

Chapitre 4 : ETUDE DE L'HYDRATATION DE L'ALUMINATE MONOCALCIQUE

L'étude approfondie des aluminates de calcium est liée au développement des industries des ciments alumineux qui ont certaines propriétés remarquables par rapport aux ciments classiques (Portland...) à base de silice.

Les ciments alumineux, découverts par J.BIED (99) en 1908 au laboratoire de la Société J. et A. PAVIN de LAFARGE, sont obtenus par cuisson à partir d'un mélange de calcaire et de bauxite. Leur prise est lente, mais leur durcissement est très rapide : après un jour, ils présentent déjà les 2/3 de leur résistance à un mois, et cette résistance est toujours supérieure à celle d'un ciment Portland. Il est clair qu'avec de telles qualités, ce type de ciment permettra la mise en place rapide d'ouvrages dont le taux de résistance du béton doit être élevé.

De plus, la présence d'alumine Al_2O_3 permet l'utilisation de ces ciments alumineux, avec des agrégats judicieusement choisis, en tant que bétons réfractaires supportant des températures supérieures à $1600^\circ C$.

Ils présentent en outre une bonne résistance aux eaux agressives chargées en sel (eau de mer par exemple).

Leur constituant principal est l'aluminate monocalcique, un spinelle de formule $Ca Al_2 O_4$, ou CA avec les notations usuelles des cimentiers que nous utiliserons dans la suite de ce travail, pour plus de commodité:

{ C pour Ca O	{ H pour $H_2 O$	{ F pour $Fe_2 O_3$
{ A pour $Al_2 O_3$	{ S pour Si O_2	{ \bar{S} pour SO_4

Malgré l'intérêt industriel de ces questions, la formation et l'hydratation des aluminates de calcium ont été beaucoup moins étudiées que celles du Sulfate de calcium. Les connaissances acquises sur ces composés sont beaucoup plus fragmentaires et leur systématisation assez peu avancée. En plus de la complexité des systèmes physico-chimiques auxquels ils donnent lieu et du grand nombre de paramètres qui interviennent, leur étude se heurte à de nombreuses difficultés pratiques. La durée des essais d'hydratation limite par ailleurs la multiplication des expériences.

.../...

Nous avons cherché à étendre à l'aluminate monocalcique les grands traits du mécanisme d'hydratation précédemment élaboré à propos du plâtre. Toutefois ce corps se prête mal à de grandes généralisations ; nous verrons en effet qu'il est pratiquement impossible de le préparer tout à fait pur, et son étude expérimentale est particulièrement délicate et laborieuse. Certains des phénomènes observés restant inexpliqués, nous n'avons pu parvenir à une synthèse aussi complète que dans le cas du Sulfate de Calcium. Nous avons pu cependant préciser un certain nombre de points qui devraient permettre de nouveaux développements dans l'étude de l'hydratation et de la réactivité de ces corps. Nous verrons successivement :

1°) - Influence de la température d'hydratation et, en fonction de celle-ci, de la granulométrie.

2°) - Etude des produits d'hydratation à différentes échéances.

3°) - Non reproductibilité des essais de calorimétrie.

4°) - Etude de l'hydratation par conductimétrie.

PRESENTATION GENERALE DE L'HYDRATATION DES ALUMINATES DE CALCIUM.

L'hydratation des aluminates de calcium conduit à la formation d'un certain nombre de composés hydratés (100 à 106). Des études relativement récentes ont porté sur la structure cristallographique de ces corps (107 à 109), ainsi que sur leur capacité d'adsorption du rayonnement infra-rouge (110 à 113).

Les principaux de ces composés hydratés sont :

. L'aluminate monocalcique hydraté $\text{Ca O}, \text{Al}_2 \text{O}_3, 10\text{H}_2\text{O}$ ou $\text{C}_1 \text{A H}_{10}$

dont la structure cristallographique pseudo-hexagonale n'est pas établie avec certitude,

. L'aluminate bicalcique hydraté $2 \text{Ca O}, \text{Al}_2 \text{O}_3, 8 \text{H}_2\text{O}$ ou $\text{C}_2 \text{A H}_8$

. L'aluminate tetracalcique hydraté $4 \text{Ca O}, \text{Al}_2 \text{O}_3, 13\text{H}_2\text{O}$ ou $\text{C}_4 \text{A H}_{13}$
tous deux de structure hexagonale,

. L'aluminate tricalcique hydraté $3 \text{Ca O}, \text{Al}_2 \text{O}_3, 6\text{H}_2\text{O}$ ou $\text{C}_3 \text{A H}_6$ de structure cubique.

Il faut citer encore un composé qui se forme avec une grande facilité en présence d'anhydrite carbonique, il s'agit du :

. monocarboaluminate hydraté $3 \text{Ca O}, \text{Ca CO}_3, \text{Al}_2 \text{O}_3, 11 \text{H}_2 \text{O}$

Les composés hexagonaux sont en fait métastables. Ils ont donc tendance à se transformer en $\text{C}_3 \text{A H}_6$ cubique, seul aluminate hydraté stable du diagramme chaux-alumine-eau. (cf. figure 20). Cette transformation est d'autant plus rapide que la température et la pression de vapeur d'eau sont plus élevées. Dans certaines conditions, cette "conversion des hexagonaux" s'accompagne d'une diminution des propriétés mécaniques des ouvrages en béton de ciments alumineux,

ce qui limite sérieusement leur domaine d'utilisation. De ce fait, l'étude de cette transformation continue de faire l'objet d'un grand nombre de travaux (114 à 129).

Les conditions de formation et d'existence de ces composés hydratés (stables et métastables) sont rassemblées dans le diagramme Chaux-Alumine-Eau (130 à 132) (cf. figure 20 d'après (130)). P. LHOPITALLIER en 1960, a établi une synthèse de la bibliographie sur ce sujet (133).

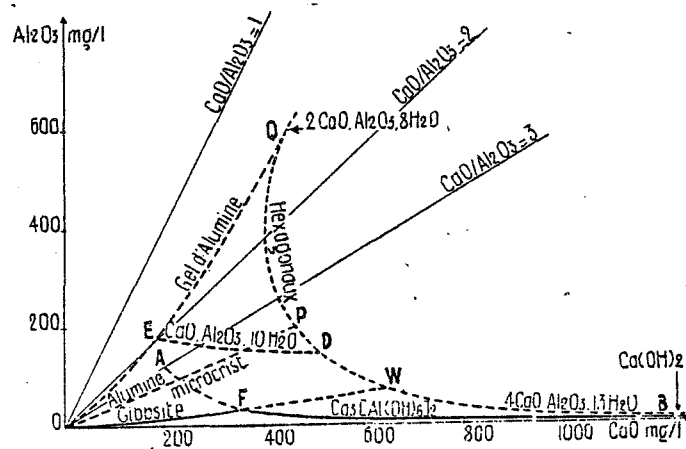


Figure 20 : Système CaO, Al₂O₃, H₂O à 21°C

1°) INFLUENCE DE LA TEMPERATURE D'HYDRATATION DE L'ALUMINATE MONOCALCIQUE.

Préparation et caractérisation de l'aluminate monocalcique utilisé.

L'aluminate monocalcique est préparé par réaction solide-solide à haute température, à partir d'alumine Al_2O_3 et de carbonate de calcium $CaCO_3$ (réactifs purs "Carlo Erba" pour analyse).

Les deux réactifs sont mélangés dans le rapport stoechiométrique $Ca/Al = 0,5$ pendant 24 heures dans un mélangeur rotatif à billes. Le mélange pulvérulent, légèrement tassé, est cuit pendant 6 h à l'air à $1360^\circ C$, température légèrement inférieure à celle de l'eutectique (103). Après cuisson, l'échantillon est broyé à $\phi < 100 \mu$ puis repassé au mélangeur pendant 24 h et recuit pendant 6 h à $1360^\circ C$. L'opération est répétée ensuite une 3ème fois.

Le produit final est broyé à $\phi < 100 \mu$ puis tamisé dans un appareil "ALPINE" (134) qui sépare deux fractions granulométriques : $40\mu < \phi < 100\mu$ et $\phi < 40\mu$.

-Diffraction des rayons X.

La technique de diffraction des rayons X a été utilisée pour caractériser les produits de cuisson obtenus selon ce protocole de préparation. La première cuisson conduit à un mélange d'aluminate monocalcique CA et d'aluminates $C_{12}A_7$ et CA_2 . On observe aussi la présence d'alumine Al_2O_3 et de chaux CaO résiduelles. Le produit de deuxième cuisson contient encore du $C_{12}A_7$ résiduel. A l'issue de la troisième cuisson, le produit final est du CA presque pur, avec cependant des traces de $C_{12}A_7$ résiduel qui apparaissent en diffraction X.

-Spectrométrie d'absorption Infra-rouge.

Les spectres d'absorption I.R réalisés sur les produits de cuisson à 6, 12 et 18 h mettent en évidence une évolution vers un état de cristallisation marqué du produit final.

-Surface spécifique.

Les valeurs des surfaces spécifiques, déterminées par la méthode B.E.T. sont respectivement de $0,1 \text{ m}^2/\text{g}$ pour la fraction $40/100\mu$ et $0,2 \text{ m}^2/\text{g}$ pour celle inférieure à 40μ .

.. / ...

-Répartition granulométrique.

La répartition granulométrique de ces deux fractions a été déterminée au moyen d'un granulomètre à laser "CILAS". Elle est exprimée ici en pourcentages cumulés : (cf. figure 21 et tableaux ci-dessous).

Fractions Tranches granulométriques	1	2
	.<40 μ	40 <. <100 μ
.<1 μ	0%	0%
.<1,5 μ	0	0
.<2 μ	4,9	3,9
.<3 μ	4,9	4,4
.<4 μ	5,6	4,4
.<6 μ	6,0	4,4
.<8 μ	10,1	4,4
.<12 μ	14,6%	5,4%

Fractions Tranches granulométriques	1	2
	.<40 μ	40 <. <100 μ
.<16 μ	25,5%	6%
.<24 μ	52,4	6
.<32 μ	79,2	6
.<48 μ	100	19,6
.<64 μ	100	48,1
.<96 μ	100	91,1
.<128 μ	100	100
.<192 μ	100%	100%

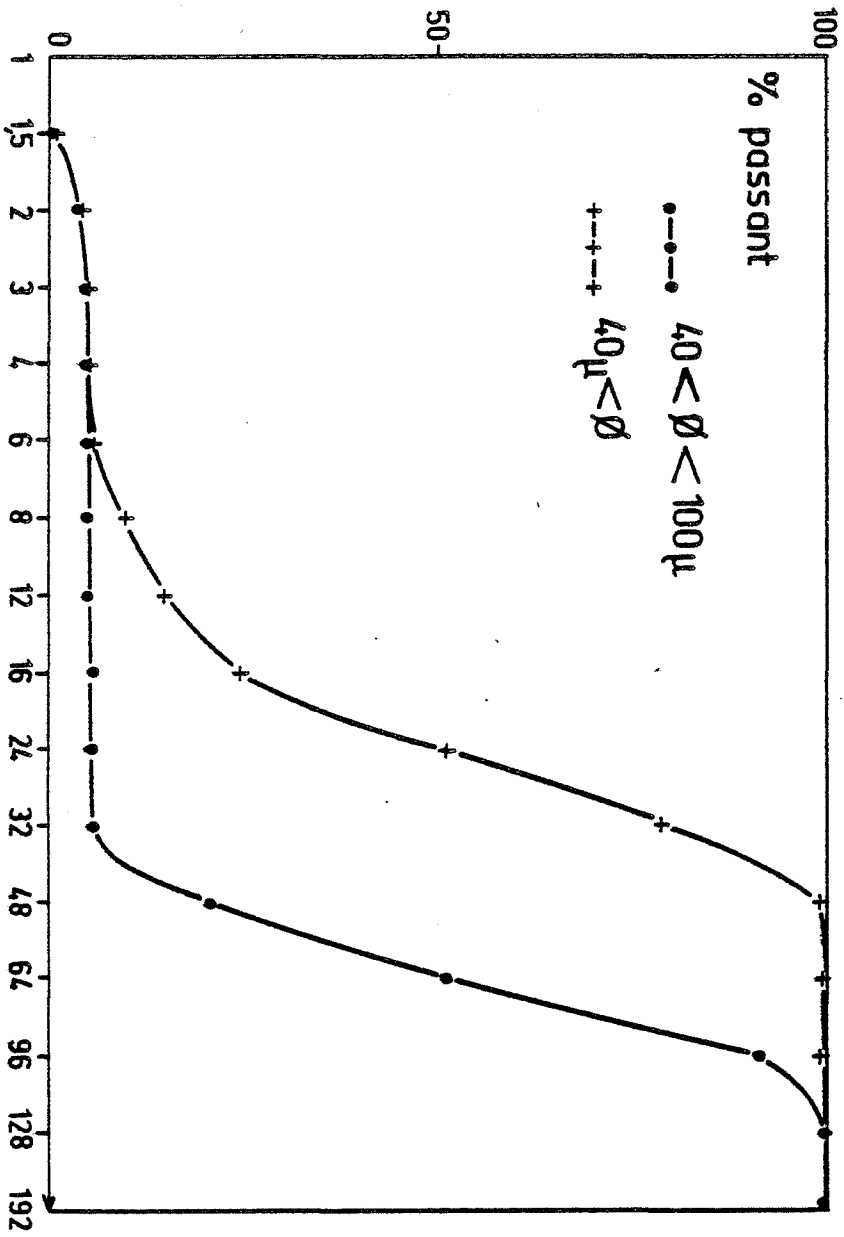


Figure 21 : RÉPARTITION GRANULOMÉTRIQUE DES FRACTIONS

-Thermoluminescence.

Le composé préparé peut encore être caractérisé par sa thermoluminescence artificielle (après irradiation aux U.V.) qui apparaît sous forme d'un pic intense dont le maximum se situe à 284 K (pour une montée en température de 70 K/mn environ) (cf figure 22). Le pic qui apparaît aux très basses températures est consécutif à l'utilisation d'un liquide volatil (éthanol en l'occurrence) pour réaliser un étalement uniforme de la poudre d'aluminate sur le porte-échantillon.

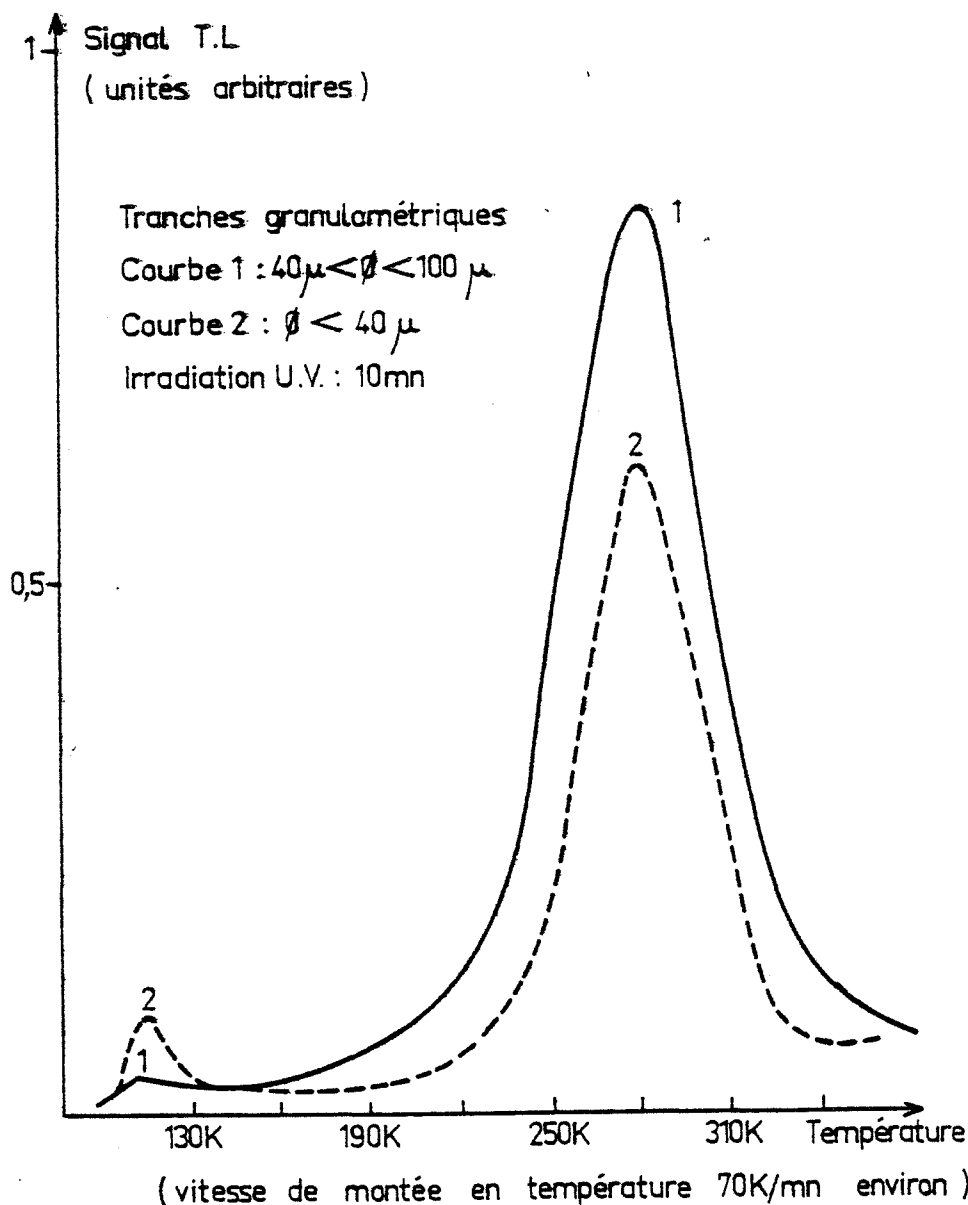


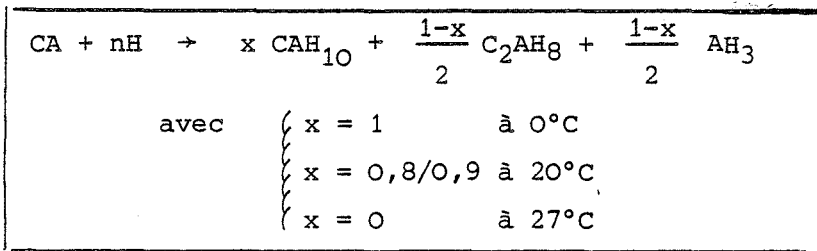
Figure 22 : CARACTÉRISATION DE L'ALUMINATE MONOCALCIQUE PAR THERMOLUMINESCENCE

Influence de la température sur la cinétique d'hydratation de CA.

Il est maintenant bien connu (135 à 137) que les produits d'hydratation de CA aux courtes échéances, diffèrent suivant la température :

- . à basse température ($\theta < 15^{\circ}\text{C}$), il se forme CAH_{10} ;
 - . à température élevée ($\theta > 35^{\circ}\text{C}$) on obtient C_2AH_8 et de la gibbsite ;
 - . à température ambiante ($20\text{-}25^{\circ}\text{C}$) se forment simultanément CAH_{10} et C_2AH_8 .
- Ces deux hydrates se transforment ensuite lentement en C_3AH_6 .

Cette réaction chimique complexe peut être schématisée de la manière suivante :



Notre travail a porté sur l'influence de la température sur la cinétique de cette réaction. Cette cinétique de réaction est déterminée ici par le suivi en microcalorimétrie isotherme, du dégagement de chaleur qui accompagne l'hydratation. Elle est caractérisée par les échéances de temps auxquelles apparaissent sur le thermogramme, le maximum (t_m) et le début (t_0) de l'effet thermique principal qui suit la Période de Latence (athermique) caractéristique de tous les liants calciques.

Nos essais de microcalorimétrie isotherme à différentes températures ont été réalisés avec des prises d'essai de 500 mg et un rapport d'hydratation de 1. Les résultats obtenus avec le montage calorimétrique de KARMAZSIN-MURAT(9) et l'appareil commercial "ARION" sont concordants.

Ils montrent que la vitesse d'hydratation de CA qui augmente avec la température jusqu'à 17°C , passe ensuite par un minimum à 27°C , pour croître à nouveau avec celle-ci au delà de ce seuil (cf figure 23).

a) L'allure des courbes de la figure 23 est donc caractéristique de l'aluminate monocalcique pur et ne peut être imputable à la présence de phases étrangères comme le silicate bicalcique, contrairement à ce qui a été avancé récemment (135). Cette évolution de la cinétique d'hydratation avec la température a d'ailleurs été signalée par d'autres auteurs utilisant d'autres moyens d'expérimentation (mesure de temps de prise à l'aiguille de Vicat (120) ou mesures dilatométriques (138)), tant dans le cas de l'aluminate monocalcique pur que pour des ciments alumineux commerciaux.

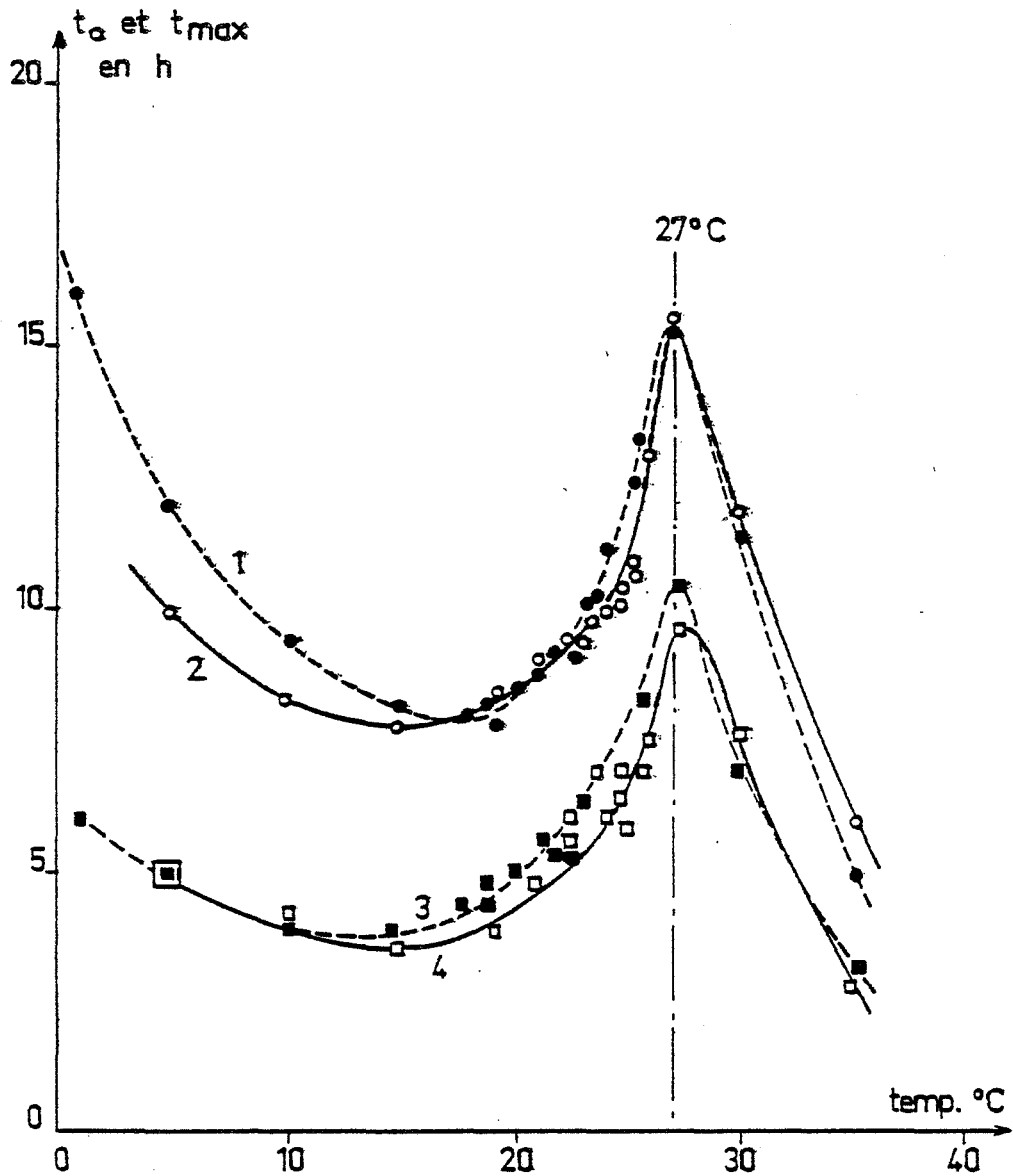


Figure 23 : VARIATION DE t_0 (courbes 3 et 4) ET DE t_{max} (courbes 1 et 2) EN FONCTION DE LA TEMPÉRATURE
 Les courbes 1 et 3 (points noirs) sont relatives à la fraction granulométrique $< 40 \mu$,
 Les courbes 2 et 4 (points blancs) à la fraction $40/100 \mu$

b) La nature des phases formées par hydratation a été déterminée par diffraction X dans des délais assez brefs (quelques heures) avant que ne se manifeste la transformation des hydrates hexagonaux en hydrate cubique.

- Les parties décroissantes de la courbe de vitesse qui apparaissent à basses et hautes températures, correspondent respectivement à la formation des produits d'hydratation CAH_{10} et C_2AH_8 seuls (128).

- Dans la partie croissante, obtenue pour des températures intermédiaires $17^\circ C < \theta < 27^\circ C$, ces deux hydrates se forment simultanément.

Ces deux réactions de formation ne peuvent être considérées comme indépendantes puisque dans la zone de transition elles s'entraînent mutuellement pour donner un effet thermique unique. Suivant la température, la part relative de chacune de ces réactions varie progressivement, et l'effet thermique lié à l'hydratation d'ensemble est retardé de plus en plus, jusqu'à venir se placer sur la courbe de la cinétique d'hydratation en C_2AH_8 seul. La formation de quantités croissantes de C_2AH_8 entraîne ainsi un ralentissement de la réaction de formation de CAH_{10} .

c) Le maximum (t_m) et le début (t_0) de l'effet thermique suivent des évolutions similaires (cf. *figure 23*).

Il faut noter, toutefois, qu'aux basses températures, le pic d'hydratation est beaucoup plus étalé. Cela se traduit, par des périodes athermiques à basse température relativement courtes (5 h à $5^\circ C$ au lieu de 7 h pour celle obtenue à $25^\circ C$), pour des échéances du maximum de l'effet thermique (supérieures à 10 h) pourtant comparables (cf. *figure 24*).

Influence de la granulométrie du CA sur sa réactivité.

Dans la partie décroissante de la courbe de vitesse correspondant aux températures où le seul hydrate formé est C_2AH_8 , les particules fines $\phi < 40\mu$ sont plus réactives que celles de la fraction granulométrique supérieure $40\mu < \phi < 100\mu$. Dans cette zone des températures d'hydratation élevées, l'influence de la granulométrie du CA sur sa réactivité a donc le même effet que dans le cas du Sulfate de Calcium (cf. *chapitre II, paragraphe 8°*).

Par contre, dans la zone des basses températures et des températures intermédiaires, la fraction granulométrique plus fine (cf. *figure 23*) est notablement moins réactive que la tranche $40\mu < \phi < 100\mu$. L'écart atteint dépasse 2 h à $25^\circ C$ et est encore plus important avec d'autres préparations de CA comportant des traces de CA_2 résiduel (à la place de celles de $C_{12}A_7$) ; dans ce cas, (cf. *figure 25*), le temps d'hydratation à $25^\circ C$ des fines $\phi < 40\mu$ par rapport aux grosses $40\mu < \phi < 100\mu$ est multiplié par 1,7 et atteint 24 heures pour le maximum de l'effet thermique.

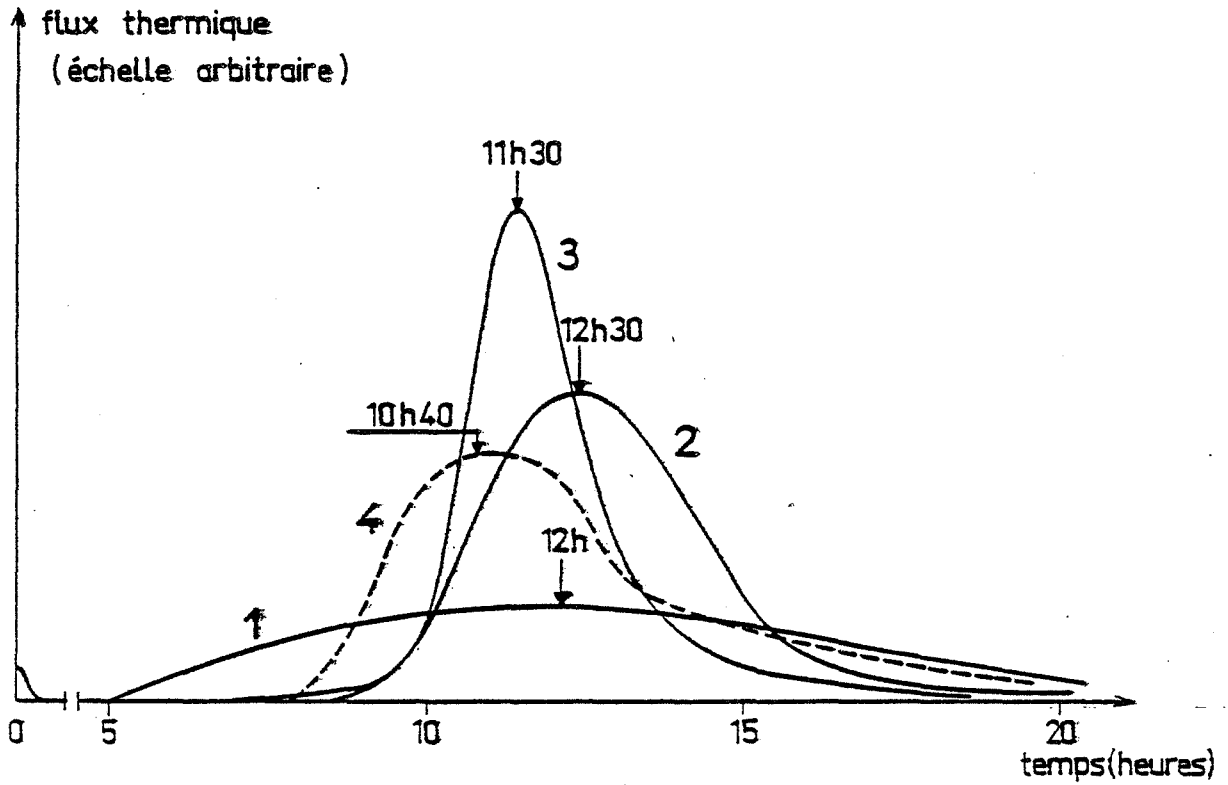


Figure 24

COURBES CALORIMÉTRIQUES D'HYDRATATION DE L'ALUMINATE MONOCALCIQUE A DIFFÉRENTES TEMPÉRATURES :

Courbes 1, 2, et 3 : fraction $< 40 \mu\text{m}$ respectivement à 5°C , $25,6^\circ\text{C}$, et 30°C

Courbe 4 : fraction $40/100 \mu\text{m}$ à $25,6^\circ\text{C}$

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

Fractions granulométriques
d'une même préparation de CA
(contenant des traces de CA_2 résiduel)

- fraction ①: $\emptyset < 100\mu$
- fraction ②: $\emptyset < 40\mu$
- fraction ③: $40\mu < \emptyset < 100\mu$
- mélange { ④ et ④' : 50% fraction ②
 + 50% fraction ③

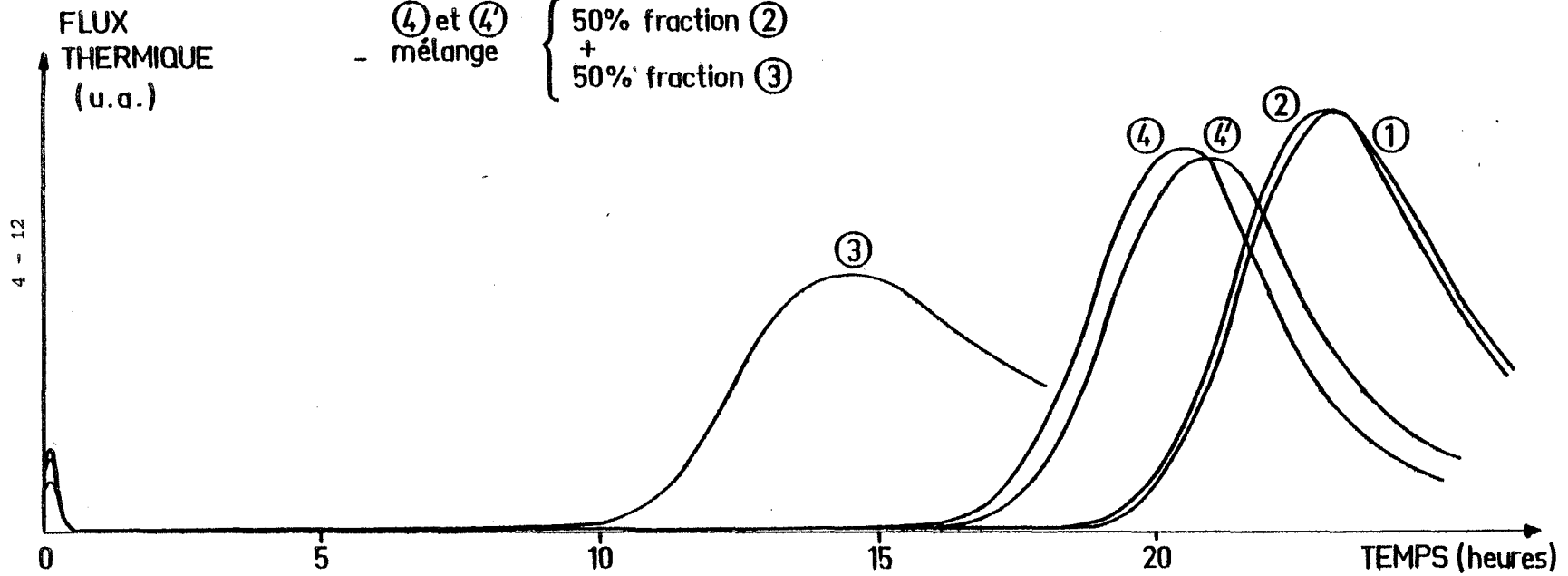


Figure 25 : INFLUENCE DE LA GRANULOMÉTRIE DU CA

Cette inversion de réactivité entre les grosses et les fines particules, surprenante quand on se limite à une seule température d'hydratation, pourrait être liée à la formation de l'hydrate CAH_{10} puisqu'on ne l'observe que dans la zone de température où cette réaction a lieu (soit seule jusqu'à $17^{\circ}C$, soit en concurrence avec la formation de C_2AH_8 dans la gamme de 17 à $27^{\circ}C$).

Quelles peuvent être les causes de ce phénomène ?

Pour des ciments Portland à base de silice, on arrive quelquefois (140) à mettre en évidence des différences de composition entre tranches granulométriques. Dans notre cas, des analyses de phase très précises par diffraction X avec des temps de comptage très longs n'ont pas permis de déceler d'éventuelles différences de composition entre les fines et les grosses particules, issues d'une même préparation d'aluminate monocalcique.

De plus, malgré la différence de taille des grains qui les composent, ces deux classes granulométriques ($\phi < 40\mu$ et $40 < \phi < 100\mu$) présentent des surfaces spécifiques voisines (respectivement $0,1$ et $0,2 \text{ m}^2/\text{g}$) quelle que soit la préparation de CA considérée.

On observe encore, par ailleurs, qu'en mélange, fines et grosses ne s'hydratent pas séparément, chacune à leur vitesse propre, mais donnent un pic d'hydratation unique qui se déplace suivant la proportion dans laquelle elles sont mélangées. Les produits non tamisés ($\phi < 100\mu$) sur lesquels on sépare généralement plus de 80% de fines ($\phi < 40\mu$) ont des temps d'hydratation voisins de ces dernières. Un mélange à 50% de grosses ($40\mu < \phi < 100\mu$) et de fines ($\phi < 40\mu$) donne un temps d'hydratation intermédiaire (cf figure 25).

Ainsi, il existe une zone de température ($\theta < 27^{\circ}C$) dans laquelle les fines particules d'aluminate monocalcique retardent l'hydratation des plus grosses.

Nous manquons d'éléments pour aller plus loin dans l'interprétation de ce phénomène. On remarque simplement qu'il paraît lié à la réaction de formation de CAH_{10} dans cette zone.

Au dessus de $27^{\circ}C$ par contre, dans la zone de formation de C_2AH_8 seul, on retrouve le même comportement que dans le cas du Sulfate de Calcium : les fines particules sont plus réactives que les grosses.

.. / ...

2°) ETUDE DES PRODUITS D'HYDRATATION A 25°C POUR DIFFERENTES ECHEANCES.

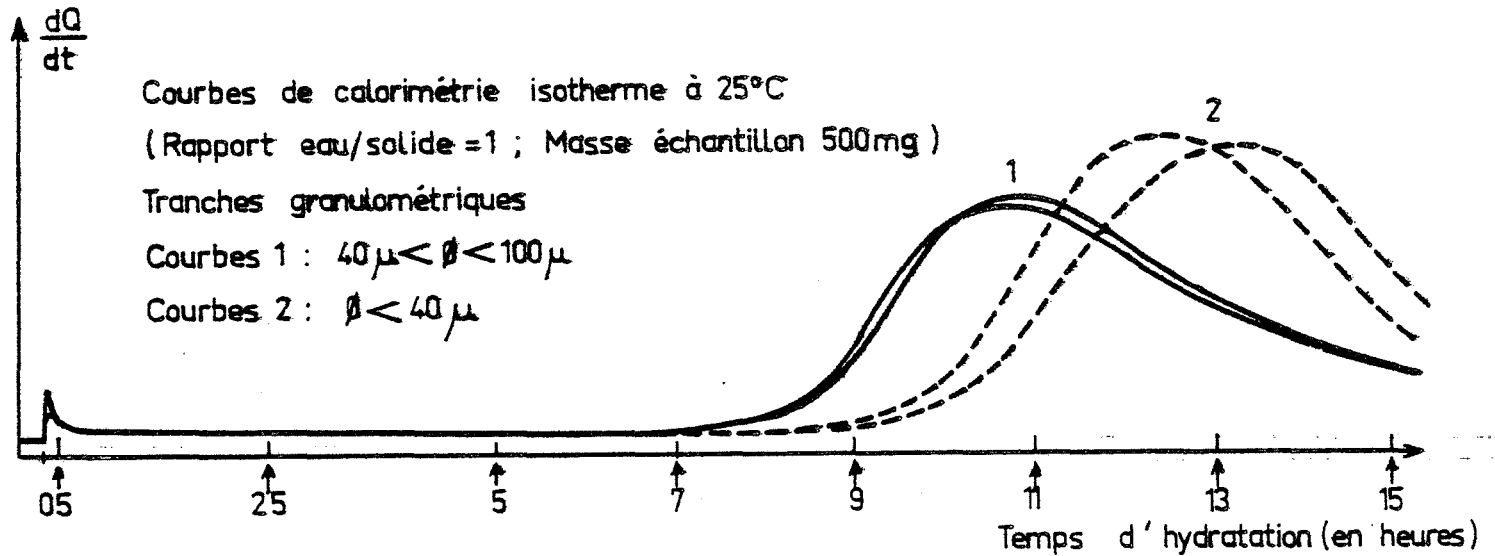


Figure 26: HYDRATATION DE L'ALUMINATE MONOCALCIQUE
 (Préparation de CA contenant des traces de $C_{12}A_7$ résiduel)

La courbe calorimétrique à 25°C de la fraction 40/100 μ (cf. figure 26) de la préparation de CA précédemment caractérisée (cf paragraphe 1°), permet, par sa bonne reproductibilité, de définir les échéances de la cinétique de réaction auxquelles vont être étudiés les produits d'hydratation ; à savoir : 30 mn ; 2 h 30 mn ; 5 h ; 7 h ; 9 h ; 11 h ; 13 h et 15 h.

Stoppage de la réaction d'hydratation.

Pour étudier les produits d'hydratation à une échéance choisie, il est nécessaire de stopper la réaction d'hydratation.

Pour cela, dans un premier temps, on sépare le solide de l'eau dans lequel il est immergé. Mais, l'aluminate pouvant continuer à réagir avec l'eau retenue dans les interstices de la poudre, on extrait habituellement cette eau résiduelle à l'aide d'un solvant organique dans lequel elle est miscible (acétone, alcool, éther, ...). Le solvant est ensuite séparé de la phase solide et entraîne l'eau résiduelle qui s'est mélangée à lui. La forte volatilité du solvant assure en même temps le séchage de la poudre.

.../...

L'inconvénient majeur de cette méthode est qu'on ne peut être certain qu'elle ne modifie pas le solide étudié. En effet, elle est susceptible, dans le même temps, de déshydrater partiellement d'éventuels produits de réaction, en particulier aux faibles échéances, où ils sont très probablement mal cristallisés. Ainsi, on ne sait si on doit attribuer la non-détection de produits d'hydratation dans la Période de Latence, à la réaction elle-même ou à un traitement de séchage trop poussé.

Soit t_m la durée d'hydratation du CA lorsque cette réaction n'est pas stoppée. Pour minimiser les modifications du solide que peut apporter un traitement de séchage, nous proposons de ne retenir que les protocoles opératoires qui conservent les échéances d'hydratation ; c'est à dire que l'hydratation ayant été stoppée et le solide séché à l'échéance t_e , ce dernier remis en présence d'eau, dans le même rapport d'hydratation et à la même température, devra reprendre et terminer son hydratation dans le temps $(t_m - t_e)$. Il faut bien entendu que les échéances d'hydratation du CA considéré soient reproductibles. On observe ainsi deux éventualités suivant les modes de stoppage utilisés, et différentes variantes de séchage. Soit le traitement adopté est insuffisant et le produit stoppé termine son hydratation dans un temps inférieur à $(t_m - t_e)$. Soit au contraire, le temps $(t_m - t_e)$ est dépassé lorsque le traitement est trop poussé (ce dernier cas semble être celui du stoppage à l'acétone, pourtant le plus couramment utilisé.)

Nous n'avons pas pu faire d'essais vraiment systématiques sur cette question qui pourrait constituer à elle seule un sujet d'étude. Il faudrait d'ailleurs pour augmenter la sensibilité de la méthode, choisir un CA dont l'hydratation soit assez longue (Période de Latence supérieure à 15 h) et en même temps bien reproductible. Nous avons pu toutefois, grâce à ce procédé, sélectionner l'éthanol comme solvant d'extraction de l'eau résiduelle. Il nous a permis également, parmi différentes variantes, de définir précisément un protocole opératoire.

- Protocole opératoire de stoppage de l'hydratation -

A l'échéance choisie, l'eau d'hydratation est aspirée à la seringue. Le solide est alors dispersé dans de l'éthanol (qualité R.P.). Le solvant est ensuite éliminé, toujours par aspiration. L'opération est répétée deux fois avec l'éthanol puis deux fois encore avec un mélange 1/1 éthanol-éther éthylique. Aux échéances supérieures à 9 h, le solide commence à présenter une certaine cohésion, sans atteindre des résistances trop élevées. Sa dispersion

..../...

dans l'éthanol nécessite toutefois, alors, une action mécanique (à l'aide d'une spatule).

Le produit est ensuite séché, soit par passage à l'étuve sous air pendant 6 h à 40°C, soit par vide primaire dynamique pendant 2 heures dans un dessiccateur.

Contrairement à ce que nous avons pensé initialement (41), il ne semble pas que le mode de séchage soit responsable de l'échec d'un certain nombre d'essais. Nous les attribuons plutôt à présent au mode d'aspiration du liquide de stoppage. En effet, un certain nombre d'observations semblent montrer que les composés hydratés migrent dans le surnageant ou adhèrent aux parois du réacteur. Suivant la profondeur à laquelle est réalisé le pompage de l'eau d'hydratation puis du solvant de stoppage, ces produits peuvent être plus ou moins évacués avec le liquide au cours de l'aspiration. Pour la mise en évidence expérimentale des premiers produits d'hydratation, il importe donc de préciser les moindres détails du mode de stoppage adopté. La définition d'un tel protocole opératoire n'est pas un problème d'intérêt secondaire, il s'agit au contraire d'une de ces questions pratiques de première importance dans le cas de l'étude de l'hydratation du CA.

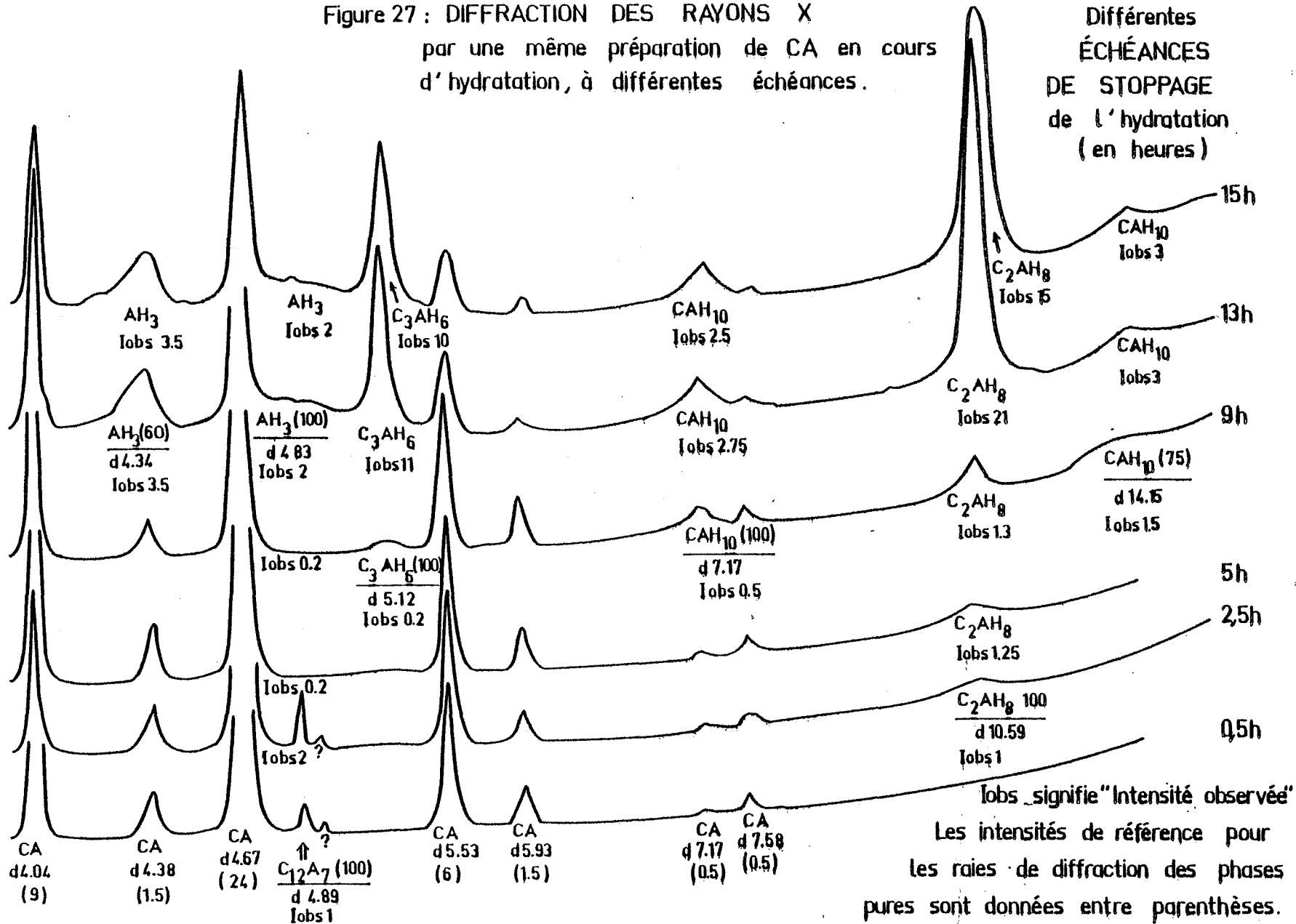
Résultats des analyses par diffraction X et analyse thermique différentielle.

Les produits d'hydratation apparaissent très nettement au delà de l'échéance de 7 h : à 9 h on observe les 2 raies principales de C_2AH_8 et plus faiblement celles de CAH_{10} . L'échantillon hydraté est cependant, comme tous ceux examinés aux échéances supérieures, contaminé par le monocarboaluminate. L'intensité des raies les plus intenses de C_2AH_8 croît avec la durée de l'hydratation alors que l'intensité des raies caractéristiques de CAH_{10} et du monocarboaluminate hydraté reste constante. A l'échéance de 11 h, on décèle aussi la présence de gibbsite.

L'échéance d'apparition des premières traces d'hydrate (en l'occurrence C_2AH_8 hexagonal caractérisé par sa raie la plus intense (0001) à $d=10,5 \text{ \AA}$) a été difficile à mettre en évidence. Avec une installation de diffraction X particulièrement sensible et des temps de comptage élevés (13 sec. par pas de $0,1^\circ$ d'angle), cette raie, bien que très élargie, peut être décelée dès l'échéance de 2 h 30 mn. A ces faibles angles de diffraction, il faut en outre que la poudre soit très bien étalée sur toute la largeur balayée par le faisceau de rayons X (cf figure 27). Là encore l'observation de tels phénomènes tient à des détails pratiques d'expérimentation particulièrement exigeants.

Figure 27 : DIFFRACTION DES RAYONS X
 par une même préparation de CA en cours
 d'hydratation, à différentes échéances.

Différentes
 ÉCHÉANCES
 DE STOPPAGE
 de l'hydratation
 (en heures)



Les expériences d'Analyse Thermique Différentielle ont été réalisées sur des prises d'essai de 10 mg avec des montées en température de 10°C/min. Elles confirment les résultats de diffraction X. Elles permettent en outre (cf. figure 28), de mettre en évidence par son pic endothermique à 80°C (103-141 à 146), l'apparition de gel d'alumine dès l'échéance de 2 h 30, ce qui n'est pas détectable par diffraction X et par spectrographie I.R. Ce petit pic, présent dès les premières minutes du séchage sous-vide, ne peut être attribué ici (147) à une hydratation ultérieure par de "l'eau résiduelle non éliminée par le séchage".

L'élargissement du pic de diffraction X de C_2AH_8 et la détection en A.T.D. d'alumine hydratée sous forme de gel, montrent que les produits d'hydratation ainsi mis en évidence dans la Période de Latence sont certainement mal cristallisés ou sous forme de particules de très petite taille. En outre, ils sont peu stables et disparaissent en quelques semaines au cours de leur conservation dans des récipients hermétiquement fermés. Un phénomène analogue a été observé à propos du stoppage de l'hydratation du Sulfate de Calcium (147).

La présence de ces produits d'hydratation dans la Période de Latence a été confirmée dans le cadre d'essais inter-laboratoires. Leur détection ne se limite pas à la seule préparation de CA qui a été étudiée ici. Nous avons pu aussi disposer de CA, d'origine différente, synthétisé à plus haute température (1550°C) et comportant comme autre aluminat résiduel des traces de CA_2 et non plus de $C_{12}A_7$. Son hydratation beaucoup plus longue (Période de Latence de 18 h) a été stoppée suivant le protocole opératoire précédemment décrit. Là aussi, quoique plus difficilement, il a été possible d'observer les mêmes produits d'hydratation dans la Période de Latence.

CONCLUSION.

Le protocole opératoire de stoppage de l'hydratation adopté ici permet donc la mise en évidence de produits d'hydratation dans la Période de Latence. Il s'agit de C_2AH_8 mal cristallisé ou sous forme de particules de très petite taille, ainsi que de Gel d'Alumine hydraté. Ces premiers produits d'hydratation paraissent peu stables.

La mise en évidence de produits d'hydratation dans la Période de Latence entre bien dans le cadre de la conception cinétique de compétition entre la dissolution et la précipitation que nous avons proposée précédemment pour l'hydratation des liants calciques, à travers l'étude du Sulfate de Calcium.

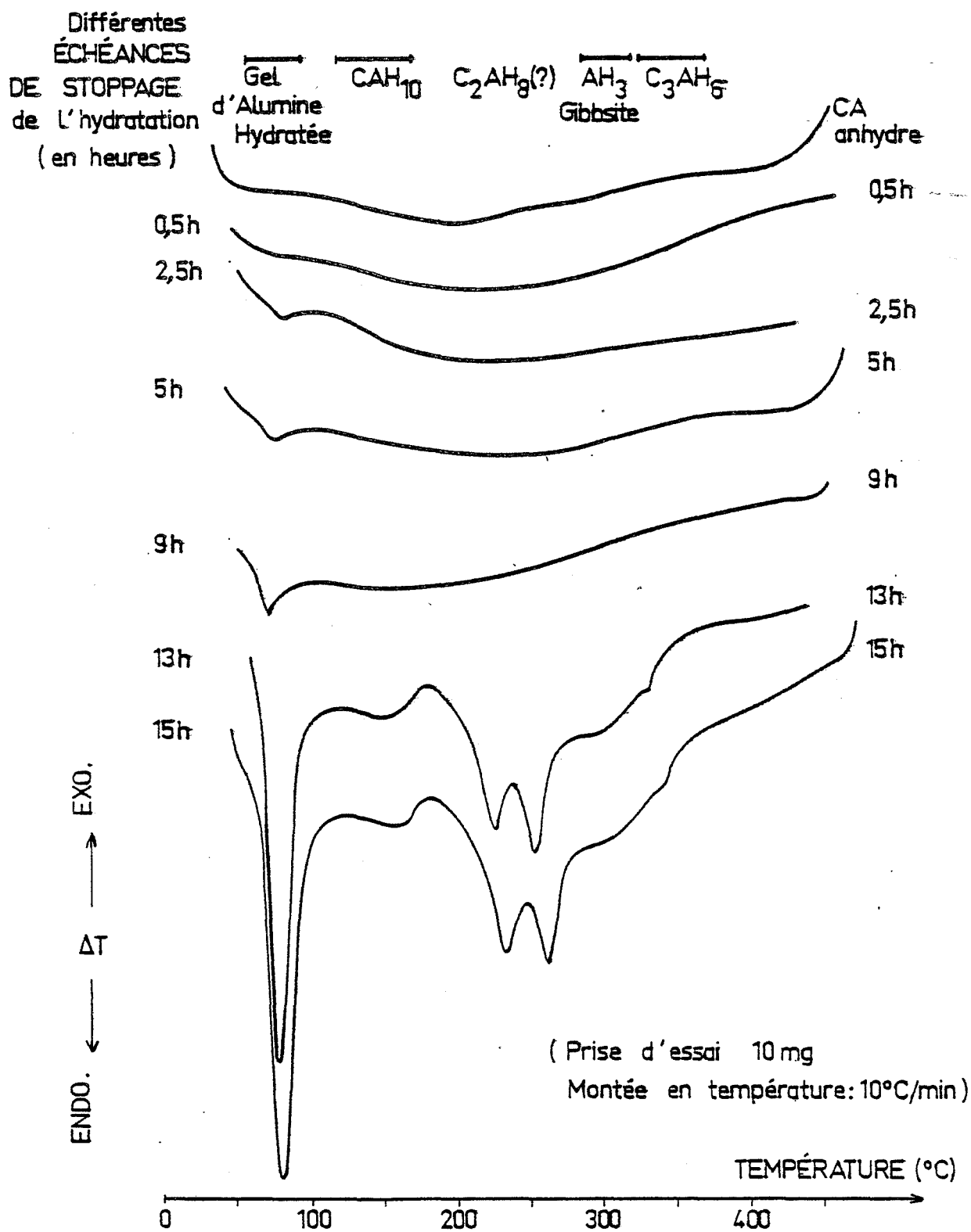


Figure 28 : ANALYSES THERMIQUES DIFFÉRENTIELLES sur une même préparation de CA en cours d'hydratation, à différentes échéances.