from TA instruments with heating rate of 10 °C/min up to 1000 °C under air flow. Isothermal calorimetric analysis was performed in an eight channel TAM Air Isothermal conduction calorimetry of TA Instruments, to study the cement paste hydration at early age. The mineral phase morphology of clinkers and cement pastes was examined by a JEOL JSM-6490LV scanning electron microscope on a grain ( $\approx$  5  $\mu$ m of size) vacuum metalized with graphite. The specific surface area of the anhydrous cements was calculated from the sorption isotherm data using BET (Brunauer-Emmett-Teller) method on an automatic MICROMERITICS ASAP 2020 at low partial pressures of the inert gas (N<sub>2</sub>, 77 K). The surface specific area was also calculated using Blaine method. To determine the compressive strength of the synthesized cements at various hardening ages, mechanical tests were carried out on standardized mortar specimens (4x4x16 cm<sup>3</sup>) prepared at room temperature with water to cement ratio (w/c) of 0.5 and sand to cement ratio of 3:1, according to EN 196-1 standard.

### 3. Results and discussion

#### 3.1. Preparation of the raw mixture and hydrothermal precursor of BYF cement

The hydrothermal precursor of BYF cement (HT) was obtained by hydrothermal treatment of raw material mixture according to the proportions indicated in Table 3. Another mixture of similar composition but prepared by dry process (DM) was studied as control sample to be compared with the HT clinker. After crushing to 80  $\mu$ m the DM and HT raw mixtures were analyzed by XRPD to determine their mineralogical compositions. The quantitative composition of crystalline mineral phases in both mixtures was determined by Rietveld method. TGA analysis



was also used to show the formation of some hydrates in the precursor obtained by hydrothermal treatment. The results are shown in Figs. 2, 3 and Table 4. The mixtures were composed mainly of the starting minerals, quartz, calcite, muscovite, dolomite, gypsum, portlandite, corundum and hematite (Fig. 2). However, a difference in the main peak intensities of gypsum and corundum between both mixtures was observed (Fig. 2). This difference is shown by the decrease in gypsum, portlandite and corundum amounts, determined by Rietveld method (Table 4), and the formation of kuzelite ( $C_4ASH_{12}$ ). The amount of muscovite decreases after hydrothermal treatment, which was due to the amorphization of part of this mineral to form C-S-H gel. The formation of kuzelite and C-S-H gel by the hydrothermal treatment were confirmed by TGA analysis (Fig. 3). The decrease in the peak intensities of portlandite and quartz in the hydrothermal mixture pattern (Fig. 4) is mainly due to the pozzolanic reaction producing C-S-H mineral [27,28]. The formation of C-S-H amorphous mineral leads to the improvement of the clinkering process of hydrothermal mixture [27,28]. An increase in the calculated percentages of quartz and calcite for HT mixture was observed (Table 4), which could be explained by a decrease in the crystalline mass of the analyzed sample because Rietveld method calculation takes into account only the crystalline phases that detected by XRPD. This testifies that the amorphous phase amounts of C-S-H, C-A-S-H and/or C-A-S-H gels increase, due to the hydrothermal treatment, enhancing the formation of BYF clinker phases at low temperature during the burning process [25-28], see next section.

### 3.2. Synthesis of BYF clinker from hydrothermal and dry mixtures

Both mixtures (DM and HT) were clinkered at various temperatures, 1100, 1200, 1250 and 1300 °C, with a heating rate of 10 °C/min up to 900 °C for 30 min and 5 °C/min thereafter, following by rapid air-cooling. The obtained clinkers at different burning temperatures were

analyzed by XRPD after crushing to 40 µm. Fig. 4 shows the patterns of the obtained clinkers. Table 5 reports their mineralogical compositions determined by Rietveld method.

These results (Fig. 4, Table 5) showed that all clinkers were composed of belite ( $\beta-C_2S$ ), ye'elime ( $C_4A_3\bar{S}$ ), with cubic and orthorhombic polymorphs, and ferrite ( $C_4AF$ ). In addition to these main BYF clinker phases, mayenite ( $C_{12}A_7$ ), which was not present in DM-BYF-1300 clinker, was also found beside an insignificant amount of MgO in HT-BYF-1200 clinker. No-presence of anhydrite ( $CaSO_4$ ) or free lime ( $CaO$ ) was observed in any of the clinkers (Fig. 4 and Table 5) which testifies that the clinkering procedure was finished. The mineralogical compositions of the obtained products reveal that the burning and cooling processes of clinkers were successfully performed. It should be noted that the clinker obtained at temperature lower than 1300 °C without hydrothermal treatment of raw mixture (DM) had contained an important amounts of no-combined lime and quartz, which testifies the incomplete clinkering of the product. Consequently, 1300 °C was considered the minimum temperature to obtain BYF clinker with the dry methodology, where quartz remains in a very small amount (Fig. 4, Table 5). However, the disappearance of quartz and free lime from the burned HT mixture, even at low temperature (1100 °C), shows that the hydrothermal treatment allows a complete and rapid combination between oxides, having acquired a chemical activity, to form BYF clinker at low temperature.

Table 5 gives information about the influence of temperature on phase assemblage. Belite ( $\beta-C_2S$ ) amount decreases and the amounts of calcium sulfoaluminate phases ( $c-C_4A_3\bar{S}$ ,  $o-C_4A_3\bar{S}$ ) and  $C_4AF$  increase when the burning temperature increases from 1100 to 1300 °C. The hydrothermal treatment allows the formation of high amount of belite at low temperature (1100 °C) which is due the activation of the grain surface of quartz and calcium compounds yielding to a rapid formation of C-S-H (Fig. 3) that quickly decomposed into  $\beta-C_2S$  belite phase at low

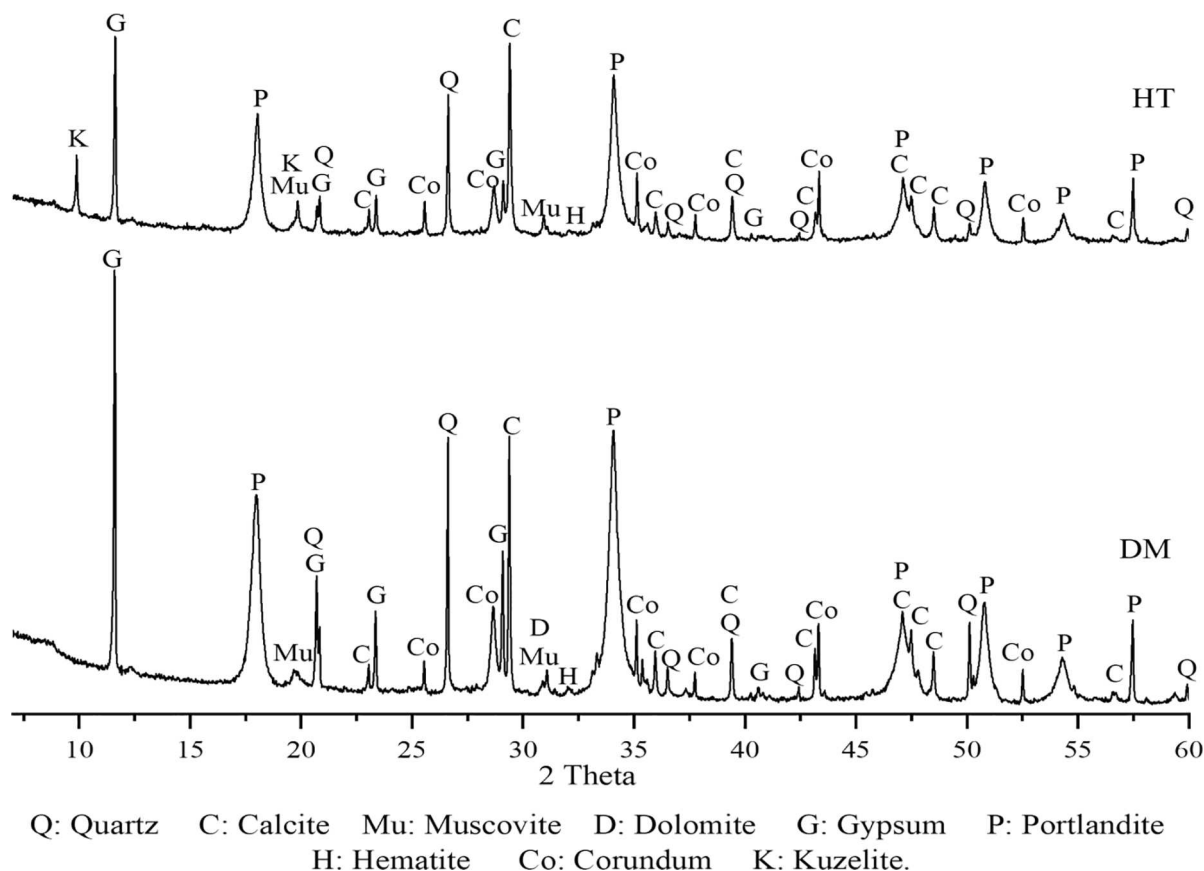


Fig. 2. XRPD patterns of hydrothermal precursor (HT) and dry raw mixture (DM).

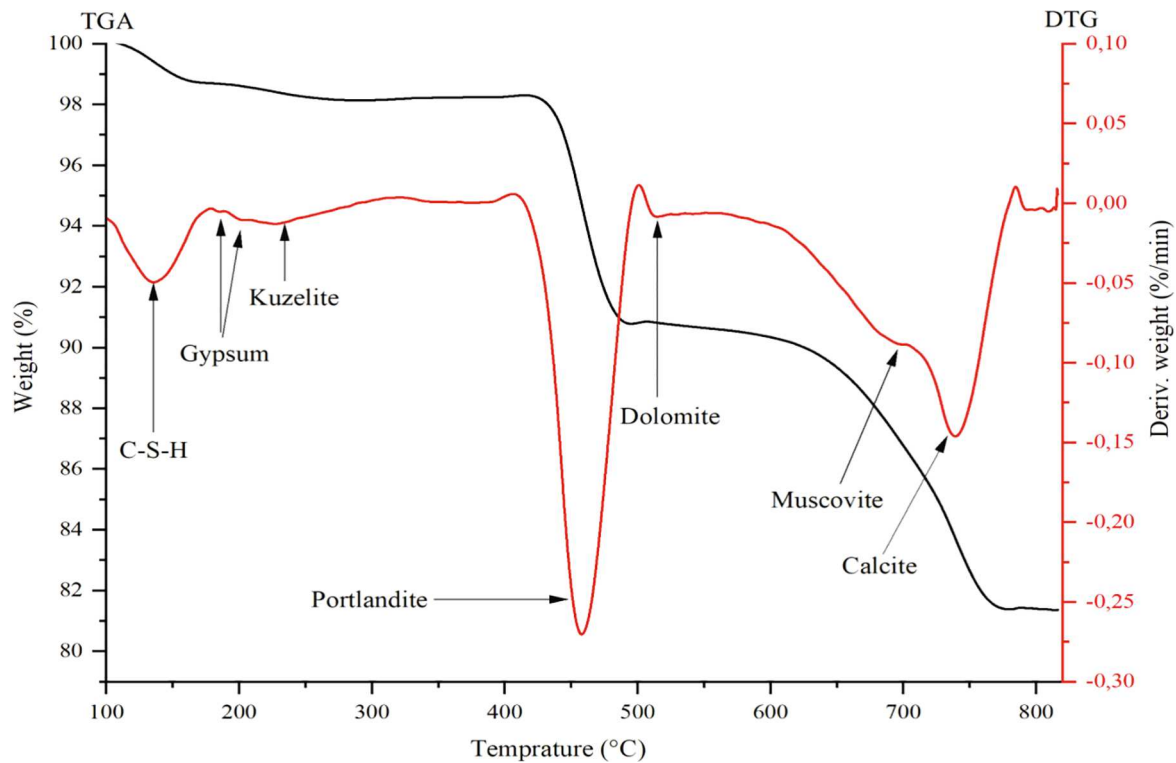


Fig. 3. TGA-DTG curves of the hydrothermal precursor HT-BYF.

Table 4

Mineralogical composition (wt%) of HT and DM raw mixtures determined by Rietveld method

Mineral phases	Mass composition (wt%) of mixtures	
	HT	DM
Quartz	7.2(1)	6.3(2)
Calcite	15.5(7)	10.6(2)
Muscovite 2 M <sub>1</sub>	5.0(3)	10.0(1)
Corundum	12.3(2)	7.1(3)
Gypsum	2.3(6)	4(1)
Portlandite	53.1(4)	60.1(4)
Kuzelite	3.7(1)	–
Hematite	0.9(5)	0.9(1)
Dolomite	1.0(2)	1.0(2)

Numbers between brackets are mathematical errors from Rietveld fits

temperatures [25–28]. The hydrothermal activation of mixture allowed also the formation of an amorphous and highly reactive phase rich in alumina, sulphate, hematite and calcium which crystallizes into  $C_4A_3\bar{S}$  phases and  $C_4AF$  at low burning temperature (1100 °C) to increase rapidly by forming high amounts at 1200 °C [29]. The increase of these mineral phase amounts with the burning temperature is due to their crystallisation from the gel during the heating process. The higher amounts of reactive phases [28,29,36], i.e.  $o-C_4A_3\bar{S}$ ,  $c-C_4A_3\bar{S}$ ,  $C_{12}A_7$  and  $C_4AF$ , in HT-BYF-1200 clinker compared to DM-BYF-1300 is related to the formation of amorphous material during the hydrothermal treatment of raw mixture. The mineralogical composition of HT-BYF-1200 is close to the targeted one, consequently, it will be used to prepare BYF cement and to continue with the hydration study.

### 3.3. Chemical and physical properties of the synthesized BYF clinkers

HT-BYF-1200 and DM-BYF-1300 clinkers were further characterized. The results of the chemical compositions, carried out by XRF analysis, the density and the specific surface area (SSA), determined by Blaine and BET methods, of these clinkers are given in Tables 6 and 7.

The chemical composition of the clinker HT-BYF-1200 was similar to that of BYF clinker obtained at 1300 °C by dry method (DM-BYF-1300), as expected since the raw materials dosification is the same. Although their similar densities, their surface specific area was different, in spite of having being milled them in the same way, i.e. in a ball mill during 20 min. It was observed that the surface specific area (SSA), determined by Blaine or BET method was higher in the case of HT-BYF-1200 clinker. It should be noted that Blaine method is a macroscopic technique which gives SSA related to the particle size of material, while BET is a microscopic method providing information about the material porosity. Thereby, the SAA-BET low value of DM-BYF-1300 shows that this clinker was more compact than HT-BYF-1200 and also that the particle sizes are bigger. In the clinkering process of DM-BYF-1300, a larger fraction of melted phases should have appeared since the amorphous fraction of this clinker is higher than that of HT-BYF-1200, Tables 8, 9. The higher amorphous fraction, coming from a melted material at high temperature, makes this clinker harder to be milled and it is responsible of the lower value of SSA-Blaine, which is traduced by higher particle size of DM-BYF-1300 than HT-BYF-1200 after their crushing in a ball mill for the same time (20 min) [7,37].

### 3.4. Hydration study of cement pastes of the synthesized clinkers

HT-BYF-1200 and DM-BYF-1300 clinkers were mixed with 13 wt% and 10 wt% of anhydrite, respectively. The added anhydrite percentages were calculated according to ye'elimite and mayenite content in each clinker, taking into account the formation of ettringite reactions. From these cements, pastes were prepared with w/c of 0.5.

#### 3.4.1. XRPD characterization of HT-BYF-1200 and DM-BYF-1300 cement pastes

The phase evolution of HT-BYF-1200 and DM-BYF-1300 cement pastes with hydration time was followed by XRPD and the Rietveld method at 1, 3, 7, 14 and 28 days of hydration. The hydration process was stopped as mentioned in the experimental section. The results are shown in Figs. 5 and 6 and Tables 8 and 9. It should be noted that the

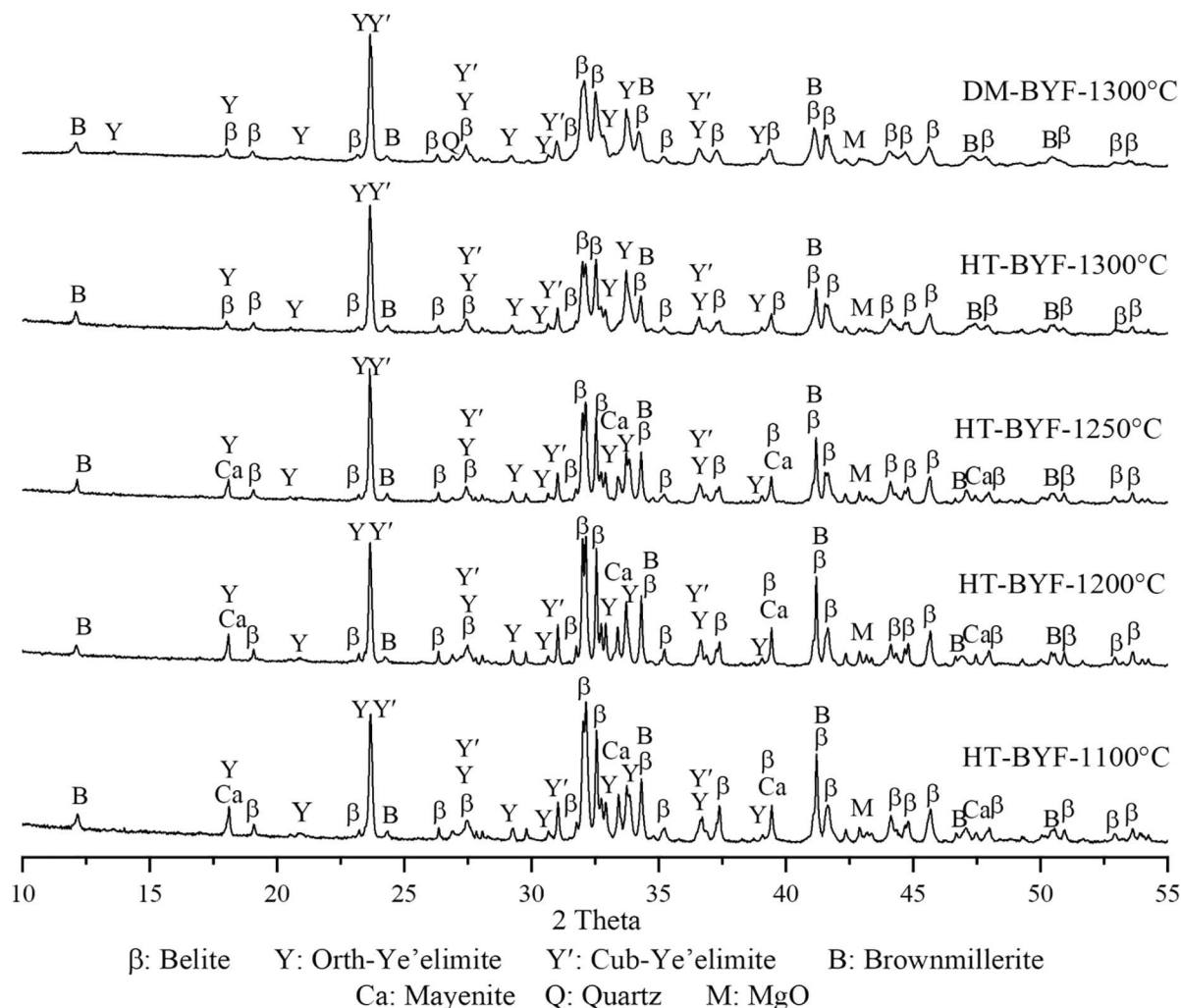


Fig. 4. XRPD patterns of the synthesized clinkers of different treatment type and burning temperatures (1100, 1200, 1250 and 1300 °C).

Table 5

Mineralogical compositions (wt%), determined by Rietveld method (RQPA), of the synthesized clinkers (HT-BYF, DM-BYF) at different burning temperatures

Mineral phases	HT-BYF for different burning temperatures				DM-BYF-1300 °C
	1100 °C	1200 °C	1250 °C	1300 °C	
$\beta$ -C <sub>2</sub> S	63.5(3)	56.6(3)	55.7(3)	55.2(3)	64.2(3)
c-C <sub>4</sub> A <sub>3</sub> S	2.7(3)	4.5(3)	4.8(2)	5.3(3)	4.3(4)
o-C <sub>4</sub> A <sub>3</sub> S	15.7(4)	19.7(4)	22.5(3)	22.8(4)	18.4(5)
C <sub>4</sub> AF	10.8(2)	11.6(2)	12.0(2)	15.4(2)	11.2(2)
C <sub>12</sub> A <sub>7</sub>	5.9(1)	6.2(1)	3.7(1)	-	-
SiO <sub>2</sub>	-	-	-	-	0.7(5)
MgO	1.4(8)	1.4(7)	1.3(7)	1.3(7)	1.2(7)

Numbers between brackets are mathematical errors from Rietveld fits

Table 6

Chemical composition (wt%) by XRF of HT-BYF-1200 and DM-BYF-1300 clinkers

Clinkers	Chemical composition (wt%)						
	CaO	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	SO <sub>3</sub>	MgO	K <sub>2</sub> O
HT-BYF-1200	52.5	19	15.1	4.4	5.4	1.4	1.2
DM-BYF-1300	53.1	18.2	15.4	4.5	5.3	1.4	1.2

amorphous phase (ACn) and free water (FW) amounts in cement pastes were calculated using the internal standard method (Q in Figs. 5 and 6, stands for quartz added as internal standard) and TGA analysis,

Table 7

Physical properties of the synthesized clinkers (HT-BYF-1200 and DM-BYF-1300)

Clinker	Specific Surface AreaBET method (m <sup>2</sup> /kg)	Specific Surface AreaBlaine method (m <sup>2</sup> /kg)	Density (g/cm <sup>3</sup> )
HT-BYF-1200	957.5	364.5	3.1
DM-BYF-1300	716.3	292.6	3.1

respectively. Figures S1 and S2, deposited as supplementary information, give the Rietveld plots of HT-BYF-1200 and DM-BYF-1300 after 28 days of hydration.

It was observed that the nature of hydration products was the same for both cement pastes, and the main hydrated mineral was ettringite (AFt) (Figs. 5, 6). The amorphous phase amount before starting hydration is higher in DM-BYF-1300 cement (Tables 8, 9), which confirms that its clinker contains more vitreous phase than HT-BYF-1200. The hydration process is more rapid for the HT-BYF-1200 than DM-BYF-1300 cement. In HT-BYF-1200 cement paste, the amounts of anhydrous minerals ( $\beta$ -C<sub>2</sub>S, C<sub>4</sub>A<sub>3</sub>S, C<sub>4</sub>AF, C<sub>12</sub>A<sub>7</sub>, C<sub>3</sub>S, MgO) decrease rapidly with hardening age to form high amounts of hydration products (AFt and ACn). The disappearance of ye'elimite phases (c-C<sub>4</sub>A<sub>3</sub>S and o-C<sub>4</sub>A<sub>3</sub>S) from the cement paste after one day only of hardening and anhydrite (C<sub>3</sub>S) after 3 days is due to their very rapid and complete transformation

**Table 8**  
Mineralogical compositions (wt%), determined by RQPA Rietveld method, of HT-BYF-1200 cement paste after 0, 1, 3, 7, 14 and 28 days of hardening

Mineral phases	Hardening time of HT-BYF-1200 cement paste (day)					
	0	1	3	7	14	28
β-C <sub>2</sub> S	28.9(2)	26.2(2)	24.1(3)	19.1(2)	15.3(2)	10.8(2)
c-C <sub>4</sub> A <sub>3</sub> S̄	2.6(3)	–	–	–	–	–
o-C <sub>4</sub> A <sub>3</sub> S̄	10.9(4)	–	–	–	–	–
C <sub>4</sub> AF	4.0(1)	3.8(2)	3.5(2)	3.3(1)	3.2(2)	3.1(2)
C <sub>12</sub> A <sub>7</sub>	4.7(1)	1.4(1)	1.3(2)	1.3(8)	1(1)	0.9(1)
C S̄	5.7(2)	1.3(6)	–	–	–	–
AFt	–	24.5(2)	27.4(3)	32.7(2)	36.4(2)	37.8(2)
MgO	0.8(6)	0.6(7)	0.6(1)	0.5(5)	0.4(7)	0.4(6)
ACn	9.2	27.1	30.7	32	33.4	36.9
FW	33.3	15.1	12.4	11.1	10.3	10

Numbers between brackets are mathematical errors from Rietveld fits

**Table 9**  
Mineralogical compositions (wt%), determined by RQPA Rietveld method, of DM-BYF-1300 cement paste after 0, 1, 3, 7, 14 and 28 days of hardening

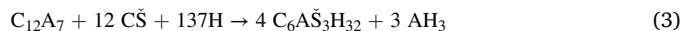
Mineral phases	Hardening time of DM-BYF-1300 cement paste (day)					
	0	1	3	7	14	28
β-C <sub>2</sub> S	25.4(3)	24.3(2)	22.8(2)	21.7(3)	18.5(2)	16.8(3)
c-C <sub>4</sub> A <sub>3</sub> S̄	1.1(4)	–	–	–	–	–
o-C <sub>4</sub> A <sub>3</sub> S̄	7.4(5)	0.9(9)	–	–	–	–
C <sub>4</sub> AF	4.6(1)	4.3(1)	3.6(1)	3.3(1)	2.7(1)	2.4(1)
C S̄	4.4(2)	1.1(8)	–	–	–	–
AFt	–	14.8(2)	20(2)	20.8(2)	23.3(2)	25.6(3)
MgO	0.3(7)	0.3(6)	0.3(6)	0.3(6)	0.3(6)	0.3(6)
ACn	23.4	34	35.2	36.9	39.4	40.9
FW	33.3	20.2	18	16.9	15.7	13.9

Numbers between brackets are mathematical errors from Rietveld fits

to form high amounts of ettringite (AFt) (Table 8) and amorphous gibbsite (AH<sub>3</sub>) according to the chemical reaction (1). AH<sub>3</sub> used to present nanoparticles [38] and consequently is not observed in XRPD

(Fig. 5). This lead to increase the amorphous hydrate phase (ACn) also containing other amorphous products like calcium silicate hydrate (C-S-H), calcium aluminosilicate hydrate (C-S-A-H) or hydrogarnet phases resulting from the hydration of belite (β-C<sub>2</sub>S) and C<sub>4</sub>AF minerals, respectively. This was confirmed by the high decrease of free water (FW) after its chemical reactions with anhydrous minerals (Table 8). The presence of free water (10 wt%) even at 28 days of hardening shows that the hydration process was not yet finished, especially for β-C<sub>2</sub>S, and so the production of more hydrated products will be continue after this age. These mineral characteristics of cement pastes conduce to the improvement of their mechanical performances.

Mayenite (C<sub>12</sub>A<sub>7</sub>), known by its high chemical reactivity, reacts quickly with water at early age of which its amount decreases to very low value after 1 day of hardening (Table 8), after its transformation into ettringite (AFt) and nanocrystalline gibbsite (AH<sub>3</sub>), according to chemical equation (3). The rapid formation of this ettringite (equation 3), in addition to that resulting from ye'elimite transformation (equation 1), which deposits and crystallizes on the grain surface of mayenite, leads to decrease its hydration beyond 1 day of hardening. This may be the reason of the slowness in the belite hydration after coverage of its grain surface by rapid ettringite formation [39,40].



The hydration process of DM-BYF-1300 cement was slower than HT-BYF-1200 cement, although the nature of hydrated products was similar (Figs. 5 and 6). The mineral transformation during paste hardening of HT-BYF-1200 proceeded with faster kinetics than DM-BYF-1300, producing more amounts of hydrates like ettringite (AFt) and gel (ACn) (Tables 8, 9). Considering water as a reactant, the degree of reaction of free water can be calculated with equation (4),

$$DoR_{phase}(\%) = (wt\%_{t_0} - wt\%_{t_x}) \times 100 / wt\%_{t_0} \quad (4)$$

where wt%<sub>t<sub>0</sub></sub> the starting weight percentage of an individual phase, in this case free water and wt%<sub>t<sub>x</sub></sub> is the amount of that phase at a given

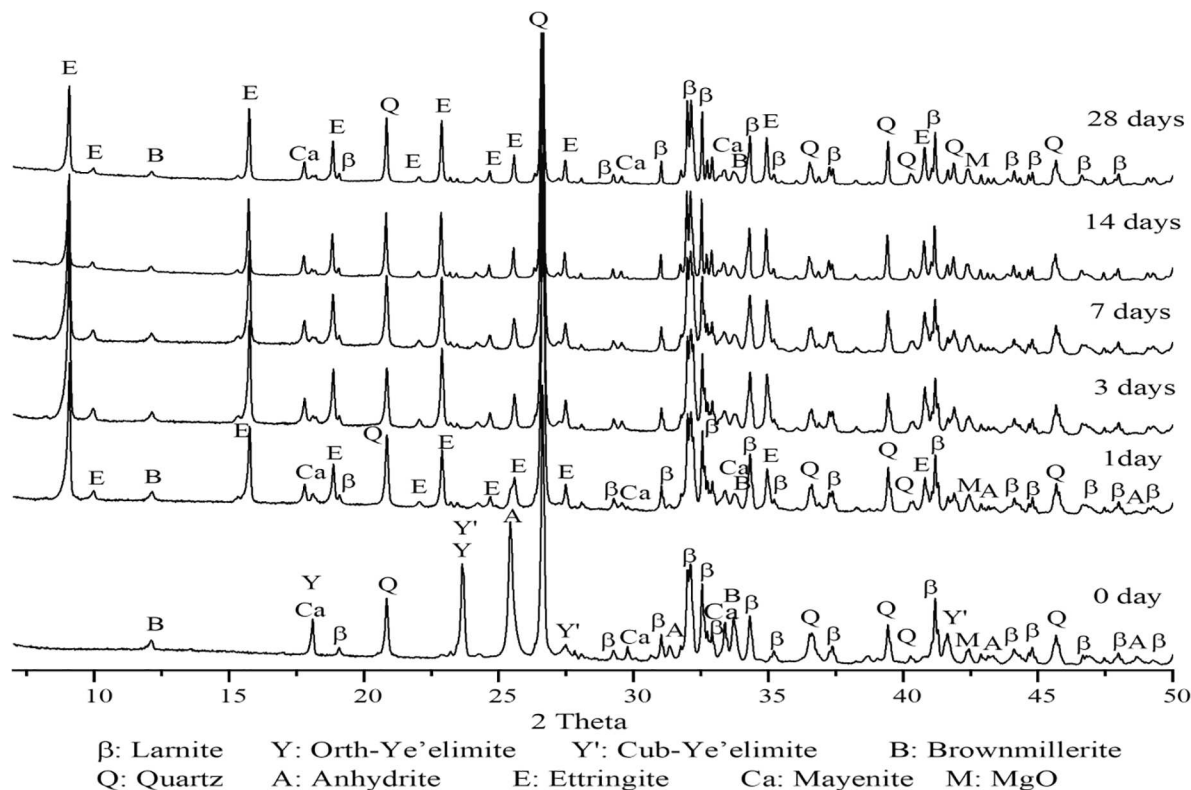


Fig. 5. XRPD patterns of HT-BYF-1200 cement paste after 0, 1, 3, 7, 14 and 28 days of hardening.



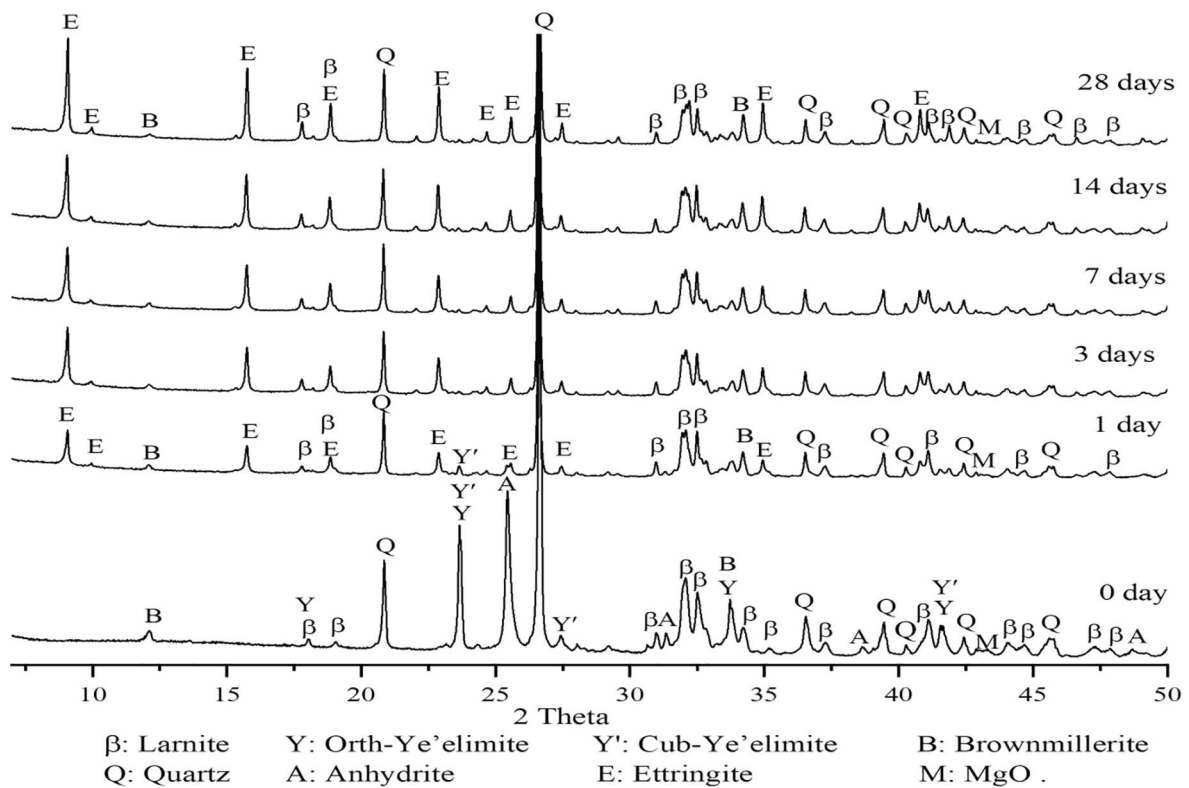


Fig. 6. XRPD patterns of DM-BYF-1300 cement paste after 0, 1, 3, 7, 14 and 28 days of hardening.

hydration time  $t_x$ , from Tables 8 and 9. Tables S1 and S2 (in supplementary materials) give the reaction degree (DoR) of belite and mixing water of HT-BYF-1200 and DM-BYF-1300. After 1 day of hydration, the DoR of mixing water was 55 and 39% for HT-BYF-1200 and DM-BYF-1300 respectively (Tables S1 and S2), showing the faster reaction of

the former. Mayenite ( $C_{12}A_7$ ), which was not present in DM-BYF-1300, contributed to the formation of more gel (ACn) in HT-BYF-1200 cement paste (Tables 8 and 9). The high presence of amorphous phase (ACn at 0 day) in DM-BYF-1300 (Table 9) compared to HT-BYF-1200 (Table 8), may have inhibited the hydration process and consequently prevented

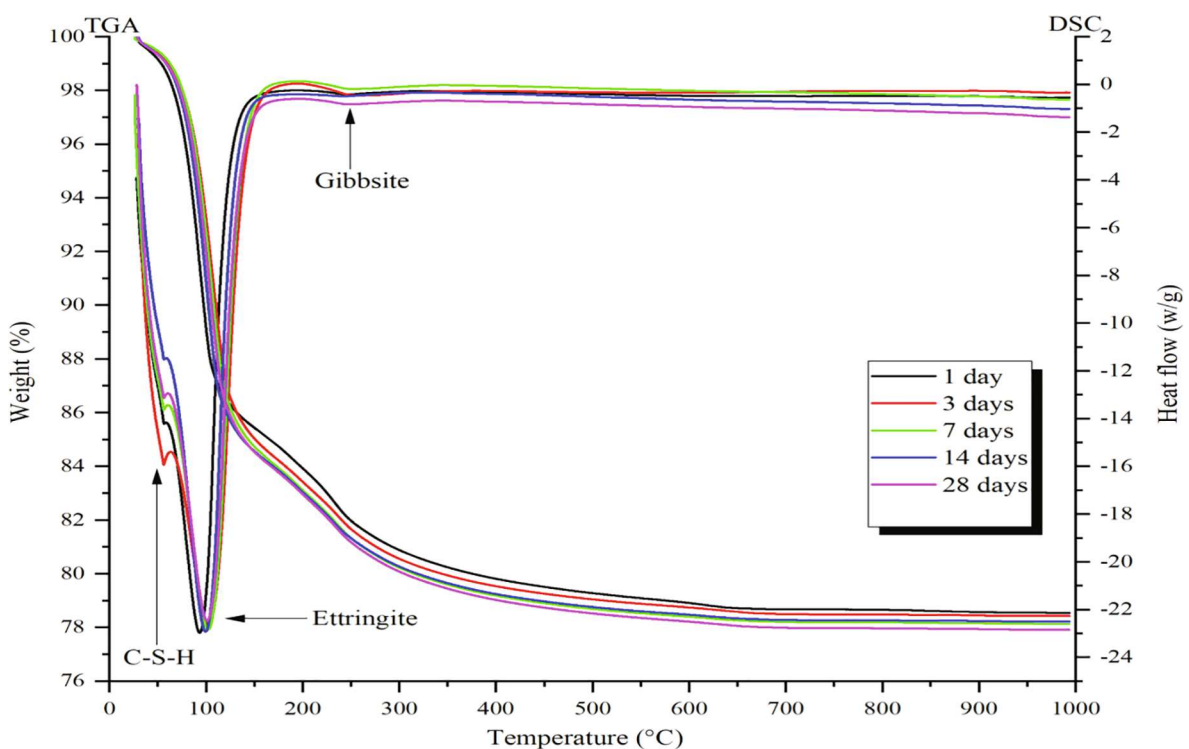


Fig. 7. TGA/DSC curves of HT-BYF-1200 cement pastes at 1, 3, 7, 14 and 28 days of hardening.

the proper hardening development of cement paste. The DoR of  $\beta$ -C<sub>2</sub>S have been also calculated (Tables S1 and S2), being 63 and 34% for HT-BYF-1200 and DM-BYF-1300 pastes respectively after 28 days of hydration, showing that this phase has reacted at a higher pace in the former.

The higher hydration degree of HT-BYF-1200 cement compared to DM-BYF-1300 was due to the hydrothermal treatment of raw mixture conducting to the formation of highly reactive minerals at low burning temperatures (1200 °C). The increase of this temperature to 1300 °C for the case of DM-BYF-1300 clinker conducted to a decrease in mineral reactivity and produced high amount of vitreous phases, which are unfavorable for hydration and hardening process of cement paste.

### 3.4.2. Thermal analysis of HT-BYF-1200 and DM-BYF-1300 cement pastes

Thermogravimetric analysis coupled with DSC (TGA-DSC) was used to complement the results obtained by XRPD in HT-BYF-1200 and DM-BYF-1300 cement pastes during the hydration process and to calculate the amount of chemically bounded water, to indirectly calculate the amount of free water. Before analysis, each sample was crushed and the hydration was stopped as detailed in the experimental section. TGA-DSC curves of both paste samples at different hardening ages are shown in Figs. 7 and 8. Three mass losses accompanied by three endothermic peaks were observed. A doublet peak, detected between 50 and 150 °C, corresponds to the dehydration of C-S-H and ettringite (AFt) [10,41,42]. Another peak was attributed to amorphous/nanocrystalline aluminum hydroxide (AH<sub>3</sub>), which lost its bonded water in the temperature range 240–270 °C [43]. AH<sub>3</sub> is not detected in XRPD patterns due to its small particle size [30,44,45]. The ettringite formation was very rapid and high amounts were formed after 1 day for both cements (Figs. 7 and 8). Beyond 1 day, the ettringite amount in both cement pastes (HT-BYF-1200 and DM-BYF-1300) moderately increased with the hardening time which is in agreement with XRPD results. Gibbsite (AH<sub>3</sub>) content was lower than ettringite (AFt) and its evolution appears slow with the hardening time for both cement pastes, as is shown in TGA curves (Figs. 7 and 8). The amount of hydration products of HT-BYF-1200

cement paste were higher than DM-BYF-1300 during all hardening ages.

To complete TGA-DSC study and visualize the evolution of cement hydration, great amounts (3 g) of samples of HT-BYF-1200 and DM-BYF-1300 pastes of different hardening age were prepared for heating in furnace equipped with balance to measure the variation of mass loss in the temperature ranges of mineral transformation according to the TGA analysis. The studied loss mass concerns the evaporation of free water between 20 and 50 °C, followed by the dehydration of ettringite and C-S-H at 80–180 °C, and the dehydration of gibbsite between 200 and 300 °C. The mass loss evolution of free water and bonded water of hydrates (ettringite, C-S-H and gibbsite mass losses) in both cement pastes were illustrated in Fig. 9.

It was observed an important decrease of free water amount after 1 day of hardening for HT-BYF-1200 cement paste, accompanied by a great production of hydrates (ettringite, C-S-H, gibbsite) which was higher than for DM-BYF-1300 cement paste (Fig. 9). After 1 day, the decrease of free water amount and the production of hydrates along hardening remain slower, especially for DM-BYF-1300 cement paste. These results are in agreement with XRPD ones and confirm the highest hydraulic reactivity of HT-BYF-1200 cement compared to DM-BYF-1300, which was due to the hydrothermal treatment of its raw mixture.

### 3.4.3. Study of synthesized cement hydration by isothermal conduction calorimetry

To investigate the hydration behavior of both cements (HT-BYF-1200 and DM-BYF-1300) at very early age, isothermal conduction calorimetry technique was used. This technique measures the heat release of cement pastes as the hydration reactions of cement minerals are exothermic. The heat evolution rate of the synthesized cements is shown in Fig. 10. The shape of the heat curves of both cements was similar (Fig. 10-a). A single intense peak appeared 5 min after initiating hydration and was attributed to the initial formation of ettringite by rapid dissolution of ye'elite in water. HT-BYF-1200 showed a high heat release compared to DM-BYF-1300. A large peak running between 1 and 9 h and achieving its maximum after 2.5 h of hydration of HT-BYF-

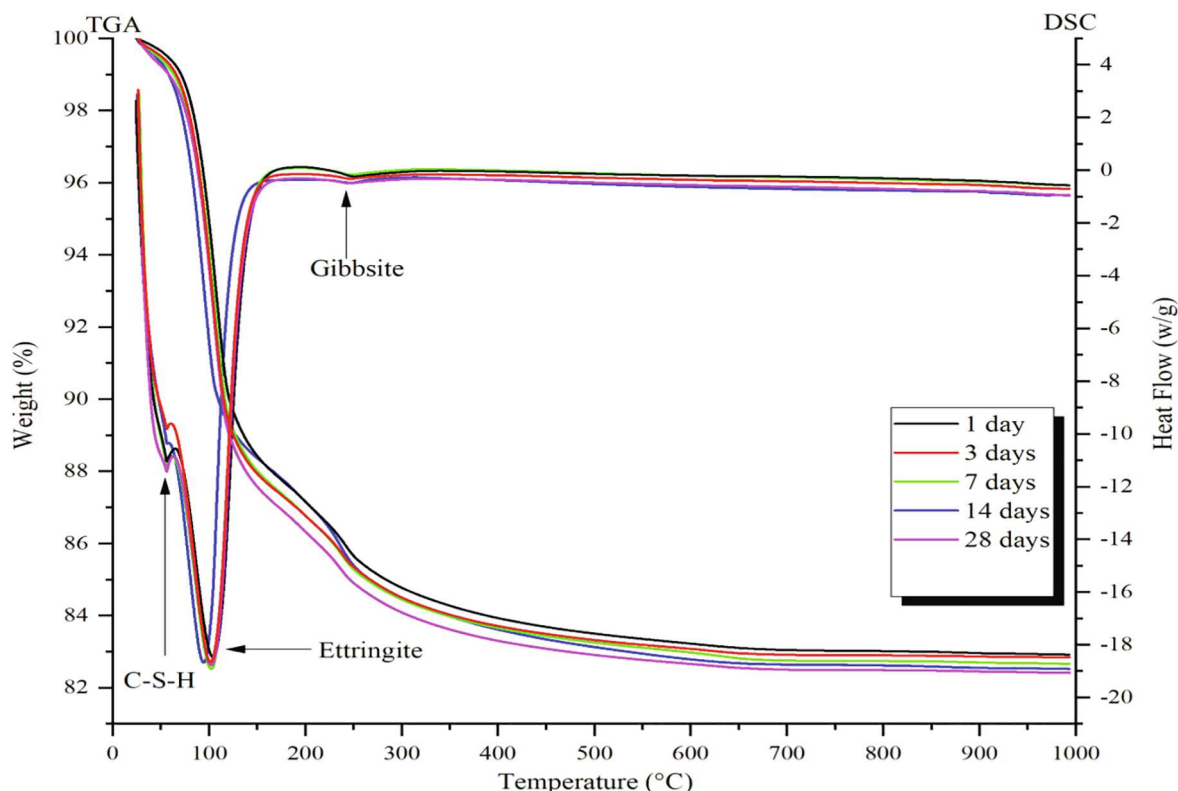


Fig. 8. TGA-DSC curves of DM-BYF-1300 cement pastes at 1, 3, 7, 14 and 28 days of hardening.

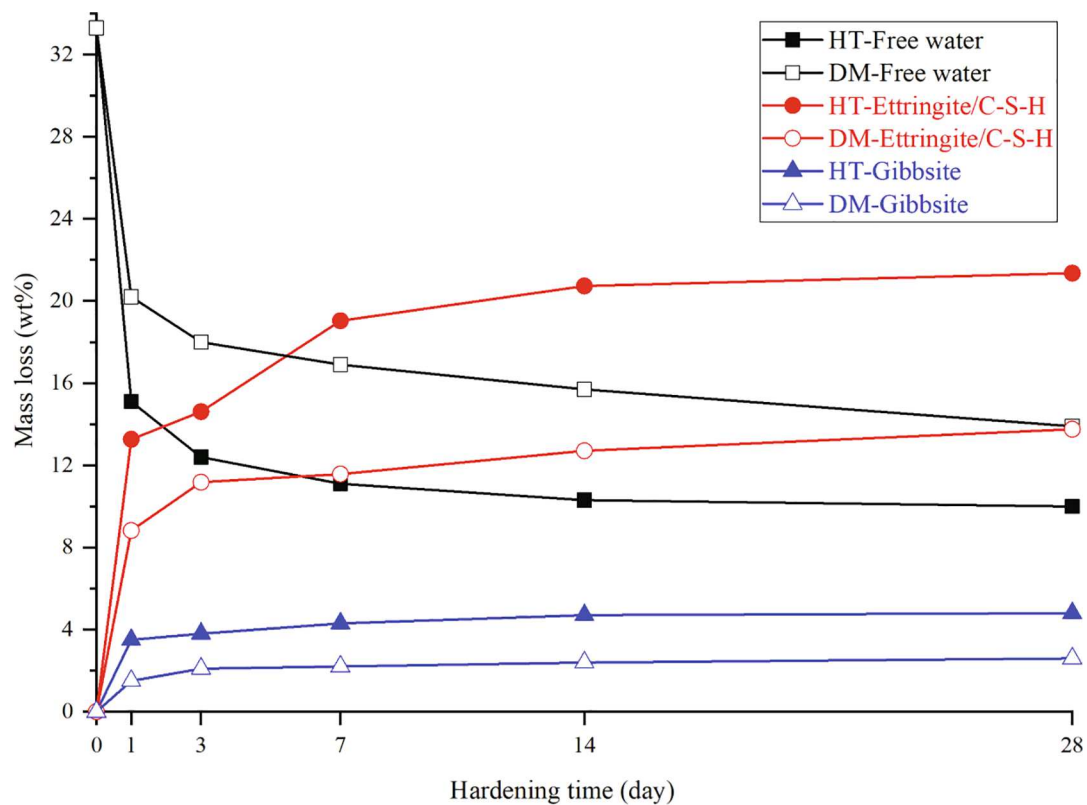


Fig. 9. Mass loss (wt%) of free water, ettringite/C-S-H and gibbsite contained in HT-BYF-1200 and DM-BYF-1300 cement pastes with hardening age.

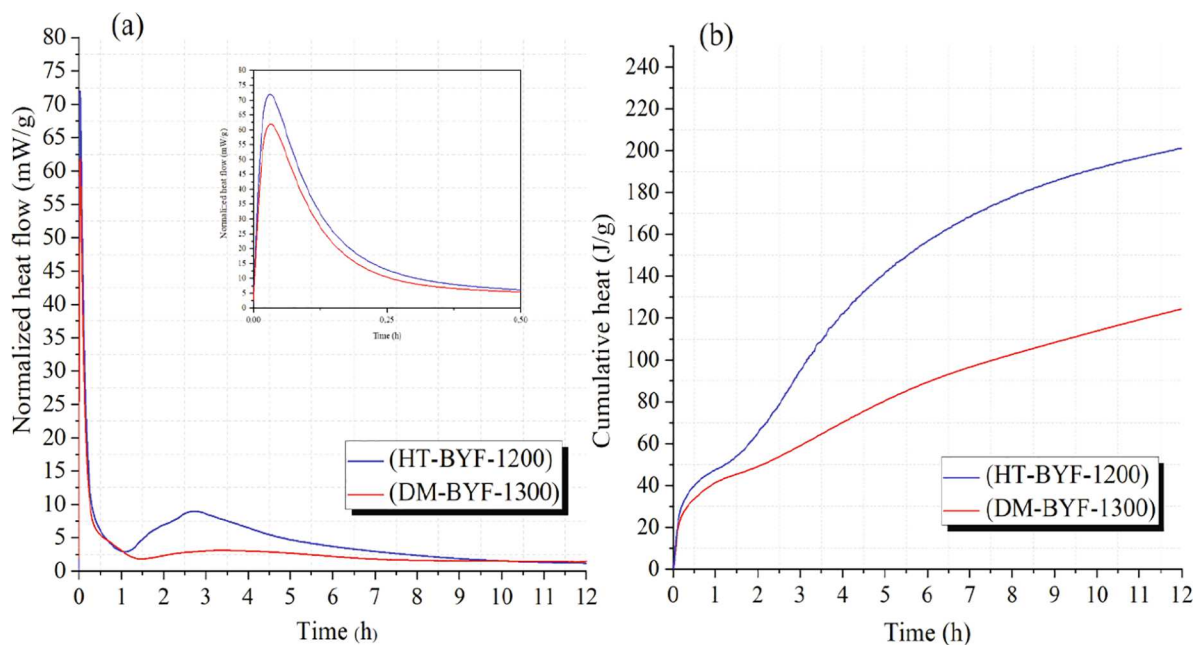


Fig. 10. Calorimetric curves of HT-BYF-1200 and DM-BYF-1300 cement hydration (a) Heat flow (b) Accumulated heat release.

1200 cement, was attributed to the hydration reaction of mayenite and anhydrite producing more amounts of ettringite and gibbsite. This peak was practically non-existent in the case of DM-BYF-1300 cement, which shows that it is devoid of mayenite and its hydraulic reactivity is lower than HT-BYF-1200 cement. As it is shown by the accumulated hydration heat curves (Fig. 10-b), the total heat release of HT-BYF-1200 (200 J/g) is higher than that of DM-BYF-1300 (125 J/g). The analysis results confirm the high hydraulic reactivity of both cements conducting to a

rapid hardening, of which HT-BYF-1200 was higher.

### 3.5. Scanning electronic microscopy study of the synthesized clinkers and their pastes

Scanning electronic microscopy (SEM) was used to study the mineral morphology, texture and microporosity of the synthesized clinkers (HT-BYF-1200 and DM-BYF-1300) and their cement pastes. The various SEM



observations are shown by micrographs of Figs. 11, 12.

According to SEM observation, HT-BYF-1200 clinker appears less compact than DM-BYF-1300 clinker (Fig. 11), which was in agreement with BET analysis giving  $957.5 \text{ m}^2/\text{kg}$  for HT-BYF-1200 and  $716.3 \text{ m}^2/\text{kg}$  for the second (Table 7). This is due to the vitreous phase which was less present in HT-BYF-1200 (Tables 8, 9), and leads to easy grinding of this clinker, as reported by other researchers [36,46,47]. Ye'elimite ( $\text{C}_4\text{A}_3\text{S}$ ) particles appear as polygonal and tabular crystals (Fig. 11).

Fig. 12 shows SEM micrographs of both cement pastes (HT-BYF-1200, DM-BYF-1300) prepared with w/c equal to 0.5 and hardened for 3 and 14 days. The hydration products of both hardened samples are quite similar. A large amount of needle-like ettringite phases was observed which confirms the XRPD results showing that the main crystalline hydrated product was ettringite [44,48,49]. The ettringite amount in HT-BYF-1200 cement paste appears higher than that in DM-BYF-1300. The Aft phase formed in HT-BYF-1200 cement paste was characterized by crystal form slightly longer and finer than that of DM-BYF-1300. These findings show that  $\text{C}_4\text{A}_3\text{S}$  phases were fully hydrated after 3 days of hardening and moderate amount of amorphous gibbsite was produced with ettringite. This confirms that HT-BYF-1200 cement was very reactive than DM-BYF-1300, which conduces to high mechanical performances.

### 3.6. Compressive strength evolution of the synthesized cement mortars

The compressive strength tests were carried out on standard mortar specimens ( $4 \times 4 \times 16 \text{ cm}^3$ ) at room temperature with water/cement ratio of 0.5 and sand/cement ratio of 3:1, according to EN-196-1 standard. The compressive strength results of mortars of the synthesized cements (HT-BYF-1200, DM-BYF-1300) and the control cement (CEM I 42.5) at different hardening ages (2, 7 and 28 days) are reported in Fig. 13. The compressive strength of cement mortars evolves with hardening time to

achieve high values after 28 days, especially for HT-BYF-1200 recording a value (42.8 MPa) close to that of PC. The compressive strength of HT-BYF-1200 mortar begins low at early age (2 days of hardening), compared to DM-BYF-1300 and control mortars, despite the rapid hydration of this cement as deduced from XRPD and thermal analysis results. This was due to the rapid formation of ettringite after 1 day of hardening giving high amount of this expansive compound (Table 8) causing many cracks within cement matrix [11,50] as shown in Fig. 13. A self repair of the mortar matrix with cracks sealing due to the crystallization of ettringite and the production of C-S-H resulting from  $\beta\text{-C}_2\text{S}$  hydration, were able to catch up the development of resistance with hardening age of HT-BYF-1200 mortar [39,50-52]. DM-BYF-1300 cement mortar achieved high resistance at early hardening age (15 MPa at 2 days) (Fig. 13), due to the low ettringite content compared to HT-BYF-1200 (Tables 8, 9), avoiding the excessive formation of cracks within the mortar matrix. However, its evolution over time remains slower than HT-BYF-1200 mortar (Fig. 13) because of the lower  $\beta\text{-C}_2\text{S}$  reactivity leading to less rapid hydration compared to that in the HT-BYF-1200 cement. The high hydration rate of  $\beta\text{-C}_2\text{S}$  in HT-BYF-1200 cement compared to DM-BYF-1300 is due to the hydrothermal treatment of raw mixture leading to the formation of belite phase at low temperature, which improves its chemical reactivity [27,28].

The mechanical test results showed that the obtained rich-sulfoaluminate belite cements are characterized by high resistance closes to the Portland cement I 42.5. Their compressive strength values at 28 days of hardening, 35 MPa for DM-BYF-1300 and 42.8 MPa for HT-BYF-1200, allow classifying them in the category of CEM I 32.5 and CEM I 42.5 cement class, respectively. The high resistance value of HT-BYF-1200 mortar shows that the hydrothermal method allowed obtaining a clinker at low temperature with better mineralogical properties favorable for improving the mechanical performance of BYF cement.

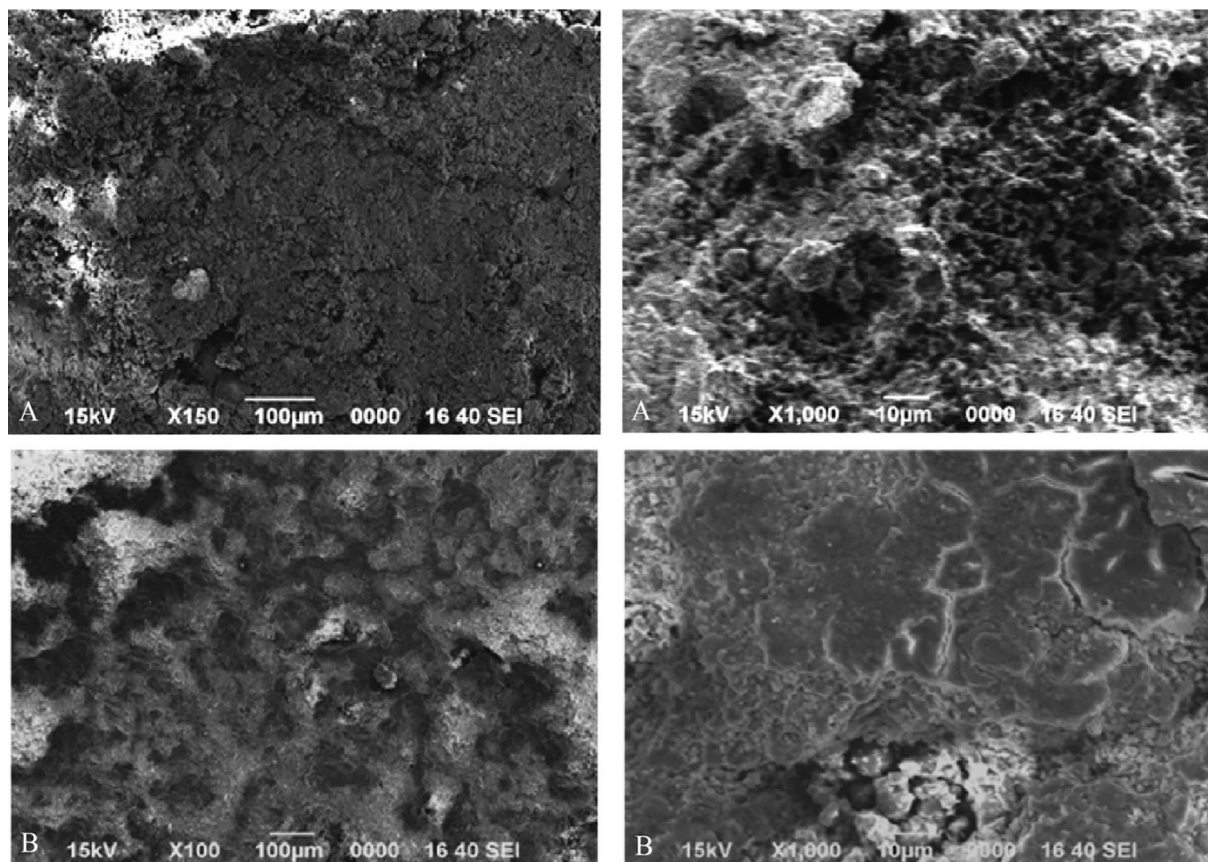


Fig. 11. SEM micrographs of the synthesized clinkers (A) HT-BYF-1200, (B) DM-BYF-1300.



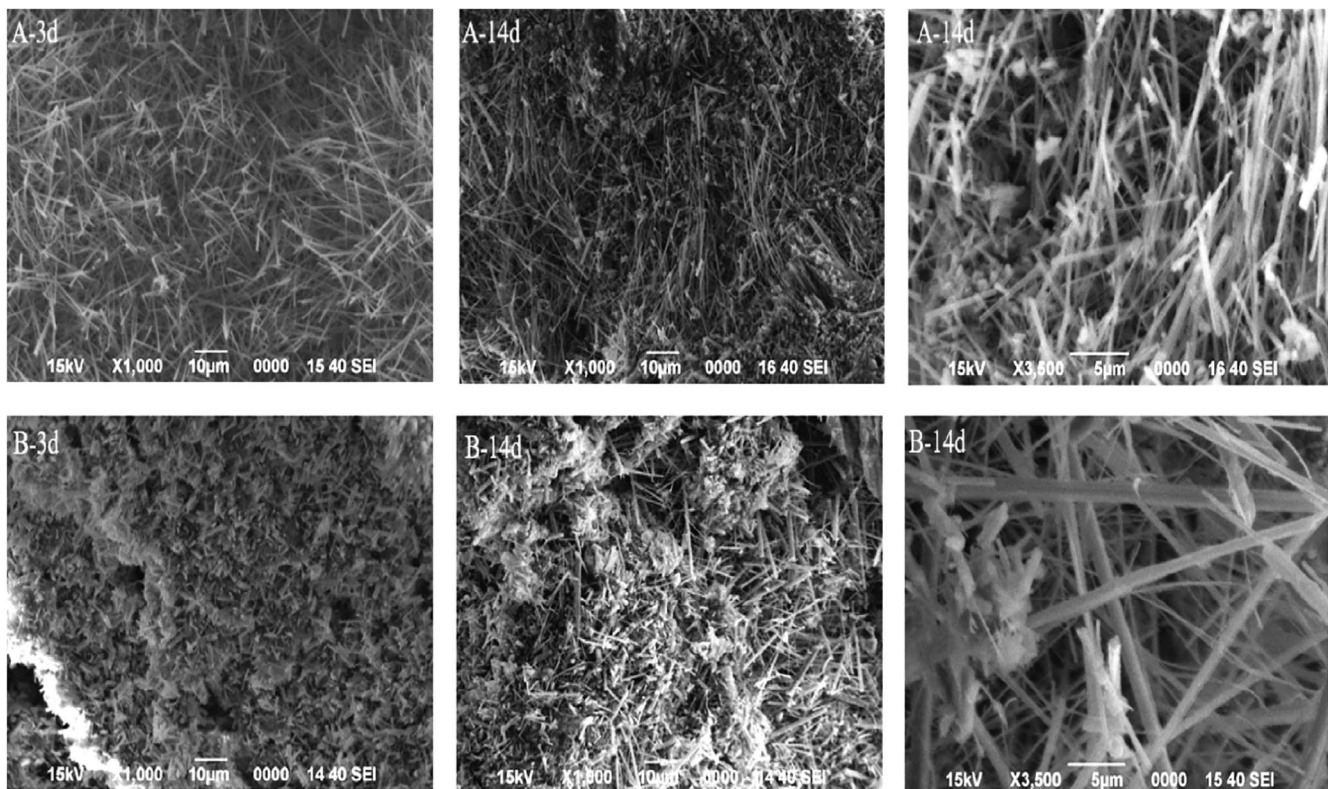


Fig. 12. SEM micrographs of cement pastes after 3 and 14 days of hardening (A) HT-BYF-1200 cement paste, (B) DM-BYF-1300 cement paste.

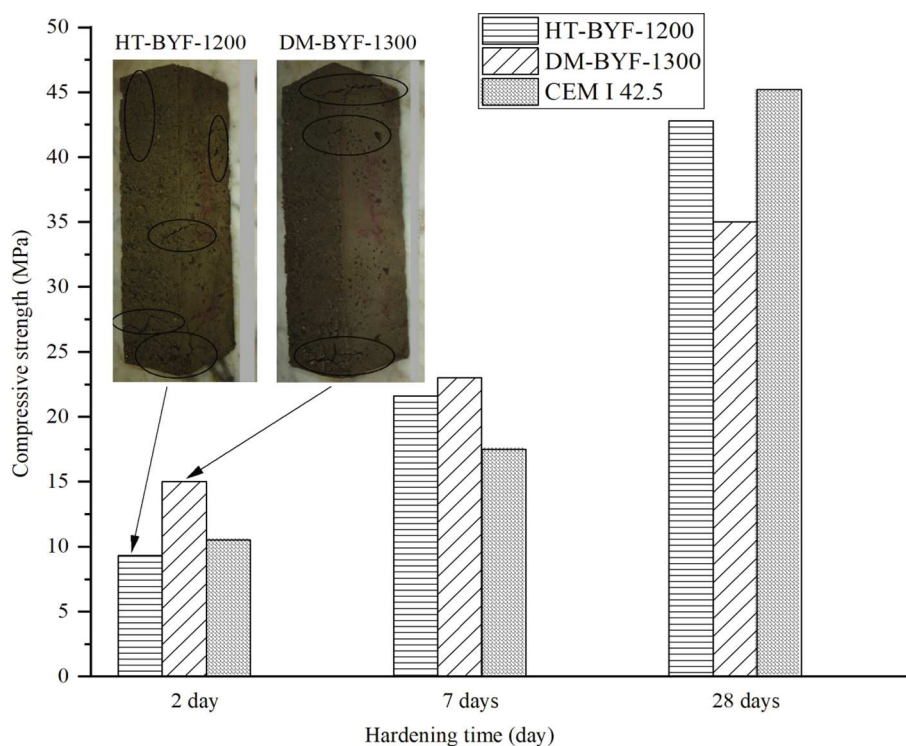


Fig. 13. Compressive strength evolution with hardening time of HT-BYF-1200, DM-BYF-1300 and CEM I 42.5 mortars. Photographs showing cracks in mortars of HT-BYF-1200 and DM-BYF-1300 mortars after 2 days of hardening.

#### 4. Conclusion

An eco-binder of sulfoaluminate belite cement (BYF) was produced at low temperature, 1200 °C, from a mixture of industrial wastes and

natural materials. This BYF cement is characterized by high mechanical performance, developing over 42 MPa of compressive strengths at 28 days of hydration, close to that of PC of class CEM I 42.5, which permits it to be used in all civil engineering applications.

The valorization of polluting by-products (hydraulic dam sludge, slaked lime dust and iron compound) to prepare a cement raw mixture of low carbonates and the low clinkering temperature of BYF cement, leading to reduce the CO<sub>2</sub> emissions, allow to consider it as ecological energy-saving binder. The low burning temperature (1200 °C) results from the hydrothermal method used for the treatment of raw mixture of the BYF cement. Its manufacture without treatment conduces to increase its burning temperature to at last 1300 °C.

The important mechanical resistance of this BYF cement is resulting from:

- The mineralogical composition, determined by XRPD, showing important amounts of C<sub>4</sub>A<sub>3</sub>S, C<sub>4</sub>AF and C<sub>12</sub>A<sub>7</sub> phases, known by their rapid hydration. These allows to a rapid development of resistance due to the rapid formation of high amounts of ettringite, gibbsite, C-S-H which was shown by XRPD, SEM and thermal analysis.
- The higher surface specific area of BYF cement, which is a consequence of the hydrothermal treatment yielding to a clinker easier to be grinded, and consequently, conducing to a rapid hydration and hardening.
- The compact texture of BYF cement pastes with longs and fines crystals of ettringite, shown by SEM observation, leading to the reinforcement and consolidation of hydrated pastes.

## Declaration of Competing Interest

The authors declare that they have no known competing financial interests or personal relationships that could have appeared to influence the work reported in this paper.

## Acknowledgements

This research is part of Ms. Bouha PhD. The authors would like to thank Spanish Junta de Andalucía for UMA18-FEDERJA-095 & P18-RT-720 research projects, which are cofounded by ERDF that funded Ms. Bouha stay at Universidad de Málaga (Spain). The authors also thank the Laboratory of Functional and Nano-structural Eco-material, USTO-MB, Algeria, for their technical and scientific assistances. Authors acknowledge Lafarge Group Company in Algeria with its plant "Lafarge Ciment Oggaz (LCO)" for their material assistance.

## Appendix A. Supplementary data

Supplementary data to this article can be found online at <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2021.125641>.

## References

- [1] J.G.J. Olivier, G. Janssens-Maenhout, M. Muntean, J. Peters, Trends in Global CO<sub>2</sub> Emissions: 2016 Report; PBL Netherlands Environmental Assessment Agency: The Hague, PBL Netherlands Environ. Assess. Agency Eur. Comm. Jt. Res. Cent. (2016) 86.
- [2] T. Hanein, T.Y. Duvallet, R.B. Jewell, A.E. Oberlink, T.L. Robl, Y. Zhou, F. P. Glasser, M.N. Bannerman, Alite calcium sulfoaluminate cement: Chemistry and thermodynamics, *Adv. Cem. Res.* 31 (2019) 94–105, <https://doi.org/10.1680/jadcr.18.00118>.
- [3] K.H. Yang, Y.B. Jung, M.S. Cho, S.H. Tae, Effect of supplementary cementitious materials on reduction of CO<sub>2</sub> emissions from concrete, *J. Clean. Prod.* 103 (2015) 774–783, <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2014.03.018>.
- [4] E. Crossin, The greenhouse gas implications of using ground granulated blast furnace slag as a cement substitute, *J. Clean. Prod.* 95 (2015) 101–108, <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2015.02.082>.
- [5] E. Gartner, T. Sui, Alternative cement clinkers, *Cem. Concr. Res.* 114 (2018) 27–39, <https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2017.02.002>.
- [6] E. Gartner, Industrially interesting approaches to "low-CO<sub>2</sub>" cements, *Cem. Concr. Res.* 34 (9) (2004) 1489–1498, <https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2004.01.021>.
- [7] K.L. Scrivener, V.M. John, E.M. Gartner, Eco-efficient cements: Potential economically viable solutions for a low-CO<sub>2</sub> cement-based materials industry, *Cem. Concr. Res.* 114 (2018) 2–26, <https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2018.03.015>.
- [8] G.Á. Pinazo, Active sulpho-belite cements. Hydration mechanisms and mechanical, The University of Malaga Dissertation (Ph.D.), 2015.
- [9] M.A.G. Aranda, A.G. De la Torre, Sulfoaluminate cement, in: *Eco-Efficient Concr.* (2013) 488–522, <https://doi.org/10.1533/9780857098993.4.488>.
- [10] D. Londono-Zuluaga, J.I. Tobón, M.A.G. Aranda, I. Santacruz, A.G. De la Torre, Clinkering and hydration of belite-alite-yéelimite cement, *Cem. Concr. Compos.* 80 (2017) 333–341, <https://doi.org/10.1016/j.cemconcomp.2017.04.002>.
- [11] L. Senff, A. Castela, W. Hajjaji, D. Hotza, J.A. Labrincha, Formulations of sulfofelite cement through design of experiments, *Constr. Build. Mater.* 25 (8) (2011) 3410–3416, <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2011.03.032>.
- [12] A.J.M. Cuberos, A.G. De la Torre, G. Alvarez-Pinazo, M.C. Martín-Sedeño, K. Schollbach, H. Pöllmann, M.A.G. Aranda, G. Álvarez-Pinazo, Active iron-rich belite sulfoaluminate cements: Clinkering and hydration, *Environ. Sci. Technol.* 44 (2010) 6855–6862.
- [13] E.A. El-Alfi, R.A. Gado, Preparation of calcium sulfoaluminate-belite cement from marble sludge waste, *Constr. Build. Mater.* 113 (2016) 764–772, <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2016.03.103>.
- [14] A. Klein, Calcium aluminosulfate and expansive cement containing same (1963), <https://doi.org/10.1145/178951.178972>.
- [15] A. Klein, G.E. Troxell, Studies of calcium sulfoaluminate admixtures for expansive cements, in: *Proc. Am. Soc. Test. Mater., ASTM*, 1958: pp. 986–1008.
- [16] F.P. Glasser, L. Zhang, High-performance cement matrices based on calcium sulfoaluminate-belite compositions, *Cem. Concr. Res.* 31 (12) (2001) 1881–1886, [https://doi.org/10.1016/S0008-8846\(01\)00649-4](https://doi.org/10.1016/S0008-8846(01)00649-4).
- [17] G. Álvarez-Pinazo, I. Santacruz, L. León-Reina, M.A.G. Aranda, A.G. De la Torre, Hydration reactions and mechanical strength developments of iron-rich sulfofelite eco-cements, *Ind. Eng. Chem. Res.* 52 (47) (2013) 16606–16614, <https://doi.org/10.1021/ie402484e>.
- [18] V. Morin, G. Walenta, E. Gartner, P. Termkhajornkit, I. Baco, J.M. Casabonne, Hydration of a Belite-Calcium Sulfoaluminate-Ferrite cement : Aether TM, 13th Int. Congr. Chem. Cem. (2011) 1–7.
- [19] Á.G. De La Torre, A.J.M. Cuberos, G. Álvarez-Pinazo, A. Cuesta, M.A.G. Aranda, In situ powder diffraction study of belite sulfoaluminate clinkering, *J. Synchrotron Radiat.* 18 (2011) 506–514, <https://doi.org/10.1107/S0909049511005796>.
- [20] P. Arjunan, M.R. Silsbee, D.M. Roy, Sulfoaluminate-belite cement from low-calcium fly ash and sulfur-rich and other industrial by-products, *Cem. Concr. Res.* 29 (1999) 1305–1311, [https://doi.org/10.1016/S0008-8846\(99\)00072-1](https://doi.org/10.1016/S0008-8846(99)00072-1).
- [21] I.A. Chen, M.C.G. Juenger, Incorporation of coal combustion residuals into calcium sulfoaluminate-belite cement clinkers, *Cem. Concr. Compos.* 34 (8) (2012) 893–902, <https://doi.org/10.1016/j.cemconcomp.2012.04.006>.
- [22] V. Isteri, K. Ohenoja, T. Hanein, H. Kinoshita, P. Tanskanen, M. Illikainen, T. Fabritius, Production and properties of ferrite-rich CSAB cement from metallurgical industry residues, *Sci. Total Environ.* 712 (2020) 136208, <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2019.136208>.
- [23] E.B. da Costa, E.D. Rodríguez, S.A. Bernal, J.L. Provis, L.A. Gobbo, A.P. Kirchheim, Production and hydration of calcium sulfoaluminate-belite cements derived from aluminium anodising sludge, *Constr. Build. Mater.* 122 (2016) 373–383, <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2016.06.022>.
- [24] K. Byrappa, T. Adschiri, Hydrothermal technology for nanotechnology, *Prog. Cryst. Growth Charact. Mater.* 53 (2) (2007) 117–166, <https://doi.org/10.1016/j.pcrysgrow.2007.04.001>.
- [25] H. Ishida, K. Mabuchi, K. Sasaki, Low-Temperature Synthesis of β-Ca<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub>, from, from Hillebrandite (1992).
- [26] K. Pimraksa, S. Hanjitsuwan, P. Chindaprasirt, Synthesis of belite cement from lignite fly ash 35 (6) (2009) 2415–2425, <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2009.02.006>.
- [27] L. Kacimi, M. Cyr, P. Clastres, Synthesis of α-L-C<sub>2</sub>S cement from fly-ash using the hydrothermal method at low temperature and atmospheric pressure, *J. Hazard. Mater.* 181 (1–3) (2010) 593–601, <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2010.05.054>.
- [28] W. Mazouzi, L. Kacimi, M. Cyr, P. Clastres, Cement & Concrete Composites Properties of low temperature belite cements made from aluminosilicate wastes by hydrothermal method, *Cem. Concr. Compos.* 53 (2014) 170–177, <https://doi.org/10.1016/j.cemconcomp.2014.07.001>.
- [29] A. Rungchet, P. Chindaprasirt, S. Wansom, K. Pimraksa, Hydrothermal synthesis of calcium sulfoaluminate-belite cement from industrial waste materials, *J. Clean. Prod.* 115 (2016) 273–283, <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2015.12.068>.
- [30] F. Winnefeld, B. Lothenbach, Hydration of calcium sulfoaluminate cements - Experimental findings and thermodynamic modelling, *Cem. Concr. Res.* 40 (8) (2010) 1239–1247, <https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2009.08.014>.
- [31] M.C.G. Juenger, F. Winnefeld, J.L. Provis, J.H. Ideker, Advances in alternative cementitious binders, *Cem. Concr. Res.* 41 (12) (2011) 1232–1243, <https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2010.11.012>.
- [32] C.W. Hargis, A.P. Kirchheim, P.J.M. Monteiro, E.M. Gartner, Early age hydration of calcium sulfoaluminate (synthetic ye'elimite, C 4A3S) in the presence of gypsum and varying amounts of calcium hydroxide, *Cem. Concr. Res.* 48 (2013) 105–115, <https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2013.03.001>.
- [33] M. García-Maté, A.G. De La Torre, L. León-Reina, E.R. Losilla, M.A.G. Aranda, I. Santacruz, Effect of calcium sulfate source on the hydration of calcium sulfoaluminate eco-cement, *Cem. Concr. Compos.* 55 (2015) 53–61, <https://doi.org/10.1016/j.cemconcomp.2014.08.003>.
- [34] A.G. De La Torre, S. Bruque, M.A.G. Aranda, Rietveld quantitative amorphous content analysis, *J. Appl. Crystallogr.* 34 (2) (2001) 196–202, <https://doi.org/10.1107/S0021889801002485>.

- [35] M.A.G. Aranda, A. Cuesta, A.G. De la Torre, I. Santacruz, L. León-Reina, Diffraction and crystallography applied to hydrating cements (2017), <https://doi.org/10.1515/9783110473728-003>.
- [36] M.C. Martín-Sedeño, A.J.M. Cuberos, Á.G. De la Torre, G. Álvarez-Pinazo, L. M. Ordóñez, M. Gateshki, M.A.G. Aranda, Aluminum-rich belite sulfoaluminate cements: Clinkering and early age hydration, *Cem. Concr. Res.* 40 (3) (2010) 359–369, <https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2009.11.003>.
- [37] E. Gartner, H. Hirao, A review of alternative approaches to the reduction of CO<sub>2</sub> emissions associated with the manufacture of the binder phase in concrete, *Cem. Concr. Res.* 78 (2015) 126–142, <https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2015.04.012>.
- [38] A. Cuesta, A.G. De la Torre, I. Santacruz, P. Trtik, J.C. da Silva, A. Diaz, M. Holler, M.A.G. Aranda, Chemistry and Mass Density of Aluminum Hydroxide Gel in Eco-Cements by Ptychographic X-ray Computed Tomography, *J. Phys. Chem. C* 121 (5) (2017) 3044–3054, <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.6b10048>.
- [39] V. Morin, P. Termkhajornkit, B. Huet, G. Pham, Impact of quantity of anhydrite, water to binder ratio, fineness on kinetics and phase assemblage of belite-ye'elime-ferrite cement, *Cem. Concr. Res.* 99 (2017) 8–17, <https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2017.04.014>.
- [40] Y. Jeong, C.W. Hargis, S.C. Chun, J. Moon, The effect of water and gypsum content on strätlingite formation in calcium sulfoaluminate-belite cement pastes, *Constr. Build. Mater.* 166 (2018) 712–722, <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2018.01.153>.
- [41] R. Trauchessec, J.M. Mechling, A. Lecomte, A. Roux, B. Le Rolland, Hydration of ordinary Portland cement and calcium sulfoaluminate cement blends, *Cem. Concr. Compos.* 56 (2015) 106–114, <https://doi.org/10.1016/j.cemconcomp.2014.11.005>.
- [42] F. Winnefeld, S. Barlag, Calorimetric and thermogravimetric study on the influence of calcium sulfate on the hydration of ye'elime, *J. Therm. Anal. Calorim.* 101 (3) (2010) 949–957, <https://doi.org/10.1007/s10973-009-0582-6>.
- [43] A. Telesca, M. Marroccoli, M.L. Pace, M. Tomasulo, G.L. Valenti, P.J.M. Monteiro, A hydration study of various calcium sulfoaluminate cements, *Cem. Concr. Compos.* 53 (2014) 224–232, <https://doi.org/10.1016/j.cemconcomp.2014.07.002>.
- [44] M. Zajac, J. Skocek, F. Bullerjahn, M. Ben Haha, Effect of retarders on the early hydration of calcium-sulpho-aluminate (CSA) type cements, *Cem. Concr. Res.* 84 (2016) 62–75, <https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2016.02.014>.
- [45] L. Pelletier, F. Winnefeld, B. Lothenbach, The ternary system Portland cement-calcium sulfoaluminate clinker-anhydrite: Hydration mechanism and mortar properties, *Cem. Concr. Compos.* 32 (7) (2010) 497–507, <https://doi.org/10.1016/j.cemconcomp.2010.03.010>.
- [46] I. Odler, H. Zhang, Investigations on high SO<sub>3</sub> Portland clinkers and cements, *Cem. Concr. Res.* 66 (1307–1313) (1996) 1315–1324.
- [47] L. Kacimi, A. Simon-Masseron, A. Ghomari, Z. Derriche, Reduction of clinkerization temperature by using phosphogypsum, *J. Hazard. Mater.* 137 (1) (2006) 129–137, <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2005.12.053>.
- [48] S. Ioannou, L. Reig, K. Paine, K. Quillin, Properties of a ternary calcium sulfoaluminate-calcium sulfate-fly ash cement, *Cem. Concr. Res.* 56 (2014) 75–83, <https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2013.09.015>.
- [49] J. Zhang, X. Guan, X. Wang, X. Ma, Z. Li, Z. Xu, B. Jin, Microstructure and Properties of Sulfoaluminate Cement-Based Grouting Materials: Effect of Calcium Sulfate Variety, *Adv. Mater. Sci. Eng.* 2020 (2020) 1–8, <https://doi.org/10.1155/2020/7564108>.
- [50] D. Su, Q. Li, Y. Guo, G. Yue, L. Wang, Effect of residual CaSO<sub>4</sub> in clinker on properties of high belite sulfoaluminate cement based on solid wastes, *Materials (Basel)*. 13 (2) (2020) 429, <https://doi.org/10.3390/ma13020429>.
- [51] J. Bizzozero, C. Gosselin, K.L. Scrivener, Expansion mechanisms in calcium aluminate and sulfoaluminate systems with calcium sulfate, *Cem. Concr. Res.* 56 (2014) 190–202, <https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2013.11.011>.
- [52] I.A. Chen, C.W. Hargis, M.C.G. Juenger, Understanding expansion in calcium sulfoaluminate-belite cements, *Cem. Concr. Res.* 42 (1) (2012) 51–60, <https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2011.07.010>.