

Conditions d'utilisation des contenus du Conservatoire numérique

1- [Le Conservatoire numérique](#) communément appelé [le Cnum](#) constitue une base de données, produite par le Conservatoire national des arts et métiers et protégée au sens des articles L341-1 et suivants du code de la propriété intellectuelle. La conception graphique du présent site a été réalisée par Eclydre (www.eclydre.fr).

2- Les contenus accessibles sur le site du Cnum sont majoritairement des reproductions numériques d'œuvres tombées dans le domaine public, provenant des collections patrimoniales imprimées du Cnam.

Leur réutilisation s'inscrit dans le cadre de la loi n° 78-753 du 17 juillet 1978 :

- la réutilisation non commerciale de ces contenus est libre et gratuite dans le respect de la législation en vigueur ; la mention de source doit être maintenue ([Cnum - Conservatoire numérique des Arts et Métiers - https://cnum.cnam.fr](#))
- la réutilisation commerciale de ces contenus doit faire l'objet d'une licence. Est entendue par réutilisation commerciale la revente de contenus sous forme de produits élaborés ou de fourniture de service.

3- Certains documents sont soumis à un régime de réutilisation particulier :

- les reproductions de documents protégés par le droit d'auteur, uniquement consultables dans l'enceinte de la bibliothèque centrale du Cnam. Ces reproductions ne peuvent être réutilisées, sauf dans le cadre de la copie privée, sans l'autorisation préalable du titulaire des droits.

4- Pour obtenir la reproduction numérique d'un document du Cnum en haute définition, contacter [cnum\(at\)cnam.fr](mailto:cnum(at)cnam.fr)

5- L'utilisateur s'engage à respecter les présentes conditions d'utilisation ainsi que la législation en vigueur. En cas de non respect de ces dispositions, il est notamment passible d'une amende prévue par la loi du 17 juillet 1978.

6- Les présentes conditions d'utilisation des contenus du Cnum sont régies par la loi française. En cas de réutilisation prévue dans un autre pays, il appartient à chaque utilisateur de vérifier la conformité de son projet avec le droit de ce pays.

NOTICE BIBLIOGRAPHIQUE

NOTICE DE LA REVUE	
Auteur(s) ou collectivité(s)	Auteur collectif - Revue
Titre	L'Industrie nationale : comptes rendus et conférences de la Société d'encouragement pour l'industrie nationale
Adresse	Paris : Société d'encouragement pour l'industrie nationale, 1949-2003
Collation	167 vol.
Nombre de volumes	167
Cote	INDNAT
Sujet(s)	Industrie
Note	Numérisation effectuée grâce au prêt de la collection complète accordé par la Société d'encouragement pour l'industrie nationale (S.E.I.N.)
Notice complète	https://www.sudoc.fr/039224155
Permalien	https://cnum.cnam.fr/redir?INDNAT
LISTE DES VOLUMES	
	1949, n° 1 (janv.-mars)
	1949, n° 2 (avril-juin)
	1949, n° 3 (juil.-sept.)
	1949, n° 4 (oct.-déc.)
	1949, n° 4 bis
	1950, n° 1 (janv.-mars)
	1950, n° 2 (avril-juin)
	1950, n° 3 (juil.-sept.)
	1950, n° 4 bis
	1951, n° 1 (janv.-mars)
	1951, n° 2 (avril-juin)
	1951, n° 3 (juil.-sept.)
	1951, n° 4 (oct.-déc.)
	1952, n° 1 (janv.-mars)
	1952, n° 2 (avril-juin)
	1952, n° 3 (juil.-sept.)
	1952, n° 4 (oct.-déc.)
	1952, n° spécial
	1953, n° 1 (janv.-mars)
	1953, n° 2 (avril-juin)
	1953, n° 3 (juil.-sept.)
	1953, n° 4 (oct.-déc.)
	1953, n° spécial
	1954, n° 1 (janv.-mars)
	1954, n° 2 (avril-juin)
	1954, n° 3 (juil.-sept.)
	1954, n° 4 (oct.-déc.)
	1955, n° 1 (janv.-mars)

	1955, n° 2 (avril-juin)
	1955, n° 3 (juil.-sept.)
	1955, n° 4 (oct.-déc.)
	1956, n° 1 (janv.-mars)
	1956, n° 2 (avril-juin)
	1956, n° 3 (juil.-sept.)
	1956, n° 4 (oct.-déc.)
	1957, n° 2 (avril-juin)
	1957, n° 3 (juil.-sept.)
	1957, n° 4 (oct.-déc.)
	1957, n° spécial (1956-1957)
	1958, n° 1 (janv.-mars)
	1958, n° 2 (avril-juin)
	1958 n° 3 (juil.-sept.)
	1958, n° 4 (oct.-déc.)
	1959, n° 1 (janv.-mars)
	1959, n° 2 (avril-juin)
	1959 n° 3 (juil.-sept.)
	1959, n° 4 (oct.-déc.)
	1960, n° 1 (janv.-mars)
	1960, n° 2 (avril-juin)
	1960, n° 3 (juil.-sept.)
	1960, n° 4 (oct.-déc.)
	1961, n° 1 (janv.-mars)
	1961, n° 2 (avril-juin)
	1961, n° 3 (juil.-sept.)
	1961, n° 4 (oct.-déc.)
	1962, n° 1 (janv.-mars)
	1962, n° 2 (avril-juin)
	1962, n° 3 (juil.-sept.)
	1962, n° 4 (oct.-déc.)
	1963, n° 1 (janv.-mars)
	1963, n° 2 (avril-juin)
	1963, n° 3 (juil.-sept.)
	1963, n° 4 (oct.-déc.)
	1964, n° 1 (janv.-mars)
	1964, n° 2 (avril-juin)
	1964, n° 3 (juil.-sept.)
	1964, n° 4 (oct.-déc.)
	1965, n° 1 (janv.-mars)
	1965, n° 2 (avril-juin)
	1965, n° 3 (juil.-sept.)
	1965, n° 4 (oct.-déc.)
	1966, n° 1 (janv.-mars)
	1966, n° 2 (avril-juin)
	1966, n° 3 (juil.-sept.)
	1966, n° 4 (oct.-déc.)
	1967, n° 1 (janv.-mars)
	1967, n° 2 (avril-juin)
	1967, n° 3 (juil.-sept.)

	1967, n° 4 (oct.-déc.)
	1968, n° 1
	1968, n° 2
	1968, n° 3
	1968, n° 4
	1969, n° 1 (janv.-mars)
	1969, n° 2
	1969, n° 3
	1969, n° 4
	1970, n° 1
	1970, n° 2
	1970, n° 3
	1970, n° 4
	1971, n° 1
	1971, n° 2
	1971, n° 4
	1972, n° 1
	1972, n° 2
	1972, n° 3
	1972, n° 4
	1973, n° 1
	1973, n° 2
	1973, n° 3
	1973, n° 4
	1974, n° 1
	1974, n° 2
	1974, n° 3
	1974, n° 4
	1975, n° 1
	1975, n° 2
	1975, n° 3
	1975, n° 4
	1976, n° 1
	1976, n° 2
	1976, n° 3
	1976, n° 4
	1977, n° 1
	1977, n° 2
	1977, n° 3
	1977, n° 4
	1978, n° 1
	1978, n° 2
	1978, n° 3
	1978, n° 4
VOLUME TÉLÉCHARGÉ	1979, n° 1
	1979, n° 2
	1979, n° 3
	1979, n° 4
	1980, n° 1
	1982, n° spécial

	1983, n° 1
	1983, n° 3-4
	1983, n° 3-4
	1984, n° 1 (1er semestre)
	1984, n° 2
	1985, n° 1
	1985, n° 2
	1986, n° 1
	1986, n° 2
	1987, n° 1
	1987, n° 2
	1988, n° 1
	1988, n° 2
	1989
	1990
	1991
	1992
	1993, n° 1 (1er semestre)
	1993, n° 2 (2eme semestre)
	1994, n° 1 (1er semestre)
	1994, n° 2 (2eme semestre)
	1995, n° 1 (1er semestre)
	1995, n° 2 (2eme semestre)
	1996, n° 1 (1er semestre)
	1997, n° 1 (1er semestre)
	1997, n°2 (2e semestre) + 1998, n°1 (1er semestre)
	1998, n° 4 (4e trimestre)
	1999, n° 2 (2e trimestre)
	1999, n° 3 (3e trimestre)
	1999, n° 4 (4e trimestre)
	2000, n° 1 (1er trimestre)
	2000, n° 2 (2e trimestre)
	2000, n° 3 (3e trimestre)
	2000, n° 4 (4e trimestre)
	2001, n° 1 (1er trimestre)
	2001, n° 2-3 (2e et 3e trimestres)
	2001, n°4 (4e trimestre) et 2002, n°1 (1er trimestre)
	2002, n° 2 (décembre)
	2003 (décembre)

NOTICE DU VOLUME TÉLÉCHARGÉ	
Titre	L'Industrie nationale : comptes rendus et conférences de la Société d'encouragement pour l'industrie nationale
Volume	1979, n° 1
Adresse	Paris : Société d'encouragement pour l'industrie nationale, 1979

Collation	1 vol. (41 p.) : ill. ; 27 cm
Nombre de vues	48
Cote	INDNAT (126)
Sujet(s)	Industrie
Thématique(s)	Généralités scientifiques et vulgarisation
Typologie	Revue
Langue	Français
Date de mise en ligne	03/09/2025
Date de génération du PDF	08/09/2025
Recherche plein texte	Non disponible
Permalien	https://cnum.cnam.fr/redir?INDNAT.126

Note d'introduction à [l'Industrie nationale \(1947-2003\)](#)

[L'Industrie nationale](#) prend, de 1947 à 2003, la suite du [Bulletin de la Société d'encouragement pour l'industrie nationale](#), publié de 1802 à 1943 et que l'on trouve également numérisé sur le CNUM. Cette notice est destinée à donner un éclairage sur sa création et son évolution ; pour la présentation générale de la Société d'encouragement, on se reportera à la [notice publiée en 2012](#) : « [Pour en savoir plus](#) »

[Une publication indispensable pour une société savante](#)

La Société, aux lendemains du conflit, fait paraître dans un premier temps, en 1948, des [Comptes rendus de la Société d'encouragement pour l'industrie nationale](#), publication trimestrielle de petit format résumant ses activités durant l'année sociale 1947-1948. À partir du premier trimestre 1949, elle lance une publication plus complète sous le titre de [L'Industrie nationale. Mémoires et comptes rendus de la Société d'encouragement pour l'industrie nationale](#).

Cette publication est différente de l'ancien [Bulletin](#) par son format, sa disposition et sa périodicité, trimestrielle là où ce dernier était publié en cahiers mensuels (sauf dans ses dernières années). Elle est surtout moins diversifiée, se limitant à des textes de conférences et à des rapports plus ou moins développés sur les remises de récompenses de la Société.

[Une publication qui reflète les ambitions comme les aléas de la Société d'encouragement](#)

À partir de sa création et jusqu'au début des années 1980, [L'Industrie nationale](#) ambitionne d'être une revue de référence abordant, dans une sélection des conférences qu'elle organise — entre 8 et 10 publiées annuellement —, des thèmes extrêmement divers, allant de la mécanique à la biologie et aux questions commerciales, en passant par la chimie, les différents domaines de la physique ou l'agriculture, mettant l'accent sur de grandes avancées ou de grandes réalisations. Elle bénéficie d'ailleurs entre 1954 et 1966 d'une subvention du CNRS qui témoigne de son importance.

À partir du début des années 1980, pour diverses raisons associées, problèmes financiers, perte de son rayonnement, fin des conférences, remise en question du modèle industriel sur lequel se fondait l'activité de la Société, [L'Industrie nationale](#) devient un organe de communication interne, rendant compte des réunions, publiant les rapports sur les récompenses ainsi que quelques articles à caractère rétrospectif ou historique.

La publication disparaît logiquement en 2003 pour être remplacée par un site Internet de même nom, complété par la suite par une lettre d'information.

Commission d'histoire de la Société d'Encouragement,

Juillet 2025.

Bibliographie

Daniel Blouin, Gérard Emptoz, « [220 ans de la Société d'encouragement](#) », Histoire et Innovation, le carnet de recherche de la commission d'histoire de la Société d'encouragement, en ligne le 25 octobre 2023.

Gérard EMPTOZ, « [Les parcours des présidents de la Société d'encouragement pour l'industrie nationale des années 1920 à nos jours. Deuxième partie : de la Libération à nos jours](#) », Histoire et Innovation, carnet de recherche de la commission d'histoire de la Société d'encouragement pour l'industrie nationale, en ligne le 26 octobre 2024.

L'INDUSTRIE NATIONALE

*Comptes rendus et Conférences
de la Société d'Encouragement
pour l'Industrie Nationale*

*fondée en 1801
reconnue d'utilité publique*

•

Revue trimestrielle
1979 - N° 1

•

N° 1 — 1979

SOMMAIRE

TEXTES SCIENTIFIQUES ET TECHNIQUES

— Les mécanismes d'hydratation et de durcissement des ciments.

par Pierre BARRET, p. 3

Par suite d'une omission dans le n° 4-1977, vous trouverez dans ce numéro :

— TABLE DES MATIERES - ANNEE 1977

p. 43

— INDEX DES AUTEURS DES CONFERENCES PUBLIEES - Année 1977 *p. 44*

Publication sous la direction de M. le P^r Jean BURÉ

Président de la Société

Les textes paraissant dans *L'Industrie Nationale* n'engagent pas la responsabilité de la Société d'Encouragement quant aux opinions exprimées par leurs auteurs.

Abonnement annuel : 60 F

le n° : 25,00 F

C.C.P. Paris, n° 618-48

Les mécanismes d'hydratation et de durcissement des ciments

Par Pierre BARRET

Professeur à l'Université de Orléans,
Directeur du Laboratoire de Recherches sur le Renouveau des Solides,
Membre du C.N.R.S.

AVERTISSEMENT

Des symboles particuliers, destinés à
alléger l'écriture et à simplifier les
calculs, sont utilisés dans ce livre.

Les abréviations et les symboles
utilisés sont indiqués dans le
tableau ci-dessous.

TEXTES SCIENTIFIQUES ET TECHNIQUES

CHAP. I. - Les ciments. 1.1. Définitions. 1.2. Les ciments hydrauliques. 1.3. Les ciments non hydrauliques. 1.4. Les ciments spéciaux. 1.5. Les ciments de ciment.

Hydratation et durcissement des ciments
sont caractérisés par des courbes de
durcissement, dites courbes de

$\sigma(t)$ et $\sigma(\infty)$.

La durée des réactions d'hydratation
est caractérisée par des courbes de
durcissement, dites courbes de

(C/A) , (C/S) , et (C/A) .

Rapport pondéral eau/ciment : W/C .

INTRODUCTION

Nous nous proposons de développer un
certain nombre d'arguments de nature

expérimentale et théorique sur les
réactions d'hydratation des ciments
des vues de Henry Le Chatelier sur le
mécanisme d'hydratation de C_3S par
un hydrate de ciment Portland.

Rappelons d'abord que la durée de
la réaction d'hydratation d'un ciment
est la constitution des hydrates
d'hydratation, remonte à 1891 (1). Il avait
trouvé dans une même interprétation de
leur processus d'hydratation pour les
ciments les courbes de durcissement
de C_3S . La conclusion à tirer de ces
résultats expérimentaux, écrit-il, est
que la cristallisation qui accompagne
la prise de tous les corps qui sont
au contact de l'eau résulte de la produc-
tion préalable d'une solution aqueuse.

En 1955, cette idée fut reprise par
M. Moreau (2) qui proposa de

(1) Châtigny, le 10 août 1891, de la Société d'Encouragement pour l'Industrie
Nationale, le 21 novembre 1891.

TEXTES SCIENTIFIQUES ET TECHNIQUES

Les mécanismes d'hydratation et de durcissement des ciments (*)

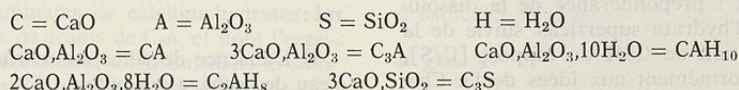
Par Pierre BARRET

Professeur à l'Université de Dijon,
Directeur du Laboratoire de Recherches sur la Réactivité des Solides,
associé au C.N.R.S.

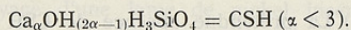
AVERTISSEMENT

Des symboles particuliers, destinés à alléger l'écriture et le langage, sont couramment utilisés en chimie des ciments.

Les exemples suivants permettent de se familiariser avec la notation :



Hydrosilicates de différentes compositions, correspondant par exemple à une formule telle que :



En outre des rapports caractéristiques sont fréquemment utilisés : Rapports chaux sur alumine, chaux sur silice dans un constituant solide :

$[\text{C/A}]_s, [\text{C/S}]_s$; en solution : $[\text{C/A}]_l, [\text{C/S}]_l$.

Rapport pondéral eau/ciment : E/C.

INTRODUCTION

Nous nous proposons de développer un certain nombre d'arguments de nature

expérimentale et théorique sur lesquels repose notre conviction du bien fondé des vues de Henry Le Chatelier sur le problème de l'hydratation de C_3S , principal constituant du ciment Portland.

Rappelons d'abord que la thèse de Le Chatelier « Recherches Expérimentales sur la Constitution des Mortiers Hydrauliques » remonte à 1887 (1). Il avait réuni dans une même interprétation de leur processus d'hydratation tous les corps susceptibles de durcir au contact de l'eau : « La conclusion à tirer de toutes ces expériences », écrivait-il, « est donc que la cristallisation qui accompagne la prise de tous les corps durcissant au contact de l'eau résulte de la production préalable d'une solution sursaturée ».

En 1909, cette thèse fut controversée par W. Michaëlis (2) qui proposait de

(*) Conférence prononcée en l'Hôtel de la Société d'Encouragement pour l'Industrie Nationale, le 30 novembre 1978.

considérer que seul le calcium passait en solution, laissant un squelette de C_3S pauvre en chaux. D'après Michaëlis, ce squelette se gonflerait au contact de la solution de chaux pour donner un gel et il se produirait un phénomène de succion dirigé vers l'intérieur des particules de ciment.

DONNEES BIBLIOGRAPHIQUES

Les auteurs se partagent entre les deux thèses avec des variantes ; il ne semble pas que les partisans de la thèse de Le Chatelier soient les plus nombreux. Il est d'ailleurs quelque peu sommaire de classer les différents auteurs en partisans ou adversaires de cette thèse. Tous semblent admettre qu'un premier stade de l'hydratation se produit au contact de C_3S avec l'eau. C'est sur l'ampleur de cette hydratation superficielle et sur la nature des étapes ultérieures que les interprétations divergent : prépondérance de la dissolution de l'hydrate superficiel suivie de la précipitation de CSH de rapport $[C/S]_s < 3$ conformément aux idées de Le Chatelier, ou croissance de cet hydrate superficiel par combinaison directe (appelée parfois topochimique) des molécules d'eau avec le solide anhydre originel dont il se différencie ultérieurement par réorganisation structurale ; une partie du calcium est supposée alors passer en solution sous forme de chaux soit parce que l'hydrate superficiel apparaît directement avec un rapport $[C/S]_s < 3$ (3 à 5), soit parce qu'il se transforme ultérieurement en un hydrate de rapport $[C/S]_s < 3$ en libérant de la chaux (6 à 10).

Certains auteurs tirent de résultats expérimentaux, notamment par spectroscopie des électrons Auger, des arguments en faveur d'une dissolution non stœchiométrique (dite aussi non congruente) du solide originel anhydre ou superficiellement hydraté. Cette dissolution non stœchiométrique conduirait à un appauvrissement partiel du solide restant en calcium (donc à un enrichissement relatif en silicium), mais serait accompagnée de la formation de CSH par précipitation (11).

Pour d'autres (12, 13), l'appauvrissement du solide irait jusqu'au passage en solution de tous les ions calcium, le solide résiduel se transformant, comme le supposait déjà Michaëlis, en un gel de silice. Ce gel de silice serait attaqué par la solution de chaux pour donner le CSH.

La contribution simultanée d'un processus de précipitation de CSH et d'une hydratation directe est admise par des auteurs (14, 15) qui considèrent cependant le second processus comme le plus important. Il conduirait à un « hydrate interne » tandis que « l'hydrate externe » résulterait de la précipitation.

ARGUMENTS DES AUTEURS EN DESACCORD AVEC LA THESE DE LE CHATELIER :

Les arguments sur lesquels se fondent habituellement ces auteurs sont en général :

- 1) L'absence de silice en solution dans l'eau de gachage des pâtes.
- 2) La dissolution non stœchiométrique de C_3S , voir même, le passage exclusif du calcium en solution sous forme de chaux.
- 3) La prétendue absence de CSH durant la période initiale de 4 ou 5 heures pendant laquelle la solution s'enrichit en chaux (branche ascendante de la courbe d'évolution de C_3S pulvérulent agité dans l'eau.
- 4) L'existence au cours de ce stade d'une « période dormante » d'après les courbes de microcalorimétrie.
- 5) La relation étroite, mise en évidence par Fierens entre des défauts superficiels détectés par thermoluminescence et l'aptitude à s'hydrater de C_3S (16).

Si des concessions sont parfois faites aux partisans de la thèse de Le Chatelier, c'est uniquement dans le domaine des E/C suffisamment grands par exemple $E/C = 100$, mais non sur les pâtes où les rapports E/C sont inférieurs à 1.

ARGUMENTS DES AUTEURS EN ACCORD AVEC LE CHATELIER :

Parmi les auteurs favorables à la thèse de Le Chatelier, S. Brunauer et S. Greenberg (17) préconisent les étapes suivantes :

- 1) Formation des ions hydratés à la surface.
- 2) Leur diffusion loin de la surface dans la solution.
- 3) La réaction mutuelle de ces ions pour donner des germes de CSH demeurant en partie à l'état colloïdal.
- 4) Leur floculation.

Il est intéressant de noter les arguments présentés par M. Regourd, H. Hornain et B. Montureux (18) en faveur du processus de dissolution-précipitation. Ces auteurs se basent sur des observations faites par microscopie électronique à balayage et des analyses à la microsonde électronique prouvant la formation de silico-aluminates de calcium hydratés au voisinage de grains de C_3A , et dont l'explication nécessite la diffusion dans la solution du silicium depuis les grains de C_3S jusqu'aux grains de C_3A , à travers la zone d'ettringite. Avec M. Regourd, R. Dron a apporté un argument supplémentaire par l'examen au microscope électronique à balayage d'une lame de nickel insérée dans une pâte fraîche et décollée avant que l'éprouvette ne devienne trop compacte. Le CSH recouvre uniformément la lame métallique aussi bien que les grains du silicate tricalcique ; il a donc dû cristalliser à partir de la solution (19), (20).

PLAN DE LA CONFERENCE

Dans un premier paragraphe, les différents stades ci-dessus envisagés seront mieux précisés en utilisant des schémas réactionnels écrits avec la notation de Kröger et Vink (21), puis des arguments tirés des données thermodynamiques seront présentés en faveur de l'hydroxylation des anions superficiels par réaction interfaciale avec l'eau. En second lieu, les résultats expérimentaux de travaux

effectués avec l'auteur par D. Ménétrier et D. Bertrandie (22 à 24) seront décrits et discutés suivant les hypothèses antagonistes. Pour la clarté du plan, les essais seront ainsi classés :

1^{er} groupe :

— Dissolution de C_3S sur filtre en système ouvert, par passage d'un volume limité de solvant : eau pure et eau de chaux de titres croissants. Construction vectorielle pour représenter les changements de composition de la phase liquide.

— Dissolution comparative dans les mêmes conditions d'échantillons d'hydro-silicate de calcium (CSH).

2^e groupe :

— Reprise des deux types d'essais du groupe précédent en dissolution continue stationnaire : passage à vitesse constante d'un volume important de solvant sur le filtre. Calcul de la composition des hydrosilicates formés.

3^e groupe :

— Simulation sur filtre des résultats du 1^{er} groupe en mélangeant des solutions de composition appropriée et étude cinétique de la précipitation du CSH.

4^e groupe :

— Expériences d'évolution en système fermé de C_3S agité dans l'eau ou dans une solution de chaux avec différents rapports E/C.

5^e groupe :

— Reprise d'essais de même type que ceux du premier ou du second groupe, mais avec un rapport E/C très petit, par utilisation d'eau ou d'eau de chaux pulvérisée.

Dans une troisième partie, l'ensemble des résultats et leur transposition possible dans le domaine des faibles rapports E/C et des fortes concentrations en chaux seront discutés. Les analogies entre les systèmes chaux-silice-eau et chaux-alumine-eau seront soulignées et la possibilité de généralisation des mêmes

raisonnements aux deux systèmes établie. Les conclusions seront également tirées sur l'aspect cinétique du problème et le mécanisme.

HYDROXYLATION SUPERFICIELLE ET MECANISME DU STADE ULTERIEUR

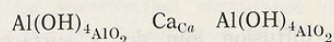
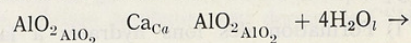
Même pour les partisans de la thèse de Le Chatelier, un premier stade de réaction directe entre l'eau liquide et le silicate tricalcique anhydre C_3S paraît indispensable, car on ne rencontre pas en solution aqueuse d'ions O^{2-} . Les ions aluminates ne se trouvent pas non plus sous la forme OA_{10}^- ni les ions silicates sous la forme SiO_4^{4-} . Tous ces ions subissent une hydroxylation qui les transforme en ions OH^- , $[Al(OH)_4]^-$ (ou $[Al(OH)_4(H_2O)_2]^-$), $H_3SiO_4^-$ et $H_2SiO_4^{2-}$ (25). La notation de Kröger et Vink (21) permet d'indiquer les charges électriques qui peuvent apparaître au cours de ces réactions à l'interface solide-solution.

ECRITURE DES ETAPES D'HYDROXYLATION SUPERFICIELLE

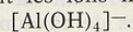
Contrairement aux idées parfois exprimées, l'hydroxylation superficielle des

composés anhydres ne se confond pas toujours avec une hydrolyse.

Ainsi celle des ions aluminates met en œuvre une simple réaction d'addition des molécules d'eau sur les ions AlO_2^- :

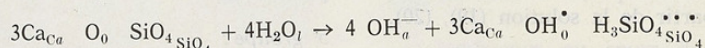


Le premier membre représente une unité de construction de l'aluminate monocalcique anhydre à l'interface solide-liquide. Cette unité de construction est décrite en éléments de structure; chaque élément de structure est représenté en indiquant à la fois la nature de la particule qui occupe normalement le site cristallographique (formule en indice) et la nature de la particule qui occupe réellement ce site. Ainsi, dans le second membre, les particules qui occupent les sites des AlO_2^- sont les ions hydratés



Dans cet exemple, la substitution ne fait pas apparaître de charge effective q_e , donnée par la relation $q_e = q_r - q_n$, c'est-à-dire par la différence entre la charge de l'ion normal du site et celle qu'il occupe réellement mais, dans les exemples suivants, une charge q_e , représentée à l'aide des symboles $\bullet$ pour + et $'$ pour -, apparaîtra.

Ainsi en sera-t-il avec C_3S :



Trois charges effectives positives se forment lorsque un ion SiO_4^{4-} est transformé, par fixation d'ions H^+ en $H_3SiO_4^-$, de même qu'une quatrième charge positive effective apparaît par transformation d'un ion O^{2-} en OH^- . Mais ces hydroxylation nécessitent ici une hydrolyse et les ions H^+ utilisés laissent en solution 4 ions OH^- dont on peut supposer l'adsorption (indice a) du fait de l'interaction avec les charges positives superficielles.

Notons que dans les deux exemples donnés ci-dessus, la structure primitive n'est pas changée. Les particules formées peuvent être considérées comme des défauts ponctuels superficiels, comme le seraient des impuretés par substitution.

En outre, la stœchiométrie n'est pas changée, en ce sens que l'hydrate superficiel (bidimensionnel) se caractérise par le même rapport $[C/A]_s = 1$ pour l'aluminate, $[C/S]_s = 3$ pour le silicate, que l'anhydre correspondant.

ARGUMENTS THERMODYNAMIQUES EN FAVEUR D'UNE HYDROXYLATION SUPERFICIELLE :

Il convient d'abord de faire une remarque : la solubilité des aluminates, silicates, oxydes anhydres peut rarement être déterminée expérimentalement et quand elle peut l'être, la valeur obtenue semble toujours très nettement inférieure à la valeur calculée. Le calcul nécessite que l'on soit en possession des enthalpies libres normales de formation ΔG° , à la température considérée, des différents constituants.

L'un des rares cas où l'agitation dans l'eau d'une telle phase anhydre conduit à une solution saturée par un processus de dissolution à peu près pur est celui de l'aluminate monocalcique monoclinique CaAl_2O_4 (CA). Et encore, la dissolution est-elle nécessairement accompagnée d'une légère formation de gel d'alumine d'après la réaction $[\text{Al}(\text{OH})_4]_{aq}^- \rightleftharpoons \text{Al}(\text{OH})_3 \downarrow + \text{OH}_{aq}^-$ dont l'affinité chimique tend vers l'infini lorsque le rapport $[\text{C}/\text{A}]_L \rightarrow 1$

(24). Il en résulte que le rapport $[\text{C}/\text{A}]_L$ est toujours légèrement supérieur à 1, (1,06 à 1,1). A ceci près, la solubilité s'établit, à la température ambiante, à près de $20 \cdot 10^{-3}$ mole/kg⁻¹. Sa mesure est possible parce qu'une période d'induction d'une vingtaine d'heures précède la précipitation des aluminates de calcium hydratés accompagnée de celle du gel d'alumine.

Tel n'est pas le cas pour les aluminates plus riches en chaux tels que C_{12}A_7 et C_3A et du silicate tricalcique C_3S , en raison de la formation immédiate des hydrates.

Or, le calcul de la solubilité de l'aluminate monocalcique conduit à une valeur certainement très supérieure à 0,078 mole.kg⁻¹ et qui, si l'on tient compte du coefficient d'activité n'est pas très éloignée d'une mole.kg⁻¹.

Ce calcul est effectué à partir de l'équation chimique :

$\text{CaAl}_2\text{O}_4 + 4\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons 2[\text{Al}(\text{OH})_4]_{aq}^- + \text{Ca}_{aq}^{2+}$
avec les données suivantes :

	CaAl_2O_4	$[\text{Al}(\text{OH})_4]_{aq}^-$	Ca_{aq}^{2+}	H_2O
ΔG_{298}° KJ.mole ⁻¹	-2 206,62	-1 293,25	-552,51	-236,96

Elles conduisent, pour la réaction, à la valeur $\Delta G_1^\circ = 15,45$ KJ.mole⁻¹ d'où se déduit la constante d'équilibre : $K_1 = 1,89 \cdot 10^{-3}$.

En désignant par x la concentration molaire massique des ions Ca^{2+} à l'équilibre et par y celle des ions $[\text{Al}(\text{OH})_4]_{aq}^-$, la loi :

$$xy^2 = K/(\gamma^\pm)^3 \quad (1)$$

donne la valeur annoncée :

$$x\gamma^\pm = 0,078 \text{ mole.kg}^{-1}$$

Pour obtenir x , il faudrait utiliser la formule complète de Debye et Hückel.

L'hypothèse que nous avons proposée (25) consiste à attribuer l'écart entre

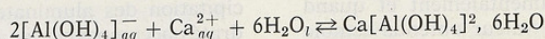
la solubilité observée et celle calculée à l'abaissement d'enthalpie libre accompagnant l'hydroxylation superficielle des phases solides anhydres originelles. En reportant en effet dans l'équation d'équilibre (1) les valeurs des concentrations molaires massiques observées : $x = 0,020$ mole.kg⁻¹ et $y = 0,0365$ mole.kg⁻¹, on calcule, avec $\gamma^\pm = 10^{-1,746} \sqrt{x}$ tiré de la formule simplifiée de Debye et Hückel, la valeur de la constante d'équilibre $K_2 = 5,0 \cdot 10^{-6}$ et celle de $\Delta G_2^\circ = 30,18$ KJ.mole⁻¹.

Ces résultats permettent de déterminer la diminution de l'enthalpie libre accompagnant la formation, à partir de l'alu-

minate monocalcique anhydre, de l'état superficiellement hydroxylé :

$$\Delta G' \cong \Delta G_1^\circ - \Delta G_2^\circ = -14,71 \text{ KJ.mole}^{-1}.$$

La diminution d'enthalpie libre $\Delta G''$ relative au passage de la solution en équilibre avec cet état superficiellement hy-



Soit $\Delta G_3^\circ = -43,01 \text{ KJ.mole}^{-1}$ l'enthalpie libre normale correspondante.

On obtient :

$$\Delta G'' \cong \Delta G_2^\circ + \Delta G_3^\circ = -12,83 \text{ KJ.mole}^{-1}.$$

En résumé, si l'on admet que la solubilité observée de l'aluminate anhydre est en réalité celle de l'état superficiellement hydroxylé, il apparaît que la diminution d'enthalpie libre relative à la formation de cet état est en valeur absolue

$$\Delta G' \cong -75 \text{ KJ mole}^{-1} \text{ et } \Delta G'' \cong -41 \text{ KJ.mole}^{-1}$$

Les conclusions vont donc dans le même sens que pour l'aluminate monocalcique. Il convient toutefois de noter que l'hydroxylation superficielle doit être considérée comme *une étape cinétique* et l'état correspondant comme *un état intermédiaire* et non comme un hydrate autonome se différenciant par sa structure de l'anhydre originel. Dorénavant, lorsqu'il sera question de la dissolution de phases anhydres, il faudra garder présent à l'esprit que l'on entend pas là le passage en solution des anions hydroxylés de l'interface et des ions calcium les accompagnant. *Pour l'indiquer, nous conviendrons d'utiliser en indice les initiales de « superficiellement hydroxyle », par exemple : C_3S_{sh} .*

ETAPES SUIVANTES

Que peut-il advenir par la suite ? Ces schémas permettent de comprendre facilement les points de vue divers entre lesquels se partagent les auteurs : soit passage en solution des anions hydroxylés et des ions calcium dans le rapport stœ-

droxylé à celle en équilibre avec le précipité de décahydrate CAH_{10} peut être aisément calculée à l'aide des valeurs de x et y tirées de la courbe d'équilibre de cet hydrate sur le diagramme chaux-alumine-eau, suivant l'équation chimique :

légèrement supérieure à celle qui accompagne la précipitation de l'aluminate monocalcique décahydraté.

Un calcul peut être fait sur les mêmes bases dans le cas de C_3S , mais il s'agit alors plutôt d'une évaluation, car on ne peut obtenir de solution de longue durée de vie provenant de l'état superficiellement hydroxylé de C_3S . Néanmoins, en utilisant pour les concentrations des valeurs estimées sur lesquelles s'accordent différents auteurs (8) (26), on obtient :

chiométrique qu'ils possèdent à la surface du solide (dissolution souvent dite « congruente »), ou dans un rapport différent (dissolution non congruente), soit accumulation de ces défauts superficiels et leur réorganisation dans un nouvel empilement, celui de l'hydrate en tant que phase distincte du solide originel, ce changement de structure étant accompagné ou non d'une variation du rapport stœchiométrique $[\text{C}/\text{S}]_s$. Si ce rapport est conservé, la transformation ne suppose ni l'accumulation d'une espèce d'ions dans le solide résiduel, ni leur passage en solution. Nous avons vu que certains auteurs (6) (7) avaient été amenés à suggérer la formation d'un tel hydrate suivie de sa transformation (de type polymorphique) en un hydrate de rapport $[\text{C}/\text{S}]_s$ plus petit avec libération d'ions Ca^{2+} dans la solution.

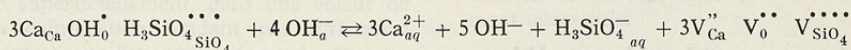
DISSOLUTION :

Il existe plusieurs types de sites superficiels et, au point de vue cinétique, il n'y a pas de raison à priori pour que les particules passent simultanément en solu-

tion. Une telle simultanéité doit résulter de l'établissement d'un état stationnaire s'installant progressivement grâce aux interactions que crée l'excédent de charges d'un signe sur celles de signe contraire.

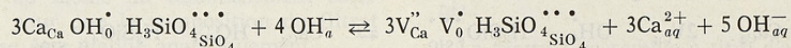
C'est pourquoi un passage excédentaire d'ions Ca^{2+} en solution, au cours de la période initiale, ne doit pas être considéré comme totalement improbable, mais l'écart peut se stabiliser et non s'accroître indéfiniment ; il en résulterait dans le solide un excédent stationnaire d'ions silicates limité à une lisière de quelques plans atomiques au voisinage de l'interface.

Ces considérations suggèrent que les observations de J. Skalny et col. par spectroscopie d'électrons Auger (27) concluant à un excédent de silicium ou d'aluminium à la surface d'échantillons de C_3S ou de C_3A mis au contact de l'eau, ne sont pas



Les sites correspondant à une unité de construction superficielle se trouveront ainsi vidés de leur contenu et les anions sous jacents devront se réhydrater par action directe des molécules d'eau liquide pour pouvoir se dissoudre à leur tour.

La dissolution non congruente atteindrait son apogée si, par exemple, tous les

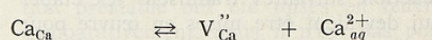
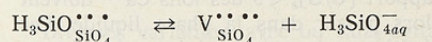
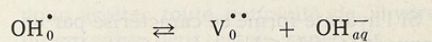
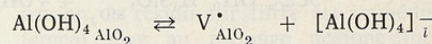


Le nombre des OH^- en solution est insuffisant pour compenser les charges positives des ions calcium. La neutralité est assurée grâce à la charge effective négative du solide. La formation de silice à partir des ions silicates résiduels se conçoit assez difficilement par une transformation solide-solide (12, 13).

Elle est plus facile à imaginer par l'intermédiaire de la phase liquide : une hydrolyse supplémentaire permettrait en effet la formation de H_4SiO_4 et d'un sixième OH^- en solution ; SiO_2 pourrait précipiter grâce à la réaction : $\text{H}_4\text{SiO}_4 \rightarrow \text{SiO}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$. Mais cette réaction est très

nécessairement incompatibles, si elles sont confirmées, avec une dissolution quasi congruente.

Pour illustrer ces propos, le passage en solution d'un élément de structure, anion hydroxylé superficiel ou cation s'écrira :



La dissolution dite congruente consistera statistiquement au passage en solution d'une unité de construction entière de la couche hydroxylée superficielle suivant la réaction interfaciale :

ions d'une espèce passaient en solution à l'exclusion de ceux de l'autre espèce. C'est l'hypothèse avancée, comme on l'a vu dans l'étude bibliographique, par certains auteurs (12, 13). Supposons par exemple, que tous les ions Ca^{2+} d'une unité de construction de la couche hydroxylée superficielle de C_3S ainsi que l'ion OH^- passent en solution :

improbable dans un milieu dont la composition correspond, sur le diagramme chaux-solide-eau, à un domaine situé à droite de la courbe de solubilité de la silice dans l'eau de chaux, donc sous-saturé en silice et surtaturé par rapport aux hydrosilicates.

REORGANISATION STRUCTURALE :

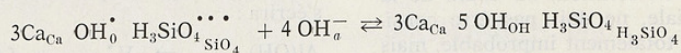
Comment les schémas réactionnels d'étapes permettent-ils de décrire la réorganisation structurale qui, dans l'hypothèse de l'hydratation directe, devrait conduire à la formation par réaction

10 MECANISMES D'HYDRATATION ET DE DURCISSEMENT DES CEMENTS

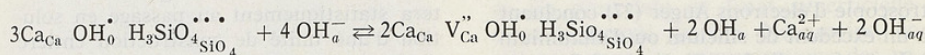
solide-solide, sans aucune intervention de la solution, de phases hydratées distinctes de la phase solide originelle ?

Considérons d'abord le cas simple où le rapport stœchiométrique $[C/S]_s = 3$ serait conservé ; la nature des sites cris-

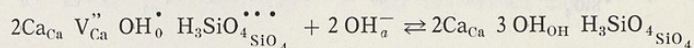
tallographiques va changer en passant d'une structure à l'autre, les charges effective disparaîtront et les ions OH_a^- venant de la solution, occuperont les 4 sites normaux supplémentaires appartenant à la nouvelle structure :



Si l'hydrate formé se caractérise par un rapport $[C/S]_s < 3$ des ions Ca^{2+} doivent alors passer dans la phase liquide. Les réaction suivantes traduisent les étapes qui devraient être mises en œuvre pour donner un hydrosilicate d'abord en $[C/S]_s = 2$, puis en $[C/S]_s = 1$:

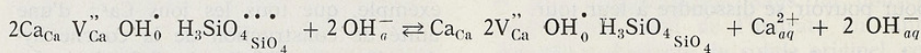


Seconde étape : réorganisation structurale :

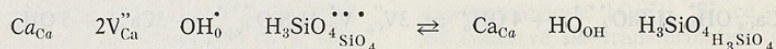


Cas où $[C/S]_s = 1$.

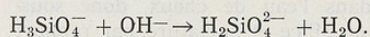
Première étape : dissolution d'un second ion Ca^{2+} :



Seconde étape : réorganisation structurale



Il convient de noter qu'il serait aussi facile de rendre compte de la formation d'hydrosilicates comportant des ions puisque :



Ainsi, que les molécules de chaux soient libérées par la transformation de l'hydrosilicate de rapport $[C/S]_s = 3$ en un hydrosilicate de rapport $[C/S]_s < 3$ ou qu'elles le soient au cours de la formation directe d'hydrosilicate de rapport $[C/S]_s < 3$, il est clair que ce type de transformation ne prévoit pas le passage d'ions silicates en solution hormis ceux

qui correspondent à la solubilité de ces hydrosilicates.

Le fait de trouver une concentration en ions silicates plus élevée que celle qui se déduit de cette solubilité serait donc un argument expérimental de poids contre de tels mécanismes. Ce serait en tout cas l'indice de la formation d'une solution sursaturée par rapport à ces hydrosilicates et donc de l'intervention probable d'un processus de précipitation.

L'entrée en compétition de ce processus avec celui de réorganisation structurale directe devrait donc, à tout le moins,

être prise en considération et le problème reviendrait alors à déterminer lequel des deux processus concurrents serait le plus rapide.

FORMATION D'UNE SOLUTION SURSATUREE

D'après ce qui vient d'être dit, le premier point à vérifier expérimentalement est la présence d'ions silicates en solution avec une concentration supérieure à celle que prévoient les courbes d'équilibre de solubilité des hydrosilicates.

Comme une solution sursaturée de durée de vie appréciable ne peut être obtenue par simple agitation de C_3S pulvérulent dans l'eau, la filtration immédiate est le seul moyen qui permette de déterminer, non pas la solubilité de C_3S hydroxylé superficiellement, mais une valeur de la composition tendant par différence vers ce que l'on pourrait appeler la « super-solubilité des hydrosilicates ».

En effet, cette technique conduit à séparer brusquement de la phase liquide les germes qui viennent de se former massivement, de sorte que la composition à laquelle le filtrat est parvenu ne lui permet plus d'être le siège d'une germination rapide. Elle provoque donc un « arrêt cinétique » de la précipitation ou tout au moins un ralentissement suffisant pour que la composition du filtrat puisse être établie analytiquement.

Dans nos expériences, la filtration a été mise en œuvre selon deux protocoles différents : la filtration discontinue et la filtration continue. L'ensemble de ces méthodes sera appelé « dissolution sur filtre en système ouvert ».

FILTRATION DISCONTINUE

Dans ce type d'expériences, une masse déterminée de C_3S pulvérulent, 1 g ou 0,5 g par exemple, est mélangée sur filtre millipore de $0,1 \mu$ de surface $17,35 \text{ cm}^2$ avec une masse d'eau telle que le rap-

port E/C soit 10 ou 20. Après un temps d'agitation donné, par exemple 10 secondes, l'aspiration est provoquée dans le vase à filtration par branchement de la trompe à eau et la totalité du filtrat est recueilli en une vingtaine de secondes.

Plusieurs essais sont effectués sur le même échantillon, mais après chaque filtration, le résidu sur filtre est immédiatement lavé au mélange acétone-éther pour arrêter toute poursuite de l'hydratation entre deux essais successifs.

Diverses variantes, avec ou sans agitation préalable ont été mises en œuvre comparativement, mais il n'est pas possible d'entrer ici dans trop de détails (23).

Les concentrations, exprimées en millimoles de CaO et de SiO_2 par kilogramme de solvant ont été déterminées par spectrométrie d'absorption de flamme. Le dixième de millimole de silice est facilement accessible.

Deux types d'échantillons ont été utilisés : une variété de C_3S triclinique T_{II} impure, stabilisée par de l'alumine et contenant quelques pour cent de $\beta\text{-C}_2S$ et un peu de C_3A et une variété triclinique T_I pure aimablement fournie par M^{me} Regourd (Cerilh). Les résultats sont très comparables dans leurs grandes lignes.

Le solvant est l'eau distillée décarbonatée :

La figure 1 rassemble à titre d'exemple les résultats de huit essais successifs effectués sur le même échantillon et reportés sur le diagramme chaux-silice-eau. Les coordonnées du point N, correspondant à la moyenne générale, sont :

$\text{CaO} : 5,48 \cdot 10^{-3} \text{ mole} \cdot \text{kg}^{-1}$
 $\text{SiO}_2 : 1,19 \cdot 10^{-3} \text{ mole} \cdot \text{kg}^{-1}$
 Rapport $[\text{C/S}]_I = 4,65$.

Interprétation de ce résultat et représentation graphique :

L'interprétation la plus immédiate consisterait à supposer une dissolution non congruente de C_3S_{hs} ; en effet, une dissolution congruente aurait dû conser-

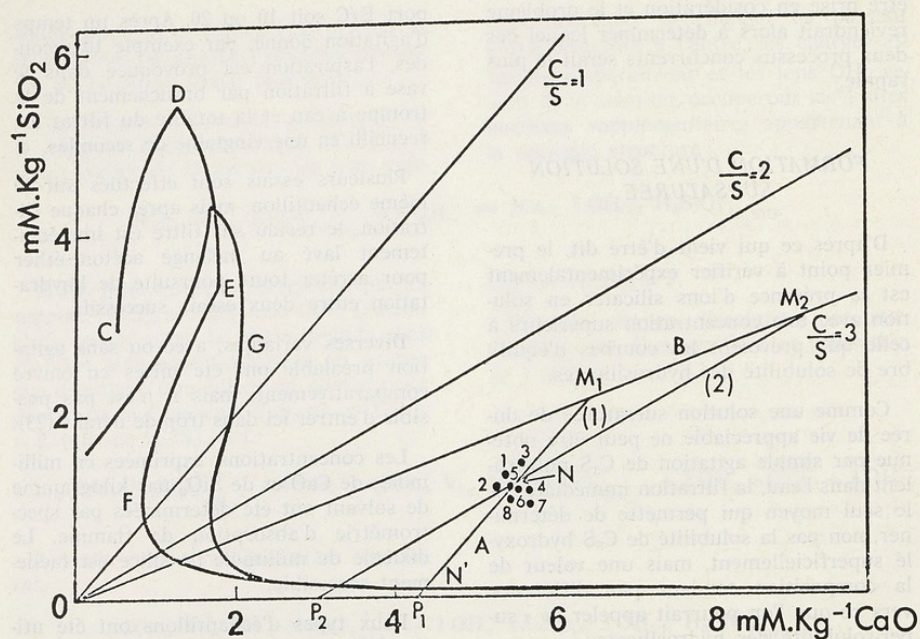


Fig. 1. — Exemples de points obtenus par filtration discontinue avec 1 gramme de C_3S dans l'eau pure.

ver le rapport stœchiométrique 3, et la solution obtenue se trouve en fait enrichie en chaux par rapport à cette valeur. Mais il existe une autre interprétation, consistant à supposer, conformément à la manière de voir de Le Chatelier (hypothèse B), que cet enrichissement relatif en chaux vient de ce que la dissolution congruente de C_3S a été accompagnée de la précipitation d'un CSH dans lequel le rapport $[C/S]_s$ est inférieur à 3.

Une construction vectorielle simple permet de traduire ce raisonnement sur le diagramme chaux-silice-eau (fig. 2). Mais il convient de remarquer que, dans l'hypothèse de l'hydratation directe (A), la même construction vectorielle peut rendre compte aussi de la composition de la solution représentée par le point N. Il suffit de considérer que les coordonnées n_c et n_s du point N représentent les concentrations en chaux et en silice données par le passage en solution de la frac-

tion $\lambda = \frac{PN}{PM} = \frac{On_s}{Om_s}$ du CSH formé par réorganisation structurale. La quantité

$$1 - \lambda = \frac{NM}{PM} = \frac{n_s m_s}{Om_s}$$

représente la fraction du CSH demeurant à l'état solide. Le vecteur OP figure le nombre de millimoles de chaux accompagnant la formation topochimique de la totalité du CSH solide et dissous. Le bilan de chaux et de silice est, en fin de compte, donné par le point M, où $[C/S] = 3$, puisque ce rapport correspond aux proportions de chaux et de silice dans l'échantillon de C_3S originel. Si l'on désigne par α le rapport $[C/S]_s$ dans le CSH formé, par β le rapport $[C/S]_L$ dans la solution, et par q et r les nombres respectifs de millimoles de silice dans la solution et dans le CSH, les nombres correspondants de millimoles de chaux seront respectivement βq et αr et le bilan s'établira dans les deux

hypothèses ci-dessus envisagées conformément à la relation :

$$\frac{\beta q + \alpha r}{q + r} = 3 \quad (2)$$

Cette relation peut être mise sous une autre forme lui permettant de mieux s'adapter à la construction vectorielle ci-dessus décrite :

$$\beta = \frac{3 - \alpha(1 - \lambda)}{\lambda} \quad (3)$$

où $\lambda = \frac{q}{q + r}$ a la signification qui lui a été attribuée ci-dessus dans l'hypothèse de l'hydratation directe (A) alors que, dans l'hypothèse de Le Chatelier (B), λ représente simplement la fraction de silice provenant de la dissolution de C_3S et qui demeure en solution postérieurement à la précipitation du CSH.

En réalité les hypothèses A et B, telles qu'elles sont présentées, apparaissent comme deux cas limites dans lesquels l'on admet une solubilité nulle soit pour C_3S superficiellement hydroxylé (hypothèse A) soit pour CSH (hypothèse B).

Mais la relation de bilan (2) peut être facilement étendue au cas plus proche de la réalité où l'on considère C_3S et CSH avec leur solubilité respective. Convenons de noter avec le signe (') les facteurs relatifs à l'hypothèse A et admettons que les deux types de mécanisme contribuent parallèlement à l'hydratation. Le bilan est alors exprimé par la relation :

$$\frac{\beta'q' + \beta q + \alpha'r' + \alpha r}{q' + q + r' + r} = 3 \quad (4)$$

Mais, d'après le diagramme chaux-silice-eau, la dissolution de CSH ne devrait jamais pouvoir aboutir à la composition représentée par le point N qui est situé dans le domaine sursaturé. Elle devrait donner au mieux, la composition représentée par le point N', intersection de $\overline{PM}$ avec la courbe d'équilibre de solubilité du CSH. En d'autres termes, si la quantité de chaux $\overline{OP}$ avait été produite par le mécanisme A, la proportion $1 - \lambda$

de CSH solide devrait être $\frac{\overline{N'M}}{\overline{PM}}$ et non

$$\frac{\overline{NM}}{\overline{PM}}$$

Deux conséquences apparaissent sur le plan expérimental :

1) Le taux d'hydratation, pour la même quantité de chaux produite en solution, devrait être beaucoup plus important dans l'hypothèse A que dans l'hypothèse B.

2) Comme le point N est observé expérimentalement, la composition correspondante ne devrait pouvoir s'expliquer que par la solubilité de C_3S superficiellement hydroxylé. Or la dissolution de C_3S hydroxylé, supposée congruente, ne permet pas de retrouver le point N à partir du point N', l'axe $N'N$ correspondant à $C/S = \alpha$ (avec $\alpha < 3$; dans le cas de figure pris comme exemple, $\alpha = 1$). Le point figuratif de la composition devrait se déplacer, à partir de N', sur un axe $C/S = 3$ passant au-dessous de N. la figure 2 montre que c'est seulement à partir du point N', intersection de la courbe de solubilité de CSH avec l'axe $C/S = 3$ passant par N, que la dissolution congruente de C_3S superficiellement hydroxylé peut rendre compte du point N (dissolution simple non suivie de précipitation de CSH). La totalité du CSH solide formé (vecteur $\overline{M'_1N'_1}$) serait alors d'origine topochimique (hypothèse A), la partie dissoute de ce CSH étant représentée par $N'_1P'_1$.

Pour un point tel que N'_2 déterminé par l'intersection avec la courbe de solubilité du CSH d'une parallèle à l'axe $C/S = 3$ coupant le vecteur $\overline{MN}$ en un point M_2 , il peut y avoir une contribution des deux mécanismes à la formation de

CSH solide, la fraction $\frac{\overline{M'_2N'_2}}{\overline{MN}}$ étant d'ori-

gine économique et la fraction $\frac{\overline{M_2N}}{\overline{MN}}$ pro-

venant de la précipitation. $\frac{\overline{N'_2P'_2}}{\overline{M'_2P'_2}}$ représente la fraction de CSH topochimique dissous.

Les points tels que N'_2 où les deux mécanismes peuvent théoriquement contri-

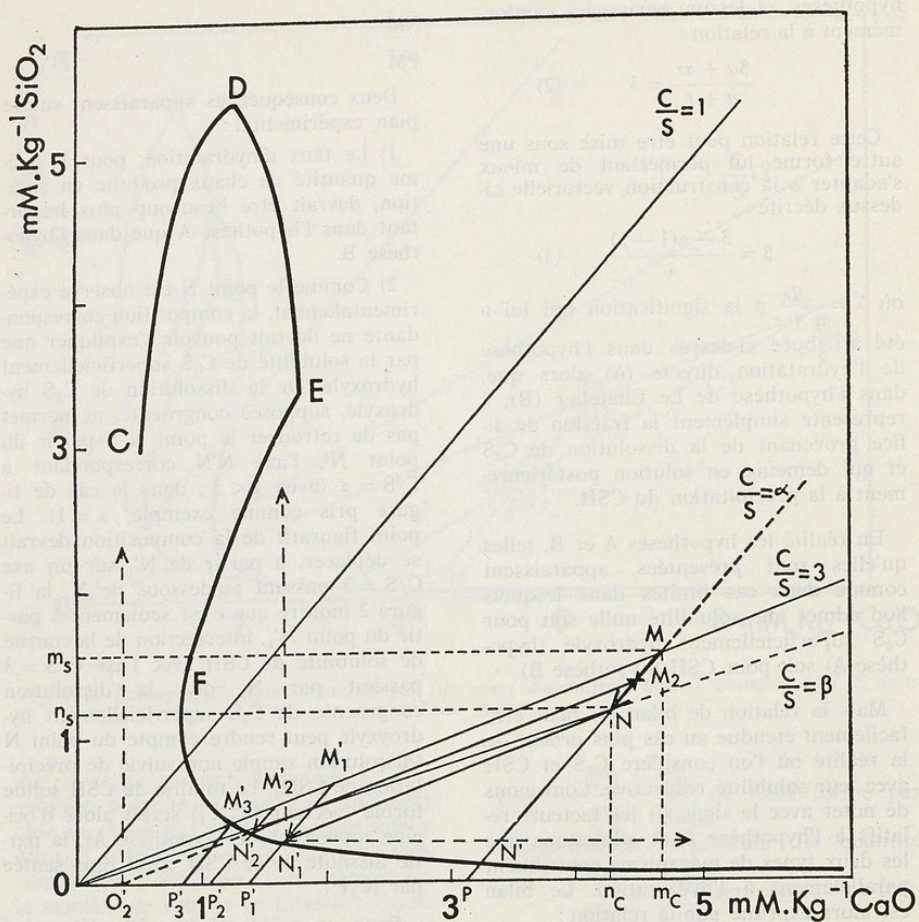


Fig. 2. — Construction graphique traduisant les deux hypothèses A et B pour interpréter la composition correspondant au point N.

buer à la formation de CSH solide sont situés sur la courbe de solubilité de CSH entre le point N'_1 et le point M'_3 , intersection de la courbe de solubilité avec l'axe $C/S = 3$. Si du CSH est produit par hydratation directe, il est entièrement dissous (vecteur $M'_3P'_3$) et la totalité du CSH solide (vecteur MN) provient de la précipitation. Si du CSH n'a pas été formé par hydratation directe, la chaux et la silice en solution proviennent en totalité de la dissolution de C_3S_{sh} . Il se peut aussi, dans le cas où les deux mécanismes

sont supposés intervenir concurremment, que le CSH d'origine topochimique n'ait pas le temps de se dissoudre. Ainsi dans la situation caractérisée par l'indice 2, une variante pourrait correspondre à la formation topochimique de la fraction

$$\frac{\overline{M'_2N'_2}}{\overline{MN}}$$

dissolution suffisamment rapide de C_3S_{sh} pour que la saturation (trajet $O'_2N'_2$) soit atteinte avant qu'une fraction appréciable

du CSH soit passée en solution. En ce cas, le vecteur $00\bar{2}$ représenterait l'accroissement $(3 - \alpha')r'$ de la concentration en chaux accompagnant la formation par le

processus d'hydratation direct du CSH solide suivant $M'_2N'_2$.

La relation (4) peut être aussi écrite sous la forme :

$$\beta'q' + \beta q = \frac{3 - \alpha'(1 - \lambda')}{\lambda'} q' + \frac{3 - \alpha(1 - \lambda)}{\lambda} q \quad (5)$$

Cette relation devant être vérifiée quels que soient q et q' , les deux égalités suivantes s'en déduisent :

$$\beta' = \frac{3 - \alpha'(1 - \lambda')}{\lambda'} \quad \text{et} \quad \beta = \frac{3 - \alpha(1 - \lambda)}{\lambda}$$

Elles correspondent respectivement aux constructions graphiques relatives aux hypothèses A et B dans les systèmes de références qui leur sont propres et généralisent la relation (3).

Par exemple, dans le cas d'indice 3, $\lambda' = 1$, $\beta' = 3$ alors que, dans le cas d'indice 1, $\lambda = 1$, $\beta = 3$.

En résumé, nous pouvons énoncer :

Une compétition entre les deux mécanismes relevant des hypothèses A et B ne peut rendre compte du point expérimental N que dans le domaine étroit délimité sur la courbe de solubilité du CSH par les points N'_1 et M'_3 (fig. 2) intersections de cette courbe avec respectivement la parallèle à l'axe $C/S = 3$ passant par le point N et cet axe.

LE SOLVANT EST DE L'EAU DE CHAUX A DIVERSES CONCENTRATIONS :

Les essais de filtration discontinue sont utilisés dans les mêmes conditions qu'avec l'eau distillée, mais celle-ci est remplacée par de l'eau de chaux.

Le tableau I rassemble les résultats d'une série de huit essais effectués successivement sur le même échantillon de C_3S avec une solution à $6,78 \cdot 10^{-3}$ mole. kg^{-1} de chaux.

La comparaison de la valeur moyenne de la concentration en silice $0,27 \cdot 10^{-3}$

mole. kg^{-1} avec celle obtenue dans les essais précédents avec l'eau, $1,19 \cdot 10^{-3}$ mole. kg^{-1} montre une nette diminution de la quantité d'ions silicates entraînés en solution.

Mais si l'on rapporte à cette concentration, l'accroissement ΔC de la concentration en chaux, on constate que le rapport $[\Delta C/S]_L$ est du même ordre de grandeur que le rapport $[C/S]_L$ obtenu avec l'eau : 4,19 contre 4,65.

Une construction graphique analogue à celle de la figure 2 peut encore rendre compte des points expérimentaux en prenant comme origine des axes de coordonnées, L, l'abscisse correspondant à la concentration de l'eau de chaux utilisée comme solvant. Les mêmes raisonnements supposant la dissolution congruente de C_3S_{sh} accompagnée de la précipitation de tout ou partie du CSH en compétition avec sa formation directe et la libération de chaux concomitante sont exactement transposables dans ce nouveau système de référence (fig. 3).

L'ensemble des points expérimentaux obtenus avec de l'eau de chaux de concentration croissante, jusqu'à la saturation, ont permis de tracer la courbe I (fig. 4), qui se situe tout entière dans le domaine du diagramme chaux-silice-eau sursaturé par rapport à la courbe de solubilité du CSH mais qui, comme celle-ci, est rapidement décroissante en fonction de la concentration en chaux.

Tableau I

(1g de C_3S - Dissolutions successives sur
le même échantillon)

N° Essai	Durée agita- tion (s)	Durée totale +ag.+filt. (s)	C CaO totale solution 10^{-3} mole.kg $^{-1}$	ΔC Accrois. CaO 10^{-3} mole.kg $^{-1}$	S SiO $_2$ solution 10^{-3} mole.kg $^{-1}$	Rapport molaire	
						C/S	$\Delta C/S$
1	25	60	8,32	1,54	0,34	24,10	4,48
2	20	60	7,78	1,00	0,27	28,30	3,62
3	20	60	7,82	1,04	0,30	26,30	3,52
4	20	60	7,80	1,08	0,28	27,30	3,56
5	20	60	7,79	1,01	0,26	29,60	3,83
6	20	60	7,99	1,21	0,26	30,35	4,58
7	20	60	7,62	0,84	0,24	31,00	3,43
8	20	60	8,16	1,38	0,26	31,40	5,31
9	20	60	8,02	1,24	0,23	34,40	5,34
Valeur moyenne des 7 premiers essais			7,87	1,10	0,28	28,14	3,86
Ecart type			0,22	0,22	0,03	2,44	0,47
Valeurs moyenne de l'ensemble des essais			7,92	1,15	0,27	29,20	4,19
Ecart type			0,22	0,22	0,03	2,52	0,77
Valeur moyenne des essais 2 à 7			7,80	1,03	0,27	28,81	3,76
Ecart type			0,12	0,12	0,02	1,83	0,43

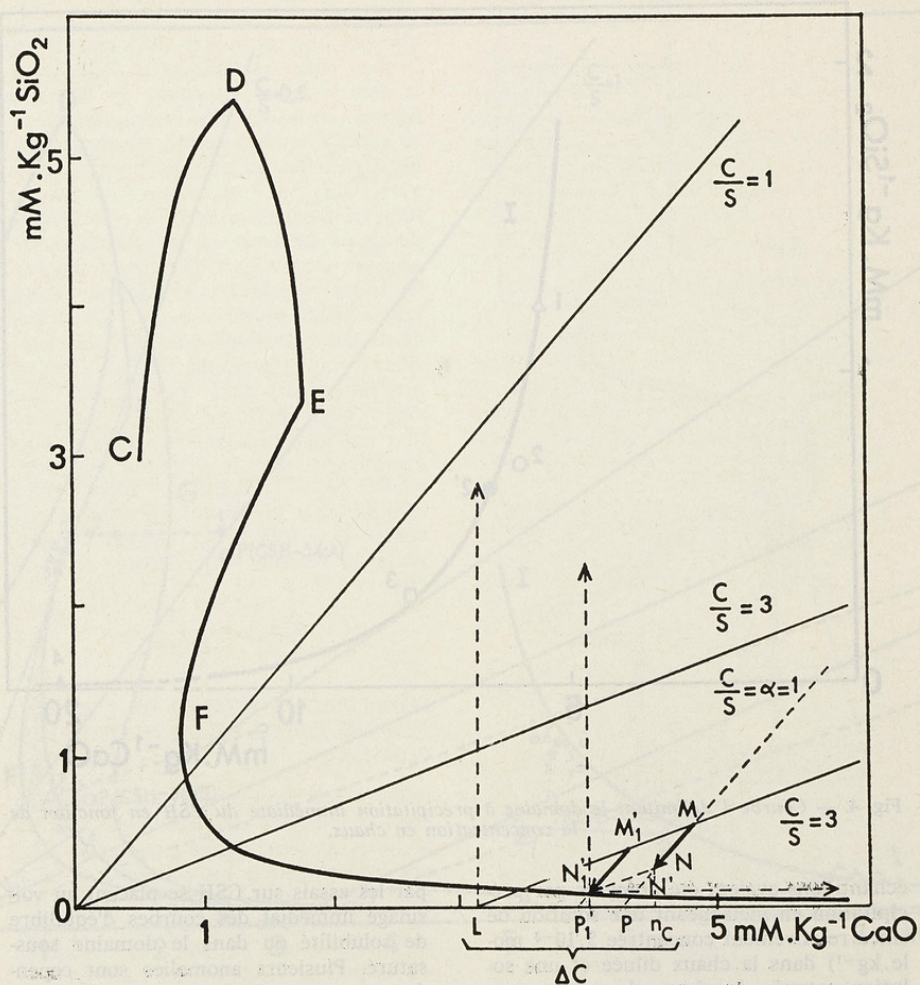


Fig. 3. — Construction graphique dans le cas où la filtration a été faite avec de l'eau de chaux de titre OL : la construction revient à transposer le diagramme précédent (fig. 2) dans les axes de coordonnées d'origine L.

ESSAI DE DISSOLUTION DES HYDRO-SILICATES PAR FILTRATION DISCONTINUE :

Bien qu'il eût suffi de se fier aux courbes de solubilité de CSH établies par Flint et Wells (28) ou par Greenberg (29) sur le diagramme chaux-silice-eau, des essais ont été entrepris pour vérifier que la dissolution de CSH sur filtre ne pou-

vait en aucun cas rendre compte des points expérimentaux de la courbe I (fig. 4) ; dans ce dessein, ont été effectuées, avec comme solvant de l'eau ou de l'eau de chaux à diverses concentrations, des expériences de filtration discontinue semblables à celles précédemment décrites mais dans lesquelles C_3S était remplacé sur le filtre par des échantillons de CSH exempts de C_3S . Ces

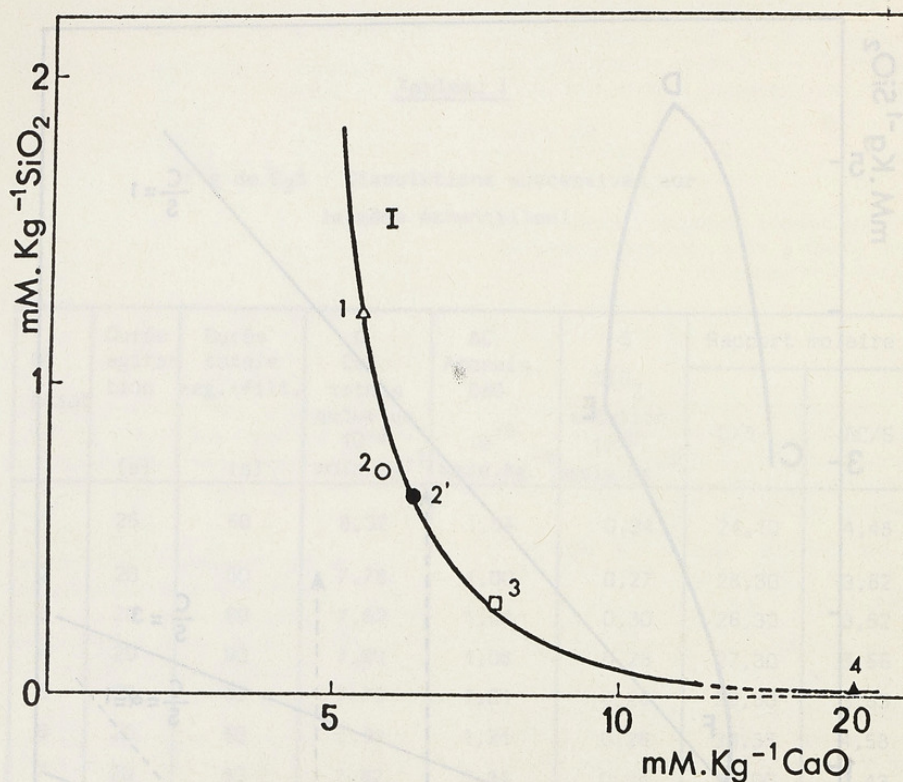


Fig. 4. — Courbe 1 délimitant le domaine à précipitation immédiate du CSH en fonction de la concentration en chaux.

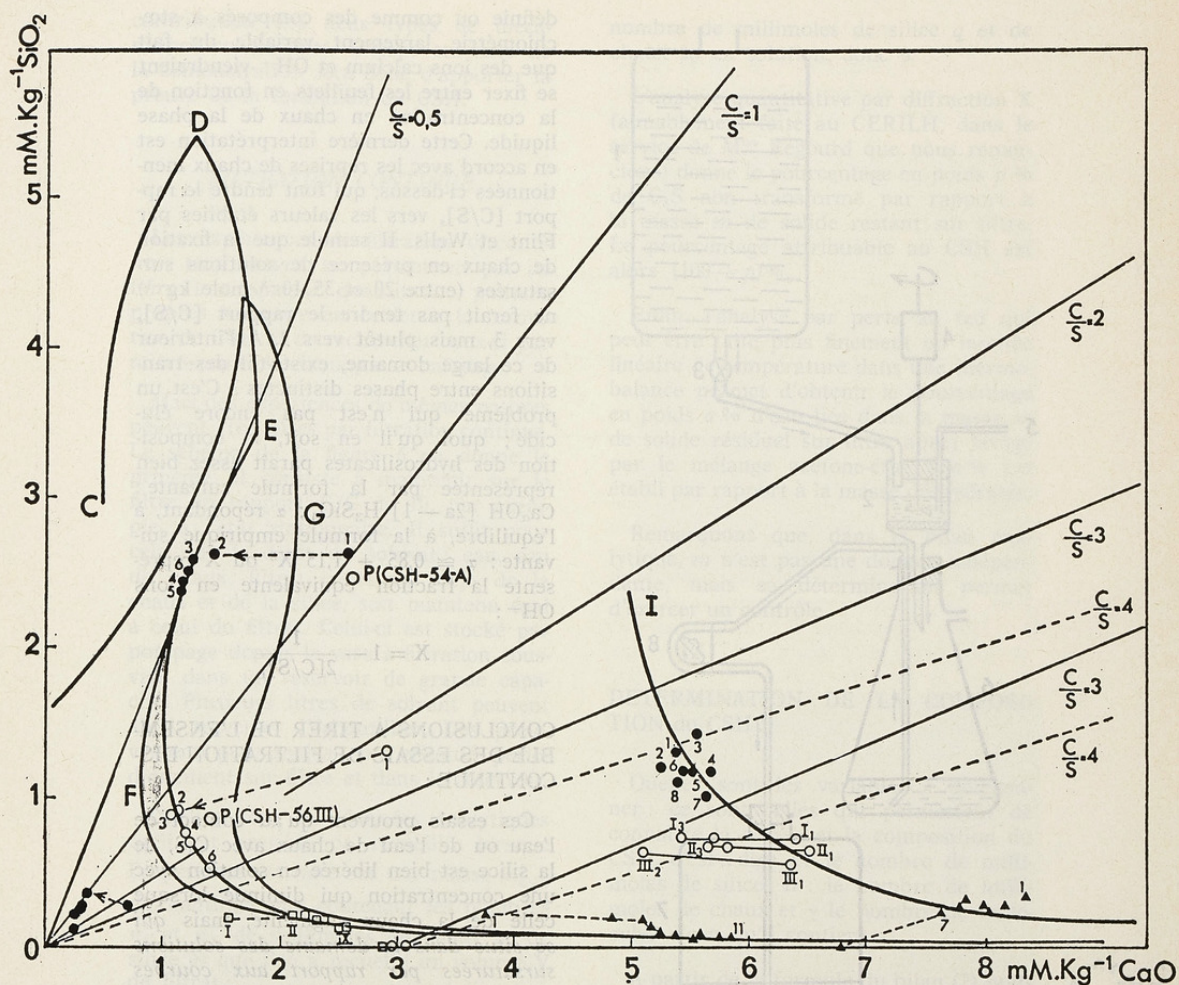
échantillons avaient été préparés par précipitation en mélangeant une solution de silice relativement concentrée $5 \cdot 10^{-3}$ mole.kg $^{-1}$) dans la chaux diluée et une solution saturée de chaux. Les deux souches obtenues se caractérisaient respectivement par un rapport $[C/S]_s$ égal à 0,90 et à 0,83.

Les résultats obtenus ont été reportés sur le diagramme chaux-silice-eau (fig. 5) en même temps que ceux des essais effectués précédemment sur C_3S .

Il apparaît clairement que les deux séries de points se distribuent dans des domaines du diagramme nettement distincts : alors que les points obtenus avec C_3S se situent au voisinage de la courbe I, dans le domaine sursaturé, ceux donnés

par les essais sur CSH se placent au voisinage immédiat des courbes d'équilibre de solubilité ou dans le domaine sous-saturé. Plusieurs anomalies sont cependant apparues dans les essais effectués avec l'eau comme solvant : le résultat du premier essai est en général aberrant puisque le point correspondant se place nettement dans le domaine sursaturé, quoique très loin de la courbe I. Cette anomalie paraît en relation avec le degré de dessiccation préalable du CSH. Elle est renforcée par un lavage préalable au mélange acétone-éther. Mais, dès le second essai, elle disparaît complètement.

Une autre anomalie est apparue dans les expériences de dissolution par l'eau de chaux : au premier essai, intervient un



abaissement important de la concentration en chaux dans le filtrat par rapport à la concentration dans l'eau de chaux de lavage. Le rapport $[C/S]_s$ du CSH augmente conjointement. Ceci traduit une fixation de chaux par le CSH. L'absorption de chaux se poursuit dans les essais suivants sur le même échantillon, mais les écarts tendent à s'atténuer jusqu'à la saturation. Les premiers points peuvent

se placer légèrement au-dessus de la courbe d'équilibre qui est rejointe à la saturation. Le rapport $[C/S]_s$ du CSH, qui était à l'origine de $0,850$ passe à la fin des essais à $1,067$, par exemple, avec de l'eau de chaux à $3 \cdot 10^{-3}$ mole.kg⁻¹. Le rapport $[C/S]_s$, déterminé par Flint et Wells (28) à l'équilibre avec une solution de chaux à $3 \cdot 10^{-3}$ mole.kg⁻¹ est $1,17$,

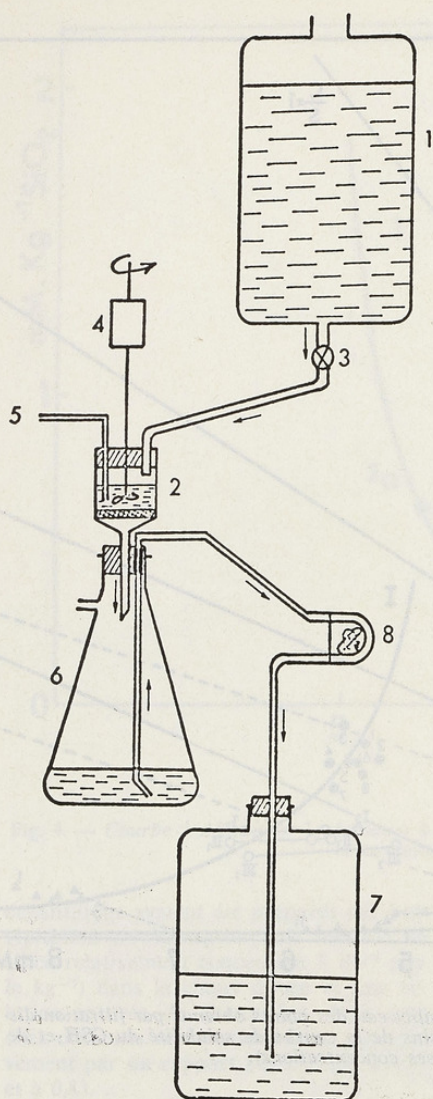


Fig. 6. — Schéma du montage expérimental utilisé pour les expériences de filtration continue sur C_3S .

Or, la constitution des CSH n'est pas encore bien connue ; il n'est pas définitivement établi, en particulier, s'ils doivent être considérés comme des mélanges de composés de stœchiométrie bien

définie ou comme des composés à stœchiométrie largement variable du fait que des ions calcium et OH^- viendraient se fixer entre les feuillets en fonction de la concentration en chaux de la phase liquide. Cette dernière interprétation est en accord avec les reprises de chaux mentionnées ci-dessus, qui font tendre le rapport $[C/S]_s$ vers les valeurs établies par Flint et Wells. Il semble que la fixation de chaux en présence de solutions sursaturées (entre 20 et $35 \cdot 10^{-3}$ mole. kg^{-1}) ne ferait pas tendre le rapport $[C/S]_s$ vers 3, mais plutôt vers 2. A l'intérieur de ce large domaine, existe-t-il des transitions entre phases distinctes ? C'est un problème qui n'est pas encore élucidé ; quoi qu'il en soit, la composition des hydrosilicates paraît assez bien représentée par la formule suivante : $Ca_\alpha OH [2\alpha - 1] H_3SiO_4$; α répondant, à l'équilibre, à la formule empirique suivante : $\alpha \cong 0,85 + 1,15 X^5$ où X représente la fraction équivalente en ions OH^- :

$$X = 1 - \frac{1}{2[C/S]_s}$$

CONCLUSIONS A TIRER DE L'ENSEMBLE DES ESSAIS DE FILTRATION DISCONTINUE :

Ces essais prouvent qu'au contact de l'eau ou de l'eau de chaux avec C_3S , de la silice est bien libérée en solution avec une concentration qui diminue lorsque celle de la chaux augmente, mais qui se situe dans le domaine des solutions sursaturées par rapport aux courbes d'équilibre de solubilité des CSH.

Comme des expériences comparatives ont permis de vérifier que du CSH exempt de C_3S ne pouvait donner ces points, il apparaît indubitablement que ceux-ci sont dus à la dissolution de C_3S_{sh} . Cette dissolution ne semble pas a priori congruente (de rapport stœchiométrique 3) puisque les rapports $[C/S]_s$ ou $[\Delta C/S]_s$ sont voisins de 4. Mais cet écart s'interprète facilement en conservant l'hypothèse de la congruence si l'on suppose la formation de CSH de rapport $[C/S]_s \approx 3$, quelle qu'en soit l'origine : précipitation, hydratation directe ou une

contribution des deux types de mécanismes concurrents. L'étape suivante de la démonstration sera donc d'apporter la preuve de la formation du CSH.

FILTRATION CONTINUE

Les expériences de filtration discontinue, trop brèves, ne permettent pas de faire une analyse quantitative poussée propres à mettre en évidence la formation de CSH ni de rechercher ceux-ci par microscopie électronique à balayage.

Mais des expériences de mêmes natures peuvent être faites par filtration continue. Le schéma de la figure 6 en donne le principe. Il consiste à maintenir sur le filtre un rapport E/C de 10, par exemple, à l'état stationnaire. Il suffit pour cela que le débit du solvant : eau, eau de chaux, filtrat contenant déjà de la chaux et de la silice, soit maintenu égal à celui du filtrat. Celui-ci est stocké par pompage depuis le vase à filtration sous-vidé dans un réservoir de grande capacité. Plusieurs litres de solvant peuvent ainsi traverser l'échantillon. Des prélèvements pour analyse sont effectués périodiquement sur filtre et dans le réservoir.

Quelles sont les données analytiques qu'il est possible de recueillir lorsque l'expérience est faite sur une masse $m_{C_3S}^0$ d'échantillon pur contenant les nombres n_C^0 et n_S^0 de millimoles de chaux et de silice et que l'on a recueilli un volume V de filtrat :

L'analyse par spectrométrie de flamme du filtrat permet de déterminer le

nombre de millimoles de silice q et de chaux βq en solution, donc β .

L'analyse quantitative par diffraction X (aimablement faite au CERILH, dans le service de M^{me} Regourd que nous remercions) donne le pourcentage en poids $p\%$ de C_3S non transformé par rapport à la masse m de solide restant sur filtre. Le pourcentage attribuable au CSH est alors $(100 - p)\%$.

Enfin, l'analyse par perte au feu qui peut être faite plus finement en montée linéaire de température dans une thermobalance permet d'obtenir le pourcentage en poids $a\%$ d'eau liée dans la masse m de solide résiduel sur filtre après lavage par le mélange acétone-éther ; $a\%$ est établi par rapport à la masse déshydratée.

Remarquons que, dans le bilan analytique, m n'est pas une donnée indépendante, mais sa détermination permet d'exercer un contrôle.

DETERMINATION DE LA COMPOSITION du CSH :

Quelles sont les variables à déterminer : ce sont celles qui permettent de connaître la masse et la composition du CSH, c'est-à-dire r : le nombre de millimoles de silice, αr : le nombre de millimoles de chaux et γ le nombre de molécules d'eau qu'il contient.

A partir de la formule du bilan (2) nous avons pu établir le système des trois équations nécessaires au calcul de ces inconnues :

$$\alpha r = n_C^0 - \beta q - \frac{3p}{100 M_{C_3S}} \left[(n_C^0 - \beta q)M_C + (n_S^0 - q)M_S \right] \left(1 + \frac{a}{100} \right)$$

$$r = n_S^0 - q - \frac{p}{100 M_{C_3S}} \left[(n_C^0 - \beta q)M_C + (n_S^0 - q)M_S \right] \left(1 + \frac{a}{100} \right)$$

$$\gamma = \left[(n_C^0 - \beta q)M_C + (n_S^0 - q)M_S \right] \frac{a}{100 M_H r}$$

22 MECANISMES D'HYDRATATION ET DE DURCISSEMENT DES CIMENTS

M_{C_3S} , M_C , M_S , M_H sont respectivement les masses molaires de C_3S , de la chaux, de la silice et de l'eau. L'introduction dans le programme de calcul des cinq données $m_{C_3S}^0$, q , βq , p et a suffit à la résolution complète du système.

A titre d'exemple, voici les données et les résultats du calcul sur un échantillon

de 20 g de C_3S T_1 pur traversé par 19,54 kg d'eau en 75 mn.

Tableau II

Données	$m_{C_3S}^0$ g	p %	a %	$10^{-3} \beta q$ mole.kg ⁻¹	$10^{-3} \beta q$ mole.kg ⁻¹
	20,0	74	4,80	81,51	24,38

Résultats	m g	αr 10^{-3} mole.kg ⁻¹	r 10^{-3} mole.kg ⁻¹	α	γ	β	m_{CSH} g
	14,63	38,98	15,79	2,47	2,36	3,34	3,80

L'existence du CSH n'est donc pas douteuse puisque la masse formée est voisine de 4 g et il est remarquable que ce résultat ait été obtenu alors que l'écart au rapport stœchiométrique 3 en solution est relativement petit, puisque $\beta = 3,34$. Cependant, les concentrations stationnaires en chaux $4,17 \cdot 10^{-3}$ mole.kg⁻¹ et en silice $1,25 \cdot 10^{-3}$ mole.kg⁻¹ tombent bien dans le domaine sursaturé au voisinage de la courbe I définie au moyen des expériences de filtration discontinue avec lesquelles la correspondance est donc très satisfaisante.

Quant à la formule du CSH obtenue, elle a été précisée en prenant la moyenne d'un groupe de cinq expériences faites sur cinq échantillons frais de C_3S_{T1} pur dans des conditions analogues. Les résultats sont rassemblés dans le tableau III :

Tableau III

n° de l'essai	α	γ
1	2,47	2,36
2	1,84	3
3	1,94	2,08
4	2,10	1,76
5	1,71	2,54
moyenne	2,01	2,35

Ainsi, le rapport $[C/S]_s$ du CSH est voisin de 2 et le nombre de molécules d'eau compris entre 2 et 2,5, ce qui correspond à une formule intermédiaire entre $Ca_2(OH)_2H_2SiO_4$ et $Ca_2(OH)_3H_3SiO_4$. Mais, la masse molaire n'étant pas déterminée, c'est arbitrairement que l'on a pris comme base un ion silicate dans la formule.

RECHERCHE DU CSH EN MICROSCOPIE ELECTRONIQUE A BALAYAGE :

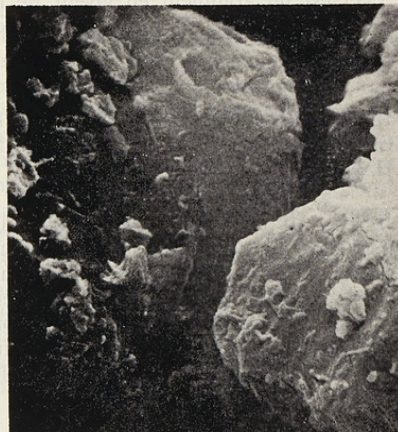
Grâce à son aspect morphologique caractéristique, le CSH peut être facilement mis en évidence sur des grains de C_3S par microscopie électronique à balayage. C'est pourquoi il est surprenant de constater que sur les échantillons traités par filtration continue et renfermant de 10 à 15 % de CSH, ces aspects caractéristiques font défaut, sauf dans les anfractuosités d'un petit nombre de grains. Les vues rassemblées sur la planche figure 7 montrent des grains dont l'aspect n'est pas modifié par rapport à celui de grains de C_3S non traités et d'autres où l'on reconnaît quelques formations assez typiques, attribuables à la présence de CSH.

Comme l'existence d'hydrates n'est pas douteuse, l'explication la plus plausible est que le mouvement d'entraînement de la phase liquide à travers le filtre (débit d'un quart de litre par minute environ)

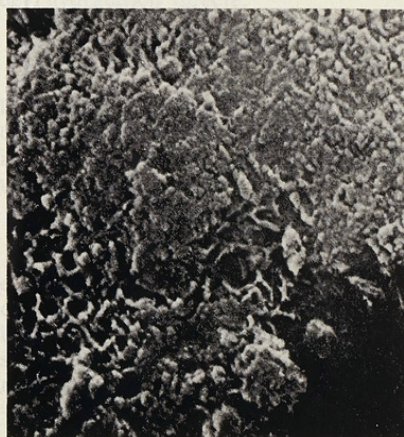
Fig. 10-III. — Aspects du produit solide obtenu en fin de dissolution sur filtre de $C_3S_{(L)}$.



1. Grain de $C_3S_{(L)}$, n'ayant subi aucun traitement. $G = 4\ 500$.



2. Echantillon solide obtenu à la fin de l'expérience 40. (% eau liée = 1,85). $G = 11\ 000$.



3. $G = 22\ 000$.



4. $G = 22\ 000$.

Surface de grains après le 6^e essai de dissolution sur filtre de l'expérience 26 (% eau liée = 6,9).

Fig. 7. — Vue au microscope électronique à balayage de grains de C_3S après essai de filtration continue.

était : $\text{CaO} : 3,80 \cdot 10^{-3} \text{ mole.kg}^{-1}$; $\text{SiO}_2 : 1,17 \cdot 10^{-3} \text{ mole.kg}^{-1}$; $[\text{C/S}]_L = 3,25$. Après un passage durant 15 mn, d'un volume $V = 14,08 \text{ l}$ de filtrat, la nouvelle composition était : $\text{CaO} : 4 \cdot 10^{-3} \text{ mole.kg}^{-1}$; $\text{SiO}_2 : 1,11 \cdot 10^{-3} \text{ mole.kg}^{-1}$; $[\text{C/S}]_L = 3,60$.

FILTRATION CONTINUE AVEC UNE
SOLUTION DE TITRE CONNU EN
CHAUX ET SILICE :

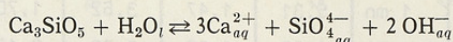
L'origine des axes de référence doit coïncider avec le point L de coordonnées correspondant aux concentrations en chaux et silice dans la solution initiale.

Fig. 8. — Construction graphique dans le cas d'une filtration continue au moyen d'une solution de composition représentée par le point L.

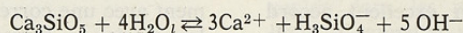
sent cas de figure, a été supposé de rapport $[C/S]_s = 2$ (suivant MP) ne rencontre aucune difficulté pour rendre compte du point N.

Il n'en est pas de même pour la théorie de l'hydratation directe. En effet, lorsque la concentration en chaux s'accroît de LP, la quantité de CSH représentée par MP peut apparaître, mais il n'est pas possible de rendre compte par cette théorie du trajet PN et donc du point expérimental. Il faut nécessairement, pour cela, faire appel à la précipitation qui peut seule rendre compte d'un abaissement de la concentration en silice sous l'influence d'une augmentation de la concentration en chaux.

Cette remarque est très importante, car elle suggère que, pendant toute la période de croissance de la concentration en chaux dans l'eau de gachage dès qu'elle est accompagnée d'une décroissance de la concentration en silice, il est nécessaire d'admettre la précipitation de CSH, même si l'on est favorable à l'hypothèse de l'hydratation directe.



le conduit à prévoir une valeur de l'ordre de la mole.kg⁻¹ pour l'activité des ions en solution, ce qui représenterait une solubilité considérable.



et nous obtenons dans les conditions de dissolution congruente : $x\gamma_{\pm} = 0,192$ mole.kg⁻¹ (x = concentration molaire massique des ions Ca²⁺) ce qui laisse également supposer une solubilité élevée (avec $\gamma_{\pm} < 1$).

Toutefois, nous avons vu, au début de cet exposé que l'hydroxylation superficielle devait contribuer à un abaissement important de l'enthalpie libre et par conséquent à une diminution de la solubilité de C₃S_{sh} par rapport à C₃S anhydre. Avec l'évaluation la plus pessimiste correspondant aux valeurs que nous avons données, soit un abaissement d'enthalpie libre $\Delta G' = -75$ KJ.mole⁻¹ pour l'hy-

EXPERIENCES DE SIMULATION SUR FILTRE ET CINETIQUE DE PRECIPITATION

Si les résultats des expériences rapportées jusqu'ici n'excluent pas l'hydratation directe, elles établissent la nécessité de la dissolution de C₃S_{sh} pour expliquer l'existence d'une solution sursaturée par rapport au CSH. La question qui se pose alors est celle de savoir si les concentrations observées par filtration discontinue ou continue avec l'eau comme solvant, qui ne dépassent jamais 5,6.10⁻³ mole.kg⁻¹ de CaO et 1,4.10⁻³ mole.kg⁻¹ de SiO₂, marquent la limite de solubilité de C₃S_{sh} ou la proximité de la courbe de supersolubilité du CSH ? Dans le premier cas, il s'agirait d'un résultat thermodynamique, dans le second d'un effet cinétique.

ASPECTS THERMODYNAMIQUES

Un calcul effectué par H.-N. Stein (30) à partir des données thermochimiques relatives à la réaction

Nous avons effectué un calcul semblable à partir de la réaction :

droxylation superficielle et $\Delta G'' = -41$ KJ.mole⁻¹ seulement pour le passage à la solution en équilibre avec CSH, la solubilité de C₃S_{sh} serait encore de 4.10⁻³ mole.kg⁻¹ (SiO₂ : 4.10⁻³ mole.kg⁻¹, CaO : 12.10⁻³ mole.kg⁻¹) c'est-à-dire environ 2,5 fois supérieure aux valeurs des concentrations les plus élevées obtenues par filtration discontinue.

SIMULATION SUR FILTRE

Ces essais consistent à mélanger sur filtre millipore un volume calculé d'eau de chaux de titre connu avec une solution relativement riche en silice dans

l'eau de chaux diluée afin d'obtenir dans le mélange des concentrations théoriques en chaux et en silice : 1) dans le rapport stœchiométrique 3, correspondant à une dissolution congruente simulée de C_3S_{sh} ; 2) se situant dans le domaine sursaturé par rapport à CSH.

Ainsi, en mélangeant 46,5 ml d'une solution de composition : $CaO : 1,34 \cdot 10^{-3}$ mole.kg $^{-1}$, $SiO_2 : 4,40 \cdot 10^{-3}$ mole.kg $^{-1}$ avec un volume égal d'une solution de chaux à $12,70 \cdot 10^{-3}$ mole.kg $^{-1}$, la solution obtenue a la composition théorique suivante : $CaO : 7,02 \cdot 10^{-3}$ mole.kg $^{-1}$, $SiO_2 : 2,20 \cdot 10^{-3}$ mole.kg $^{-1}$ $[C/S]_L = 3,19$.

Deux groupes d'expériences ont été effectués, différant par la manière de réaliser le mélange, dans le premier, les solutions sont simplement versées simultanément sur le filtre, dans le second, elles sont mélangées au-dessus du filtre en projetant l'un contre l'autre les filets de deux seringues.

Dans chaque groupe, les trois essais diffèrent seulement par le temps de séjour sur filtre. Voici par exemple, les résultats des essais effectués avec projection par seringues pour obtenir 10 ml de mélange :

N°	Temps			Solution			Solide		
	Ecoulement (s)	Contact sur filtre (s)	Durée essai	CaO millimo- le.kg $^{-1}$	SiO $_2$ millimo- le.kg $^{-1}$	C/S	CaO 10 $^{-2}$ mM	SiO $_2$ 10 $^{-2}$ mM	C/S
I	5	0	45 s	5,82	1,60	3,64	1,20	0,60	2,00
II	10	10	1 mn	5,31	1,47	3,62	1,70	0,73	2,33
III	10	35	1mn 20	4,87	1,32	3,70	2,15	0,88	2,44

Il est remarquable de constater que ces résultats sont en excellent accord avec ceux obtenus par dissolution de C_3S_{sh} en filtration discontinue, en ce qui concerne non seulement la valeur des concentrations et du rapport $[C/S]_L$, mais aussi celle du rapport $[C/S]_s$ proche de 2, dans les quelques milligrammes de CSH obtenus pour 10 ml de filtrat.

Ces résultats ont été reportés sur le diagramme chaux-silice-eau (fig. 10), ce qui permet de constater que les points expérimentaux viennent se placer à proximité de la courbe I tracée à partir des essais de filtration discontinue sur C_3S et de matérialiser le trajet MN de la construction graphique.

De nombreuses autres expériences plus récentes ont antérieurement confirmé ces

résultats et ont permis de simuler également avec une correspondance excellente, les essais de filtration discontinue sur C_3S avec de l'eau de chaux ; il suffit pour cela de calculer la composition des solutions à mélanger de façon que le rapport théorique $[C/S]_L$ dans le mélange soit nettement supérieur à 3. Ainsi en mélangeant sur filtre à l'aide de seringues 10 ml d'une solution à $3,07 \cdot 10^{-3}$ mole.kg $^{-1}$ en SiO_2 et $0,96 \cdot 10^{-3}$ mole.kg $^{-1}$ en CaO , on obtient un mélange de composition théorique : $CaO : 22,45 \cdot 10^{-3}$ mole.kg $^{-1}$; $SiO_2 : 1,29 \cdot 10^{-3}$ mole.kg $^{-1}$; $[C/S]_L = 17,40$. La composition du filtrat obtenu en quelques secondes est : $CaO : 19,9 \cdot 10^{-3}$ mole.kg $^{-1}$; $SiO_2 : 0,19 \cdot 10^{-3}$ mole.kg $^{-1}$; $[C/S]_L = 166$. Dans le CSH formé : $[C/S]_s = 2,18$.

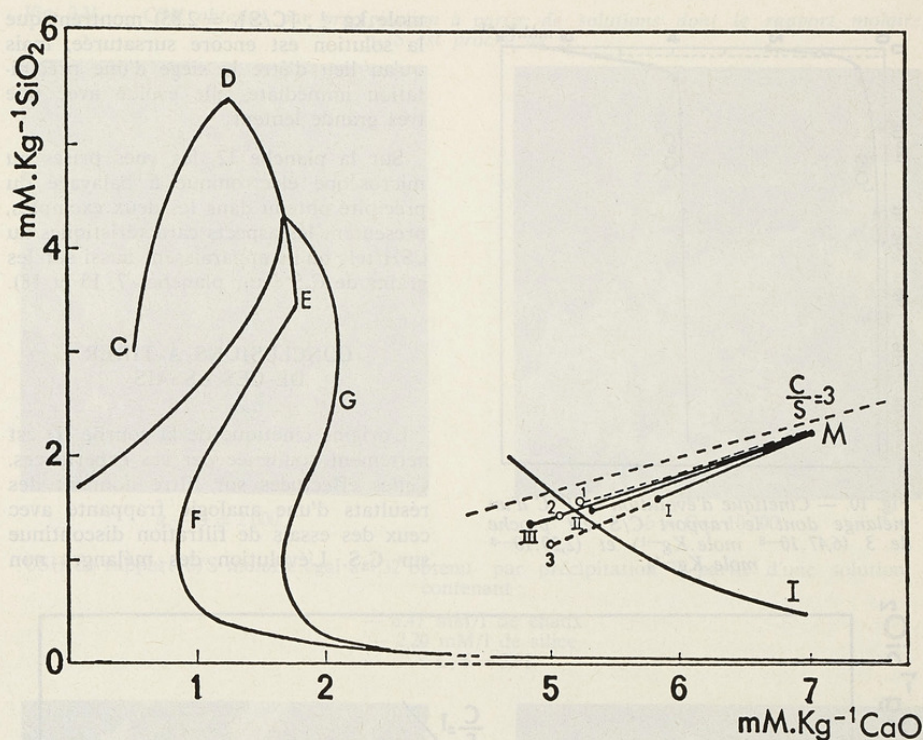


Fig. 9. — Expériences de simulation en système ouvert à partir de mélanges de composition représentées par le point M.

ASPECTS CINETIQUES

Ces expériences sont tout à fait complémentaires des essais précédents sur filtre. Elles consistent aussi à mélanger deux solutions de composition convenable pour obtenir une composition théorique de rapport $[C/S]_L \approx 3$ correspondant au domaine sursaturé.

Mais le mélange n'est pas effectué sur filtre. En revanche la cinétique de précipitation est suivie par prélèvements et dosages.

La figure 10 montre les courbes d'évolution en fonction du temps des concentrations en chaux et en silice d'un mélange de composition théorique initiale : $\text{CaO} : 12,87 \cdot 10^{-3} \text{ mole.kg}^{-1}$; $\text{SiO}_2 : 2,20 \cdot 10^{-3} \text{ mole.kg}^{-1}$; $[C/S]_L = 2,93$.

La précipitation est immédiate et très rapide dans les premières minutes. La ligne de rappel en pointillé correspondant à la composition du filtrat dans les essais précédents de mélange sur filtre où l'élimination des germes provoquait un ralentissement que l'on ne retrouve ici qu'à plus faible concentration. L'évolution se poursuit mais de plus en plus lentement à mesure que la sursaturation diminue. Cette situation est bien mise en évidence figure 11, par le report sur le diagramme chaux-silice-eau des points représentatifs de la composition du mélange au cours de son évolution.

Les points relatifs à un autre essai, dans lequel la composition initiale du mélange avait été choisie pour tomber à gauche et au-dessous de la courbe I : ($\text{CaO} : 3 \cdot 10^{-3} \text{ mole.kg}^{-1}$; $\text{SiO}_2 : 1,05 \cdot 10^{-3}$

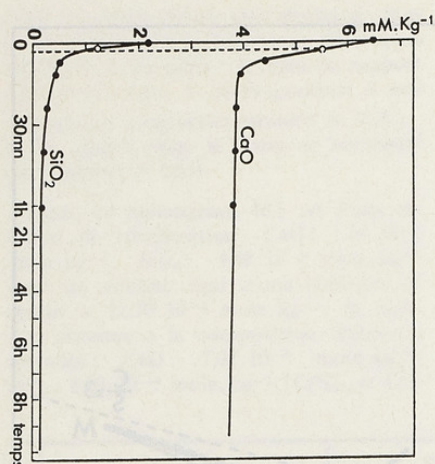


Fig. 10. — Cinétique d'évolution à 21 °C d'un mélange dont le rapport C/S est proche de 3 ($6,47 \cdot 10^{-3}$ mole.Kg $^{-1}$) et ($2,20 \cdot 10^{-3}$ mole.Kg $^{-1}$).

mole.kg $^{-1}$; $[C/S]_L = 2,85$) montrent que la solution est encore sursaturée, mais qu'au lieu d'être le siège d'une précipitation immédiate, elle évolue avec une très grande lenteur.

Sur la planche 12, les vues prises au microscope électronique à balayage du précipité obtenu dans les deux exemples, présentent les aspects caractéristiques du CSH tels qu'ils apparaissent aussi sur les grains de C $_3$ S (voir planches 7, 15 et 18).

CONCLUSIONS A TIRER DE CES ESSAIS

L'origine cinétique de la courbe (I) est nettement soulignée par ces expériences. Celles effectuées sur filtre donnent des résultats d'une analogie frappante avec ceux des essais de filtration discontinue sur C $_3$ S. L'évolution des mélanges non

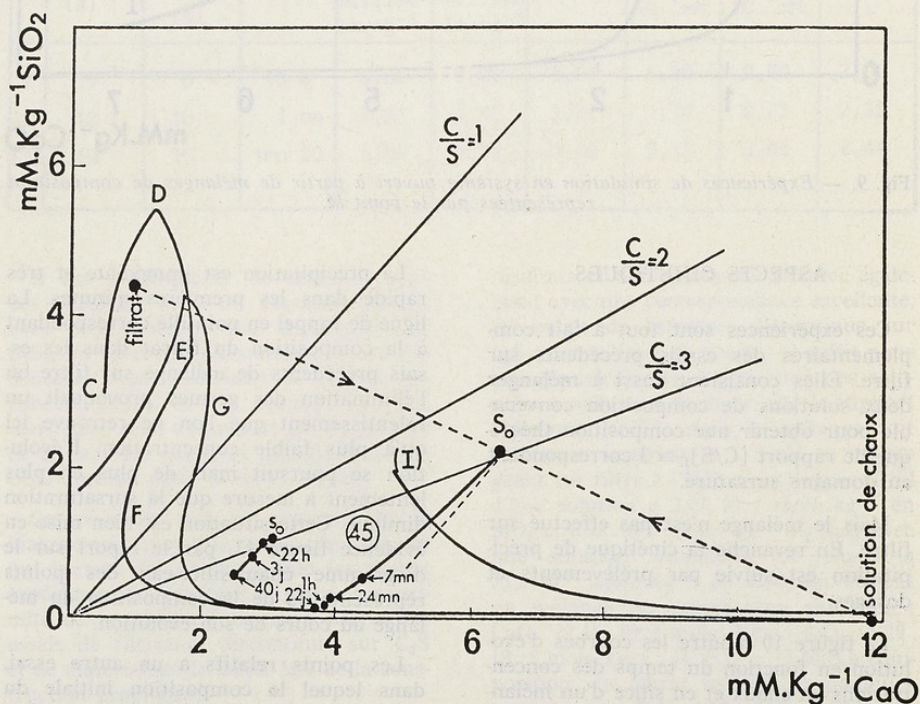


Fig. 11. — Report sur le diagramme chaux-silice-eau des variations de composition dans l'expérience précédente (fig. 10), et dans les expériences faites avec un mélange de composition initiale: $3 \cdot 10^{-3}$ mole.Kg $^{-1}$ de chaux et $1 \cdot 10^{-3}$ mole.Kg $^{-1}$ de silice.

Fig. 3-V. — CSH obtenus par précipitation à partir de solutions dont le rapport molaire C/S est proche de 3.



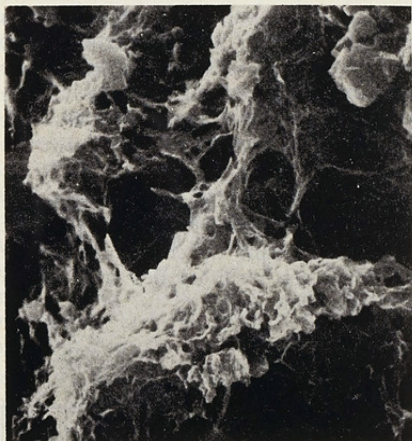
a — $G = 2\,000$



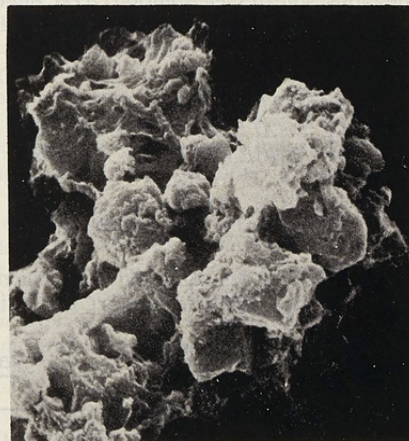
b — $G = 10\,000$

CSH de rapport C/S molaire égal à 1,32 obtenu par précipitation à partir d'une solution contenant :

- 6,47 mM/l de chaux
- 2,20 mM/l de silice
- $C/S = 2,93$.



c) $G = 10\,000$.



d) $G = 10\,000$.

CSH de rapport C/S molaire = 1,06, obtenu par précipitation à partir d'une solution contenant :

- 3 mM/l de chaux,
- 0,05 mM/l de silice,
- $C/S = 2,85$.

Fig. 12. — Vue au microscope électronique à balayage de CSH obtenus par précipitation à partir du mélange de deux solutions.

filtrés confirme que le domaine situé au-dessus de la courbe (I) est bien une zone de précipitation immédiate tandis que celui situé au-dessous est une zone à germination et évolution très lente.

Dans ces conditions, le caractère déjà peu vraisemblable d'un mécanisme réunissant la dissolution de C_3S_{sh} nécessaire pour rendre compte des points expérimentaux dans le domaine sursaturé et la formation simultanée du CSH pur par une transformation solide-solide excluant le passage par la dissolution paraît encore plus douteux.

En revanche, la formation du CSH par précipitation semble l'hypothèse la plus probable car on voit mal par quelle coïncidence la solubilité de C_3S_{sh} se trouverait juste limitée aux valeurs des concentrations représentées par la courbe I.

Il est intéressant d'examiner maintenant quelle portée peut avoir l'objection suivant laquelle ces arguments ne sont valides que pour un rapport E/C élevé. Nous allons montrer que le facteur qui intervient pour abaisser la concentration des ions silicates en solution, n'est nullement le rapport E/C, mais la valeur de la concentration en chaux.

*VALIDITE DU MECANISME
DE LE CHATELIER A FAIBLE E/C
ET A CONCENTRATION ELEVEE
EN CHAUX
FILTRATION SOUS EAU OU EAU
DE CHAUX PULVERISEE*

Pour réaliser des conditions expérimentales dans lesquelles le rapport E/C soit

petit ($E/C < 1$) et où l'analyse de la phase liquide soit néanmoins possible, nous avons utilisé, non une pâte, mais un échantillon de C_3S pulvérulent sur filtre millipore comme dans les expériences de filtration discontinue; mais, à la place de l'eau ou de l'eau de chaux versée sur le filtre, un jet de liquide pulvérisé est envoyé sur le lit de poudre avec un réglage tel que des gouttelettes ne puissent se déposer sur les parois de l'entonnoir de filtration. Grâce à l'aspiration de la trompe à eau, le liquide qui parvient sur le lit de C_3S uniformément étalé est immédiatement aspiré et un régime d'écoulement permanent est créé. Le pulvérisateur utilisé est celui du spectromètre d'absorption de flamme qui donne un aérosol exempt de grosses gouttes.

La durée d'une expérience est de 10 mn pendant lesquelles le volume du filtrat recueilli est 12,5 ml. Les essais sont très reproductibles et sur un échantillon de 500 mg de C_3S pur T_1 , donnent les concentrations suivantes: $3,70 \leq CaO \leq 3,80 \cdot 10^{-3}$ mole.kg⁻¹; $1,14 \leq SiO_2 \leq 1,15 \cdot 10^{-3}$ mole.kg⁻¹; $3,24 \leq [C/S]_L \leq 3,29$.

Ces résultats sont très comparables à ceux obtenus en filtration continue avec un rapport $E/C = 10$ et très voisins de la congruence (rapport stœchiométrique 3), le léger écart pouvant être attribué à la formation de CSH.

Une série d'expériences analogues a été faite avec de l'eau de chaux pulvérisée dont le titre était $3,95 \cdot 10^{-3}$ mole.kg⁻¹. Il est intéressant de constater, comme l'illustrent les résultats des trois essais rapportés ci-dessous :

Tableau IV

CaO 10^{-3} mole.kg ⁻¹	ΔCaO 10^{-3} mole.kg ⁻¹	SiO ₂ 10^{-3} mole.kg ⁻¹	$\Delta C/S$
5,35	1,40	0,419	3,34
5,36	1,41	0,402	3,50
5,15	1,20	0,400	3,22

la proximité du rapport stœchiométrique 3 de $\Delta C/S$, ce qui établit la conservation du mécanisme de dissolution et formation de CSH en présence de chaux et la correspondance excellente avec les résultats de filtration continue ou discontinue à l'aide d'une solution de chaux de titre analogue. Les valeurs obtenues se placent pratiquement sur la courbe I.

Nous pouvons donc énoncer : « les résultats obtenus à grands rapports E/C ($E/C \geq 10$) pour la dissolution de C_3S_{sh} dans l'eau ou l'eau de chaux et la formation concomitante de CSH se conservent à petits rapports E/C ($E/C < 1$) ». Ces résultats peuvent donc être étendus à des pâtes.

INFLUENCE D'UNE FORTE CONCENTRATION EN CHAUX

Le dosage colorimétrique de la silice (réduction du complexe silicomolybdique) offre sans doute une sensibilité beaucoup plus grande que la spectrométrie d'adsorption de flamme, ce qui permettrait de prolonger dans le domaine de la chaux sursaturée notre étude expérimentale de la dissolution de C_3S_{sh} . Mais en attendant les résultats de cette étude complémentaire, il est possible de calculer la concentration à laquelle devrait descendre la silice, à mesure que la concentration de la chaux s'élève, pour maintenir à une valeur constante le degré de sursaturation β , celui-ci se confondant avec le terme sous le signe Log de l'affinité chimique. Nous avons fait le calcul en admettant un CSH de rapport C/S = 2 et par simplification, en considérant seulement des ions $H_3SiO_4^-$. Mais le même type de calcul pourrait être répété avec des ions $H_2SiO_4^{2-}$. La constante d'équilibre $K = 5 \cdot 10^{-15}$ a été établie en reportant dans la même équation des valeurs expérimentales tirées de la courbe de solubilité de CSH à plus basse concentration en chaux. Dans ces conditions, le degré de sursaturation

$$\beta = \frac{(x\gamma \pm)^6 \times 3(1-X)}{5 \cdot 10^{-15}},$$

où x est la concentration en ions calcium

et $X = \frac{\psi}{2x}$ la fraction anionique d' OH^- dont la concentration est ψ (23) se maintient constant pour les valeurs de x et de y (concentration en $H_3SiO_4^-$) données dans le tableau V :

Tableau V

x 10^{-3} mole.kg ⁻¹	x	y 10^{-3} mole.kg ⁻¹	β
7,4	0,75	3,7	6,9
7,8	0,85	2,34	6,91
8	0,90	1,6	6,98
8,5	0,935	1,10	6,85
9	0,953	0,84	6,92
10	0,9735	0,53	6,92
...	...	...	...
36	0,9999	$7,2 \cdot 10^{-3}$	6,98

Les points correspondant aux concentrations moyennes ont été reportés sur le diagramme chaux-silice-eau et réunis par une courbe qui se situe entre la courbe (I) et la courbe de solubilité présumée de C_3S_{sh} (fig. 13). Mais il est intéressant de constater qu'à $36 \cdot 10^{-3}$ mole.kg⁻¹ en CaO, la sursaturation se maintient au même niveau ($\beta = 6,98$), lorsque la concentration en silice tombe à 7 micromoles.kg⁻¹, quantité indosable par spectrométrie d'absorption de flamme.

Ainsi, dans le domaine sursaturé en chaux, le processus de formation du CSH par dissolution congruente-précipitation doit conserver son efficacité puisqu'il lui correspond la même affinité chimique que dans le domaine sous-saturé.

EXAMEN DE QUELQUES OBJECTIONS ET CONCLUSIONS

La place manque ici pour rapporter les résultats d'autres expériences que nous avons réalisées et qui vont tous dans le même sens, celui de la validité de la thèse de Le Chatelier. Nous nous bornons à suggérer des réponses aux quel-

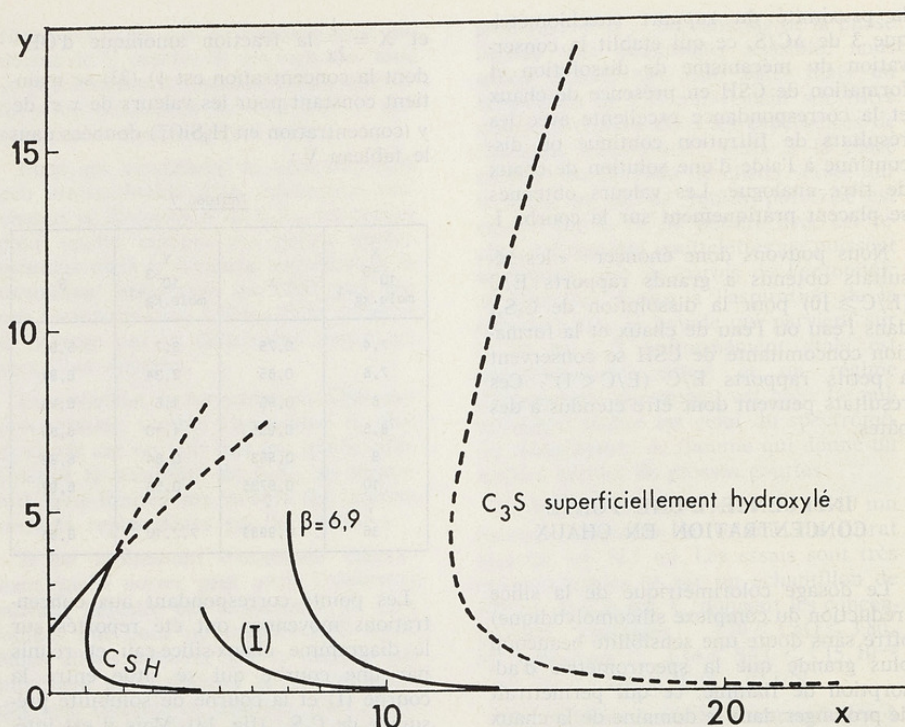


Fig. 13. — Mise en place sur le diagramme chaux-silice-eau de la courbe calculée pour laquelle le diagramme de sursaturation est constant. $\beta = 6,9$.

ques objections qui n'ont pas encore été examinées :

OBJECTIONS

Parmi celles qui sont le plus souvent faites, nous retiendrons particulièrement :

L'absence d'hydratation le long de la branche ascendante d'une courbe d'évolution d'un échantillon de C_3S agité dans l'eau :

Cette objection ne résiste pas à la simple réflexion, car quel que soit le type de mécanisme d'hydratation envisagé, l'enrichissement en chaux de l'eau de gâchage est le corollaire de la formation de CSH de rapport $[C/S]_s < 3$. Mais l'expérience donne une réponse directe. La figure 14 présente la branche ascendante

de deux courbes d'évolution A et B. La courbe A a été obtenue à partir d'un mélange initial de C_3S et d'eau dans un rapport $E/C = 10$, tandis que la courbe B représente l'évolution d'un mélange, dans les mêmes proportions, de C_3S et d'une solution sursaturée de chaux à $33 \cdot 10^{-3}$ mole. kg^{-1} . Sur le même graphique, sont portés les taux d'hydratation correspondants, ce qui met en évidence le retard pris par l'hydratation durant les 4 ou 5 premières heures, dans l'expérience B. Ce retard n'est pas rattrapé dans la suite de l'évolution.

Il apparaît ainsi clairement que le freinage de la dissolution de C_3S_{sh} entraîne celui de l'hydratation, ce qui établit un lien entre les deux processus. Il faut cependant noter la variation initiale de la concentration en chaux, d'une amplitude de 2 à $5 \cdot 10^{-3}$ mole. kg^{-1} qui se manifeste

de façon reproductible au premier contact de C_3S avec la solution dans l'expérience B. Doit-on l'attribuer à une adsorption ou à un début de précipitation de la chaux ? La réponse est encore incertaine.

La microscopie électronique à balayage permet en outre de vérifier, dans l'expérience A seulement, la présence sur les grains de C_3S de CSH dont les aspects caractéristiques sont aisément reconnaissables, après seulement 1 h 30 d'agitation dans l'eau. C'est ce que montrent les clichés 3 et 4 de la planche 15. Au maximum de la courbe d'évolution, ces aspects sont simplement renforcés. En revanche, ce n'est qu'à partir du maximum, le long de la branche descendante, que l'on rencontre des cristaux de Portlandite (cliché 6), témoignant de la précipitation de la chaux sursaturée.

La période dormante :

L'existence d'une « période dormante », c'est-à-dire d'un palier dans le tracé microcalorimétrique, obtenu à partir d'une pâte précisément pendant les 4 ou 5 premières heures de l'évolution, est un argument de choix souvent présenté en faveur d'une « période d'induction » qui précéderait la formation du CSH et la précipitation de la chaux. En ce qui concerne cette dernière, il est certain que la chaux ne précipite que lorsque sa solution est sursaturée à environ $36 \cdot 10^{-3}$ mole.kg⁻¹ après une période d'induction de plusieurs heures. Mais ce n'est certainement pas le cas, comme nous venons de l'établir, pour le CSH. Néanmoins, l'existence d'une période dormante (calorimétrique, mais non chimique) se comprend très bien si l'on prend en considération ces quelques valeurs numériques.

Le long de la branche ascendante, dans le cas d'une pâte préparée avec 100 g de C_3S , pour $E/C < 1$, il ne se dissout au maximum que 1,19 g de C_3S_{sh} [compté comme $Ca_5(OH)_5H_3SiO_4$] en 4 ou 5 heures et il ne se forme simultanément que 1,1 g de CSH. La vitesse du dégagement de chaleur est donc extrêmement faible. Nous avons pu estimer, au début de cet exposé la variation d'enthalpie libre

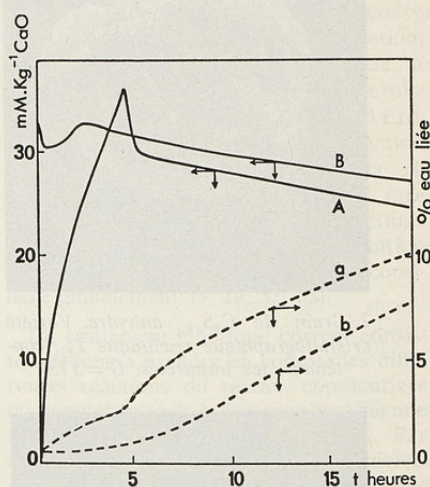


Fig. 14. — Comparaison d'une courbe d'évolution normale (A) à $E/C = 10$ et d'une courbe obtenue par agitation de C_3S dans la chaux à $33 \cdot 10^{-3}$ mole.Kg⁻¹. (Courbe B) Courbes a et b : pourcentages d'eau liée correspondant.

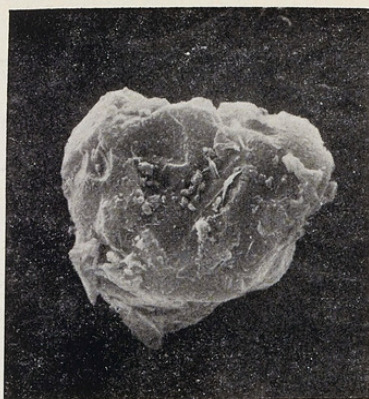
relative à la précipitation de CSH à $\Delta G'' = -41$ KJ.mole⁻¹, alors que celle accompagnant l'hydroxylation superficielle avait été évaluée à $\Delta G' = -75$ KJ.mole⁻¹. Or, cette hydroxylation a lieu très brusquement au premier contact de l'eau avec la surface des 100 g d'échantillon. Il ne faut donc pas s'étonner de l'existence d'un pic initial relativement important suivi d'un palier. L'effet thermique important n'apparaît ensuite que quand la précipitation de la chaux débute et permet à un état quasi stationnaire de s'établir entre dissolution et précipitation, puisque ce sont les 99 g de C_3S restant qui vont seulement pouvoir s'hydrater.

Ceci nous amène tout naturellement à des considérations cinétiques :

CINETIQUE DE L'EVOLUTION EN SYSTEME FERME

En regard des expériences de filtration discontinue ou continue que nous avons classées sous le nom d'« expériences en système ouvert », celles relatives à l'évo-

Fig. 3-II. — Transformation au cours du temps de grains de C_3S . Courbe de Wells à $E/C = 10$



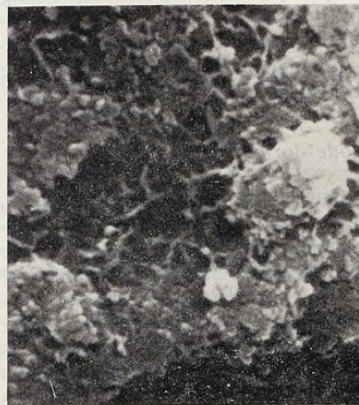
2. Grain de $C_3S_{(L)}$ anhydre. Variété cristallographique triclinique T_{11} , contenant des impuretés. $G = 3750$.



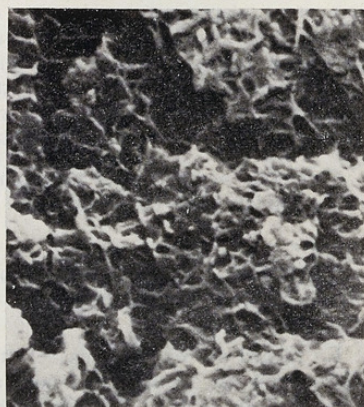
1. Grain de $C_3S_{(R)}$ anhydre. Variété cristallographique triclinique T_1 , pure, $G = 3750$.



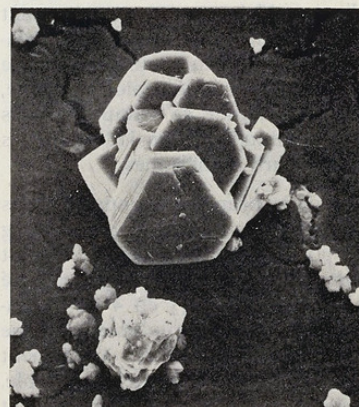
3. Echantillon de $C_3S_{(L)}$ agité pendant 1 h 30 dans l'eau. $G = 3750$.



4. Même échantillon que le précédent, avec un grossissement supérieur. $G = 15000$



5. Surface d'un grain prélevé au maximum de la courbe de Wells ($CaO = 36 \text{ mM/l}$). $G = 15000$.



6. Précipitation massive de Portlandite, $Ca(OH)_2$; $t = 28 \text{ h}$. $G = 400$.

Fig. 15. — Vues au microscope électronique à balayage de grains de C_3S agités dans l'eau avec $E/C = 10$. Les aspects caractéristiques de CSH apparaissent nettement au bout d'une heure.

lution de C_3S agité dans un volume de solution déterminé, ou de pâtes, peuvent être appelées « expériences en système fermé ». Elles se caractérisent par l'absence d'échange de matière avec l'extérieur et, par conséquent, par l'accumulation des produits de réaction.

Au point de vue cinétique, l'hydratation doit être considérée comme une réaction complexe, résultant de plusieurs réactions simultanées dont chacune possède son propre degré d'avancement (31). Le réseau de réactions est schématiquement représenté figure 16 à partir de C_3S_{sh} .

Si l'on n'exclut pas a priori la possibilité d'une hydratation directe par réorganisation structurale du CSH et libération concomitante de chaux en solution, ce processus est celui qui dérive de l'hypothèse de Le Chatelier apparaissent comme concurrents. Mais, comme nous l'avons vu, seule la dissolution de C_3S_{sh} peut rendre compte des compositions observées dans le domaine sursaturé.

Il n'est donc pas possible de rendre compte de la cinétique d'hydratation, quelle que soit l'hypothèse retenue, à partir d'un modèle de nucléation-croissance tel que celui d'Avrami ou d'Erofeev, comme s'il s'agissait d'une réaction stœchiométriquement simple. A la rigueur, de tels modèles pourraient être appliqués à l'une ou l'autre des réactions du réseau, par exemple, à la précipitation de la chaux, mais non à l'ensemble considéré globalement (5, 10, 32, 33).

Un traitement cinétique correct consisterait donc à prendre en compte les différentes réactions du réseau, consécutives ou compétitives et à décomposer chacune d'elles en ses étapes élémentaires. Par exemple, les sauts des ions superficiels du solide dans la solution, au voisinage immédiat de l'interface, constituent des étapes élémentaires ; mais la diffusion de ces ions vers les régions de plus faibles concentrations en mettent d'autres en jeu.

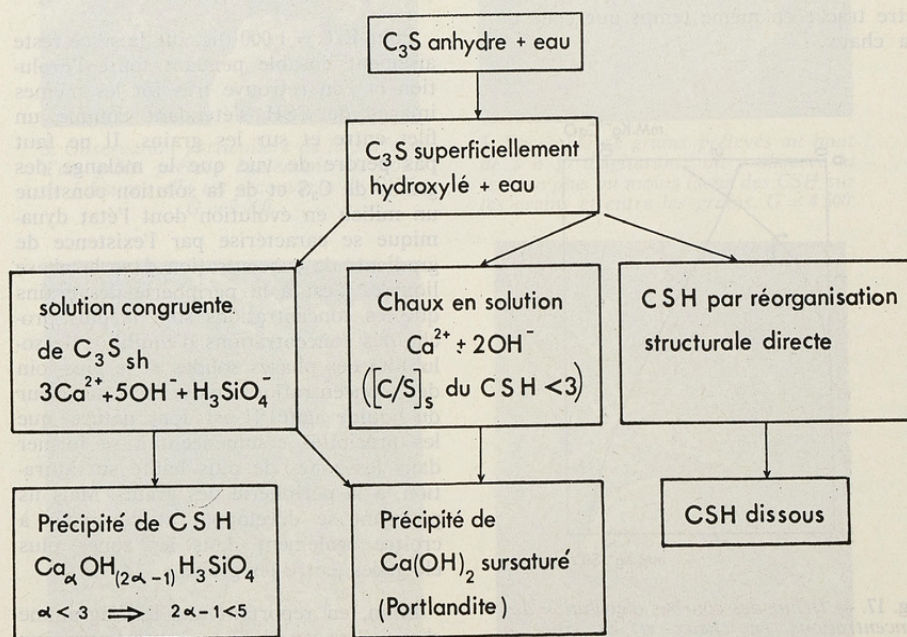


Fig. 16. — Réseau de réactions mis en jeu pour l'hydratation de C_3S dans les hypothèses A et B.

Il est tout à fait vraisemblable que des actes élémentaires superficiels comme l'adsorption de molécules d'eau ou d'ions, l'hydroxylation des anions, leurs transferts en solution soient susceptibles de déclencher des cascades de sauts électroniques comme celles qui sont observées par Fierens dans ses expériences de thermoluminescence. Une cinétique globale ne peut cependant en être tirée (5).

Exemple des courbes d'évolution aux grandes valeurs de E/C :

Si dans l'établissement d'une courbe d'évolution à $E/C > 10$, il devient rapidement très difficile de doser la silice en raison de la forte concentration en chaux qui s'installe peu après l'instant initial, ce n'est pas le cas pour les essais de même nature faits à $E/C = 100$ ou $E/C = 1000$. La sursaturation en chaux n'est jamais atteinte, si bien que l'une des réactions du réseau, la précipitation de la chaux, se trouve supprimée. La courbe d'évolution de la silice peut alors être tracée en même temps que celle de la chaux.

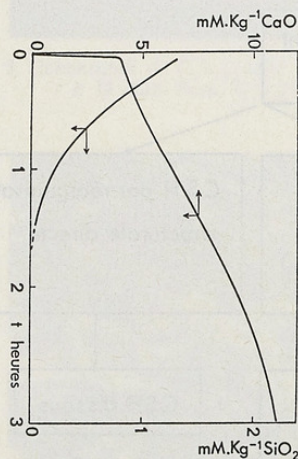


Fig. 17. — Début des courbes d'évolution des concentrations en chaux et en silice à $E/C = 100$. La silice passe par un maximum ($1,3 \cdot 10^{-3}$ mole. Kg^{-1} atteint en 3 mn. Rapport $[C/S]_t = 3,09$).

Les courbes de la figure 17 tracées pour $E/C = 100$ montrent que la concentration de la silice passe par un maximum ($1,26 \cdot 10^{-3}$ mole. kg^{-1}) atteint en quelques minutes, auquel correspond un simple changement de pente de la courbe de la chaux ($3,9 \cdot 10^{-3}$ mole. kg^{-1} , $[C/S]_t = 3,09$), qui est toujours croissante.

Au bout d'une heure, la silice est encore facilement dosable ($\text{CaO} : 6,65 \cdot 10^{-3}$ mole. kg^{-1} , $\text{SiO}_2 : 0,20 \cdot 10^{-3}$ mole. kg^{-1} ; $[C/S]_t = 33,2$) et le CSH est déjà détectable par microscopie électronique à balayage (planche 18); sur les prélèvements ultérieurs, on peut constater que ces formations alvéolées établissent des jonctions entre grains dont certains ne paraissent pas recouverts, ce qui s'accorde avec un mécanisme de formation par précipitation et dépôt. Dans un prélèvement à 46 heures, l'analyse par sonde à dispersion X (effectué par M^{me} Regourd au CERILH) montre que l'on rencontre encore des affleurements de C_3S ($[C/S]_s = 3$), dans du CSH de $[C/S]_s \approx 2$ (fig. 19).

Pour $E/C = 1000$ (fig. 20), la silice reste aisément dosable pendant toute l'évolution et l'on retrouve très tôt les mêmes images de CSH s'étendant comme un filet entre et sur les grains. Il ne faut pas perdre de vue que le mélange des grains de C_3S et de la solution constitue un milieu en évolution dont l'état dynamique se caractérise par l'existence de gradients de concentration dans la phase liquide. C'est à la périphérie des grains que les concentrations sont le plus proche des concentrations d'équilibre de solubilité des phases solides et le plus loin des concentrations moyennes au cœur du liquide agité. Il est donc naturel que les précipités commencent à se former dans les zones de plus haute sursaturation, à la périphérie des grains. Mais ils pourront se développer et continuer à croître également dans les zones plus éloignées, entre les grains.

Enfin, en reportant sur le diagramme chaux-silice-eau les concentrations aux instants successifs pour $E/C = 100$ et 1000 (fig. 21), on peut constater que les

Fig. 8-II. — Transformation au cours du temps de grains de $C_3S_{(L)}$. Courbe de Wells à $E/C = 100$.

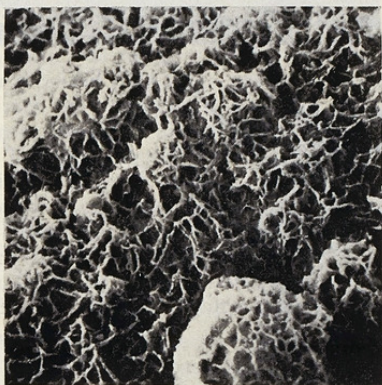


1. $G = 4500$.

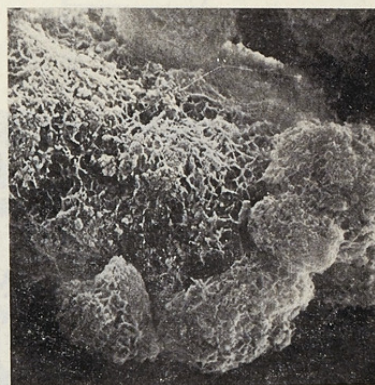


2. $G = 4500$.

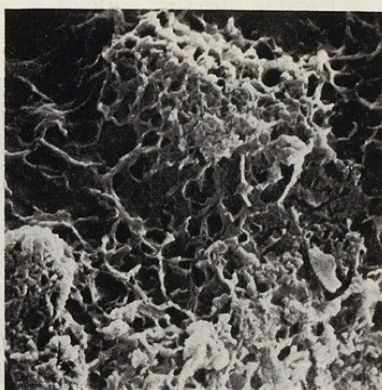
Ces photos montrent les deux aspects de grains prélevés au bout de 1 heure : sur la photo 1, la surface du grain est relativement peu modifiée par rapport à celle d'un grain de $C_3S_{(L)}$ anhydre ; sur la photo 2, on y observe au contraire une formation importante de CSH.



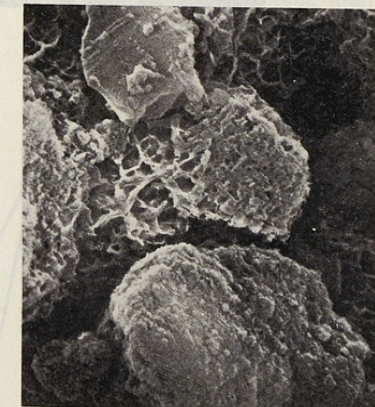
3. Observation particulière de la surface d'un grain prélevé également au bout de 1 heure : elle est recouverte de CSH. $G = 9000$.



4. Ensemble de grains prélevés au bout de 3 h 30 d'agitation ; on y observe la texture plus ou moins lâche des CSH sur les grains et entre les grains. $G = 4500$.

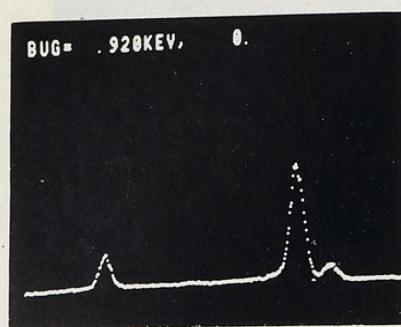


5. Surface d'un grain prélevé au bout de 6 heures. Cet échantillon correspond au premier prélèvement de l'expérience 33.

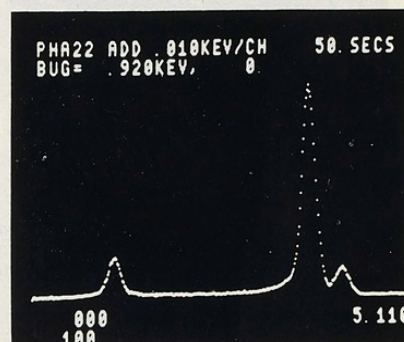


6. Aspect général de l'échantillon prélevé au bout de 9 h 30 : un grain de C_3S dont la surface semble peu modifiée, voisine avec des CSH gros et poreux qui relient plusieurs grains entre eux. $G = 9000$.

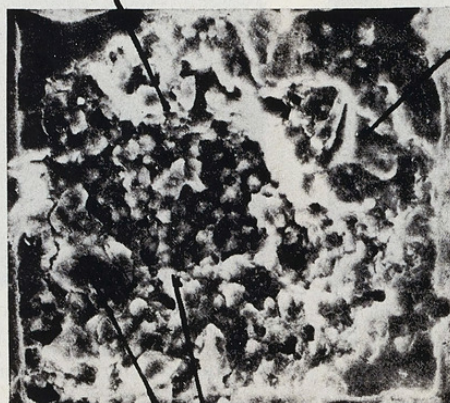
Fig. 18. — Vues au microscope électronique à balayage des formations de CSH qui apparaissent nettement dès la première heure au cours de l'évolution à $E/C = 100$.



CSH (1,9)



C₃S



x 900

C₃S
3

CSH
2,2

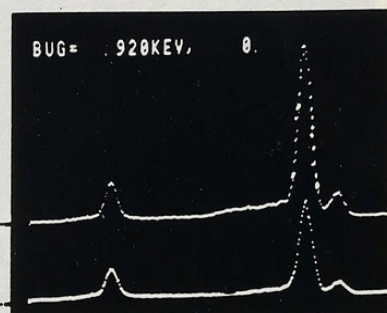


Fig. 19. — Analyse par sonde à dispersion X de la composition du CSH et de celle du substrat au bout de 46 h d'évolution à E/C = 100.

courbes d'évolution de la composition de la phase liquide se placent remarquablement dans le domaine sursaturé relativement métastable à mi-chemin entre la courbe I et la courbe de solubilité de CSH, ce qui est en accord avec un processus de précipitation.

Toutes ces observations comportent de frappantes analogies avec celles qui sont faites couramment pour l'hydratation des aluminates de calcium (24). Nous n'avons pas la place ici pour développer cette idée, ni pour faire ressortir les analogies profondes entre le diagramme chaux-silice-eau et le diagramme chaux-alumine-eau.

L'existence, dans ce dernier système d'hydrates de rapports $[C/A]_s$ supérieurs aux rapports $[C/A]_s$ des phases anhydres permet de comprendre que leur formation conduit à un appauvrissement relatif de la phase liquide en chaux. C'est ce qui explique la tendance du rapport $[C/A]_l$ à diminuer (en tendant vers 1) au cours de la dissolution de phases anhydres (superficiellement hydroxylées), comme $C_{12}A_7$ ou $C_3A_{s,h}$, accompagnée de la précipitation de ces hydrates.

A l'inverse, dans le système chaux, silice, eau, il n'existe pas d'hydrates de rapport $[C/S]_s$ supérieur à celui de C_3S . C'est pourquoi la formation de ces hydrates conduit à un enrichissement de la phase liquide en chaux. Le rapport $[C/A]_l$ a donc tendance à augmenter jusqu'à ce que, la solution devenant sursaturée, la chaux se mette elle-même à précipiter.

CONCLUSIONS

Même si aucun des arguments apportés n'est à lui seul décisif, l'ensemble de ceux que nous avons développés, sur le plan expérimental comme sur le plan théorique, convergent pour établir la validité de la thèse de Le Chatelier dans l'hydratation du silicate tricalcique, principal constituant du ciment Portland.

La confrontation au point de vue thermodynamique des deux hypothèses antagonistes : hydratation directe et processus

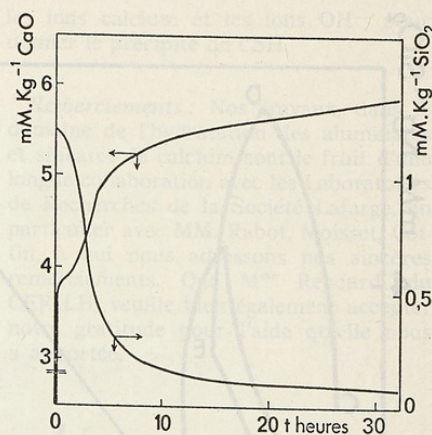


Fig. 20. — Courbes de variation des concentrations en chaux et silice au cours d'une évolution d'une trentaine d'heures de C_3S agité dans l'eau à $E/C = 1000$. La silice reste dosable pendant toute l'évolution.

de dissolution-précipitation ne pouvait, comme il fallait s'y attendre, départager les deux mécanismes entre le même état initial et le même état final.

Mais il est un état final que ne peut atteindre le processus d'hydratation directe, c'est celui qui correspond à une concentration en silice toujours décroissante lorsque la concentration de la chaux augmente. Seul le processus de précipitation permet d'en rendre compte.

L'étude thermodynamique fournit en outre de solides arguments pour établir la nécessité du passage par une hydroxylation superficielle des phases anhydres, résultant d'une réaction interfaciale solide-liquide. Cette hydroxylation superficielle doit être considérée comme une étape cinétique élémentaire plutôt que comme une réaction autonome du réseau de réactions simultanées intervenant dans la transformation globale. La diminution d'enthalpie libre qui l'accompagne explique l'abaissement de la solubilité de la phase superficiellement hydroxylée par rapport à la solubilité théorique de la phase anhydre.

Tous nos résultats expérimentaux convergent également avec ceux d'autres

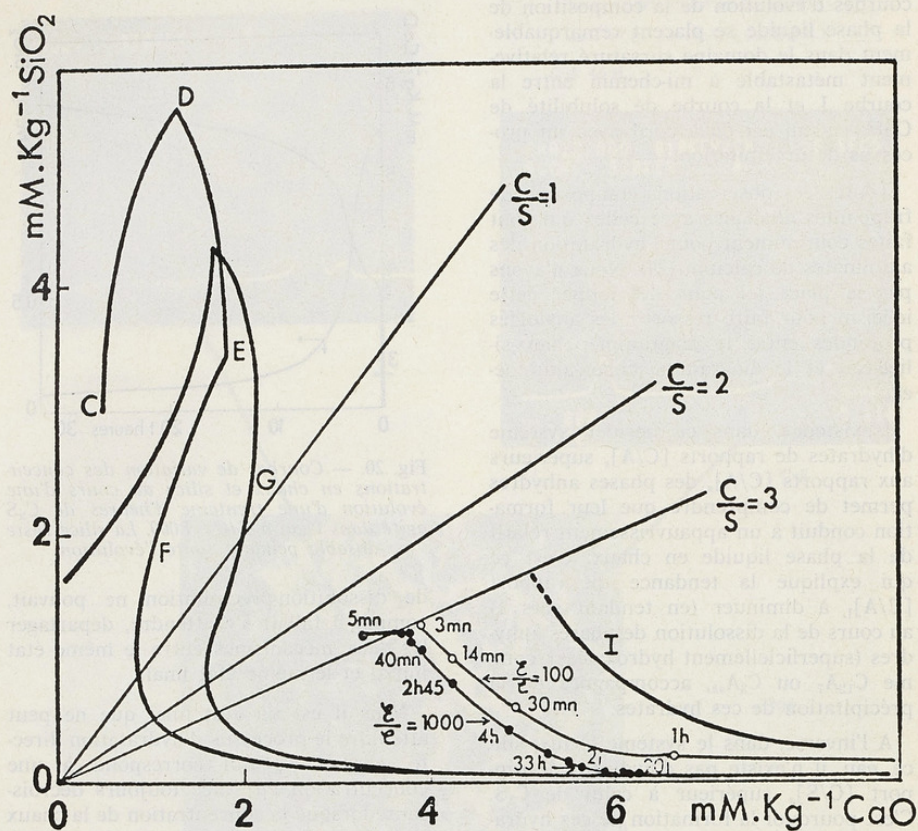


Fig. 21. — Report sur le diagramme chaux-silice-eau des courbes de variation de composition accompagnant l'évolution de C_3S agité dans l'eau à $E/C = 100$ et $E/C = 1000$.

auteurs, pour établir que, dans l'eau ou l'eau de chaux, la dissolution du C_3S superficiellement hydroxylé (C_3S_{sh}) est congruente (de rapport stœchiométrique 3), le léger écart observé à forte sur-saturation étant dû à la formation de CSH de rapport $[C/S]_s < 3$.

Faute de données expérimentalement accessibles sur la solubilité effective de C_3S_{sh} , seul le point de vue cinétique, et notamment les analogies établies dans l'obtention d'un filtrat sursaturé à évolution lente, par simulation à partir de mélanges liquides, entraîne une conviction très forte en faveur de la thèse de Le Chatelier.

Les essais effectués à l'aide de solutions pulvérisées conduisant à des rapports E/C comparables à ceux qui existent dans les pâtes ($E/C < 1$), démontrent que les observations faites à plus grande dilution leur sont parfaitement transposables.

Si l'on n'oublie pas le rôle des gradients de concentration au voisinage des interfaces, on ne sera pas étonné de ce que les dépôts de CSH se produisent de préférence à la périphérie des grains, mais l'expérience montre qu'ils ont lieu aussi entre eux et les reliant, de même qu'ils établissent des connexions avec les agrégats, ce qui n'est pas compréhensible avec un mécanisme d'hydratation directe

par réorganisation structurale en phase solide-solide.

Enfin, à haute concentration en chaux, la continuité des phénomènes se justifie par une conservation de l'affinité chimique de précipitation en raison de la très faible concentration en silice. Sur le plan des concepts, on pourrait dire que, lorsque celle-ci devient indosable, le processus de dissolution se réduit à une étape élémentaire dont les ions silicates constituent les centres actifs. Mais la solution continue à être le milieu dans lequel ces centres actifs entrent en réaction avec

les ions calcium et les ions OH^- pour donner le précipité de CSH.

Remerciements : Nos travaux, dans le domaine de l'hydratation des aluminates et silicates de calcium sont le fruit d'une longue collaboration avec les Laboratoires de Recherches de la Société Lafarge, en particulier avec MM. Rabot, Moisset, Cottin, à qui nous adressons nos sincères remerciements. Que M^{me} Regourd, du CERILH, veuille bien également accepter notre gratitude pour l'aide qu'elle nous a apportée.

Bibliographie

1. Le Chatelier H.: *Ann. Mines*, 11, 1887, p. 345.
2. Michaelis W.: *Kolloid Z.*, 5, 1909, p. 9.
3. Hansen W.C.: *Mat. Res. et St.*, 2, 1962, p. 490.
4. Terrier P., Moreau M.: *Rev. Mater. Constr. Trav. Publics*, 613, 1966, p. 379 et 614, 1966, p. 440.
5. Fierens P., Verhaegen J.-P.: *Cem. Concr. Res.*, 5, 1975, p. 89; 5, 1975, p. 233; 5, 1975, p. 587.
6. Kantro D.-L., Weise Ch., Brunauer S.: *Symp. Struc. Cem. Port. Paste and Concrete Special Report 90. J. Phys. Chem.*, 1962, p. 1804.
7. de Jong J.-G.-M., Stein H.N., Stevels J.M.: *J. Appl. Chem.*, 17, 1967, p. 246.
8. Stein H.N., Stevels J.M.: *J. Appl. Chem.*, 14, 1964, p. 338.
9. Stein H.N.: *Il Cemento*, 1, 1977, p. 3.
10. Sierra R.: *Lab. Centr. Ponts Chaussées, Bull. Liaison*, 77, 1975, p. 96; Sierra R.: *Rev. Mater. Constr.*, 692, 1975, p. 17.
11. Tadros M.E., Skalny J., Kaly Oncu R.S.: *J. Amer. Ceram. Soc.*, 59 (7), 1976, p. 344.
12. Cottin B., Gardet J.-J.: *Sem. Chim. Etat Solide*, Ed. Masson, 8, 1974, p. 65; *Annales de Chimie*, IX, 1974, p. 297.
13. Magnan R., Cottin B., Gardet J.-J.: *Proc. Int. Congr. Chem. Cem. 6th, Moscou*, 1974.
14. Kondo R., Daimon M.: *Proc. Int. Symp. Chem. Cement, VIth, Moscou*, 1974.
15. Locher F.W.: *Zement Kalk-Gips*, 1, 1963, p. 9.
16. Fierens P.: *Seminar In Koge*, Denmark, 1975, Cembureau, Paris, 1975.
17. Brunauer S., Greenberg S.A.: *Proc. Int. Sym. Chem. Cem. 4th, Washington*, 1960, N.B.S. Monograph, 43, 1962.
18. Regourd M., Hornain H., Mortureux B.: *Rev. Mat. Const.*, 693, 1974, p. 87; *Cem. Conc. Research.*, 6, 1976, p. 733.
19. Dron R.: *Thèse*, Paris, VI, 1973.
20. Dron R., Hornain H., Petit Ph.: *C.R. Acad. Sci., Paris*, 280, 1975.
21. Kröger R.A.: *The chemistry of imperfect crystals*, North-Holland Publishing Company, 208, 1964.
22. Barret P., Menetrier D. et Bertrandie D.: *Rev. Int. Htes Temp. et Réfract.*, t. 14, 1977, p. 127.
23. Menetrier D.: *Doctorat d'Etat*, Université de Dijon, juin 1977.
24. Bertrandie D.: *Thèse Doctorat*, Université de Dijon, juin 1977.
25. Barret P.: *Comptes Rendus, Série C*, t. 286, 1978, p. 569.
26. Fujii K., Kondo W.: t. 2, Tokyo, 1968, p. 362.
27. Skalny J., Jawed I. and Taylor H.F.W.: *Word Cement Technology*, 1978, p. 183.
28. Flint E.P., Wells L.S.: *J. Res. Nat. Bur. Std.*, 12, 1934, p. 751.
29. Greenberg S.A., Chang T.N.: *J. Phys. Chem.*, 69 (1), 1965, p. 182.
30. Stein H.N.: *Cem. Concr. Res.*, 2, 1972, p. 166.
31. Barret P.: *Cinétique Hétérogène*, Gauthier-Villars, 1973, et *Techniques de l'Ingénieur* (à l'impression).
32. Forrestier J.A.: *C.R. Colloque Rilem, Cembureau*, Paris, 1969.
33. Tenoutasse N., de Donder A.: *Sil. Ind.*, 35, 1970, p. 301.

NOTICE NÉCROLOGIQUE

Le Président et les Membres du Conseil ont le grand regret d'annoncer à leurs Collègues et aux Membres de la S.E.I.N. le décès de

Monsieur Jean FRESSINET

Officier de la Légion d'Honneur - Croix de Guerre (1914-1918) -

Officier des Palmes Académiques.

Vice-Président de la Société

Président du Comité des Constructions et Beaux-Arts, depuis 1969.

M. Jean FRESSINET, né le 29 juin 1887, architecte — décorateur, occupa de 1932 à 1953, le poste de Directeur de l'Ecole des Arts appliqués à l'Industrie et enseigna, depuis 1952, à l'Ecole Nationale d'Ingénieurs des Arts et Métiers à Paris et à l'Ecole Normale supérieure de l'Enseignement Technique. M. Jean FRESSINET est décédé le 12 février 1979.

Ils prient M^{me} FRESSINET et les Membres de sa Famille de trouver ici l'expression de leurs très vives condoléances ;

TABLES DES MATIÈRES

Année 1977

1°) Conférences

- La locomotive diesel face aux climats inhumains, par R. BRUN n° 1, p. 3
- Musique et ordinateur, par G. CHARBONNEAU et J.-C. RISSET n° 1, p. 31
- Problèmes actuels dans la lyophilisation des produits biologiques, par
M. LE PEMP n° 1, p. 41
- L'Institut de soudure et le soudage dans les industries mécaniques,
par M. EVRARD n° 2, p. 3
- Les techniques de fonderie dans leurs rapports avec les industries mé-
caniques, par P. BRUNSCHWIG n° 2, p. 21
- Charpentes en bois et technologies nouvelles, par P. CRUBILLE n° 2, p. 37
- L'énergie solaire, par C. GUILLAUD n° 3, p. 3
- Nouveaux procédés de préparation de vaccins et leur utilisation en
pratique médicale, par E. RELYVELD n° 3, p. 17
- Quelques aspects de l'évolution de la pharmacie à travers les progrès
de la galénique, par L. THANH THUY n° 4, p. 3
- Nouvelles perspectives pour la conservation des aliments par les radia-
tions ionisantes, par J. MORRE n° 4, p. 19

2°) Divers

- Changement d'adresse du siège de la SOCIÉTÉ, par suite de nouvelles
identifications de la Place Saint-Germain-des-Prés n° 2,
- Palmarès sur les Prix et Médailles 1976-1977 n° 3, p. 33
- Cérémonie de Remise des Prix et Médailles du 8 octobre 1977 n° 4, p. 32
- Allocution du Président, M. Henri NORMANT, Membre de l'Institut .. n° 4, p. 31

INDEX DES AUTEURS DES CONFÉRENCES PUBLIÉES

Année 1977

- BRUN (Raymond). — La locomotive diesel face aux climats inhumains n° 1, p. 3
- BRUNSCHWIG (Pierre). — Les techniques de la fonderie dans leurs rapports avec les industries mécaniques n° 2, p. 21
- CHARBONNEAU (Gérard). — Musique et ordinateur n° 1, p. 31
- CRUBILE (Philippe). — Charpentes en bois et technologies nouvelles n° 2, p. 37
- EVARD (Marcel). — L'Institut de soudure et le soudage dans les industries mécaniques n° 2, p. 3
- GUILLAUD (Charles). — L'énergie solaire n° 3, p. 3
- LE PEMP (Martine). — Problèmes actuels dans la lyophilisation des produits biologiques n° 1, p. 41
- MORRE (Jean). — Nouvelles perspectives pour la conservation des aliments par les radiations ionisantes n° 4, p. 19
- RELYVELD (Edgar). — Nouveaux procédés de préparation des vaccins et leur utilisation en pratique médicale n° 3, p. 17
- RISSET (Jean-Claude). — Musique et ordinateur n° 1, p. 31
- THANH THUY (Luong). — Quelques aspects de l'évolution de la pharmacie à travers les progrès de la galénique n° 4, p. 3

Le Président de la Société, Directeur de la publication : J. BURÉ, D.P. n° 1080

Imprimerie Tardy-Quercy (S.A.) Cahors. — 90068. Dépôt légal : II-1979
Commission paritaire n° 57497

SOCIÉTÉ D'ENCOURAGEMENT POUR L'INDUSTRIE NATIONALE

Fondée en 1801

Reconnue d'Utilité Publique en 1824

4, place St-Germain-des-Prés, 75006 PARIS

Tél. : 548-55-61 - C.C.P. 618-48 Paris



HISTORIQUE

La « SOCIÉTÉ D'ENCOURAGEMENT POUR L'INDUSTRIE NATIONALE » fondée en l'AN X de LA RÉPUBLIQUE (1801) par NAPOLEON-BONAPARTE, Premier Consul et CHAPTAL, Ministre de l'Intérieur et premier Président de la Société, assistés de Berthollet - Brongniart - Delessert - Fourcroy - Grégoire - Laplace - Monge - Montgolfier - Parmentier... et de nombreux autres savants, ingénieurs, et hommes d'Etat,

RECONNUE D'UTILITÉ PUBLIQUE EN 1824,

a poursuivi son action pendant tout le XIX^e siècle, sous la présidence de Thénard - J.-B. Dumas - Becquerel et de leurs successeurs. On la voit encourager tour à tour Jacquard - Pasteur - Charles Tellier - Beau de Rochas.

Ferdinand de Lesseps - Sainte-Claire-Deville - Gramme - d'Arsonval furent titulaires de sa Grande Médaille.

BUT

LA SOCIÉTÉ S'EST PRÉOCCUPÉE PARTICULIÈREMENT, CES DERNIÈRES ANNÉES, DE DONNER AUX MILIEUX INDUSTRIELS DES INFORMATIONS EXACTES LEUR PERMETTANT DE SUIVRE LES DERNIERS DÉVELOPPEMENTS DE L'ACTIVITÉ SCIENTIFIQUE ET TECHNIQUE.

ACTIVITÉS

ELLE DÉCERNE DES PRIX ET MÉDAILLES aux auteurs des inventions les plus remarquables et des progrès les plus utiles ainsi qu'aux ouvriers et contre-maîtres qui se sont distingués par leur conduite et leur travail. Elle organise des CONFÉRENCES d'actualité scientifique, technique et économique.

Elle publie une REVUE TRIMESTRIELLE : « L'INDUSTRIE NATIONALE ».

RECRUTEMENT

La Société recrute, en fait, ses Membres (Sociétés ou Individus) parmi ses anciens Conférenciers ou Lauréats. Ils ne sont soumis à aucune obligation particulière en dehors du paiement d'une cotisation annuelle de QUARANTE FRANCS pour les Personnes ou de CENT CINQUANTE FRANCS pour les Sociétés.

