# Thèse de doctorat


**Université de Limoges (France)**

Ecole doctorale : Sciences et Ingénierie des Matériaux, Mécanique, Energétique-SIMME

**Université de Tunis El Manar (Tunisie)**

Ecole doctorale : Mathématiques, informatique, sciences et Technologie de la matière


## Thèse

pour obtenir le grade de

**Docteur de l'Université de Limoges**

Discipline : Matériaux Céramiques et Traitements de Surface

et

**Docteur de l'Université de Tunis El Manar**

Discipline : Chimie

Présentée et soutenue par


**Sofien Saidani**


Le 19 juillet 2019

# Synthèse et stabilité de la bélite : étude du potentiel cimentier

Thèse dirigée par Mme Agnès SMITH (Université de Limoges) et M. Lotfi BEN TAHAR (Université de Tunis El Manar)

**JURY :**

**Rapporteur :**

Mme Basma SAMET, Professeur des Universités, ENIS, Université de Sfax, Tunisie

M. Jérôme CHEVALIER, Professeur des Universités, INSA Lyon, France

**Examinateur :**

Mme Agnès SMITH, Professeur des Universités, Université de Limoges, France

Mme Anne LERICHE, Professeur des Universités, Université Polytechnique Hauts de France, France

M. Lotfi BEN TAHAR, Professeur des Universités, Université de Tunis el Manar, Tunisie

M. Noureddine RAOUAFI, Professeur des Universités, Université de Tunis el Manar, Tunisie

M. Thierry CUTARD, Professeur des Universités, Ecole des Mines d'Albi Carmaux, France

M. Tahar BEN CHAABANE, Professeur des Universités, Université de Carthage, Tunisie

# *Remerciements*

Ce travail de thèse a été cofinancé par le ministère de l'enseignement supérieur tunisien et l'université de Limoges, financement qui a permis d'assurer le bon déroulement des travaux de recherche et de participer à des conférences. Je tiens à présenter à ces institutions mes très sincères remerciements.

Je souhaite adresser mes remerciements à chacun des membres de jury pour l'honneur qu'ils m'ont fait en acceptant de juger ce travail : Mmes Anne LERICHE, Basma SAMET, MM. Tahar BEN CHAABANE, Jérôme CHEVALIER, Thierry CUTARD, Noureddine RAOUAFI, ainsi que mes deux encadrants, Mme Agnès SMITH et M. Lotfi BEN TAHAR.

Cette thèse a été réalisée en cotutelle entre l'institut de recherche sur les céramiques – IRCER (Université de Limoges, France) et le laboratoire des composés hétéro-organiques et des matériaux nanostructurés – LR18 ES11 (Université de Carthage, Tunisie). Je souhaite remercier très chaleureusement MM. Thierry CHARTIER et Philippe THOMAS, directeurs successifs de l'IRCER, et Mme Leila SMIRI et M. Sofien TOUIL, directeurs successifs de LR18 ES11, de m'avoir accueilli dans leurs laboratoires pour que cette thèse se déroule dans les meilleures conditions.

Je souhaite exprimer ma profonde reconnaissance à Mme Agnès SMITH qui a encadré ce travail. Les mots semblent faire défaut quand il s'agit d'exprimer son investissement tant scientifique qu'humain dans le déroulement de cette thèse. Elle n'a ménagé aucun effort pour son aboutissement à travers ses conseils utiles, ses directives pertinentes et sa grande disponibilité. Son dévouement dans le suivi de ce travail m'a été très bénéfique et m'a permis d'aller jusqu'au bout de ce projet scientifique. Je tiens aussi à témoigner de son professionnalisme ainsi que de sa grande générosité scientifique et humaine.

Je voudrais également exprimer mes remerciements à M. Lotfi BEN TAHAR qui a aussi encadré ce travail tout au long de son déroulement, pour ses conseils précieux, ses remarques toujours pertinentes et ses encouragements constants. Il m'a fait bénéficier de ses compétences ainsi que de ses expériences. Je tiens aussi à le remercier de m'avoir offert l'opportunité d'entamer ce travail de thèse en croyant en ma volonté et ma motivation durant une période difficile au démarrage.

J'adresse mes vifs et sincères remerciements à M. Youssef EL HAFIANE. Il était entièrement disponible avec ses critiques, ses orientations, son approche scientifique et ses conseils. Son recul et son expérience ont permis d'orienter ces travaux à plusieurs reprises.

J’adresse tous mes remerciements à Kinga SZTYMELA, ma Very Important Friend, pour sa présence et son soutien pour surmonter les moments les plus difficiles.

Je tiens à remercier mes amis à Limoges qui m’ont supporté tout le long de mon parcours.

Mes remerciements vont également à ma collègue, amie et directrice du bureau RB039 Elmas CILLI. Je garderai un souvenir de mes années de thèse grâce à elle.

Je remercie chaleureusement toutes les équipes techniques et administratives de l’institut de recherche sur les céramiques (IRCER) qui n’ont pas ménagé leur temps et ont fait preuve de dévouement et professionnalisme pour me permettre d’effectuer toutes les expériences et démarches dans les meilleures conditions. J’adresse également toutes mes amitiés aux différents collègues doctorants avec qui j’ai pu avoir des discussions passionnées parfois.

Je voudrais enfin citer et remercier d’une façon particulière mon père Omar SAIDANI, ma mère Monia BELKHAMSA, mon frère Nidhal, ma sœur Dhekra et tout spécialement ma grand-mère Eljia HICHRI pour leurs encouragements et leur patience et pour m’avoir supporté durant toutes ces années (avec mes absences, mes occupations et mon égoïsme parfois).

# Liste des figures

*Figure I.1 : domaines d'existence des variétés polymorphiques de $Ca_2SiO_4$ en fonction de la température.*

*Figure I.2 : arrangements atomiques des différents polymorphes de $Ca_2SiO_4$ suivant l'axe Z : (a) α-$Ca_2SiO_4$, (b) α'$_H$-$Ca_2SiO_4$, (c) α'$_L$-$Ca_2SiO_4$, (d) β-$Ca_2SiO_4$ et (e) γ- $Ca_2SiO_4$ (d'après [11]).*

*Figure I.3 : observation MET des particules de β-$Ca_2SiO_4$ montrant la présence des domaines de macles (d'après [8]).*

*Figure I.4 : évolution de la taille des domaines de macles en fonction de la taille des particules et du type de macles (d'après [8]).*

*Figure I.5 : observation MEB d'une particule γ fissurée (d'après [15]).*

*Figure I.6 : cliché de microscopie électronique à transmission permettant de visualiser une dislocation coin dans $Ca_2SiO_4$ (d'après [11]).*

*Figure I.7 : schéma du mécanisme de formation des deux types de macles {100} et {001} durant la transformation α'→β.*

*Figure I.8 : protocole expérimental adopté par Nettleship et al. [39] pour la préparation de $Ca_2SiO_4$ par polyestérification.*

*Figure I.9 : étapes successives de l'hydratation de $Ca_2SiO_4$ (d'après [38]).*

*Figure I.10 : observation MEB de la surface de la bélite après différentes périodes d'hydratation dans des solutions saturées par $Ca(OH)_2$ ; a) après 5 jours à 20 °C, b) après 2 jours à 40 °C et c) après 16 jours à 20 °C (échelle : 4 µm) (d'après [47]).*

*Figure I.11 : évolution du taux de dissolution en fonction de l'enthalpie libre pour les silicates (Nicoleau et al. [49]).*

*Figure I.12 : modèle de dissolution de Lasaga et al. [51] montrant la formation des « etch pits » et la propagation des « stepwaves ».*

*Figure I.13 : schéma explicatif du mécanisme de dissolution avec les différentes étapes et évolution de la microstructure de surface durant le départ de la matière.*

*Figure I.14 : procédé de production des ciments Portland avec les différentes étapes (d'après [56]).*

*Figure I.15 : observation par microscopie optique de la microstructure interne d'une coupe transversale des grains de bélite (β-$Ca_2SiO_4$) (d'après [79]).*

*Figure II.1 : four ascenseur utilisé pour la cuisson de $Ca_2SiO_4$ et des clinkers.*

*Figure II.2 : a) jarre en alumine avec les billes en alumine, b) broyeur planétaire FRITSCH.*

*Figure II.3 : diffractogrammes de rayons X (a : échantillon β-$Ca_2SiO_4$ pur, b : échantillon comportant un mélange de β et γ-$Ca_2SiO_4$) et illustration de l'affinement de Rietveld appliqué à ces deux échantillons en utilisant le logiciel TOPASS.*

*Figure II.4 : microscopes électroniques utilisés au cours de ce travail avec des exemples des observations MEB réalisées par chaque appareil.*

*Figure II.5 : a) microscope électronique à transmission JEOL 2010F, b) porte-objet froid.*

*Figure II.5 : montage des mesures de conductivité et image de la cellule de mesure utilisée.*

*Figure II.6 : schéma descriptif de la cellule de mesure de la conductivité.*

*Figure II.7 : schéma descriptif des différentes pièces des cellules de mélange pour le microcalorimètre.*

*Figure III.1 : protocole expérimental de préparation de $Ca_2SiO_4$ par voie sol-gel.*

*Figure III.2 : protocole expérimental de préparation de $Ca_2SiO_4$ par voie polycondensation.*

*Figure III.3 : diffractogrammes de rayons X des échantillons obtenus par voie solide (traitement thermique à 1400 °C pendant 3 heures).*

*Figure III.4 : diffractogrammes de rayons X des échantillons obtenus par voie sol-gel.*

*Figure III.5 : diffractogrammes de rayons X des échantillons obtenus par voie polycondensation.*

*Figure III.6 : évolution des spectres dans l'infrarouge des échantillons obtenus par voie polycondensation en fonction de la température de cuisson (800, 1000, 1200 et 1400 °C).*

*Figure III.7 : image MEB de l'échantillon BC_20 montrant la présence de particules fissurées à cause de la transformation β→γ.*

*Figure III.8 : images MEB montrant l'évolution de la microstructure des particules préparées par la voie sol-gel en fonction de la température de cuisson (SG4_1000 et SG4_1200 : cuisson à 1000 et 1200°C).*

*Figure III.9 : images MEB montrant l'évolution de la microstructure des particules préparées par polycondensation en fonction de la température de cuisson (BP4 : avant cuisson ; BP_1200 et BP_1400 : cuisson à 1200 et 1400°C).*

*Figure III.10 : observation MEB des particules de β-$Ca_2SiO_4$ montrant des nuances de gris, caractéristiques des domaines de macles. Différents domaines présentés dans le texte sont repérés par a, b, c et d sur la figure.*

*Figure III.11 : (a) observation MET d'une β-particule micrométrique maclée (échantillon : BP4_1400 ; le domaine de macle est indiqué par une flèche blanche), et cliché de diffraction associé selon l'axe de zone* $[0\bar{1}2]$ *qui confirme que le maclage est de type {100}. (b) Observation MET haute résolution d'une β-nanoparticule maclée (échantillon : BP4_1200) accompagnée de la transformée de Fourrier, montrant la présence de deux domaines reliés avec une rotation de 124,25 ° autour de l'axe* $[100]$.

*Figure III.12 : observations MET de γ-particules provenant de la transformation de β-particules : (a) avec l'apparition de fissures (marquées par des flèches blanches), (b) en l'absence de fissures (marquée avec une flèche noire) et (c) cliché de diffraction associé selon l'axe de zone* $[010]$ *confirmant la présence de γ-phase.*

*Figure III.13 : diffractogrammes de rayons X de l'échantillon BP4 cuit à 1400°C pour différentes durées de palier (voir la nomenclature dans le tableau III.5).*

*Figure III.14 : évolution des pourcentages massiques de β et γ-$Ca_2SiO_4$, déterminés par analyse Rietveld, en fonction de la durée du palier de cuisson à 1400°C de l'échantillon synthétisé par polycondensation.*

*Figure III.15 : schéma explicatif de l'effet de la durée du palier sur la taille des particules et sa relation avec la transformation β→γ.*

*Figure III.16 : observations MEB de l'échantillon BP4 porté à 1400°C et maintenu à cette température pendant 0 et 2 h. Les fissures sont marquées par des flèches blanches.*

*Figure III.17 : protocole de séparation des particules de l'échantillon BP4_1200 en fonction de la taille des particules.*

*Figure III.18 : distribution de taille des particules de BP4_1200, BP4_1200D (poudre décantée) et BP4_1200S (poudre contenue dans le surnageant).*

*Figure III.19 : évolution du flux de chaleur des échantillons BP4_1200S (ligne noire) et BP4_1200D (ligne grise) en fonction de la température au cours de refroidissement de 800 °C jusqu'à la température ambiante. Les différentes transformations polymorphiques et leurs températures caractéristiques sont marquées.*

*Figure III.20 : observation MET d'une particule partiellement transformée en γ-$Ca_2SiO_4$, accompagnée de deux clichés de diffraction, associés aux zones 1 et 2, montrant la relation d'orientation cristallographique entre les structures β et γ, à savoir* $[010]_\beta \| [001]_\gamma$.

*Figure III.21 : observations MEB de l'échantillon BP4_1400_0 montrant la présence de β-particules partiellement transformées (des fissures marquées par des flèches blanches) avec la présence de domaines de macles sur la surface des particules (marqués par des flèches noires).*

*Figure III.22 : schéma explicatif de la différence de mécanisme de nucléation et croissance entre une transformation martensitique et une transformation reconstructive.*

*Figure III.23 : résultats de la méthode des moindres carrés appliquée pour décrire les variations des paramètres de maille normalisés de β-$Ca_2SiO_4$ pur en fonction de l'écart entre la température de cuisson et 25 °C.*

*Figure III.24 : évolution des diffractogrammes de rayons X de β-$Ca_2SiO_4$ (échantillon BP4_1200) en fonction de la température durant le refroidissement (500→100 °C), montrant l'important déplacement de la raie (103) par rapport aux autres raies. Ce plan contient les tétraèdres $SiO_4$ et les atomes de calcium adjacents comme présenté dans la structure en 3D de β-$Ca_2SiO_4$.*

*Figure IV.1 : diffractogrammes de rayons X des échantillons préparés par voie solide, cuits à 1200 °C pendant une heure, et comparaison avec l'échantillon de référence BP4_1200 (repérage de β-$Ca_2SiO_4$ par une ligne complète et de γ-$Ca_2SiO_4$ par une ligne pointillée. S correspond à $SiO_2$).*

*Figure IV.2 : diffractogrammes de rayons X des échantillons préparés par voie solide, cuits à 1400 °C pendant une heure, et comparaison avec l'échantillon de référence BP4_1200 (repérage de β-$Ca_2SiO_4$ par une ligne complète et de γ-$Ca_2SiO_4$ par une ligne pointillée).*

*Figure IV.3: courbe ATD de l'échantillon BP4_1200 avec le repérage de la transformation $\beta \leftrightarrow \alpha'_L$.*

*Figure IV.4 : courbes ATD (montée et descente) des différents échantillons dopés (BSP_1400, BSB_1400 et BSS_1400) avec les différentes transformations allotropiques.*

*Figure IV.5 : courbes ATD de la transformation $\alpha'_H \rightarrow \alpha$ en montée et en descente des différents échantillons (BSP_1400, BSB_1400 et BSS_1400).*

*Figure IV.6 : courbes ATD de la transformation $\beta \rightarrow \alpha'_H$ en montée et en descente des différents échantillons (BSP_1400, BSB_1400 et BSS_1400).*

*Figure IV.7 : schéma présentant l'ensemble des phénomènes observés pour les différents échantillons au cours de la montée et de la descente en température. L'échantillon pur était préalablement cuit à 1200 °C et les échantillons dopés à 1400 °C.*

*Figure IV.8 : diffractogrammes de rayons X en fonction de la température des différents échantillons (BSP_1400, BSB_1400 et BSS_1400). Visualisation de l'évolution de la raie (103). * : $\alpha'_L$ $Ca_2SiO_4$.*

*Figure IV.9 : évolution de la position normalisée de la raie (103) en fonction de la température pour les différents échantillons dopés (BSP_1400, BSB_1400 et BSS_1400) et comparaison avec l'échantillon de référence (BP4_1200).*

*Figure IV.10 : résultats de la méthode des moindres carrés appliquée pour décrire les variations des paramètres de maille normalisés de $\beta$-$Ca_2SiO_4$ dopé (BSP_1400, BSB_1400 et BSS_1400) en fonction de l'écart entre la température de cuisson et 25 °C.*

*Figure IV.11 : spectres XPS des différents échantillons dopés (BSP_1400, BSB_1400 et BSS_1400).*

*Figure IV.12 : observation MEB de la microstructure des particules de l'échantillon BP4_1200.*

*Figure IV.13 : observation MEB des échantillons BSP_1400 et BSP_1200 montrant la formation d'un relief de surface (marqué avec des cercles) qui est perpendiculaire aux domaines des macles.*

*Figure IV.14 : a) et b) observations MEB de l'échantillon BSB_1400 montrant la formation des déformations circulaires sur la surface des grains. c) Observation MET montrant la formation des glissements (marqués par des flèches bleues) et cliché de diffraction selon l'axe de zone $\beta$ $[\bar{3}01]$.*

*Figure IV.15 : a) et b) observation MET-HR de l'échantillon BSB_1400 et transformée de Fourrier confirmant la présence de $\beta$-$Ca_2SiO_4$ orientée selon* [200]. *c) Transformée de Fourrier inverse selon la direction* [002] *montrant la présence d'un plan supplémentaire (en bleu) et confirmant la présence des dislocations coins. d) Schéma montrant le glissement du plan supplémentaire, ce qui engendre la déformation de la surface.*

*Figure IV.16 : observation MEB de l'échantillon BSS_1400 montrant la présence des creux de gravure sur la surface des grains de $\beta$-$Ca_2SiO_4$.*

*Figure IV.17 : observation MET-HR de l'échantillon BSS_1400 selon l'axe de zone* [010] *montrant la présence d'une dislocation vis générée par le cisaillement des plans* [101]. *Le modèle atomique explique le mécanisme de la déformation.*

*Figure IV.18 : observation MET montrant la présence d'une déformation dans le réseau qui correspond à une dislocation vis.*

*Figure IV.19 : observations MEB des joints de grains (repérés par des flèches blanches) des différents échantillons en fonction de la nature du dopant et du traitement thermique.*

*Figure IV.20 : effet de la présence du phosphore sur la microstructure de sillon des JGs par rapport à l'échantillon pur. Schématisation du changement de l'angle de dièdre selon les observations MEB.*

*Figure IV.21 : image MET d'un joint de grains montrant la présence des déformation « pile up » d'un alliage 600SA ( d'après [23]).*

*Figure IV.22 : différents types de morphologie des macles identifiés en métallurgie ; a) the general morphology, b) the crossing twin morphology et c) the zig-zag morphology (d'après [25])*

*Figure IV.23 : morphologie des domaines des macles de l'échantillon BP4_1200 au niveau du joint de grains montrant la non-cohérence entre les plans de macle des deux domaines.*

*Figure IV.24 : morphologie des macles en présence des dopants et dans le cas de l'échantillon de référence.*

*Figure IV.25 : observations MET des domaines de macles de l'échantillon pur (BP4_1200) et de l'échantillon dopé bore (BSB_1400), accompagnées des clichés de diffraction.*

*Figure IV.26 : observations MEB de la morphologie des terminaisons des domaines des macles de l'échantillon pur et de l'échantillon dopé avec le bore. MET-HR et transformée de Fourrier des deux échantillons montrant la perte de la cohérence entre le JM et le plan de macle en présence de bore, ce qui peut etre en relation avec le changement de morphologie.*

*Figure IV.27 : évolution de l'énergie des joints de macles en fonction de l'angle entre le JM et le plan de macle.*

*Figure IV.28 : schéma montrant la relation entre la cohérence des JMs et la morphologie des macles.*

*Figure IV.29 : observations MET-HR des dislocations de type coin dans la structure de β-$Ca_2SiO_4$ : 1) observation de Shahsavari et al. [32], 2) observation dans notre cas BSB_1400 ($\vec{b}$ : vecteur, w : largeur de la dislocation).*

*Figure IV.30 : montage expérimental pour l'étude de la germination des phases en milieu humide.*

*Figure IV.31 : observations MEB de la surface des échantillons (BP4_1200, BSP_1400, BSB_1400 et BSS_1400) après 24 heures en milieu humide.*

*Figure IV.32 : différents mécanismes de dissolution des minéraux.*

*Figure IV.33 : observation MEB de l'état de surface de l'échantillon BP4_1200 après 5 min de dissolution dans un milieu où* $\frac{Eau}{Solide} = 10000$.

*Figure IV.34 : schéma explicatif du mécanisme de dissolution de BP4_1200.*

*Figure IV.35 : observations MEB de l'état de surface de l'échantillon BSP_1400 après 5 min de dissolution dans un milieu où* $\frac{Eau}{Solide} = 10000$.

*Figure IV.36 : schéma explicatif du mécanisme de dissolution de BSP_1400.*

*Figure IV.37 : observations MEB de l'état de surface de l'échantillon BSB_1400 après 5 min de dissolution dans un milieu où* $\frac{Eau}{Solide} = 10000$.

*Figure IV.38 : schéma explicatif de dissolution de BSB_1400.*

*Figure IV.39 : observations MEB de l'état de surface de l'échantillon BSS_1400 après 5 min de dissolution dans un milieu où* $\frac{Eau}{Solide} = 10000$.

*Figure IV.40 : variations de la conductivité en fonction du temps pour les échantillons traités à 1200 °C et tracés de* $\frac{t}{C}$ *en fonction de* $t$.

*Figure IV.41 : variations de la conductivité en fonction du temps pour les échantillons traités à 1400 °C et tracés de* $\frac{t}{C}$ *en fonction de* $t$.

*Figure V.1 : diffractogrammes de rayons X des clinkers de référence CK cuits à différentes températures : 1250, 1300 et 1350 °C.*

*Figure V.2 : évolution des pourcentages massiques des différentes phases des clinkers de référence CK cuits à différentes températures : 1250, 1300 et 1350 °C.*

*Figure V.3 : courbes ATD/ATG-SM du clinker de référence CK.*

*Figure V.4 : observations MEB de la microstructure du clinker de référence cuit à 1250 et 1300 °C.*

*Figure V.5 : cartographie EDS du clinker CK_1250.*

*Figure V.6 : observation MEB du clinker CK_1300 et analyses EDS des différentes phases présentes.*

*Figure V.7 : distribution de la taille des particules des clinkers de référence après broyage (CK_1250, CK_1300 et CK_1350).*

*Figure V.8 : diffractogrammes de rayons X des clinkers dopés avec différents pourcentages de $P_2O_5$ et cuits à différentes températures. Evolution des quantités des phases déterminées par la méthode de Rietveld.*

*Figure V.9 : courbes ATD/ATG-SM des clinkers dopés par $P_2O_5$.*

*Figure V.10 : observations MEB des clinkers, dopés avec du phosphore, cuits à 1250 °C.*

*Figure V.11 : observations MEB montrant l'évolution de la microstructure des phases présentes dans les clinkers cuits à 1300 °C avec différents pourcentages de $P_2O_5$.*

*Figure V.12 : observation MEB du clinker CK_P2_1300 et analyses EDS des différentes phases présentes.*

*Figure V.13 : observations MEB des clinkers, dopés avec du phosphore, cuits à 1350 °C.*

*Figure V.14 : distribution de la taille des particules des clinkers, dopés avec du phosphore, cuits à différentes températures.*

*Figure V.15 : diffractogrammes de rayons X des clinkers dopés avec différents pourcentages de $B_2O_3$ et cuits à différentes températures. Evolution des quantités des phases déterminées par la méthode de Rietveld.*

*Figure V.16 : courbes ATD/ATG-SM des clinkers dopés avec $B_2O_3$.*

*Figure V.17 : observations MEB des clinkers, dopés avec du bore, cuits à 1250 °C.*

*Figure V.18 : observations MEB de l'évolution des microstructures des phases des clinkers, cuits à 1300 °C, en fonction du pourcentage de $B_2O_3$.*

*Figure V.19 : analyses EDS des phases du clinker CK_B1_1300.*

*Figure V.20 : analyses EDS des phases du clinker CK_B3_1300.*

*Figure V.21 : distribution de la taille des particules des clinkers, dopés avec du bore et cuits à différentes températures.*

*Figure V.22 : diffractogrammes de rayons X du clinker CK_1300 à l'issue des différents lavages. La présence de la bélite seule est obtenue uniquement après le $2^{ème}$ lavage (* : phases qui contiennent de l'aluminium).*

*Figure V.23 : observation MEB de la microstructure de la bélite extraite du clinker CK_1250 montrant la présence de macles (flèches blanches) avec une morphologie qui ressemble à celle de β-$Ca_2SiO_4$ pur.*

*Figure V.24 : observation MEB de la microstructure de la bélite extraite du clinker CK_1300 montrant la présence de macles (flèches blanches) avec une morphologie qui ressemble à celle présentée dans le chapitre 4 pour les échantillons dopés.*

*Figure V.25 : observation MEB de la microstructure de la bélite extraite du clinker CK_1350 montrant la présence des déformations au niveau des JGs (flèches rouges), JMs (flèches blanches) et la formation des défauts de surfaces (flèches bleues).*

*Figure V.26 : observations MEB de la microstructure des bélites extraites des clinkers dopés (BP : CK_P1_1300 et BB : CK_B1_1300) montrant les différentes déformations de la microstructure (flèches blanches : ramifications des domaines des macles, flèches rouges : déformations des joints des grains et flèches bleues : défauts de surface-creux de dislocation).*

*Figure V.27 : observation MEB de la microstructure de B_1250 après 5 minutes d'immersion dans un milieu où $\frac{Eau}{Solide} =$ 10000 montrant la formation des figures d'attaque de type 1.*

*Figure V.28 : observation MEB de la microstructure de B_1300 après 5 minutes d'immersion dans un milieu où $\frac{Eau}{Solide} =$ 10000 montrant la formation des figures d'attaque de type 1 et de type 2.*

*Figure V.29 : observation MEB de la microstructure de B_1350 après 5 minutes d'immersion dans un milieu où $\frac{Eau}{Solide} =$ 10000.*

*Figure V.30 : observation MEB de la microstructure de BP et BB après 5 minutes de dissolution dans un milieu où $\frac{Eau}{Solide} =$ 10000.*

*Figure V.31 : variations de la conductivité en fonction du temps pour les bélites extraites des clinker références et tracés de $\frac{t}{C}$ en fonction de $t$.*

*Figure V.32 : variations de la conductivité en fonction du temps pour les bélites extraites des clinkers dopés comparées avec celle du clinker référence cuit à 1300 °C et tracés de $\frac{t}{C}$ en fonction de $t$.*

*Figure V.33 : observations MEB de la bélite extraite du clinker CK_1300 hydraté après 5 minutes avec un rapport $\frac{eau}{solide} =$ 0,5.*

*Figure V.34 : diffractogrammes de rayons X des différentes périodes d'hydratation au jeune âge du ciment CEM_1300.*

*Figure V.35 : observation MEB du ciment CEM_1300.*

*Figure V.36 : observations MEB du ciment CEM_1300 hydraté après 6 minutes (période 1).*

*Figure V.37 : 1) : observation MEB du ciment CEM_1300 hydraté après 25 minutes, 2a) et 2b) : observations MEB du ciment CEM_1300 hydraté après 75 minutes.*

# Liste des tableaux

*Tableau I.1 : caractéristiques cristallographiques des différents polymorphes de $Ca_2SiO_4$.*

*Tableau I.2 : types des différentes transformations polymorphiques de $Ca_2SiO_4$.*

*Tableau I.3 : estimation des valeurs de contraintes de Peierls des différents polymorphes de $Ca_2SiO_4$ (d'après [11]).*

*Tableau I.4 : phases majoritaires présentes dans différents clinkers avec leurs émissions de $CO_2$ (d'après [6]).*

*Tableau I.5 : notation cimentaire des différentes phases.*

*Tableau I.6 : composition minéralogique (pourcentage massique) d'un clinker sulfo-alumineux et d'un clinker Portland (d'après [1] [65] [7]).*

*Tableau II.1 : références et fournisseurs des précurseurs utilisés pour la préparation de $Ca_2SiO_4$.*

*Tableau II.2 : codes PDF et ISCD des différentes phases.*

*Tableau III.1 : notations des différents échantillons et rapports molaires entre Ca et Si en vue de préparer $Ca_2SiO_4$ par voie solide.*

*Tableau III.2 : nomenclature des échantillons préparés par voie sol-gel et conditions de traitements.*

*Tableau III.3 : nomenclature et conditions de traitements thermiques des différents échantillons préparés par voie polycondensation.*

*Tableau III.4 : variations des nombres d'onde des différents modes de vibrations de $SiO_4$ en fonction de la température de cuisson.*

*Tableau III.5 : nomenclature et temps de palier des échantillons préparés par polycondensation et cuits à 1400 °C.*

*Tableau III.6 : paramètres de maille et groupes d'espace de β- and γ-$Ca_2SiO_4$.*

*Tableau III.7 : paramètres de maille de β-$Ca_2SiO_4$ en fonction de la température.*

*Tableau III.8 : valeurs des coefficients de l'équation (III-1) modélisant les variations des paramètres de maille de β-$Ca_2SiO_4$ pur en fonction de la température.*

*Tableau IV.1 : effet de l'addition de phosphore, de soufre et de bore sur le polymorphisme de $Ca_2SiO_4$ synthétisé selon différentes conditions expérimentales présentées dans des travaux antérieurs [1-4]. La notation adoptée pour les durées de palier est la suivante : par exemple, 6+2+4,5 signifie que l'échantillon a été cuit une première fois pendant 6 h, une seconde fois pendant 2h et une troisième fois pendant 4,5 h.*

*Tableau IV.2 : conditions expérimentales de préparation des échantillons par voie de polycondensation (ou polyestérification, voir le chapitre 3) et voie solide. BSB, BSP et BSS correspondent à des échantillons dopés au bore (0,2 % massique), au phosphore (0,5 % massique) ou au soufre (1 % en massique) et frittés à 1200 °C (BSP_1200, BSP_1200, BSS_1200) ou 1400 °C (BSP_1400, BSP_1400, BSS_1400).*

*Tableau IV.3 : températures des transformations des différents échantillons (BSP_1400, BSB_1400 et BSS_1400) déduites des mesures d'ATD.*

*Tableau IV.4 : résultats de la méthode des moindres carrés appliquée aux paramètres de maille normalisés de l'échantillon BSP_1400.*

*Tableau IV.5 : valeurs des coefficients de l'équation (IV-1) modélisant les variations des paramètres de maille de β-$Ca_2SiO_4$ dopé au bore (BSB_1400) en fonction de la température.*

*Tableau IV.6 : valeurs des coefficients de l'équation (IV-1) modélisant les variations des paramètres de maille de β-$Ca_2SiO_4$ dopé au bore (BSS_1400) en fonction de la température.*

*Tableau IV.7 : contractions des volumes de maille des différents échantillons entre 400 et 25 °C.*

*Tableau IV.8 : énergies des liaisons de Ca 2p et Si 2p des échantillons traités à 1400 °C. Comparaison avec résultats de Black et al. [14].*

*Tableau IV.9 : paramètres cinétiques du modèle pseudo-second-ordre décrivant la dissolution de β-$Ca_2SiO_4$ pour les différents échantillons.*

*Tableau V.1 : composition chimique des matières premières (% en masse).*

*Tableau V.2 : compositions des clinkers élaborés (% en masse).*

*Tableau V.3 : nomenclature et températures de cuisson des clinkers.*

*Tableau V.4 : compositions des clinkers de référence CK préparés à différentes températures, calculées par la méthode Rietveld et à partir des équations de Bogue modifiées.*

*Tableau V.5 : nomenclatures des bélites extraites des différents clinkers.*

*Tableau V.6 : compositions chimiques calculées à partir les résultats EDS pour les bélites extraites des clinkers.*

*Tableau V.7 : paramètres cinétiques du modèle pseudo-second-ordre décrivant la dissolution de bélites extraites des clinkers référence.*

*Tableau V.8 : paramètres cinétiques du modèle pseudo-second-ordre décrivant la dissolution de bélites extraites des clinkers dopés comparées avec celle du clinker référence cuit à 1300 °C.*

# Sommaire

**Liste des figures** ..... V
**Liste des tableaux** ..... X
**Sommaire** ..... XII
**Introduction générale** ..... 1
**Chapitre 1 : Etat de l'art sur $Ca_2SiO_4$** ..... 3
1 Introduction ..... 4
2 Description de $Ca_2SiO_4$ pur ..... 4
2.1 Polymorphisme ..... 4
2.2 Microstructure ..... 7
2.2.1 Microstructure des polymorphes ..... 7
2.2.2 Dislocations ..... 9
2.2.3 Macles dans le polymorphe β ..... 10
2.2.4 Effet de la microstructure sur la stabilité de β-$Ca_2SiO_4$ ..... 11
3 Description de $Ca_2SiO_4$ contenant des impuretés ..... 12
3.1 Stabilité des polymorphes selon une approche cristallochimique ..... 12
3.1.1 Modèle basé sur le rapport charge sur rayon ionique ..... 13
3.1.2 Modèle basé sur la polarisabilité ..... 13
3.1.3 Modèle basé sur la valence des ions ..... 13
3.1.4 Modèle basé sur le degré de déformation structurale ..... 14
3.1.5 Etude de l'effet des impuretés prises séparément ..... 14
3.2 Stabilité des polymorphes selon une approche microstructurale ..... 15
4 Synthèse de $Ca_2SiO_4$ ..... 16
4.1 Voie solide ..... 16
4.2 Voie chimique ..... 16
4.2.1 Pulvérisation de gel ..... 16
4.2.2 Polyestérification ..... 16
4.2.3 Voie Sol-Gel ..... 17
4.2.4 Voie hydrothermale ..... 17
5 Comportement de $Ca_2SiO_4$ en présence d'eau ..... 18
5.1 Hydratation de $Ca_2SiO_4$ ..... 18
5.2 Dissolution de $Ca_2SiO_4$ ..... 20

5.3 Influence de différents paramètres sur l'hydratation de $Ca_2SiO_4$ ..... 24
5.3.1 Effet du traitement thermique sur l'hydratation ..... 24
5.3.2 Effet de la taille des particules sur l'hydratation ..... 24
5.3.3 Effet de l'ajout de sels accélérateurs de la réaction d'hydratation ..... 24
5.3.4 Effet de la présence des impuretés ..... 24
6 $Ca_2SiO_4$ dans les clinkers et les ciments ..... 25
6.1 Les ciments Portland et les enjeux écologiques ..... 25
6.2 Nouveaux types de ciments avec moins d'émission de $CO_2$ ..... 27
6.2.1 Clinker et ciment bélitiques ..... 28
6.2.2 Clinker et ciment sulfo-alumineux (CSA) ..... 28
6.2.3 Clinkers et ciments sulfo-alumineux bélitiques ..... 29
6.3 $Ca_2SiO_4$ dans les clinkers et les ciments ..... 30
6.3.1 $Ca_2SiO_4$ dans les clinkers Portland ..... 30
6.3.2 $Ca_2SiO_4$ dans les clinkers sulfoalumineux bélitiques ..... 31
7 Conclusion ..... 33
**Chapitre 2 : Matériaux et méthodes** ..... 38
1 Matières premières ..... 39
2 Préparation des échantillons ..... 39
2.1 Traitement thermique ..... 39
2.2 Broyage ..... 40
2.3 Extraction de la phase bélite des clinkers ..... 40
3 Techniques d'analyse et de caractérisation ..... 40
3.1 Diffraction des rayons X (DRX) ..... 40
3.1.1 Appareillage ..... 40
3.1.2 Identification des phases et analyse de Rietveld ..... 41
3.2 Microscopie électronique à balayage (MEB) ..... 42
3.3 Microscopie électronique en transmission (MET) ..... 43
3.4 Analyse thermique et spectroscopie de masse (DSC/ATD/ATG/SM) ..... 44
3.5 Spectroscopie infrarouge (IR) ..... 44
3.6 Granulométrie laser ..... 44
3.7 Spectroscopie des photoélectrons X (XPS) ..... 44
3.8 Conductivité ionique ..... 44
3.9 Microcalorimètre isotherme ..... 45
**Chapitre 3 : Stabilité et polymorphisme de $Ca_2SiO_4$** ..... 48
1 Introduction ..... 49

2 Préparation de $Ca_2SiO_4$ ..... 50
2.1 Voie solide ..... 50
2.2 Voie Sol-gel ..... 50
2.3 Voie Polycondensation ..... 51
2.4 Caractérisation ..... 52
2.4.1 Formation des phases ..... 52
2.4.2 Microstructure ..... 56
2.4.3 Examen de la microstructure des deux polymorphes β et γ ..... 58
3 Etude de l'effet de taille des particules sur la stabilité de β-$Ca_2SiO_4$ ..... 62
3.1 Protocole expérimental ..... 62
3.2 Formation des phases ..... 62
3.3 Microstructure ..... 64
4 Mécanisme de la transformation β→γ ..... 65
4.1 Effet de la taille des particules sur la température de transformation β→γ ..... 66
4.1.1 Protocole de préparation ..... 66
4.1.2 Distribution de la taille des particules ..... 67
4.1.3 Analyses thermiques ..... 68
4.2 Microstructure des particules partiellement transformées ..... 69
4.2.1 Relation d'orientation cristallographique entre β et γ ..... 69
4.2.2 Transformation interne ..... 70
4.3 Diffraction en fonction de la température ..... 72
4.3.1 Variation des paramètres de maille en fonction de la température ..... 72
4.3.2 Modélisation de la variation des paramètres de maille en fonction de la température ..... 72
4.3.3 Evolution des raies de diffraction en fonction de la température ..... 74
5 Martensitique ou reconstructive ? ..... 75
6 Conclusion ..... 76
**Chapitre 4 : Influence des dopants sur les propriétés de β-$Ca_2SiO_4$** ..... 78
1 Introduction ..... 79
2 Préparation des échantillons ..... 80
2.1 Protocole expérimental ..... 80
2.2 Choix des dopants ..... 81
3 Stabilité et polymorphisme ..... 82
3.1 Formation des phases ..... 82
3.2 Température des transformations ..... 84

3.3 Diffraction des rayons X en fonction de la température ..... 88
3.4 Analyse élémentaire de surface (XPS) ..... 94
4 Microstructure de $\beta$-$Ca_2SiO_4$ ..... 97
4.1 Microstructure de β-$Ca_2SiO_4$ pur ..... 97
4.2 Dislocation et état de surface ..... 98
4.2.1 Cas du phosphore ..... 98
4.2.2 Cas du bore ..... 98
4.2.3 Cas du soufre ..... 100
4.3 Microstructure des joints de grains ..... 103
4.3.1 Cas du phosphore ..... 103
4.3.2 Cas du bore ..... 104
4.3.3 Cas de soufre ..... 104
4.4 Microstructure des macles ..... 105
4.5 Evolution de la morphologie des macles en fonction des dopants ..... 106
4.5.1 Examen de la morphologie des macles ..... 106
4.5.2 Examen de l'effet de la nature des macles ..... 107
4.5.3 Explication du changement de morphologie de macle ..... 108
4.6 Mobilité des dislocations dans β-$Ca_2SiO_4$ ..... 111
5 Réactivité de β-$Ca_2SiO_4$ en fonction des dopants ..... 113
5.1 Germination des hydrates en milieu humide ..... 113
5.2 Dissolution de β-$Ca_2SiO_4$ ..... 115
5.2.1 Echantillon pur ..... 117
5.2.2 Echantillon dopé au phosphore ..... 118
5.2.3 Echantillon dopé au bore ..... 119
5.2.4 Echantillon dopé au soufre ..... 119
5.3 Cinétique de dissolution et influence des dopants ..... 121
6 Conclusion ..... 124
**Chapitre 5 : Etude des propriétés des clinkers bélitiques** ..... 127
1 Introduction ..... 128
2 Préparation des matières premières ..... 129
2.1 Composition chimique des matières premières ..... 129
2.2 Choix des dopants ..... 129
3 Elaboration des clinkers ..... 129
4 Caractérisation ..... 131
4.1 Caractérisation de l'échantillon de référence CK ..... 131

4.1.1 Formation des phases ..... 131
4.1.2 Microstructure ..... 133
4.2 Etude de l'effet du phosphore ..... 136
4.2.1 Formation des phases ..... 136
4.2.2 Microstructure ..... 138
4.3 Etude de l'effet du bore ..... 142
4.3.1 Formation des phases ..... 142
4.3.2 Microstructure ..... 144
5 Etude de la bélite issue du clinker ..... 148
5.1 Extraction de la bélite des clinkers ..... 149
5.2 Microstructure des bélites ..... 150
5.2.1 Effet de la température de la clinkérisation ..... 150
5.2.2 Effet du dopage des clinkers (phosphore et bore) ..... 152
5.3 Réactivité de la bélite ..... 153
5.3.1 Effet de la température sur le mécanisme de dissolution de la bélite ..... 153
5.3.2 Effet du dopage sur le mécanisme de dissolution de la bélite ..... 155
5.3.3 Effet de la température sur la cinétique de dissolution de la bélite ..... 155
5.3.4 Effet du dopage sur la cinétique de dissolution de la bélite ..... 156
5.4 Hydratation de la bélite ..... 157
6 Réactivité de la bélite dans un ciment ..... 159
7 Conclusion ..... 163
**Conclusion générale** ..... 166
**Annexe 1** ..... 169
**Annexe 2** ..... 181

# Introduction générale

Le ciment Portland, largement utilisé en construction, est obtenu par cuisson à haute température (1450 °C) de calcaire et d'argile. L'émission de $CO_2$, au cours de la cuisson, est estimée à 0,83 tonne par tonne de ciment fabriqué. Ce chiffre est bas comparé à d'autres produits. Par exemple, la production d'une tonne d'acier ou d'aluminium génère respectivement 3 tonnes et 1,5 tonne de $CO_2$. Par ailleurs, le ciment en tant que tel n'est pas le produit final puisqu'il est incorporé dans des bétons où il est mélangé à de l'eau et des agrégats, ce qui diminue d'un facteur 5 à 10 le bilan carbone. Ainsi, le béton est un matériau à faible émission de $CO_2$. La véritable problématique avec le ciment et par ricochet le béton est qu'ils sont les matériaux les plus utilisés dans le monde pour la construction et le génie civil. Environ 6 milliards de $m^3$ de béton sont coulés chaque année dans le monde. Du fait des volumes colossaux de béton utilisés chaque année, il est clair que toute action menée par les cimentiers qui vise à réduire de façon importante les émissions de $CO_2$ est la bienvenue. Le protocole de Koyto et les différentes Conférence des Parties de la Convention-cadre des Nations Unies sur les changements climatiques (Conference Of the Parties, COP) conduisent les industriels à réfléchir à d'autres clinkers moins polluants et moins gourmands en énergie. Parmi les solutions alternatives se trouvent les clinkers bélitiques : par comparaison avec un clinker Portland, la demande en $CaCO_3$ est moindre et la température de cuisson – encore appelée clinkérisation dans le milieu cimentier - est abaissée, ce qui semble être une solution prometteuse. Ce qui limite actuellement l'utilisation à grande échelle des clinkers bélitiques est la lente réactivité hydraulique. Trois aspects permettent d'appréhender le champ des possibles pour comprendre la réactivité singulière de la bélite avec l'eau.

Le premier aspect concerne le polymorphisme. Dans un clinker bélitique, la phase $Ca_2SiO_4$ est majoritaire. Cette phase peut se présenter sous différents polymorphes. La phase $\gamma$-$Ca_2SiO_4$, stable à température ambiante, ne réagit pas avec l'eau. Or les polymorphismes d'intérêt vis-à-vis de la réactivité avec l'eau sont les formes stables à haute température (nous les nommerons dans la suite « phases hautes températures »), notamment le polymorphe $\beta$. Différents auteurs ont constaté que certaines impuretés pouvaient stabiliser à température ambiante des phases stables à haute température, en proposant des interprétations parfois contradictoires. Pour s'assurer d'une bonne réactivité hydraulique, la stabilisation des polymorphes hautes températures est nécessaire. Pour atteindre cet objectif, la compréhension du mécanisme de la transformation et de la stabilisation avec ou sans ajout de dopants (ou impuretés) est une étape obligatoire.

Le second aspect est lié à la microstructure et à la réactivité des surfaces. En effet, la réactivité d'une phase cimentaire avec l'eau dépend de la microstructure et de l'état de surface des particules. Ce qui est connu pour la bélite est sa lente cinétique d'hydratation. La présence de différentes impuretés dans les matières premières des clinkers bélitiques peut influencer la microstructure de la surface de la phase $\beta$-$Ca_2SiO_4$ et ainsi sa réactivité. Cependant, cette caractéristique est peu ou pas exploitée dans les travaux de recherche antérieurs. Quelques travaux ont étudié l'effet des impuretés sur la cinétique d'hydratation de cette phase.

Le troisième aspect est relatif à la bélite au sein d'un clinker Portland. Bien qu'elle s'hydrate lentement par comparaison avec l'alite – silicate de calcium tricalcique $Ca_3SiO_5$ qui est le constituant majeur des clinkers Portland –, son hydratation conduit à long terme à de très

hautes résistances mécaniques. Cette faible réactivité de la bélite au jeune âge est un frein majeur à sa la large exploitation industrielle, tout simplement parce que le souhait des entreprises est de pouvoir décoffrer rapidement sur les chantiers. Différents travaux proposent des interprétations à cette lente réactivité ou des solutions pour tenter de l'activer, sans qu'une réflexion de fond soit menée pour identifier les causes.

Ainsi, aussi bien d'un point de vue fondamental qu'applicatif, la bélite recèle encore des inconnues. Dans ce contexte, le fil conducteur de ce travail a d'abord été d'observer avec soin la phase $Ca_2SiO_4$ 'pure' ou contenant des dopants choisis, avant de l'examiner dans un environnement 'cimentier'. L'objectif est de proposer des interprétations aux transformations polymorphiques et au comportement en présence d'eau. Il s'agit d'une thèse en co-tutelle entre l'Université de Limoges (France) et l'Université de Tunis El Manar (Tunisie) débutée au mois d'octobre 2016. Le manuscrit comprend cinq chapitres.

Le premier chapitre est dédié aux travaux antérieurs qui traitent des propriétés de $Ca_2SiO_4$. La cristallographie et les différents types de transformation entre les polymorphes de $Ca_2SiO_4$ sont décrits. L'effet des dopants sur la stabilité de la phase β, ainsi que les différents modèles proposés expliquant le mécanisme de stabilisation de cette phase sont détaillés. Enfin, la réactivité de cette phase et sa présence dans le domaine des liants hydrauliques sont présentés. Le deuxième chapitre recense les matériaux, les différentes techniques et les méthodes expérimentales utilisés dans notre travail.

Le troisième chapitre présente la transformation $\beta \rightarrow \gamma$ dans le cas de $Ca_2SiO_4$ pur et préparé par différentes voies de synthèse. Nous avons en particulier examiné la microstructure et étudié l'effet de la taille des particules sur la transformation $\beta \rightarrow \gamma$. Puisque la nature de cette transformation reste un sujet ouvert, nous apportons de nouveaux éléments afin de proposer un mécanisme pour cette transformation.

Le quatrième chapitre traite de l'effet des dopants (phosphore, bore et soufre) sur la stabilisation de $\beta$-$Ca_2SiO_4$. Ils ont été choisis pour leurs potentiels dans le domaine des ciments. En effet, ils sont connus comme des stabilisants de la phase β. Dans ce présent travail, nous avons regardé leur effet sur la microstructure de $\beta$-$Ca_2SiO_4$ (état de surface, microstructure des joints des grains et examen des défauts). Ce chapitre présente le lien entre les modifications au niveau de la microstructure et la stabilisation de la phase β. Dans la deuxième partie de ce chapitre, nous avons étudié les évolutions morphologiques des surfaces de $\beta$-$Ca_2SiO_4$, pur ou dopé, en présence d'eau au jeune âge, c'est-à-dire quelques minutes après le mélange des constituants. Cette période est primordiale car elle est reconnue comme déterminant les propriétés microstructurales et mécaniques à long terme des bétons.

Le cinquième et dernier chapitre consiste à caractériser $\beta$-$Ca_2SiO_4$ dans un clinker bélitique. En effet, après avoir étudié le comportement de ce matériau, pris isolément, pur et dopé, nous l'avons comparé à celui d'un silicate bicalcique contenu dans un clinker. Nous examinons en particulier si le silicate bicalcique issu d'un clinker est différent ou pas d'un silicate bicalcique de synthèse, tant du point de vue morphologique que de la réactivité avec l'eau au jeune âge. Nous terminons ce document par une conclusion et des perspectives.

# Chapitre 1 : Etat de l'art sur $Ca_2SiO_4$

# 1 Introduction

Le silicate bi-calcique ($Ca_2SiO_4$) est une phase des matériaux cimentaires [1]. Il trouve également des applications dans le domaine biomédical grâce à sa biocompatibilité [2], ou encore en optique [3,4] et dans le domaine des matériaux réfractaires [5]. Dans le domaine cimentaire, le nom consacré est la bélite notée $C_2S$ (C et S correspondent respectivement à CaO et $SiO_2$ en notation cimentaire). Il s'agit en fait de $Ca_2SiO_4$ contenant des impuretés. C'est la seconde phase la plus importante en masse après l'alite $C_3S$ (silicate tricalcique, $Ca_3SiO_5$) contenue dans les ciments Portland. Contrairement à l'alite, l'hydratation de la bélite est lente, ce qui fait qu'elle n'a pas eu, depuis des décennies, les faveurs des cimentiers qui recherchent plutôt des temps de prise courts pour un décoffrage rapide sur chantiers. Le long temps de prise de la bélite est compensé par des montées en résistance mécanique très intéressantes sur le long terme.

De nos jours, cette phase connaît un regain d'intérêt du fait de la nouvelle politique des industries cimentières qui cherchent à diminuer leurs émissions de gaz à effet serre [6]. Cette politique consiste à développer de nouveaux ciments, comme les ciments sulfo-alumineux, dont la bélite est l'une des phases majoritaires [7]. La lente réactivité de ce matériau avec l'eau reste un inconvénient majeur pour cette application. Pour exposer en quelques mots la problématique, il faut savoir que $Ca_2SiO_4$ est un matériau qui appartient à la famille des ortho-silicates. En fonction de la température, $Ca_2SiO_4$ présente différents polymorphes cristallographiques : α, $\alpha'_H$, $\alpha'_L$, β et γ, en descendant en température. Or la phase γ-$Ca_2SiO_4$, qui est en principe la phase stable à température ambiante, ne présente pas de réactivité avec l'eau. Un autre inconvénient est qu'au cours du refroidissement, le passage de β à γ induit un éclatement de la matière, phénomène de 'dusting' (transformation en poussière) bien connu des cimentiers. Un levier est de stabiliser, à température ambiante, les phases hautes températures qui, elles, réagissent avec l'eau. Nous verrons, dans la suite de la revue bibliographique, quelles sont les solutions actuellement proposées pour stabiliser ces phases.

La suite du chapitre se présente comme suit : après une présentation des différents polymorphes de $Ca_2SiO_4$ seul ou avec des ajouts, s'en suit un état de l'art des connaissances sur sa réactivité avec l'eau. Comme cette phase se trouve dans de nombreux ciments, le chapitre se termine par une revue des différentes familles de clinkers et ciments.

# 2 Description de $Ca_2SiO_4$ pur

## 2.1 Polymorphisme

L'étude de la cristallographie de $Ca_2SiO_4$ semble être une tâche délicate pour différents chercheurs au vu de la complexité et de la ressemblance des différents polymorphes [1,8]. Cependant, nous pouvons distinguer cinq polymorphes cristallographiques pour $Ca_2SiO_4$ (α, $\alpha'_H$, $\alpha'_L$, β et γ) comme présenté dans la figure I.1. Les paramètres de maille des différents polymorphes, ainsi que les groupes d'espace correspondants, sont présentés dans le tableau I.1. Les structures sont construites à partir des groupements de $Ca^{2+}$ et $SiO_4^{4-}$. L'arrangement de ces ions est très similaire pour les polymorphes α, $\alpha'_H$, $\alpha'_L$ et β comme présenté dans la figure I.2. Le polymorphe γ présente une structure moins dense que celle des autres polymorphes. Différentes interprétations cristallographiques ont été proposées afin de décrire les mailles des polymorphes de $Ca_2SiO_4$ [8]. Les structures de $\alpha'_H$, $\alpha'_L$ et β dérivent de la structure de α par réduction progressive de la symétrie, qui est due aux changements d'orientation des tétraèdres de $SiO_4$ avec un léger déplacement des anions $Ca^{2+}$ [9]. Par ailleurs, une nouvelle structure de $Ca_2SiO_4$ a été introduite par Miyazaki et al. [10]. Cette phase a été préparée à partir de la déshydratation de la phase hydratée α-silicate bi-calcique ($Ca_2(SiO_4H)OH$, α-CSH). La maille

de x-$Ca_2SiO_4$ a été décrite par un réseau monoclinique avec groupe d'espace $P_{\frac{2_1}{c}}$ comme présenté dans le tableau I.1.

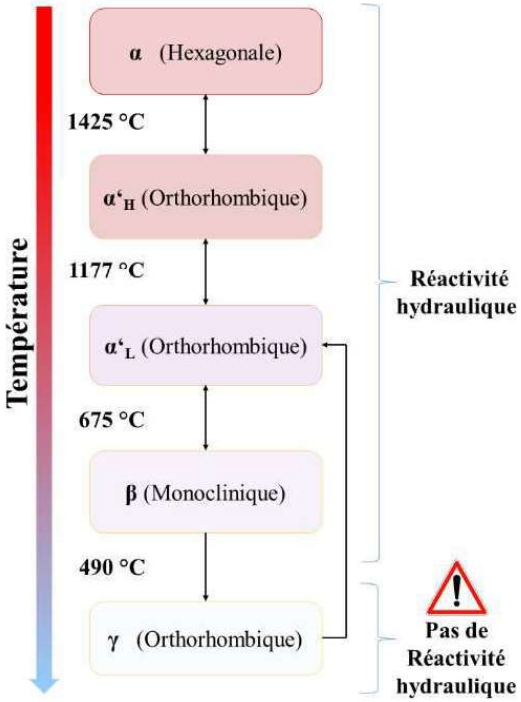



*Figure I.1 : domaines d'existence des variétés polymorphiques de $Ca_2SiO_4$ en fonction de la température.*

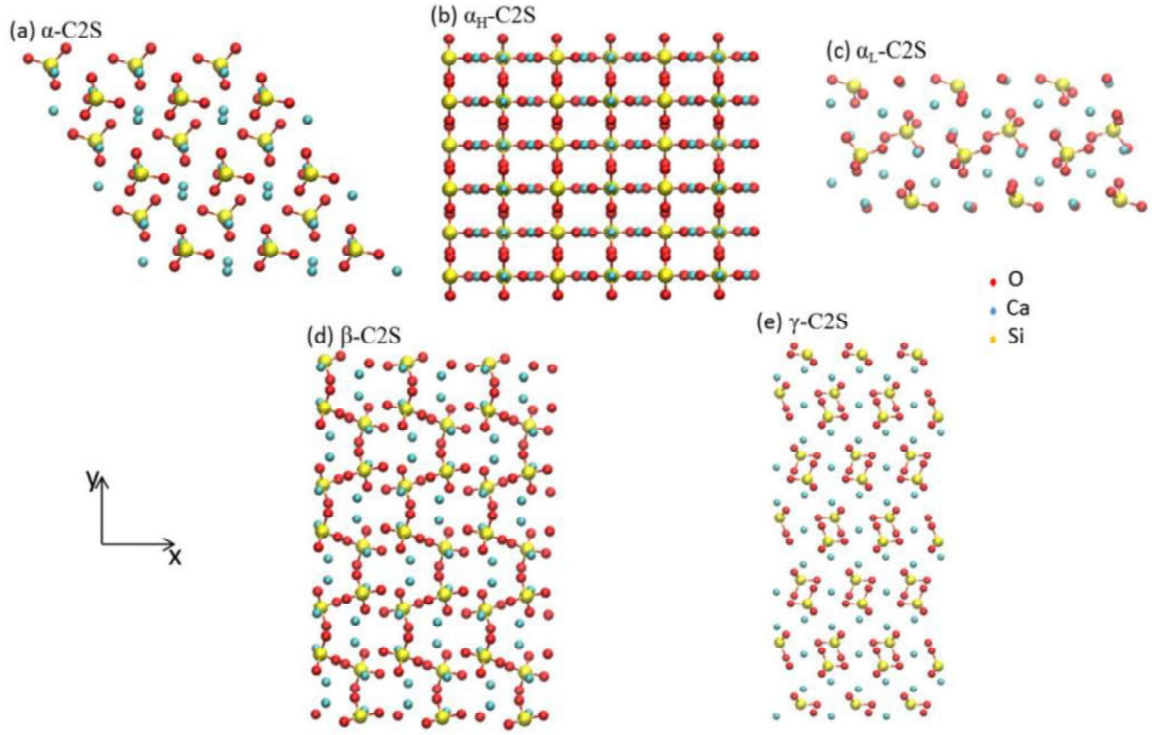



*Figure I.2 : arrangements atomiques des différents polymorphes de $Ca_2SiO_4$ suivant l'axe Z : (a) α-$Ca_2SiO_4$, (b) α'$_H$-$Ca_2SiO_4$, (c) α'$_L$-$Ca_2SiO_4$, (d) β-$Ca_2SiO_4$ et (e) γ- $Ca_2SiO_4$ (d'après [11]).*

| **Polymorphe** | **Groupe d'espace** | **Paramètres de maille** | | | | **Volume de la maille (Å³)** | **Réf.** |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | | a (Å) | b (Å) | c (Å) | β (°) | | |
| **α** | $P_{\frac{6}{3}mm}$ | 5,579 | - | 7,150 | - | 256,5 | Mumme et al. [16] |
| **α'H** | $P_{nma}$ | 6,748 | 5,494 | 9,261 | - | 367,8 | |
| **α'L** | $P_{mcn}$ | 11,184 | 18,952 | 6,837 | - | 1089,6 | |
| **β** | $P_{\frac{2_1}{n}}$ | 5,512 | 6,757 | 9,313 | 94,581 | 345,7 | |
| **γ** | $P_{bnm}$ | 5,082 | 11,223 | 6,763 | - | 384,2 | |
| **x** | $P_{\frac{2_1}{c}}$ | 8,213 | 9,806 | 9,793 | 94,831 | 785,7 | Miyazaki et al. [10] |

*Tableau I.1 : caractéristiques cristallographiques des différents polymorphes de $Ca_2SiO_4$.*

Afin de comprendre le comportement de ce matériau en fonction de la température, les différentes transformations entre les polymorphes ont été étudiées. Des modèles de transformation ont été présentés. Kim et al. [8] ont investigué les différentes descriptions des mécanismes de transformation, ainsi que leurs natures.

- La transformation $\alpha \rightarrow \alpha'_H$

Cette transformation n'était pas bien exploitée. Cependant, elle a été décrite comme une transformation semi-reconstructive. Cette transformation s'opère par l'effondrement des polyèdres $CaO_x$ et le mouvement des tétraèdres $SiO_4$.

- La transformation $\alpha'_H \rightarrow \alpha'_L$

Cette transformation se produit avec une légère déformation de la maille sans changement de symétrie. Elle est classée comme une transformation ordre-désordre.

- La transformation $\alpha'_L \rightarrow \beta$

Cette transformation est considérée comme une transformation displacive martensitique. L'inclinaison des tétraèdres $SiO_4$ est à l'origine de cette transformation. Elle se produit avec un cisaillement de la maille pour passer d'un réseau orthorhombique à monoclinique. Ghose et al. [12] ont montré, en se basant sur des observations de la microstructure, que les particules de β sont soumises à une contrainte. Ils ont conclu que la transformation $\alpha'_L \rightarrow \beta$ génère des contraintes importantes. Ainsi, Kim et al. [8] ont suggéré que la phase β est une phase métastable, capable de consommer l'énergie générée par la formation des contraintes.

- La transformation $\beta \rightarrow \gamma$

Cette transformation est sujette à des débats. Le changement de symétrie (monoclinique→orthorhombique), accompagné d'une légère désorientation des tétraèdres $SiO_4$ avec un redressement des interconnexions des polyèdres $CaO_x$, ont poussé Smith et al. [13] à qualifier cette transformation de reconstructive. Cependant, les déplacements des atomes dans la maille durant la transformation sont faibles. Par conséquent, ils ont également suggéré que la transformation est semi-reconstructive [14].

Il est important de noter que, d'une part, cette transformation instantanée s'accompagne d'une large augmentation de volume de la maille (12-14%), et que, d'autre part, elle dépend de la taille des particules. Ainsi, Chan et al. [15] considèrent qu'il s'agit d'une transformation martensitique. Cependant, une modification dans la cinétique de refroidissement peut affecter cette transformation (stabilisation du polymorphe β avec un refroidissement rapide). En plus, cette transformation est irréversible et donne naissance à une phase non maclée (phase γ), ce

qui n'est pas le cas pour une transformation martensitique. Ainsi, Kim et al. [8] ont suggéré une révision de la nature de cette transformation.

| **Transformation** | **Type de transformation** | **Réf.** |
|---|---|---|
| **$\alpha \rightarrow \alpha'_H$** | Semi-reconstructive | Kim et al. [8] |
| **$\alpha'_H \rightarrow \alpha'_L$** | Ordre-désordre | Kim et al. [8] |
| **$\alpha'_L \rightarrow \beta$** | Martensitique | Groves et al. [17] |
| **$\beta \rightarrow \gamma$** | Martensitique | Chan et al. [15] |
| | reconstructive | Smith et al. [14] |
| | Semi-reconstructive | Smith et al. [13] |

*Tableau I.2 : types des différentes transformations polymorphiques de $Ca_2SiO_4$.*

## 2.2 Microstructure

### 2.2.1 Microstructure des polymorphes

La microstructure de $Ca_2SiO_4$ a été peu étudiée, ainsi que l'effet des différents paramètres (type de traitement thermique ou présence d'impuretés). Les techniques microscopiques mises en œuvre pour étudier la microstructure des polymorphes α', β et γ ont permis d'identifier quelques caractéristiques morphologiques.

- α'-$Ca_2SiO_4$

Kim et al. [8] ont observé des particules de $\alpha'_L$-$Ca_2SiO_4$. Les particules ont une morphologie pseudo-cubique. Les joints de grains sont bien définis, sans déformation avec une absence d'interphase. A contrario, Ghose et al. [12] ont remarqué la présence d'une interphase au niveau des joints de grains pour α'-$Ca_2SiO_4$ dopé au baryum. Ils ont aussi indiqué la présence de dislocations.

- β-$Ca_2SiO_4$

La microstructure de ce polymorphe a été davantage explorée que les autres vu sa quantité significative dans les ciments. Kim et al. [8] ont observé des particules avec une morphologie pseudo-cubique. Les particules sont maclées comme présenté sur la figure I.3, avec la formation de deux types de macles : {100} et {001}. Le type {100} est le plus fréquent. L'apparition des deux types des macles dans la même particule avec la formation de deux domaines a été également enregistrée. Une relation entre la taille des particules de β-$Ca_2SiO_4$ et la taille des domaines des macles a été mentionnée. L'augmentation de la taille des particules conduit à l'augmentation de la taille des domaines des macles comme présenté sur la figure I.4. En outre, le type {001} présente des tailles de domaines de macle plus large que le type {100}.

Dans ce type de microstructure, les joints de grains semblent être sous contrainte. Kim et al. [8] ont étudié l'effet de la durée du palier de traitement thermique à 1400 °C et avancent que l'augmentation du temps de palier mène à la formation de microfissures au niveau des joints des grains. Sans que des interprétations soient avancées, il semblerait que la microstructure des macles soit légèrement sensible au type de traitement thermique. Enfin, Ghose et al. [12] ont étudié la microstructure de β-$Ca_2SiO_4$ stabilisé à température ambiante grâce à la présence de différents dopants. Ils ont remarqué la présence de dislocations.

A la lecture de la littérature, il apparaît que l'interprétation de la microstructure de β-$Ca_2SiO_4$ est complexe.

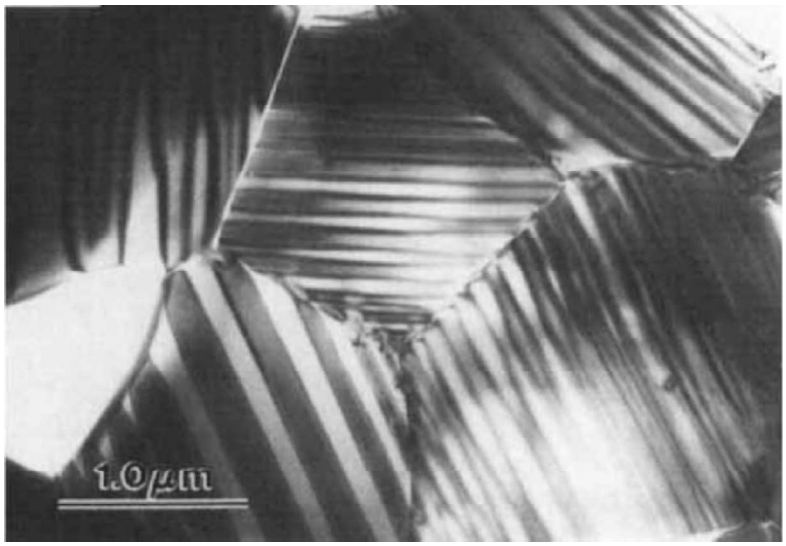



*Figure I.3 : observation MET des particules de β-$Ca_2SiO_4$ montrant la présence des domaines de macles (d'après [8]).*

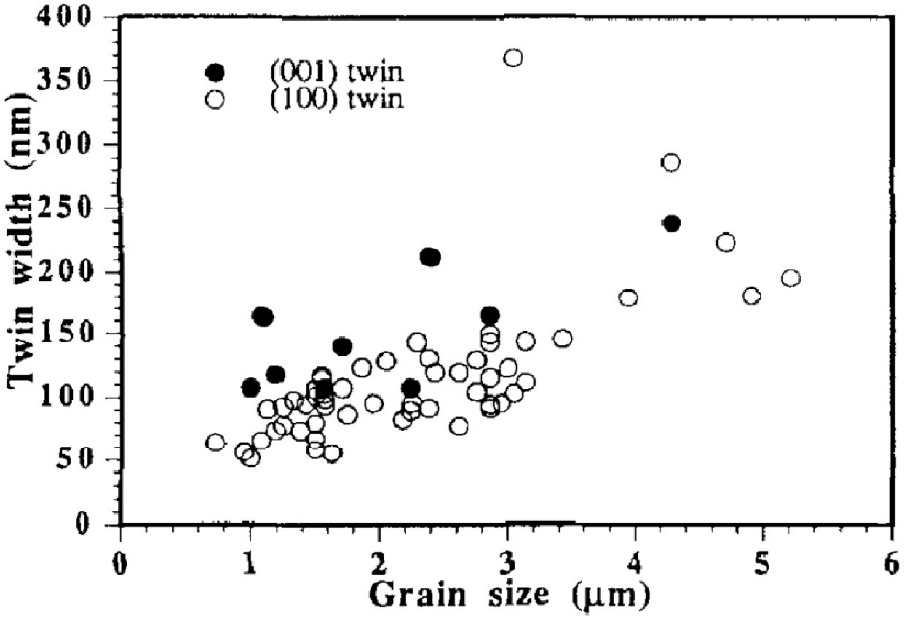



*Figure I.4 : évolution de la taille des domaines de macles en fonction de la taille des particules et du type de macles (d'après [8]).*

- γ-$Ca_2SiO_4$

Des observations par microscopie électronique à balayage sur des particules de γ-$Ca_2SiO_4$, réalisées par Chan et al. [15], ont montré que ces particules sont généralement fissurées (figure I.5). C'est le fameux phénomène de 'dusting' bien connu des cimentiers. Cette fissuration (suivie de l'éclatement) peut être due à la transformation β→γ qui s'accompagne d'une large augmentation de volume (12- 14 %). Lors de la transformation, les particules n'arrivent pas à absorber la contrainte générée par l'augmentation du volume, ce qui conduit à la formation de particules γ fissurées. Les macles, présentes dans la phase β, ont disparu lors de la formation de la phase γ.

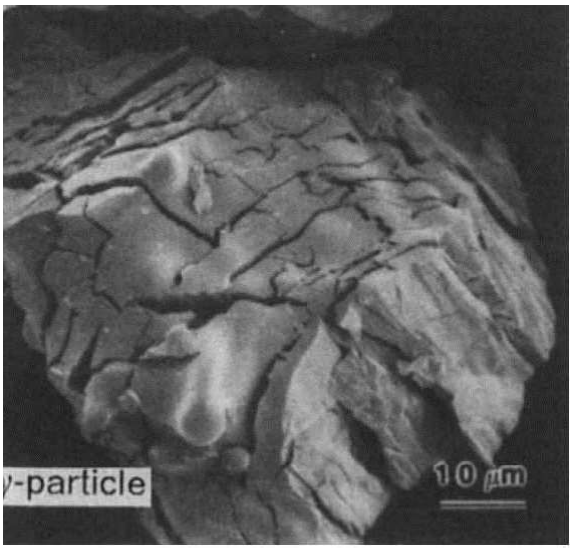



*Figure I.5 : observation MEB d'une particule γ fissurée (d'après [15]).*

2.2.2 Dislocations

Des observations par microscopie électronique à transmission (MET) ont montré la présence de dislocations au sein des particules de $Ca_2SiO_4$ [8,12]. Cependant, ces études se limitent à l'observation de la microstructure sans pousser plus loin les interprétations. L'une des raisons est liée à la nature du matériau qui réagit sous le faisceau d'électrons du microscope électronique à transmission (MET). Récemment, De Noirfontaine et al. [18] ont mis en évidence la décomposition de $Ca_2SiO_4$ sous le faisceau électronique. Ce fait a obligé Kim et al. [8] à travailler à faible tension d'accélération (120 kV) afin d'étudier la microstructure des particules de $Ca_2SiO_4$. Shahsavari et al. [11,19] sont parvenus à détecter la présence de dislocations de type coin dans ce matériau en utilisant la MET haute résolution (figure I.6). Ils ont simulé ces dislocations à l'échelle atomique en utilisant les méthodes *ab-initio*. Les résultats des calculs ont montré que les polymorphes α et γ sont susceptibles de présenter la plus haute densité de dislocation. Par ailleurs, les estimations de contraintes de Peierels (frottements qui s'opposent au glissement des dislocations) pour les dislocations de type coin des différents polymorphes ont prédit que le polymorphe β possède la valeur la plus élevée comparativement aux autres polymorphes (tableau I.3). Cette contrainte est la force nécessaire pour déplacer une dislocation dans un plan d'atomes dans la cellule unitaire [20]. La valeur de cette contrainte dépend de la taille d'une dislocation et de sa largeur, ainsi que de la distance entre les plans. Cette contrainte présente des valeurs faibles pour des structures possédant des plans compacts [20]. Pour cette raison, le déplacement des dislocations dans le cas des métaux est plus facile que dans le cas des céramiques [21]. L'intense valeur de la contrainte dans le cas de β-$Ca_2SiO_4$ par comparaison aux autres polymorphes induit une faible mobilité des dislocations au sein de la structure, ce qui fait que ce polymorphe est le plus friable. Cette étude a été limitée aux dislocations de type coin sans prendre en compte d'autres défauts.

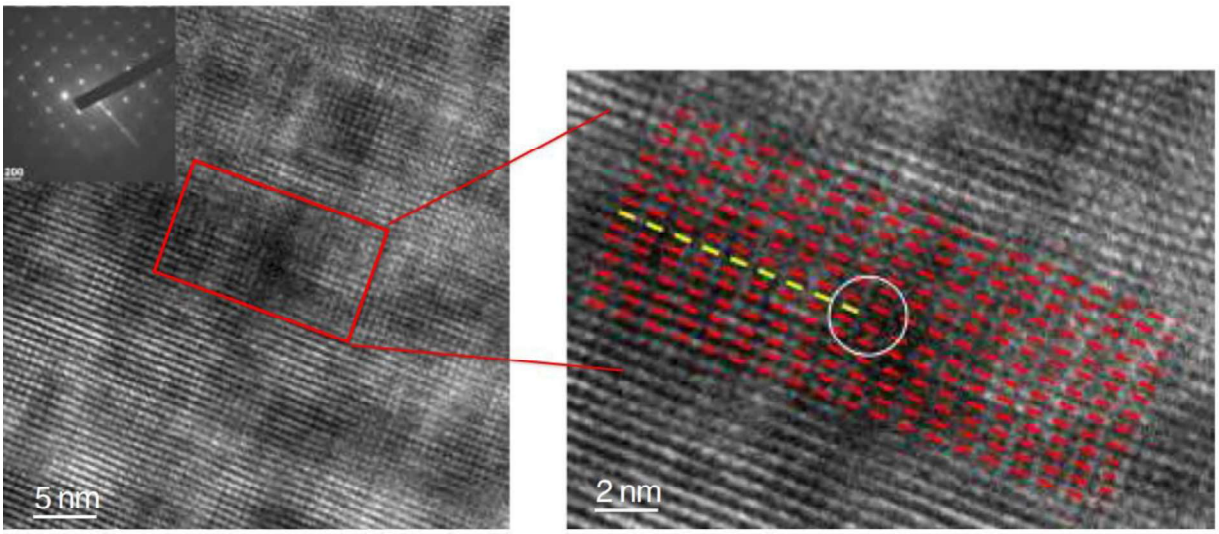



*Figure I.6 : cliché de microscopie électronique à transmission permettant de visualiser une dislocation coin dans $Ca_2SiO_4$ (d'après [11]).*

| Polymorphes de $Ca_2SiO_4$ | Contrainte de Peierls (MPa) |
|---|---|
| **α** | 3,586 |
| **α'$_H$** | 1,313 |
| **α'$_L$** | 34,145 |
| **β** | 165,442 |
| **γ** | 2,308 |

*Tableau I.3 : estimation des valeurs de contraintes de Peierls des différents polymorphes de $Ca_2SiO_4$ (d'après [11]).*

2.2.3 Macles dans le polymorphe β

Le mécanisme de formation des macles observé dans β-$Ca_2SiO_4$ a fait l'objet de différents travaux de recherche [8,22,23]. Feng Xiuji et al. [23] suggèrent que le maclage apparaît durant la transformation α'→β (orthorhombique→monoclinique). Ils ont constaté la présence de deux types de macles : {100} et {001}. Feng Xiuji et al. [23] ont investigué le mécanisme de formation de la macle de type {001} en comparaison avec le type {100}. Ils ont constaté que le type de macles formées est lié au mécanisme de transformation α'→β. Cette transformation est accompagnée par un léger cisaillement de la maille orthorhombique pour former la maille monoclinique. Deux modes de cisaillement peuvent avoir lieu lors de la transformation (figure I.7) :

- Un cisaillement parallèle à $b_{\alpha'}$ mène à la rotation de l'axe $a_{\alpha'}$ pour devenir $a_\beta$. Ce mode de cisaillement conduit à la formation des macles de type {100}.
- Un cisaillement parallèle à $a_{\alpha'}$ mène à la rotation de l'axe $b_{\alpha'}$ pour devenir $c_\beta$. Ce mode de cisaillement conduit à la formation des macles de type {001}.

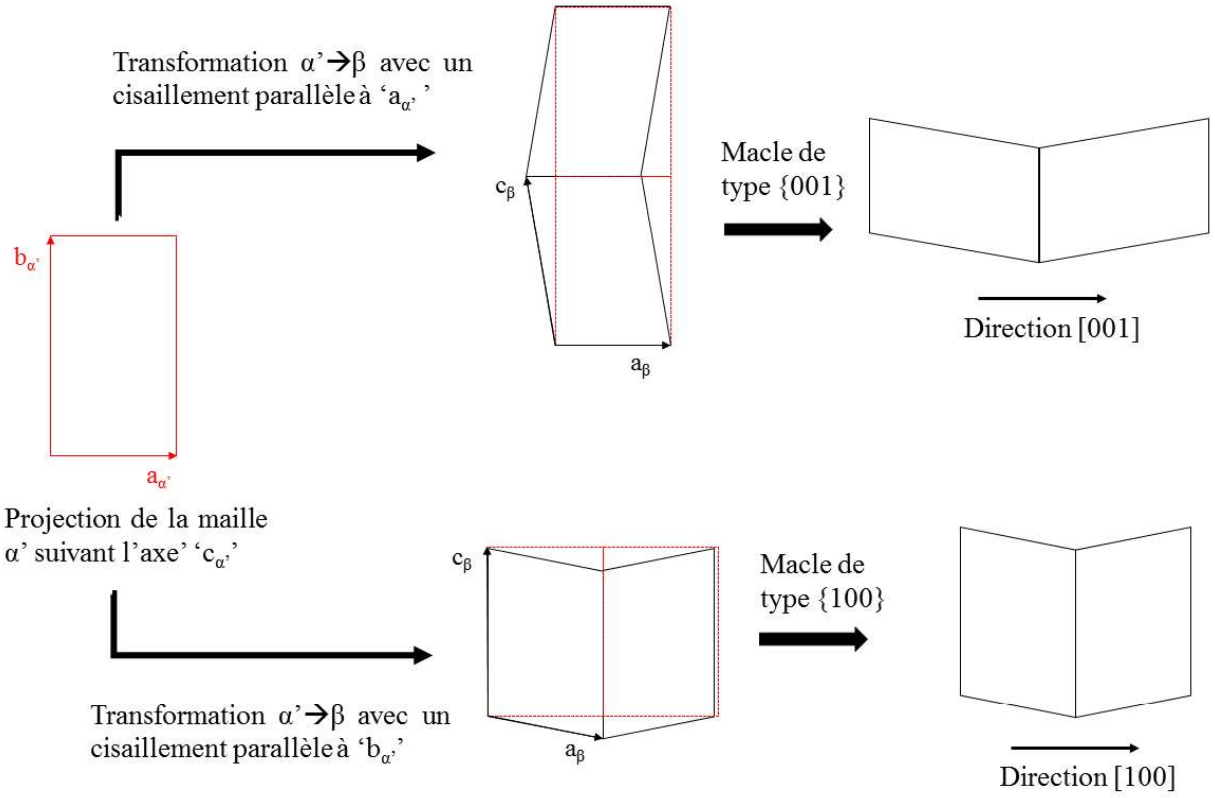



*Figure I.7 : schéma du mécanisme de formation des deux types de macles {100} et {001} durant la transformation α'→β.*

Kim et al. [8] ont affirmé, à partir des observations de grains maclés de β, que le type {100} prédomine sur le type {001}. En se basant sur le mécanisme de la transformation α'→β, ils ont expliqué cette prédominance par le fait que le cisaillement parallèle à $b_{\alpha'}$ est moins énergétique que le cisaillement parallèle à $a_{\alpha'}$. Ainsi, la formation des macles de type {100} requerrait moins d'énergie que la formation de macles de type {001}, ce qui explique leur prédominance.

Des travaux ont été réalisés afin d'étudier les propriétés et la microstructure des domaines des macles de β-$Ca_2SiO_4$. G. W. Groves [22] a suggéré la présence de deux types de transformation pour obtenir la phase β. En appliquant un refroidissement rapide par trempe à partir de1390 ou 1550 °C, les transformations α'→β ou α→β peuvent respectivement se produire. L'effet de la nature de la transformation qui donne la phase β (α'→β ou α→β) sur la microstructure des macles a été étudié. Les domaines des macles de la phase β obtenues par la transformation α→β sont plus étroits que ceux obtenus par la transformation α'→β.

### 2.2.4 Effet de la microstructure sur la stabilité de β-$Ca_2SiO_4$

La phase γ ne réagit pas avec l'eau. En effet, l'arrangement des atomes dans la structure γ donne une longue distance Ca-O comparativement aux autres polymorphes, augmentant ainsi la coordinance des ions calcium dans la structure et inhibant la libération de ces atomes en contact avec l'eau [8]. Vu l'absence des propriétés hydrauliques, cette phase est indésirable dans le domaine des ciments. Ainsi, la stabilisation de β-$Ca_2SiO_4$ est essentielle pour assurer la bonne réactivité d'un ciment. La microstructure de $Ca_2SiO_4$ a un effet important sur la stabilisation de la phase β - appelée stabilisation physique – à température ambiante.

Des travaux de recherche ont montré que deux caractéristiques microstructurales peuvent jouer un rôle très important sur la stabilisation du polymorphe β : la taille des particules et la formation de macles. Nous allons expliciter chacun de ces effets.

- Taille des particules

Des études ont révélé l'existence d'une relation entre la taille des particules et la transformation β→γ. L'augmentation de la taille des particules de β au moment du traitement en température stimule la transformation au cours du refroidissement. Pour expliquer cette dépendance, des hypothèses ont été avancées par différents chercheurs. Ils ont lié cette dépendance à la nature de la transformation β→γ.

Chan et al. [15] ont étudié la relation entre la taille des particules et la stabilisation de la phase β. Ils ont synthétisé la phase γ dans en premier temps. La formation de cette phase est accompagnée par la fissuration des particules et conduit à une grande dispersion de taille des particules. Ensuite, ils ont séparé les particules par classes granulométriques. La re-cuisson de la phase γ a révélé que la phase β ne peut être stabilisée qu'avec des particules de taille inférieure à 10 µm. Cependant, ces chercheurs n'ont pas réussi à expliquer cette dépendance. Ils ont simplement suggéré que cette transformation est de nature martensitique. Cette relation de dépendance entre taille des particules et transformation β→γ ou non au refroidissement a également été citée par Hong et al. [24] qui ont avancé l'hypothèse d'une taille critique.

- Formation des macles

Cette microstructure maclée, si particulière à β-$Ca_2SiO_4$, est générée durant la transformation α'→β. Comme Kim et al. [8] suggèrent que la phase β est une phase métastable qui est plus stable que la phase γ pour une gamme de température, ils ont ajouté que le cisaillement de la maille durant la transformation α'→β génère des dislocations qui consomment une certaine quantité de l'énergie libre libérée lors de la transformation. Le résultat de ces phénomènes est une morphologie maclée.

**A retenir :**

- $Ca_2SiO_4$ peut exister sous différentes formes allotropiques, dont le polymorphe β qui est le plus connu dans le domaine des ciments. Les transformations entre les différents polymorphes ont été étudiées. Cependant, la transformation β→γ demeure un sujet de débat jusqu'à nos jours, ce qui nécessite plus d'investigations.
- La microstructure des différents polymorphes est peu étudiée. Par ailleurs, l'étude des dislocations se limite à des observations simples et des prédictions basées sur des calculs numériques qui manquent de vérifications expérimentales.
- Le maclage dans le polymorphe β-$Ca_2SiO_4$ est une caractéristique très intéressante qui mérite plus d'intérêt.

## 3 Description de $Ca_2SiO_4$ contenant des impuretés

### 3.1 Stabilité des polymorphes selon une approche cristallochimique

L'effet des impuretés sur le comportement cristallographique et la stabilité des phases hautes températures de $Ca_2SiO_4$ a fait l'objet de différents travaux de recherche. L'intérêt dans

l'étude des impuretés (ou 'dopants') est lié au fait que les matières premières (argiles, calcaires, sources d'oxyde de fer) qui servent à la confection d'un clinker sont rarement pures. Inévitablement, les phases silicatées, dont $Ca_3SiO_5$ et $Ca_2SiO_4$, contiennent des éléments mineurs (ce qui justifie leurs appellations d'alite et de bélite) qui peuvent stabiliser des phases hautes températures. Par conséquent, la compréhension du mécanisme de stabilisation des phases hautes températures par le biais des impuretés est intéressante. De surcroît, le mécanisme d'incorporation des impuretés dans la structure de $Ca_2SiO_4$ reste toujours un sujet de débat entre différents chercheurs au vu de la complexité de la cristallographie de $Ca_2SiO_4$ et des mécanismes de transformations polymorphiques. Différents modèles, expliquant le mécanisme de stabilisation, ont été suggérés par différents chercheurs et sont présentés ci-dessous.

### 3.1.1 Modèle basé sur le rapport charge sur rayon ionique

Pritts et al. [25] ont essayé d'établir un modèle de stabilisation qui se base sur le rapport de la charge sur le rayon atomique de l'impureté considérée, $\frac{Charge\ (électron)}{Rayon\ (Å)}$. Ils ont conclu que l'ion étranger peut entrer dans la structure de $Ca_2SiO_4$ de différentes manières : substitution du cation $Ca^{2+}$, substitution du cation $Si^{4+}$ ou insertion dans la structure. Si ce rapport est inférieur à celui du calcium, l'ion dopant arrive à se substituer au calcium. Si le rapport est supérieur à celui du silicium, la substitution aura lieu au niveau des ions $Si^{4+}$. Dans les deux cas, la phase β est stabilisée. Cependant, cette hypothèse présente des exceptions. Bien que le modèle de Pritts et al. [25] ait prédit que l'ajout du baryum stabilise les polymorphes hautes températures, ces auteurs n'ont pas enregistré un effet stabilisant. Ainsi, le mécanisme de stabilisation des polymorphes hautes températures, par l'ajout d'impuretés, dépend d'autres paramètres que simplement la charge et le rayon ionique.

### 3.1.2 Modèle basé sur la polarisabilité

Vu que le modèle de Pritts et al. [25] n'arrive pas à prédire l'effet des dopants sur la stabilité de β-$Ca_2SiO_4$, Xiuji et Shizong [26] ont développé un modèle basé sur la polarisabilité des dopants. La polarisabilité des éléments a été estimée par le rapport $\frac{Charge(électrons)^2}{Rayon\ (Å)}$. Le modèle prévoit que si le rapport pour un dopant est inférieur à celui du calcium ou supérieur à celui du silicium, le dopant peut avoir un effet sur la stabilisation de β-$Ca_2SiO_4$. Cependant, ce modèle rencontre des exceptions. Par exemple, bien que les polarisabilités de $Li^+$ et de $Cu^{2+}$ soient bien inférieures à celles de calcium, il n'y a pas d'effet sur la stabilisation de la phase β.

### 3.1.3 Modèle basé sur la valence des ions

Lai et al. [27] ont essayé d'expliquer le mécanisme de stabilisation de la phase β à la température ambiante par la valence des impuretés. Ils ont remarqué que les atomes univalents et divalents se comportent différemment au niveau de la stabilisation. La présence de $Li^+$ ou de $Mg^{2+}$ déstabilise la phase β, tandis que la présence de $K^+$, $Na^+$, $Sr^{2+}$ ou $Mn^{2+}$ conduit à une stabilisation partielle. Par comparaison aux autres impuretés, la présence de $Mn^{2+}$ semble la plus efficace pour stabiliser la phase β. Ce fait a été expliqué par la possible oxydation des ions $Mn^{2+}$ à haute température qui peut conduire à une meilleure stabilisation. Les ions $K^+$, $Na^+$ et $Sr^{2+}$ par contre conduisent à une faible stabilisation, justifiée par la possible volatilisation de ces espèces à haute température. L'augmentation de la quantité d'impuretés conduit également à la stabilisation de la phase β. Enfin, des études portant sur l'effet d'ions multivalents conduisent à des observations contraires : certains chercheurs avancent que les ions mutli-valents ($Mn^{4+}$, $P^{5+}$ ou $S^{6+}$) stabilisent la phase β [27] d'autres (cas de $Fe^{3+}$ ou $Al^{3+}$ ) aboutissent à la conclusion opposée [26].

Lai et al. [27] ont étudié l'évolution des températures de transformation α'→β et α→α' en fonction de la présence d'impuretés. Ils ont enregistré une diminution des températures en présence d'impuretés. Ils ont établi une relation entre la diminution des températures des

transformations et la stabilisation de la phase β. Ils ont suggéré que cette diminution inhibe la transformation β→γ par la diminution d'énergie interne par rapport à l'énergie d'activation de cette transformation. Finalement, Lai et al. [27] ont bien conclu que les paramètres étudiés (rayon des ions et électrovalence) ne peuvent pas expliquer totalement le mécanisme de stabilisation de la phase β.

### 3.1.4 Modèle basé sur le degré de déformation structurale

Louptin et al. [28] ont développé un modèle de stabilisation de la phase β qui se base sur le degré de déformation structurale requis pour avoir la stabilisation. Ce modèle repose sur deux facteurs : la charge des liaisons intrinsèques, qui est liée au nuage électronique délocalisé des électrons de valence, et la déformation géométrique de la structure cristalline, qui est liée à la longueur des liaisons atomiques. Le degré de la déformation structurale peut être estimé par le facteur $K_c$ comme présenté dans l'équation (I.1) :

$$K_c = \frac{q_{(M-X)}}{d_{(M-X)}} \qquad \text{(I.1)}$$

où $q_{(M-X)}$ est la charge de la liaison entre l'ion métallique (M) et le non-métallique (X) et $d_{(M-X)}$ est la distance interatomique entre l'ion métallique et le non-métallique. La charge de la liaison peut être estimée par l'équation (I.2) :

$$q_{(M-X)} = -\left(\frac{Z_M EN_X}{\sum ENl_x} + \frac{Z_x EN_M}{\sum ENl_x}\right) \qquad \text{(I.2)}$$

où $Z$ est le nombre de valence, $EN$ est l'électronégativité et $l$ est le nombre des ligands.

Dans le cas de $Ca_2SiO_4$, de façon à pouvoir appliquer les équations (I.1) et (I.2), Louptin et al. [28] ont assimilé le calcium et le silicium respectivement au métal et au composé non-métallique. Ces auteurs ont supposé que l'introduction des impuretés dans la structure s'opère seulement par une substitution des ions calcium ou silicium sans la création des lacunes structurales. Les prédictions de stabilisation en fonction des calculs de $K_c$ des différentes impuretés sont complètement en accord avec les résultats expérimentaux. Cependant, ce modèle ne tient pas compte de l'apparition des lacunes et des défauts structuraux générés par la présence des impuretés. Par ailleurs, la présence des impuretés dans la structure est décrite seulement par la substitution. Or vu le faible rayon de certaines impuretés, leur introduction dans la structure par insertion est tout à fait possible.

### 3.1.5 Etude de l'effet des impuretés prises séparément

Nous comprenons bien, à la lecture de la bibliographie, que l'établissement d'un modèle universel qui arriverait à prédire l'effet des dopants sur la stabilité de β-$Ca_2SiO_4$ semble hors de portée. Cette complexité a poussé des chercheurs à étudier l'effet des impuretés prises séparément.

L'effet de la présence de l'aluminium a été étudié par Cuesta et al. [29]. Ces chercheurs ont montré que l'incorporation des ions $Al^{3+}$ dans la structure de $Ca_2SiO_4$ stabilise le polymorphe β. Le mécanisme d'incorporation s'opère par substitution des ions $Si^{4+}$ avec la formation de lacunes au niveau des atomes d'oxygène suivant la formule $Ca_2Si_{1-2x}Al_{2x}O_{4-x}\square_x$ ($x \leq 0{,}014$).

Les travaux réalisés sur la présence du soufre dans la structure $Ca_2SiO_4$ ont montré qu'il stabilise la phase β. Staněk et al. [30] ainsi que Andrade et al. [31] proposent une substitution des ions $Si^{4+}$ par les ions $S^{3+}$. Le maximum de substitution a été estimé à 4,4 % en masse [30]. L'augmentation de la quantité de soufre dans la structure $Ca_2SiO_4$ conduit à l'extinction de la phase γ à température ambiante et ainsi qu'à la non formation des polymorphes α' et α.

L'effet de la présence du phosphore dans la structure de $Ca_2SiO_4$ a fait l'objet de différents travaux de recherche [32,33]. Poulsen et al. [32] ont étudié le mécanisme d'incorporation du phosphore dans les silicates de calcium des ciments Portland par spectroscopie de résonnance magnétique nucléaire $^{31}P$. Ils ont montré une faible incorporation du groupement $(PO_4)^{3-}$ dans les structures des silicates de calcium (alite et bélite) par la substitution des groupements $(SiO_4)^{4-}$. La présence du phosphore dans la phase alite est plus importante que dans la bélite. Ils ont également remarqué que l'incorporation des ions phosphore dans la structure des silicates est accompagnée de la substitution des ions $Ca^{2+}$ par des ions $Fe^{3+}$ ($P^{5+} + Fe^{3+} \leftrightarrow 2Si^{4+}$) pour la compensation des charges. Duée et al. [33] ont étudié l'effet de l'ajout du phosphore sur la cristallographie de $Ca_2SiO_4$. Ils ont montré que la présence de phosphore stabilise les polymorphes hautes températures en se substituant aux ions $Si^{4+}$. L'augmentation du taux de phosphore conduit à la stabilisation des polymorphes hautes températures. En dépassant 10% en pourcentage massique de $P_2O_5$, ils ont enregistré la formation d'une solution solide α-$C_2S$/α-TCP (tricalcium phosphate).

Le mécanisme de stabilisation des polymorphes hautes températures de $Ca_2SiO_4$ par l'ajout de bore a été bien étudié par Cuesta et al. [34]. Leurs travaux portent sur l'étude du comportement structural de la maille de $Ca_2SiO_4$ en fonction de la quantité de bore. En utilisant l'affinement Rietveld et la RMN du $^{11}B$, ils ont montré que l'incorporation des ions $B^{3+}$ dans la structure de $Ca_2SiO_4$ peut avoir lieu par substitution des ions calcium ou silicium ou par insertion dans le réseau. Le mécanisme d'incorporation dépend de la quantité de bore et de la présence d'autres impuretés. Cependant, ils n'ont pas présenté une explication pour le mécanisme de stabilisation de β et α'$_H$-$Ca_2SiO_4$.

Malgré l'important effet de la présence des dopants sur la stabilisation des polymorphes hautes températures de $Ca_2SiO_4$, les modèles suggérés par différents chercheurs n'arrivent pas à prédire la stabilité d'une façon générale. Ainsi des études séparées sur l'effet des dopants sur la stabilité ont été menées. Ces études ont interprété le mécanisme de stabilisation d'un point de vue cristallographique en proposant une substitution ou une insertion dans la maille, ce qui conduirait à la stabilisation des phases hautes températures.

D'un point de vue thermodynamique, l'étude de la stabilité d'une structure par rapport à une autre a été faite sur d'autres systèmes [35] et résulte de la minimisation de l'énergie totale qui comporte plusieurs termes : l'énergie interne, l'énergie de surface ou l'énergie des dislocations. Nous pouvons imaginer qu'il en va de même pour $Ca_2SiO_4$ et que la présence d'impuretés peut jouer sur les niveaux d'énergie des différentes contributions pour au final abaisser l'énergie totale du polymorphisme qui nous intéresse, à savoir β.

### 3.2 Stabilité des polymorphes selon une approche microstructurale

Bien que le silicate bi-calcique soit une phase bien exploitée dans le domaine des liants hydrauliques et récemment dans le domaine biomédical, l'étude de l'impact des impuretés sur la microstructure des particules reste très peu étudiée. Fukuda et al. [36] qui ont regardé l'impact de la présence du phosphore sur la microstructure de la surface des grains de $Ca_2SiO_4$ ont enregistré la formation d'un relief à la surface des particules β. Ghose et al. [12] ont étudié la microstructure de silicates bi-calciques sous différents polymorphes stabilisés par la présence d'impuretés. En présence du phosphore et du baryum, ils ont noté la formation d'une interphase au niveau des joints des grains de β-$Ca_2SiO_4$. Pour le cas de α'-$Ca_2SiO_4$, la formation d'une interphase n'a été détectée que dans le cas du baryum. Ils ont aussi observé la formation de dislocations en présence des différentes impuretés en se fondant sur le changement de contraste au niveau des clichés de microscopie électronique à transmission sans entrer dans les détails. Ils ont enregistré la présence des dislocations pour les deux polymorphes (α'$_H$ et β). La densité des dislocations dépend de la nature des impuretés. Enfin, Xiuji et al. [23] ont remarqué que la

nature des macles dans β-$Ca_2SiO_4$ dépend de la nature du 'stabilisant' (nom préféré au mot 'impureté' par ces auteurs). En effet, la présence de $K_2O$ et $Na_2O$ conduit à la formation des macles de nature {001}.

**A retenir :**

- L'ajout des dopants peut stabiliser les polymorphes hautes températures de $Ca_2SiO_4$. La stabilisation est influencée par la quantité de dopant ajouté.
- Afin de comprendre le mécanisme de stabilisation, plusieurs modèles ont été introduits par différents chercheurs. Cependant, il n'existe pas un modèle unique qui arrive à prédire le comportement polymorphique de $Ca_2SiO_4$ en fonction de la nature du dopant. Ainsi, le mécanisme de stabilisation a été décrit d'une façon séparée pour chaque dopant.
- L'effet des différents dopants sur la microstructure de β-$Ca_2SiO_4$ a été

# 4 Synthèse de $Ca_2SiO_4$

## 4.1 Voie solide

Le silicate bi-calcique est généralement synthétisé en mélangeant $CaCO_3$ avec $SiO_2$ dans des proportions stœchiométriques [28]. Vu l'instabilité des polymorphes hautes températures à la température ambiante, les chercheurs font appel à des 'stabilisants'. Les conditions des traitements thermiques et les quantités de 'stabilisants' utilisées contrôlent la nature du polymorphe obtenu à la température ambiante. Généralement, la stabilisation des polymorphes hautes températures nécessite un refroidissement rapide (trempe) lors du traitement thermique [15].

## 4.2 Voie chimique

Différents procédés par voie chimique ont été développés pour préparer le silicate bi-calcique et surtout contrôler la finesse des particules de $Ca_2SiO_4$ car la finesse des particules contrôle la stabilité des polymorphes et l'hydraulicité du matériau.

### 4.2.1 Pulvérisation de gel

Le silicate bi-calcique a été synthétisé par voie chimique par Roy et al. [37] pour la première fois en 1977. Le procédé consiste à pulvériser un gel, qui est formé de nitrate de calcium et de silice colloïdale, dans un four tubulaire préchauffé à 940°C. Ce procédé arrive à préparer des nanoparticules de β-$Ca_2SiO_4$.

### 4.2.2 Polyestérification

La polyestérification est inspirée de la méthode Pechini qui a été mise au point en 1976 pour synthétiser des titanates d'alcalino-terreux [38]. Nettleship et al. [39] sont parvenus à préparer le silicate bi-calcique en adoptant cette méthode (figure I.8). Le protocole consiste à préparer une résine à base d'acide citrique (60 % en masse) et d'éthylène glycol (40 % en masse) et à la mélanger avec une solution aqueuse de nitrate de calcium et de silice colloïdale. Ce mélange est chauffé jusqu'à la température d'ébullition de l'eau, ce qui mène à la formation d'un gel avec la succession des réactions chimiques (chélation et estérification). Par la suite, le gel est placé dans une étuve, ce qui le durcit. La calcination du gel à 400°C conduit à la formation de nanoparticules de $CaCO_3$. La formation de la phase β-$Ca_2SiO_4$ a été possible après un traitement thermique à une température supérieure à 800°C. La stabilisation de cette phase sans avoir la transformation β→γ est due à la faible taille des particules. Ce protocole a

également été adopté par Hong et al. [24] pour préparer β-$Ca_2SiO_4$ dans l'objectif d'étudier la cinétique d'hydratation en fonction de la taille des particules.

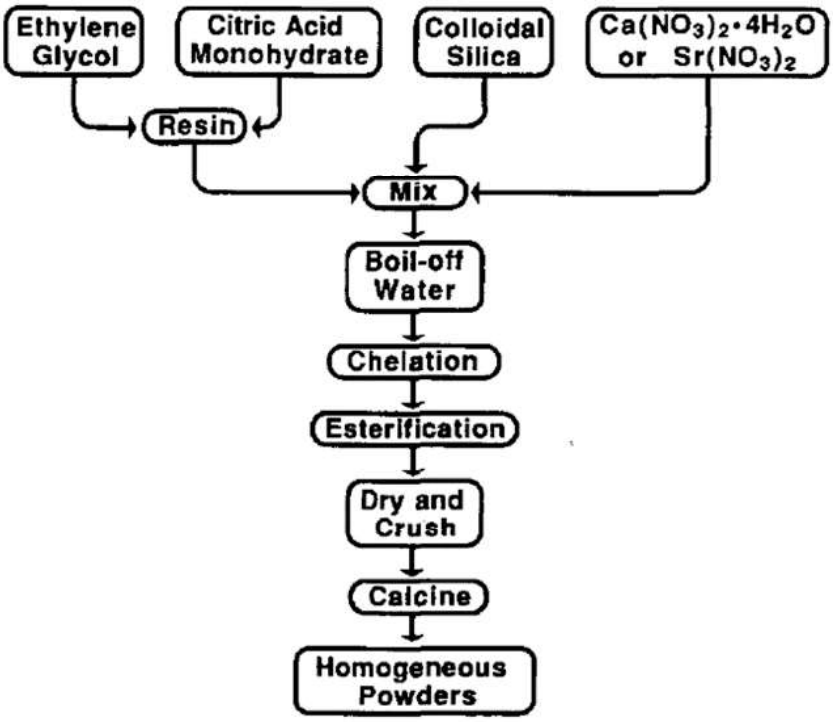



*Figure I.8 : protocole expérimental adopté par Nettleship et al. [39] pour la préparation de $Ca_2SiO_4$ par polyestérification.*

4.2.3 Voie Sol-Gel

La préparation de $Ca_2SiO_4$ via la voie sol-gel a été investiguée par Chrysafia et al. [40]. Deux méthodes de préparation ont été mises en œuvre. Elles correspondent à deux sources de silicium : orthosilicate de tétraéthyle et silice colloïdale. La première méthode consiste à utiliser les nitrates de calcium comme source de calcium, l'eau et l'éthanol comme solvants avec l'addition de quelques gouttes d'acide citrique. La solution se transforme en gel après une nuit de repos. La deuxième méthode repose sur l'utilisation des nitrates de calcium comme source de calcium, leur dissolution dans l'eau et l'ajout de silice colloïdale. La solution est chauffée jusqu'à 70°C pour former un gel. Un traitement thermique intermédiaire à 400°C précède le traitement thermique final à une température supérieure à 600°C pour former la phase β-$Ca_2SiO_4$.

4.2.4 Voie hydrothermale

Différents travaux ont essayé de préparer $Ca_2SiO_4$ par voie hydrothermale [10,41,42]. Le procédé est précédé par la préparation de silicate bi-calcique hydraté. La préparation de l'hydrate est assurée par un traitement hydrothermal d'une suspension contenant CaO et $SiO_2$ dans des conditions stœchiométriques. L'hydrate a été traité thermiquement pour former le silicate bi-calcique. Miyazaki et al. [10] ont introduit un nouveau polymorphe de $Ca_2SiO_4$ qui ressemble structuralement à β-$Ca_2SiO_4$, appelé x-$Ca_2SiO_4$, synthétisé par voie hydrothermale. Dans des conditions critiques, ils ont préparé un produit hydraté, à savoir α-silicate bi-calcique ($Ca_2(SiO_4H)OH$, α-CSH). Ensuite, ils l'ont traité thermiquement pour le déshydrater et former x-$Ca_2SiO_4$. Singh et al. [41], ainsi que Georgescu et al. [42], sont arrivés à préparer β-$Ca_2SiO_4$ via ce protocole. Ils ont noté la haute réactivité du produit avec l'eau comparativement à celui préparé par des méthodes conventionnelles (voie solide).

**A retenir :**

- Les voies de synthèse de $Ca_2SiO_4$ sont de deux types : voie solide et voie chimique.
- Parmi les voies chimiques, il convient de distinguer les voies sol-gel, la polyestérification et la synthèse hydrothermale.
- L'objectif des voies chimiques est identique : obtenir des poudres les plus fines et les plus pures possibles à des températures modérées.

## 5 Comportement de $Ca_2SiO_4$ en présence d'eau

Compte tenu de son potentiel, comme expliqué dans l'introduction, la phase $Ca_2SiO_4$ dans les ciments intéresse de plus en plus l'industrie cimentaire. Bien que cette phase, connue sous le nom de bélite dans le domaine cimentaire, soit déjà bien exploitée, son mécanisme d'hydratation reste difficile à comprendre. La bélite est connue par sa faible cinétique d'hydratation comparativement aux autres phases cimentaires. Toutefois, elle contribue au durcissement des pâtes de ciments sur le long terme.

Cette phase se caractérise par une longue période d'induction, temps avant lequel $Ca_2SiO_4$ va commencer à former des phases hydratées. Ce temps d'induction peut aller de quelques heures à plusieurs jours selon les caractéristiques de $Ca_2SiO_4$ et des conditions d'hydratation. Pendant ce temps, l'opérateur ne voit pas de modification à l'œil nu (la pâte de ciment garde sa consistance de pâte, elle ne durcit pas) alors que des phénomènes se passent à l'échelle atomique avant qu'il y ait prise. Son interprétation reste encore énigmatique. Plusieurs travaux de recherche ont essayé de répondre à cette question en proposant un mécanisme d'hydratation [43,44,45,46]. Cependant, la cristallographie complexe de cette phase, ainsi que l'interférence de différents phénomènes durant l'hydratation, empêchent la compréhension totale du mécanisme d'hydratation. Dès que le mécanisme d'hydratation de cette phase sera compris, alors le raccourcissement des temps d'induction sera une piste à envisager. Cette phase deviendra très intéressante pour les cimentiers si son temps de prise est raccourci car le produit durci présentera d'excellentes résistances mécaniques.

Dans la suite de ce paragraphe nous allons passer en revue l'état de l'art sur la réaction de $Ca_2SiO_4$ avec l'eau.

### 5.1 Hydratation de $Ca_2SiO_4$

L'hydratation de $Ca_2SiO_4$ a été étudiée par différents chercheurs [46,47]. Plusieurs paramètres influençant l'hydratation ont été aussi investigués. Tous les travaux ont annoncé que l'hydratation de la phase $Ca_2SiO_4$ est lente par rapport aux autres phases connues dans le domaine des liants hydrauliques. Ainsi, différentes solutions ont été envisagées pour activer l'hydraulicité de cette phase. Cependant, une compréhension du mécanisme de dissolution de cette phase semble nécessaire pour la recherche d'une solution.

Mayock et al. [46] ont étudié l'hydratation de β-$Ca_2SiO_4$ par le suivi du flux de chaleur dégagé au cours de la réaction d'hydratation à l'aide d'un microcalorimètre et par le suivi de la quantité d'ions libérés en solution à l'aide d'un conductimètre. Cette étude a montré que les variations en fonction du temps de la chaleur dégagée au cours de la réaction se divisent en cinq domaines distincts (figure I.9). Mayock et al. [46] ont proposé une explication pour les

différentes étapes d'hydratation en calculant la quantité d'ions présents en solution au cours de la réaction :

- 1ere étape : hydratation rapide des grains de $Ca_2SiO_4$ accompagnée de la libération des ions dans la solution.
- 2ème étape : période d'induction avec une légère augmentation de la quantité de calcium dans la solution.
- 3ème étape : cristallisation des hydroxydes et des silicates de calcium hydratés.
- 4ème étape : étape intermédiaire contrôlée partiellement par le taux de diffusion.
- 5ème étape : réaction totalement contrôlée par la diffusion.

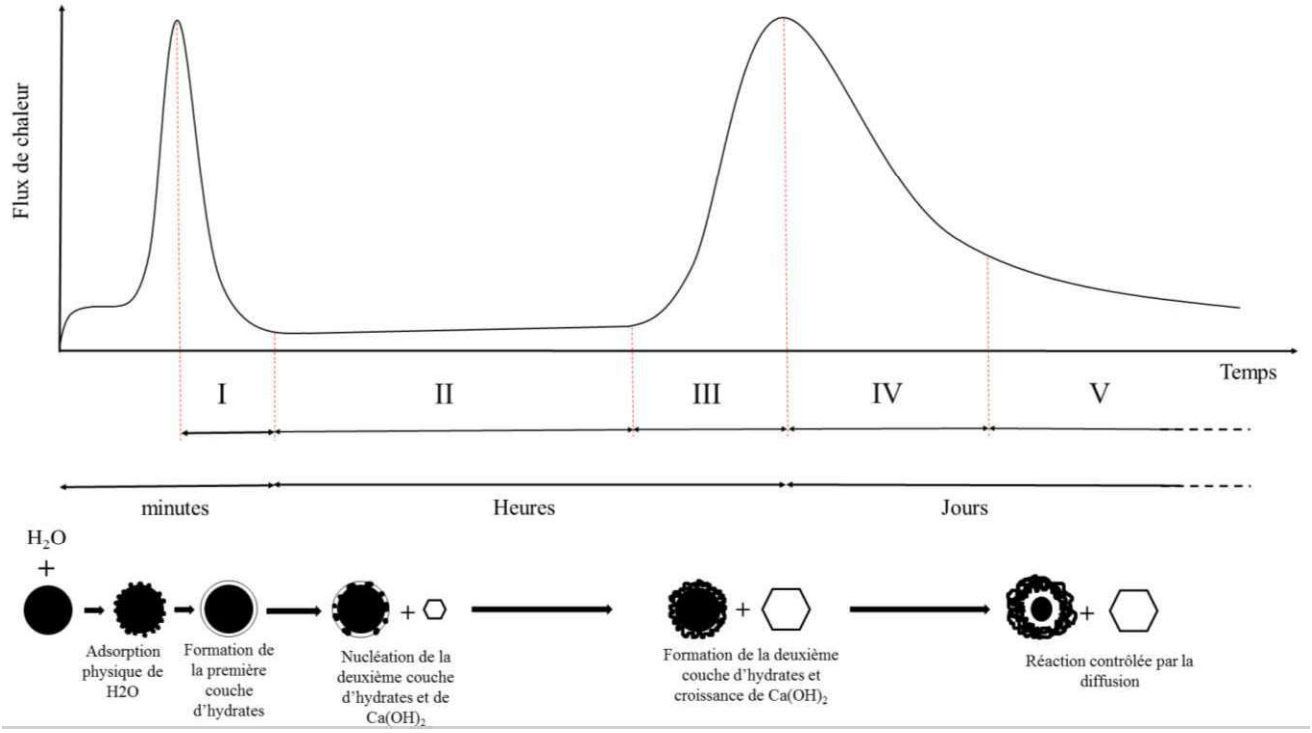



*Figure I.9 : étapes successives de l'hydratation de $Ca_2SiO_4$ (d'après [38]).*

En comparant avec les résultats obtenus pour la phase $Ca_3SiO_5$, Mayock et al. [46] ont remarqué que l'hydratation de la phase β-$Ca_2SiO_4$ est plus lente avec un prolongement de la période d'induction. Tong et al. [48] ont essayé de comprendre ce prolongement en étudiant la quantité de $Ca(OH)_2$ présente durant la période d'induction. Ils ont remarqué une lente formation de di-hydroxyde de calcium dans le cas de β-$Ca_2SiO_4$ comparativement à $Ca_3SiO_5$. Ils ont suggéré que ce fait est lié à la différence de cristallographie entre les deux phases (β-$Ca_2SiO_4$ et $Ca_3SiO_5$). L'analyse de la microstructure des particules de $Ca(OH)_2$, lors de l'hydratation de β-$Ca_2SiO_4$, a montré la formation d'une faible quantité de cristaux hexagonaux plus larges que ceux formés lors de l'hydratation de $Ca_3SiO_5$ (figure I.10). Ils ont remarqué que l'hydratation des deux phases ensemble (β-$Ca_2SiO_4$ et $Ca_3SiO_5$) améliore la cinétique d'hydratation de β-$Ca_2SiO_4$. Ils ont expliqué ce fait par la formation rapide de $Ca(OH)_2$ due à la présence de la phase $Ca_3SiO_5$, qui va éloigner le système de la sursaturation par rapport à $Ca(OH)_2$ et ainsi activer la phase β-$Ca_2SiO_4$.

Fujii et al. [47] ont examiné les phénomènes qui se développent au cours du temps lors de l'hydratation de β-$Ca_2SiO_4$. Ils avancent que la dissolution de cette phase est congruente. A l'aide des analyses chimiques de la quantité du calcium libérée au cours de l'hydratation, ils ont conclu que l'hydratation de β-$Ca_2SiO_4$ comporte six étapes au lieu de cinq comme déjà présenté

[46]. Afin de comprendre ce qui se passe durant chaque période, ils ont utilisé la microscopie électronique à balayage pour étudier la microstructure de la surface des particules de β-$Ca_2SiO_4$ à chaque étape (figure I.10). L'imagerie MEB après quelques heures d'hydratation montre une surface lisse des particules de β-$Ca_2SiO_4$. Cependant, au bout d'un certain temps, ils ont enregistré la formation d'hydrates (C-S-H) sur la surface de l'anhydre sous forme des croûtes éparpillées. Ainsi, la précipitation des hydrates, accompagnée de l'adsorption des ions calcium sur la surface des particules, peut bloquer la diffusion des ions du solide vers la solution. Ce phénomène a été proposé comme une explication pour la période d'induction. Durant la période d'accélération, ils ont enregistré le changement de morphologie des hydrates avec la formation d'hydrates sous la forme d'aiguilles au-delà de la surface des particules de $Ca_2SiO_4$ (formant une deuxième colonie d'hydrates). La sixième période a été décrite comme une étape d'hydratation à l'intérieur des particules. Fujii et al. [47] ont mentionné que cette étape pouvait avoir lieu en même temps que la cinquième étape.

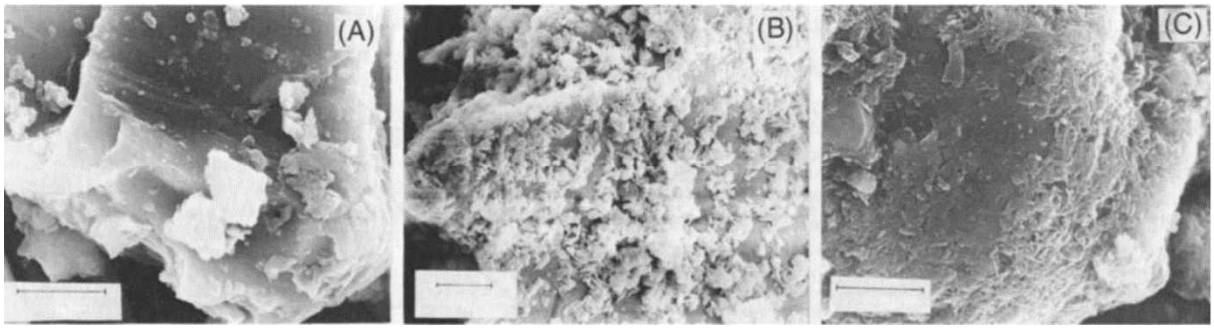



*Figure I.10 : observation MEB de la surface de la bélite après différentes périodes d'hydratation dans des solutions saturées par $Ca(OH)_2$ ; a) après 5 jours à 20 °C, b) après 2 jours à 40 °C et c) après 16 jours à 20 °C (échelle : 4 µm) (d'après [47]).*

Les causes de l'hydratation lente de β-$Ca_2SiO_4$, et de la phase $Ca_2SiO_4$ d'une façon générale, font toujours l'objet de différentes suppositions :

- Une faible dissolution du composé. Elle peut être liée à la structure cristallographique de la maille et à la nature des liaisons entre les atomes, ainsi qu'à l'énergie de surface et à la taille des grains.
- Une faible diffusion des ions. Elle peut être due à la formation de couches d'hydrates sur la surface de l'anhydre et à l'adsorption des 'stabilisants'.

### 5.2 Dissolution de $Ca_2SiO_4$

Comme ce phénomène peut influencer la cinétique d'hydratation, nous allons regarder les travaux de recherche qui ont traité spécifiquement du phénomène de dissolution de $Ca_2SiO_4$.

La dissolution est un processus résultant d'un ensemble de réactions qui s'opèrent à l'interface solide - liquide. Le taux de dissolution est généralement contrôlé par l'évènement le plus lent. La force motrice de la dissolution est généralement l'écart par rapport à la situation à l'équilibre thermodynamique. L'enthalpie libre de l'équation de dissolution est exprimée par :

$$A_xB_y \leftrightarrows \ \mathrm{xA} + \mathrm{yB} \qquad \Delta_{diss}G \tag{I.3}$$

$$\Delta_{diss}G = \Delta_{diss}G^\circ + RTLn(A)^x(B)^y \tag{I.4}$$

où $(A)$ et $(B)$ sont les activités de $A$ et $B$ dans le solvant, R est la constante des gaz parfaits et T est la température.

Le taux de dissolution ($\alpha$) suit généralement l'équation suivante :

$$\alpha = KS_{reac}(t)f(\Delta_{diss}G) \qquad \text{(I.5)}$$

où $K$ est une constante, $S_{reac}(t)$ est la surface réactive en fonction du temps et $f(\Delta_{diss}G)$ est une fonction de l'enthalpie libre.

La variation expérimentale du taux de dissolution des silicates naturels en fonction de l'enthalpie libre suit une courbe sigmoïdale définissant trois domaines (figure I.11). Il est à noter que le taux de dissolution a des valeurs négatives car ce taux correspond à une disparition de matière. Plus il est grand en valeur absolue, plus la dissolution de la phase est importante.

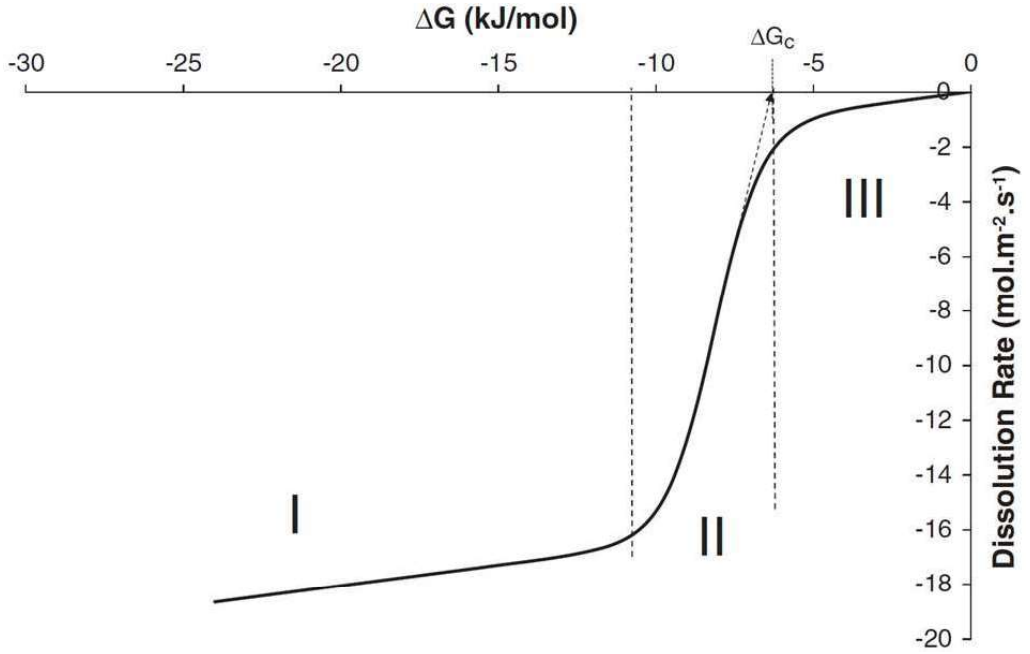



*Figure I.11 : évolution du taux de dissolution en fonction de l'enthalpie libre pour les silicates (Nicoleau et al. [49]).*

Le premier modèle cinétique établi pour décrire cette allure en 'S' a été développé par Eyring [50]. Ce modèle, nommé « transition state theory » (T.S.T.), prédit l'existence d'une barrière énergétique qu'il faut franchir pour former des complexes actifs. Selon ce modèle, le taux de dissolution est décrit par l'équation (I.6) :

$$\alpha = A\left(1 - exp\left(\beta\frac{\Delta_{diss}G}{RT}\right)\right) \qquad \text{(I.6)}$$

où $A$ et $\beta$ sont des constantes générales. Cependant, ce modèle (T.S.T.) considère que la surface des particules au cours de la dissolution est amorphe et ne tient pas compte des caractéristiques de la surface, ce qui est loin de la réalité. Ce modèle n'arrive pas à décrire correctement la variation du taux de dissolution en fonction de l'enthalpie libre.

Malgré l'absence d'une loi unique qui arrive à décrire cette courbe, elle peut être interprétée d'une façon phénoménologique en la divisant en trois domaines :

- Domaine 3 : dans cette partie, un faible taux de dissolution est enregistré en fonction de l'enthalpie libre. Le taux de dissolution augmente en diminuant l'enthalpie libre. Quand $\Delta_{diss}G$ atteint une valeur critique $\Delta_{diss}G_{crit}$, un autre phénomène se déclenche. Lasaga et al. [51] ont proposé que le mécanisme de dissolution s'initie au niveau des défauts de surface et qu'il opère par vagues ou 'stepwaves' (figures I.12 et I.13).

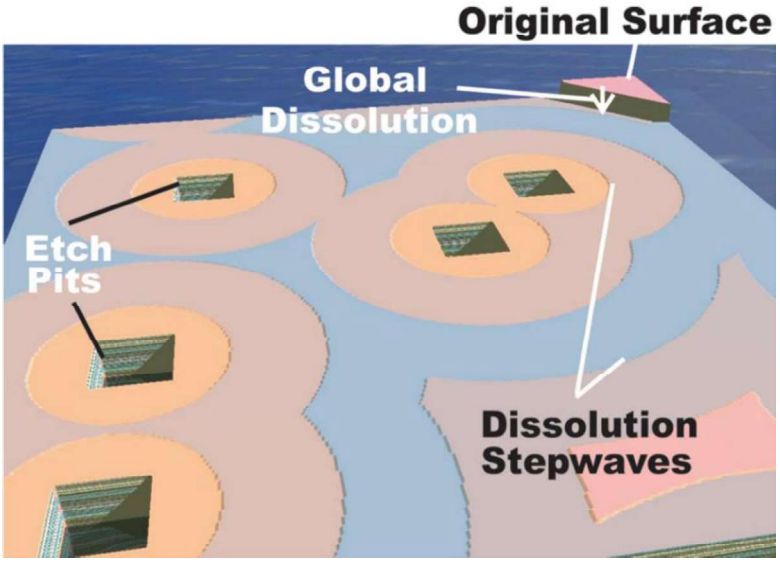



*Figure I.12 : modèle de dissolution de Lasaga et al. [51] montrant la formation des « etch pits » et la propagation des « stepwaves ».*

Cette réaction de surface conduit à la formation de figures d'attaque ou 'etch pits' suivie du départ de la matière couche par couche à leur voisinage. Le départ de la matière est conditionné par la taille des figures d'attaque suivant l'équation (I.7) qui décrit l'enthalpie libre de la nucléation de la dissolution :

$$\Delta_{nucléation}G(r) = \frac{\pi r^2 \mathrm{h}}{V_m}\left[\Delta_{diss}G^{\frac{1}{\vartheta}}\right] + 2\pi r \mathrm{h}\sigma \qquad \text{(I.7)}$$

où h est la profondeur de la figure d'attaque, σ est l'énergie de surface, $V_m$ est le volume moléculaire et $\vartheta$ est le nombre de molécules de la phase dissoute. La dissolution au niveau des figures d'attaque est initiée quand le rayon $r$ atteint une valeur critique $r^*$ et quand $\Delta_{diss}G \leq \Delta_{diss}G_{crit}$. Ainsi, le rayon critique peut être exprimé par l'équation (I.8) :

$$r^* \approx -\frac{\sigma V_m}{\left|\Delta_{diss}G^{\frac{1}{\vartheta}}\right|} \qquad \text{(I.8)}$$

Cette équation fait apparaître que la taille critique est aussi proportionnelle à l'énergie de surface.

- Domaine 2 : dans cette partie, le système a bien dépassé la barrière critique ( $\Delta_{diss}G < \Delta_{diss}G_{crit}$) Ainsi, une relation linéaire ente la cinétique de dissolution et l'enthalpie libre peut être établie.

- Domaine 1 : nommé aussi 'plateau de dissolution', le système est très loin de l'état d'équilibre. Ainsi, le taux de dissolution est quasi-indépendant de la sous-saturation. Le système dépend généralement de la force ionique et de la température.

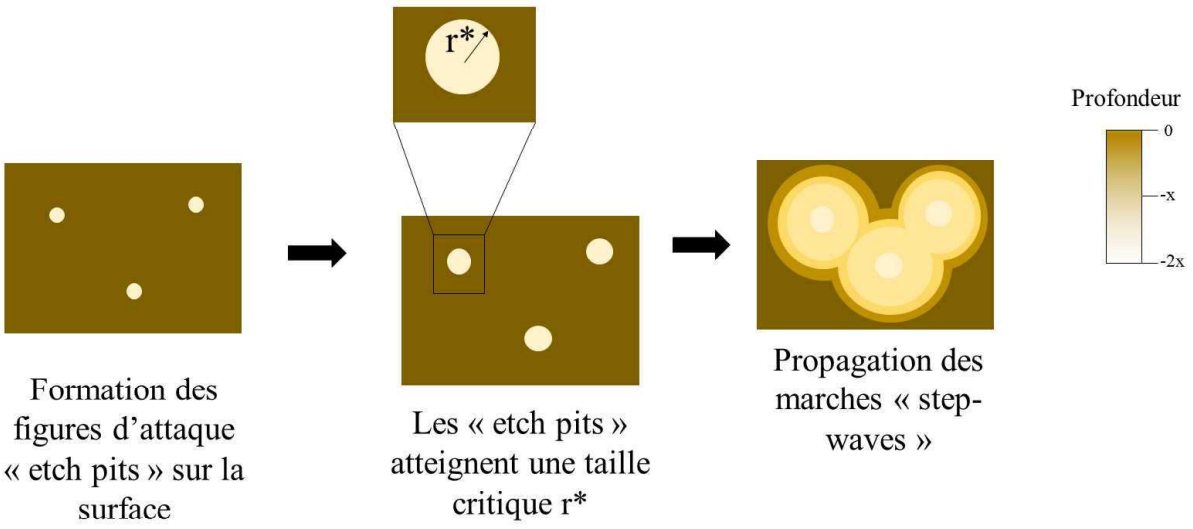



*Figure I.13 : schéma explicatif du mécanisme de dissolution avec les différentes étapes et évolution de la microstructure de surface durant le départ de la matière.*

Ainsi, le modèle de Lasaga et al. [51] arrive à décrire le mécanisme et la cinétique de dissolution d'une façon phénoménologique. Ce modèle prédit que la dissolution est influencée par la formation des figures d'attaque ou 'etch pits' et la sous-saturation du système. En effet, la sous-saturation correspond à la situation où la concentration des ions en solution est trop faible pour précipiter des hydrates. Les défauts de surface et les dislocations sont généralement les sites de formation des figures d'attaque. Ainsi la densité de dislocations influence la cinétique de la dissolution. En se plaçant dans des conditions de sous-saturation élevée, le taux de dissolution se trouve influencé uniquement par la densité de dislocations et par l'état de surface des particules.

Nicoleau et al. [49] ont travaillé sur le phénomène de dissolution de β-$Ca_2SiO_4$ et de la phase monoclinique M3-$Ca_3SiO_5$. Ils se sont placés dans des conditions très éloignées de la sursaturation par rapport aux hydrates. Ils ont préparé un dispositif expérimental équipé d'un spectromètre de masse à plasma pour quantifier les éléments présents dans la solution au cours de la réaction de dissolution et ont pu suivre l'évolution du taux de dissolution de β-$Ca_2SiO_4$ en fonction de l'activité des produits (Π) de la réaction (I.9) :

$$Ca_2SiO_4 \rightarrow 2Ca^{2+} + H_4SiO_4 + 4OH^- \qquad \text{(I.9)}$$

$$\Pi = (Ca^{2+})^2(H_4SiO_4)(OH^-)^4 \qquad \text{(I.10)}$$

Cette évolution suit une courbe avec une allure sigmoïdale comme présentée dans la figure I.11. Nicoleau et al. [49] ont détaillé le mécanisme de dissolution de β-$Ca_2SiO_4$ en se basant sur le modèle de Lasaga et al. [51]. Ainsi, ils ont supposé que la formation des « etch pits » sur la surface des particules de β-$Ca_2SiO_4$ est responsable de la dissolution du matériau. Ils ont fourni des observations MEB de la formation des « etch pits » pour la phase M3-$Ca_3SiO_5$. Cependant, ils n'ont pas observé leur formation dans le cas de β-$Ca_2SiO_4$. La courbe sigmoïdale de β-$Ca_2SiO_4$ intercepte l'axe des abscisses à $Ln(\Pi) = -40 \mp 0{,}8$, ce qui donne une constante de solubilité $K_{ps} = 4{,}3 \times 10^{-18}$ et $\Delta_{diss}G° = 99{,}2 \mp 2\ kJ.mol^{-1}$. L'énergie qui correspond à l'ouverture des défauts (déclenchement de la propagation des marches de dissolution) est estimée à $31\ kJ.mol^{-1}$.

Enfin, la présence significative de dislocations ou de macles dans la phase β-$Ca_2SiO_4$ a été mentionnée par différents chercheurs [11]. Cette présence peut dépendre de la nature des

impuretés qui stabilisent ce polymorphe. Cependant, la relation entre dislocations, macles et dissolution n'a pas été abordée à notre connaissance. C'est l'un des aspects qui motive ce travail de thèse.

### 5.3 Influence de différents paramètres sur l'hydratation de $Ca_2SiO_4$

Différents travaux de recherche ont eu comme objectif l'accélération de l'hydratation de cette phase, en particulier β-$Ca_2SiO_4$, par différent moyens. Nous allons présenter quelques-uns de ces travaux.

#### 5.3.1 Effet du traitement thermique sur l'hydratation

Parmi les méthodes exploitées pour l'activation de $Ca_2SiO_4$, la nature du traitement thermique a été regardée. Shibata et al. [52] sont parvenus à former le polymorphe β-$Ca_2SiO_4$ à partir de la cuisson de la poudre γ-$Ca_2SiO_4$ puis son refroidissement. Cependant, ils ne sont pas parvenus à former β-$Ca_2SiO_4$ pur. La poudre de γ-$Ca_2SiO_4$ a été portée à différentes températures. Après un refroidissement rapide par trempe, deux types de β-$Ca_2SiO_4$ ont été obtenus : β-$Ca_2SiO_4$ provenant d'une transformation α'→β pour les poudres cuites à 1000 °C et une autre provenant de la transformation α→β pour les poudres cuites à 1500 °C. L'étude de l'hydratation des deux poudres a montré que β-$Ca_2SiO_4$-α→β est largement plus réactive que β-$Ca_2SiO_4$-α'→β. Ce fait peut être expliqué par la présence d'une densité de dislocations plus importante pour β-$Ca_2SiO_4$-α→β que pour β-$Ca_2SiO_4$-α'→β [22]. Ainsi, cette densité de dislocations peut activer le mécanisme d'hydratation.

#### 5.3.2 Effet de la taille des particules sur l'hydratation

Afin d'étudier l'effet de la taille des particules sur l'hydratation de $Ca_2SiO_4$, Hong et al. [24] ont préparé $Ca_2SiO_4$ par polyestérification. Ils ont obtenu la phase β-$Ca_2SiO_4$ pour une gamme de températures entre 700 et 1200 °C. Ils ont ensuite étudié l'hydratation de ce polymorphe. L'augmentation de la température de cuisson a augmenté la taille des particules en diminuant la surface spécifique des grains. La cinétique d'hydratation était inversement proportionnelle à la taille des particules. Ils ont expliqué cette augmentation de la cinétique de dissolution par l'augmentation de la surface spécifique réactive. En outre, l'hydratation des particules fines a conduit à la formation de C-S-H (silicate de calcium hydraté en notation cimentaire) avec l'absence de $Ca(OH)_2$. L'augmentation de la taille des particules a mené à l'apparition de $Ca(OH)_2$ lors de l'hydratation. Ainsi, ils ont conclu que la surface spécifique de β-$Ca_2SiO_4$ a une grande influence sur la cinétique d'hydratation.

#### 5.3.3 Effet de l'ajout de sels accélérateurs sur la réaction d'hydratation

L'ajout d'accélérateurs externes a été faiblement étudié pour la phase $Ca_2SiO_4$. El-Didamony et al. [53] ont étudié l'effet de l'ajout des sels ($Ca(NO_3)_2$, $CaCl_2$, $Ca(CH_3COO)_2$ et $K_2CO_3$) sur la réactivité de β-$Ca_2SiO_4$. Ils ont constaté que l'ajout des sels accélère la réaction d'hydratation de β-$Ca_2SiO_4$ dans cet ordre : $Ca(NO_3)_2$ > $CaCl_2$ > $Ca(CH_3COO)_2$ > $K_2CO_3$. Ils ont expliqué cette amélioration par l'augmentation du rapport $\frac{Calcium}{Silicium}$ dans la solution.

#### 5.3.4 Effet de la présence des impuretés

Comme nous l'avons déjà présenté, les impuretés influent sur la stabilité des polymorphes de $Ca_2SiO_4$. Ces éléments peuvent avoir un effet sur la réactivité de $Ca_2SiO_4$. Différents travaux de recherche ont examiné leurs effets sur l'hydratation des polymorphes de $Ca_2SiO_4$.

Pritts et al. [25] ont remarqué que les impuretés qui stabilisent le polymorphe β peuvent avoir un effet positif ou négatif sur sa réactivité. Ils ont relié le type d'effet à la nature de l'impureté et à son mécanisme d'incorporation dans la maille de β-$Ca_2SiO_4$. Ils ont conclu que les atomes qui se substituent aux ions silicium dans la structure de β-$Ca_2SiO_4$ ($V^{5+}$, $Cr^{6+}$, $B^{3+}$ et

$S^{6+}$), selon leur hypothèse, ralentissent l'hydratation par rapport à l'échantillon pur. De plus, les éléments qui se substituent au calcium dans la structure ($K^+$ et $Na^+$) ont un effet négatif sur la cinétique d'hydratation de β-$Ca_2SiO_4$. Afin d'étudier de façon un peu plus complète l'effet de l'insertion d'un élément dans la structure, ils ont choisi l'élément lithium. Son incorporation dans la structure conduit également à la diminution de la réactivité qu'ils ont interprétée par la formation de liaisons additionnelles dans la structure de β-$Ca_2SiO_4$, ce qui va freiner la dissolution des ions lors de l'hydratation.

Kim et al. [54] ont étudié l'effet de différentes impuretés ($Al^{3+}$, $B^{3+}$, $P^{5+}$, $S^{6+}$ $K^+$ et $Fe^{3+}$) sur l'hydratation de β-$Ca_2SiO_4$ synthétisée par polyestérification (voie Pechini). L'étude de l'hydratation a été menée en utilisant la diffraction des rayons X et la RMN de $^{29}Si$ pour suivre l'hydratation en fonction du temps. Ils ont remarqué que la cinétique d'hydratation dépend de la nature du dopant et de sa quantité. Contrairement aux résultats obtenus par Pritts et al. [25], le bore et aluminium ont un effet positif sur la cinétique d'hydratation de β-$Ca_2SiO_4$, effet qui s'accentue avec la concentration du dopant. Cependant, le reste des dopants ($P^{5+}$, $S^{6+}$ $K^+$ et $Fe^{3+}$) a décéléré l'hydratation, et ceci d'autant plus que leur quantité est importante. Une autre étude, réalisée par Ghose et al. [12] sur la microstructure de α'-$Ca_2SiO_4$ en fonction de la nature des éléments stabilisants, met en évidence une plus haute densité de dislocations dans le cas de l'ajout de baryum, comparativement au bore et au phosphore. Ainsi, ils ont suggéré que ces observations peuvent expliquer les différences d'hydratation constatées par Jelenic et al. [55] entre les phases α'-$Ca_2SiO_4$, stabilisées par ces éléments. Mise à part cette étude, le lien entre défauts structuraux, engendrés par la présence d'impuretés, et dissolution de $Ca_2SiO_4$ est très peu étudiée dans la littérature.



**A retenir :**

- Le mécanisme de dissolution de β-$Ca_2SiO_4$ a été investigué par plusieurs chercheurs. Cependant, il n'existe pas un modèle complet, basé sur des résultats expérimentaux, expliquant le mécanisme de dissolution de cette phase. Ainsi, le mécanisme de dissolution de cette phase a été décrit de la même façon que la dissolution de $Ca_3SiO_5$. Or ces deux matériaux n'ont pas la même microstructure de surface.
- Différents paramètres peuvent influencer la cinétique d'hydratation de $Ca_2SiO_4$. Ces résultats sont basés sur des approches analytiques qui ne rentrent pas dans les détails pour comprendre le mécanisme de dissolution.

## 6 $Ca_2SiO_4$ dans les clinkers et les ciments

Maintenant que nous avons vu l'état de l'art relatif à $Ca_2SiO_4$, resituons à présent son importance d'un point de vue industriel.

### 6.1 Les ciments Portland et les enjeux écologiques

Les ciments Portland sont composés essentiellement du clinker, dont la phase $Ca_2SiO_4$ fait une partie. Le clinker est synthétisé à partir de matières premières abondantes et à faible prix. Le procédé de fabrication nécessite des étapes de broyage et de cuisson (à haute température ≈ 1450 °C) d'un mélange de calcaire et d'argile (figure I.14). Le produit issu du four est appelé 'clinker'. Une fois broyé, il s'agit alors d'un 'ciment'.

La quantité de $CO_2$ émises par l'industrie cimentaire est estimée à 0,83 tonne par tonne de clinker. Certaines sources estiment que cette quantité est responsable de 6 à 10 % des gaz à effet de serre [6]. Cette émission provient essentiellement de deux processus :

- La production d'énergie à partir de ressources fossiles (charbon, pétrole…), pour les différentes étapes de fabrication du clinker (broyage, traitement thermique).
- La transformation du calcaire ($CaCO_3$), durant l'étape de clinkérisation, en chaux (CaO) et en gaz carbonique ($CO_2$). Plus de 60% des émissions de $CO_2$ lors de la fabrication d'un ciment proviennent de cette décarbonatation.

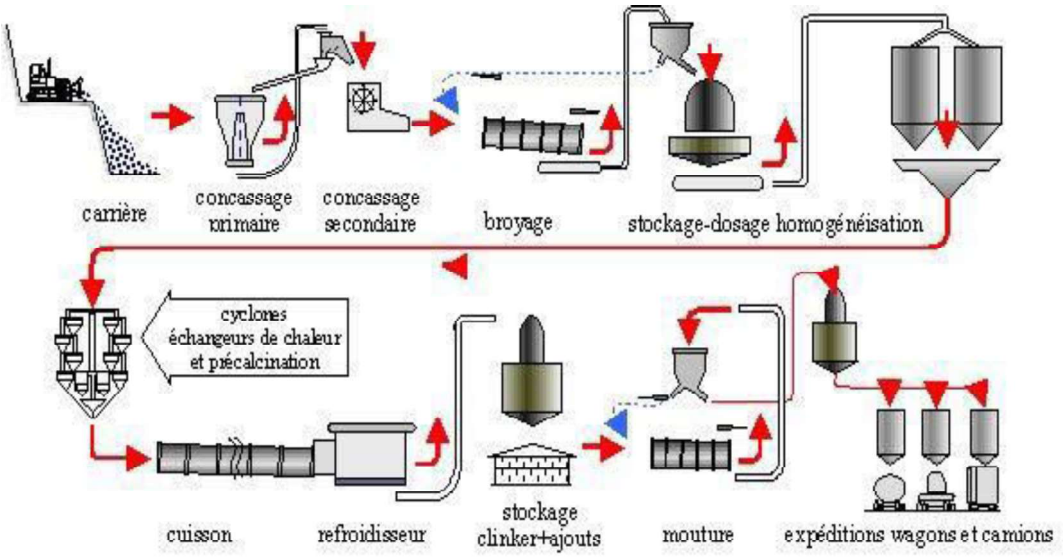



*Figure I.14 : procédé de production des ciments Portland avec les différentes étapes (d'après [56]).*

Le ciment est le produit le plus fabriqué sur terre en masse. Durant les soixante dernières années, tandis que la population a été multipliée par trois, la quantité de ciment produite a été multipliée par 34, ce qui démontre la forte demande de ce produit sur le marché actuel. En 2015, la masse totale de ciment produite à l'échelle mondiale était 4,6 milliards de tonnes, chiffre qui donne le vertige, soit l'équivalent de 626 kg par habitant, valeur supérieure à la quantité de consommation humaine des aliments [57]. Par conséquent, cette large augmentation de production implique une émission conséquente de gaz à effet de serre. Aussi, les organisations mondiales, protectrices de l'environnement, ainsi que la recherche scientifique, se sont orientées vers une politique de minimisation de cette émission en cherchant des solutions applicables à l'échelle mondiale [58].

En 2009, l'agence internationale de l'énergie (IEA) a proposé une solution qui se base sur la capture et le stockage du $CO_2$ (*$CO_2$ capture and storage-CGS*) [58]. Grâce à des travaux de recherche, une technologie a été développée dans le domaine des ciments. Cependant, cette technologie nécessite de l'énergie et coûte très cher. Afin de pallier ce problème, le programme des Nations Unies pour l'environnement « *sustainable building and climate initiative* » a mis en place un groupe technique de travail pour la recherche de technologies alternatives capables de réduire les émissions de $CO_2$ et d'améliorer le procédé de fabrication des ciments, ce qui peut réduire la dépendance à la technique CGS. La feuille de route a exigé la révision du processus global de fabrication des ciments afin d'intervenir à différentes étapes de fabrication pour minimiser la consommation de l'énergie et la demande en $CaCO_3$. En effet, l'amélioration de l'efficacité énergétique des fours rotatifs de clinkérisation est une solution envisagée pour réduire la perte en énergie. Cependant, cette idée demande des investissements et une volonté

industrielle. Par ailleurs, le combustible utilisé pour la clinkérisation s'est diversifié en introduisant des nouveaux combustibles (coke de pétrole), profitant ainsi du développement des fours modernes de cimenterie qui offrent la possibilité de changer le carburant [7]. En Europe, l'utilisation des déchets en tant que combustible, essentiellement des biomasses, a conduit à la réduction de l'émission de $CO_2$ et à la valorisation des déchets [7]. Toutefois, ces déchets peuvent contenir des impuretés que l'on retrouve dans les phases du clinker. Dans les années 90, lors de la crise de la vache folle, des carcasses d'animaux ont été brûlées dans les fours de cimenterie. Le phosphore, provenant des os de bovins, se retrouvait dans les phases du clinker, et modifiait l'hydraulicité des ciments [59].

La recherche de clinkers émettant moins de $CO_2$ que le clinker Portland a conduit à l'introduction de nouveaux systèmes basés sur des phases qui possèdent des propriétés hydrauliques [6]. Ces phases ont une faible émission de $CO_2$ comparativement à l'alite qui est la phase majoritaire d'un clinker Portland (tableau I.4).

| **Phase** | **Notation cimentaire** | **Emission de $CO_2$ (kg/tonne)** |
|---|---|---|
| **Alite $3CaO{\cdot}SiO_2$** | $C_3S$ | 579 |
| **Bélite $2CaO{\cdot}SiO_2$** | $C_2S$ | 512 |
| **Aluminate tricalcique $3CaO{\cdot}Al_2O_3$** | $C_3A$ | 489 |
| **Alumino-ferrite tétracalcique $4CaO{\cdot}Al_2O_3{\cdot}Fe_2O_3$** | $C_4AF$ | 362 |
| **Wollastonite $CaO{\cdot}SiO_2$** | CS | 379 |
| **Ye'elimite $3CaO{\cdot}3Al_2O_3{\cdot}CaSO_4$** | $C_4A_3\check{S}$ | 216 |

*Tableau I.4 : phases majoritaires présentes dans différents clinkers avec leurs émissions de $CO_2$ (d'après [6]).*

6.2 Nouveaux types de ciments avec moins d'émission de $CO_2$

Nous allons présenter dans ce paragraphe les différents types de ciments autres que Portland qui existent. Afin de faciliter la lecture, le tableau I.5 présente la notation cimentaire des différentes phases.

| **Phase** | **Nomenclature** |
|---|---|
| **Alite** | $C_3S$ |
| **Bélite** | $C_2S$ |
| **Ye'elimite** | $C_4A_3\check{S}$ |
| **Aluminate de tricalcique** | $C_3A$ |
| **Aluminate de calcium** | CA |
| **mayenite** | $C_{12}A_7$ |
| **Gehlenite** | $C_2AS$ |
| **Aluminoferrite de tétracalcique** | $C_4AF$ |
| **Silicate de calcium hydraté** | $C_9S_6H_{11}$, $C_{1,7}SH_4$ |
| **Portlandite** | CH |
| **Ettringite** | $C_6A\check{S}_3H_{32}$ |
| **Straetlingite** | $C_3ASH_4$, $C_2ASH_8$ |
| **Hydroxyde d'aluminium** | $AH_3$ |
| **Gypse** | $C\check{S}H_2$ |

*Tableau I.5 : notation cimentaire des différentes phases.*

### 6.2.1 Clinker et ciment bélitiques

Les clinkers Portland riches en bélite sont fabriqués selon le même procédé que les clinkers de ciment Portland ordinaires, mais avec moins de calcaire dans le mélange de matières premières, de sorte que les émissions de $CO_2$ sont réduites d'environ 10%.

Une des principales raisons pour laquelle ils ne sont pas largement utilisés actuellement est que leur montée en résistance mécanique est beaucoup plus lente que celle de la plupart des ciments à base d'un clinker Portland. Ces ciments sont bien adaptés aux marchés de niche où la montée de la résistance mécanique après quelques jours et non pas en quelques heures n'est pas critique. Ils sont principalement utilisés pour des raisons de faible chaleur d'hydratation lors de la construction d'immenses barrages et de fondations en béton. Au cours des quinze dernières années, les ciments Portland riches en bélite ont été utilisés dans des projets d'ingénierie de béton en Chine.

Afin d'améliorer la réactivité de ce type de ciments au jeune âge – de quelques minutes à quelques heures après le mélange du ciment et de l'eau –, il est nécessaire d'augmenter la réactivité de la bélite. Différentes solutions ont été proposées et certaines, mentionnées dans les paragraphes précédents, sont dérivées de travaux menés sur des systèmes uniquement bélitiques. Citons :

- le refroidissement rapide du clinker afin de stabiliser les polymorphes hautes températures [60] ;
- l'incorporation de dopants (ou impuretés ou stabilisants selon le vocable choisi) dans la structure de la bélite pour stabiliser des polymorphes plus réactifs vis-à-vis de l'eau [61,62] ;
- l'ajout d'une quantité de ciment Portland riche en alite pour activer l'hydratation de la bélite [63] ;
- la production du clinker bélitique par des voies non-conventionnelles (hydrothermale) [64].

### 6.2.2 Clinker et ciment sulfo-alumineux (CSA)

C'est une autre alternative prometteuse présentant de moindres émissions de $CO_2$ par comparaison au clinker et ciment Portland. Ce type de clinker englobe une large gamme de compositions qui partagent un point commun, à savoir la présence de sulfo-aluminates de calcium ou ye'elimite. Les différents types de clinkers sulfo-alumineux ont été répertoriés par Older [65] :

- le clinker sulfo-alumineux alitique : il est constitué de ye'elimite et d'alite, sans bélite. Ce type de clinker conduit à des ciments plus résistants à la carbonatation que les ciments Portland ;
- le clinker Portland modifié à la ye'elimite : il correspond à l'ajout de 5 à 20 % en masse de ye'elimite, produite séparément, à un clinker Portland. Ce type de clinker offre des ciments avec une meilleure résistance mécanique au jeune âge comparativement au ciment Portland ;
- le clinker ye'elimitique : il est constitué de ye'elimite (15-50 % en masse), de sulfopurrite ($C_5S_2\check{S}$) et d'anhydrite et ne contient pas des silicates de calcium. La résistance mécanique de ce type de ciment se développe très rapidement au jeune âge mais n'évolue pas sur le long terme ;
- les clinkers sulfo-alumineux bélitiques : ils sont composés essentiellement de ye'elimite et de bélite. Il existe différentes sous-catégories qui se distinguent par des proportions différentes en ye'elimite, bélite et ferrite. Les limites entre elles et leurs dénominations

sont très variables selon les auteurs [60,65]. Cette famille de clinker est la plus étudiée dans la littérature.

Ces clinkers peuvent être fabriqués dans des cimenteries conventionnelles et ne nécessitent que des modifications dans les proportions des matières premières via une augmentation de la quantité de la source d'aluminium, au détriment de la source de calcium. Cette modification dans la nature des matières premières est accompagnée d'une augmentation du prix car les sources en aluminium, à savoir la bauxite, sont relativement chères. Le prix élevé de ce type de clinkers limite leurs applications. Ainsi, ils ne sont utilisés que pour des applications précises où le prix élevé est justifié ou dans des pays où la bauxite est abondante (Chine). Enfin, un dernier problème et non des moindres, et que ces ciments ne sont pas encore normalisés à l'échelle européenne, ce qui est également un frein à leur exploitation massive.

### 6.2.3 Clinkers et ciments sulfo-alumineux bélitiques

La production de ce type de clinker nécessite des quantités beaucoup plus faibles de matières premières riches en aluminium, conduisant à des compositions qui peuvent être riches en $C_2S$ comme présenté dans le tableau I.6. Ainsi, le coût de production de ce clinker est beaucoup plus faible que celui d'un clinker CSA à base de ye'elimite. Les premiers clinkers sulfoalumineux bélitiques ont été développés en Russie et au Japon, mais sans avoir atteint la fabrication à grande échelle [66]. Au cours des années 1970, la China Building Materials Academy a mis au point des processus de fabrication de ce type du clinker [67].Cette première formulation a été nommée CSA. Elle a été suivie d'une seconde, plus riche en ferrite, qui a été développée en 1980 et dénommée CFA (ciment Ferro-Alumineux) [68]. Cependant, le véritable essor de ce type de ciments date des années 1990 après un développement considérable des technologies de production. Ainsi, le nombre et la taille des usines de production ont progressivement augmenté. Dans le même temps, la Chine n'a pas cessé de financer des programmes de recherche, portant sur les mécanismes de fabrication et hydratation [68].

| | **C** | **$C_3S$** | **$C_2S$** | **$C_2AS$** | **$C_{12}A_7$** | **$C_3A$** | **CA** | **$C_4AF$** | **$C_4A_3\check{S}$** |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| **Clinker sulfo-alumineux** | 0-25 | - | 5-62 | 0-16 | 0-10 | 0-1 | 0-10 | 0-40 | 5-70 |
| **Clinker Portland** | - | 50-70 | 15-30 | - | - | 5-15 | - | 5-15 | - |

*Tableau I.6 : composition minéralogique (pourcentage massique) d'un clinker sulfo-alumineux et d'un clinker Portland (d'après [1,7,65]).*

Des recherches récentes en Europe ont porté sur ce type des clinkers, nommé Belite-ye'elimite-ferrite (BYF), dans lesquels la bélite est la phase majoritaire, suivie de la ye'elimite (<35 % en masse) et des ferrites ($C_4AF$) [7,69]. Ce type est très connu de nos jours et utilisé dans les bétons standards grâce au développement important de la résistance mécanique à long terme [6]. Toutefois, cette utilisation est limitée du fait de la faible résistance au jeune âge et au faible taux de dissolution de la bélite. Ce problème est contourné par l'activation de la phase bélite par l'ajout de dopants [70] ou par la présence de la ternesite ($Ca_5(SiO_4)_2SO_4$) [71] formée à plus basse température [7].

Le clinker sulfo-alumineux bélitique est préparé par un procédé similaire à celui d'un clinker Portland. La matière première est séchée et ensuite cuite dans un four rotatif conventionnel. Older [65] a décrit les différentes étapes de clinkérisation :

- de la température ambiante jusqu'à 300 °C : déshydratation du gypse en anhydrite ;
- de 700 à 900 °C : décarbonatation du calcaire accompagnée d'un dégagement de $CO_2$ ;
- à partir de 800-900 °C : formation de phases intermédiaires :
    - géhlénite, dont la formation se poursuit jusqu'à 1100 °C,

  - sulfosilicate de calcium qui peut se former à partir de 850 °C et qui se décompose en bélite au-delà de 1200 °C ;
- à partir de 1000-1100 °C : formation de la mayenite ($C_{12}A_7$) et de $C_4AF$ ;
- à partir de 1000-1250 °C : formation de la ye'elimite à partir d'une réaction à l'état de solide entre la mayenite et l'anhydrite ou à partir d'anhydrite et d'oxydes de calcium et d'aluminium. La bélite se forme également dans la même gamme de températures, jusqu'à 1200 °C ;
- au-delà de 1350 °C : décomposition de la ye'elimite et formation de $C_3S$.

La microstructure de ces clinkers se caractérise par la présence de cristaux de 1 à 10 µm de ye'elimite, inclus dans une matrice de $C_2S$ et de ferrite. Ce clinker est très poreux et particulièrement friable [72]. Le clinker refroidi est co-broyé avec du gypse ou de l'anhydrite pour obtenir un ciment. Le teneur en sulfate de calcium est bien supérieure à celle des ciments Portland [73].

Dans ce procédé de clinkérisation, des additifs peuvent être ajoutés au cru afin de favoriser la stabilité d'un polymorphe ou baisser les énergies d'activation de formation des phases :

- l'ajout de phosphogypse (issu de la fabrication d'acide phosphorique) accélère la formation de la ye'elimite [74,75] ;
- l'ajout des borax permet de stabiliser les polymorphes réactifs de $C_2S$ (α' et β) et de diminuer la température de formation de $C_4AF$ [34,62,76] ;
- l'augmentation de la charge des ferrites dans le cru permet une diminution significative de la température de clinkérisation de 50 à 100 °C [77].

### 6.3 $Ca_2SiO_4$ dans les clinkers et les ciments

Les clinkers à base de bélite semblent être la meilleure solution pour réduire l'émission des gaz à effet de serre tout en évitant l'augmentation du coût de production. Cependant, la stabilité de cette phase, ainsi que sa faible réactivité comparativement aux autres phases (Alite et Ye'elimite), empêchent la large exploitation de cette phase comme une phase majoritaire dans le domaine cimentaire. L'application des ciments à base de bélite se limite à des applications où la résistance au jeune âge n'est pas requise.

#### 6.3.1 $Ca_2SiO_4$ dans les clinkers Portland

La phase $Ca_2SiO_4$, bélite dans les clinkers en présence d'impuretés, est présente dans les clinkers Portland en tant que phase secondaire. Elle est généralement sous la forme β. Afin d'éviter la transformation β→γ, les clinkers subissent un refroidissement super rapide (500 °C/min) après le traitement thermique. La microstructure des grains de bélite dans les clinkers de ciment Portland est souvent complexe, avec des grains striés [1]. La microstructure la plus connue des grains de bélite dans les clinkers, nommée type 1, est arrondie avec une taille des particules comprise entre 20 et 40 µm, et montre deux ou plusieurs ensembles de stries parallèles [1] comme présenté dans la figure I.15. Cette structure lamellaire ne correspond pas aux lamelles des macles [78]. Fukuda et al. [79] ont essayé d'expliquer le mécanisme d'apparition de cette structure lamellaire. Ils ont relié la formation de cette structure au changement de symétrie subi par la maille durant les différentes transformations au cours du refroidissement. Ils ont aussi suggéré que durant la transformation α→α', les impuretés sont exsolvés entre les lamelles.

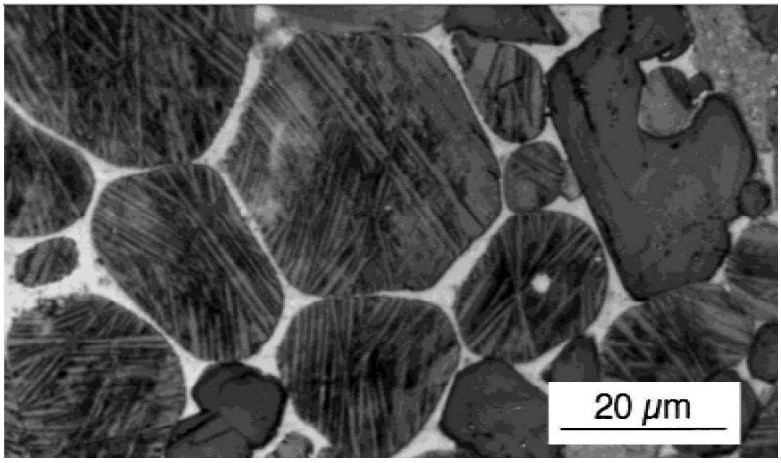



*Figure I.15 : observation par microscopie optique de la microstructure interne d'une coupe transversale des grains de bélite (β-$Ca_2SiO_4$) (d'après [79]).*

La composition de la bélite dans le clinker Portland a été bien étudiée [80,81,82]. La bélite dans un clinker contient généralement entre 4 à 6 % en masse d'oxydes d'impuretés, dont les principaux sont $Fe_2O_3$ et $Al_2O_3$.

La cinétique d'hydratation de la bélite est beaucoup plus lente que l'alite dans un ciment Portland [1]. En effet, 70 % en masse de $C_3S$ réagit en 28 jours et pratiquement la totalité en un an en formant de la portlandite (CH) et des silicates de calcium hydratés (CSH) comme présenté dans l'équation 11. Le $C_2S$ se comporte de la même manière mais en formant beaucoup moins de CH. Environ 30 % en masse réagissent en 28 jours et 90 % en masse en un an. La cinétique d'hydratation dépend aussi d'autres paramètres (taille des particules, cristallographie…). Ainsi, l'hydratation de la bélite améliore la résistance d'un ciment ou un béton hydraté sur le long terme, d'où l'importance de la présence de cette phase dans les ciments.

$$9\ C_2S + 20\ H \rightarrow C_9S_6H_{11} + 9\ CH \qquad (I.11)$$

6.3.2 $Ca_2SiO_4$ dans les clinkers sulfoalumineux bélitiques

Dans ce type de clinker, le pourcentage de bélite varie énormément et dépend du type d'application. Ainsi, la bélite peut être une phase secondaire comme une phase majoritaire [7]. Elle est généralement stabilisée sous forme β par un traitement thermique approprié. Cependant, récemment, des travaux de recherche ont essayé de stabiliser les polymorphes α', notamment par ajout de bore, afin d'activer l'hydratation de la bélite au jeune âge [70,83,84]. La stabilisation de ce polymorphe a eu des effets positifs sur la cinétique d'hydratation de la bélite. Cependant, il n'y a pas eu de justification de ce fait, si ce n'est que les auteurs expliquent cette réactivité en se basant seulement sur l'idée que les polymorphes α' sont plus réactifs que le polymorphe β. Il n'en demeure pas moins que la cinétique d'hydratation des différents polymorphes de $Ca_2SiO_4$ reste toujours un sujet de débat avec des interprétations contradictoires [85].

Le mécanisme d'hydratation de la phase bélite dans un ciment sulfoalumineux bélitique est totalement différente de ce qui se passe dans un ciment Portland [86]. L'hydratation de la bélite est précédée par l'hydratation rapide de la ye'elimite qui réagit avec l'eau en présence de gypse pour donner de l'ettringite et un gel amorphe d'hydroxyde d'aluminium [87,88] suivant l'équation (I.12) :

$$C_4A_3\check{S} + 2\ C\check{S}H_2 + 34\ H \rightarrow C_6A\check{S}_3H_{32} + 2\ AH_3\ (\text{amorphe}) \qquad (I.12)$$

Ensuite, indépendamment de la nature du polymorphe de $C_2S$, ce composé commence à réagir pour donner différents hydrates comme présenté dans les équations I.13, I.14 et I.15 [70,86]. En réagissant avec l'eau, la bélite forme les silicates de calcium hydratés (CSH $C_{1,7}SH_4$) (équation I.13). Après la cristallisation de $AH_3$ pour former la gibbsite, la bélite réagit avec l'eau pour former la staetlingite (équations I.14 et I.15) Le taux d'hydratation de la bélite varie en fonction des différents paramètres.

$$C_2S + 4{,}3\ H \rightarrow C_{1,7}SH_4 + 0{,}3\ CH \quad (I.13)$$

$$5\ C_2S + AH_3 + 17{,}2\ H \rightarrow C_3ASH_4 + C_{1,7}SH_4 + 0{,}2\ CH \quad (I.14)$$

$$C_2S + AH_3 + 5\ H \rightarrow C_2ASH_8 \quad (I.15)$$

Malgré les nombreux travaux portant sur le mécanisme d'hydratation de ce type de ciments, plusieurs inconnues demeurent. En effet, l'effet de la nature du polymorphe sur la réactivité de la bélite n'est pas encore clarifié. Par ailleurs, en théorie, si le calcium contenu dans la phase bélitique pouvait réagir avec $AH_3$ formé au jeune âge, beaucoup plus d'ettringite pourrait être formée à condition qu'il y ait au départ une quantité significative de sulfate de calcium. Malheureusement, cette présence a un effet négatif sur la réactivité de la bélite pour des raisons qui ne sont pas encore complètement claires [7].

**A retenir :**

- Les ciments riches en bélite sont la meilleure alternative aux ciments Portland du fait de la moindre quantité de calcaire nécessaire à leur confection et leur plus faible température de cuisson. Cependant, la faible réactivité au jeune âge de la phase β-$Ca_2SiO_4$ est un frein à son exploitation massive.
- Les hydrates formés par la bélite lors de son hydratation dans un ciment sulfo-alumineux sont différents de ceux formés à partir d'un ciment Portland. Les réactions d'hydratation sont complexes du fait de leurs possibles interférences.
- Même si le mécanisme d'hydratation de la bélite dans un ciment sulfoalumineux semble être différent de celui dans un ciment Portland, la bélite présente toujours une faible réactivité à jeune âge.

# 7 Conclusion

Les propriétés de $Ca_2SiO_4$ ont fait l'objet de différentes recherches. Cependant, des ambiguïtés à propos des mécanismes de transformation et de la réactivité de cette phase restent à lever. La transformation $\beta \rightarrow \gamma$ fait toujours l'objet de débats. Différents chercheurs ont proposé des mécanismes de transformation, ainsi que différentes classifications de cette transformation. L'effet des dopants a été regardé. Malgré tous ces travaux, le mécanisme de stabilisation des polymorphes hautes températures et l'effet de ces différents dopants sur la microstructure du polymorphe $\beta$-$Ca_2SiO_4$ ne sont pas totalement maîtrisés. Des observations microstructurales ont également été faites, mais là aussi les conclusions ne sont pas univoques. Une des raisons pour laquelle les investigations n'ont pas été poussées est peut-être liée au fait que la bélite est une phase minoritaire comparée à l'alite dans les ciments Portland. Le mécanisme de dissolution et d'hydratation de cette phase n'est également pas assez exploité et détaillé. Il existe quelques travaux qui traitent ce sujet d'une façon analytique sans entrer dans les détails.

Récemment, la bélite suscite de l'intérêt pour des raisons environnementales et économiques. Ainsi, elle mérite aujourd'hui une étude fondamentale qui repose sur ses différentes propriétés et aussi sur sa réactivité puisque le seul inconvénient de l'exploitation de cette phase à ce jour est sa lente réactivité avec l'eau.

Dans ce présent travail, nous avons d'abord étudié $Ca_2SiO_4$ seul. Nous nous sommes ensuite intéressés au mécanisme de stabilisation du polymorphe $\beta$-$Ca_2SiO_4$ par quelques éléments, afin d'aboutir à un modèle de stabilisation qui englobe les différents facteurs influençant la stabilité de ce polymorphe. L'effet de ces éléments sur la microstructure de surface des particules, ainsi que la nature des défauts et des dislocations, ont été examinés. L'impact de leur présence sur la dissolution de $\beta$-$Ca_2SiO_4$ a été étudié et corrélé avec l'analyse de la microstructure des particules. Le phénomène de dissolution a été examiné du point de vue phénoménologique et cinétique afin d'établir une relation entre les propriétés microstructurales et la réactivité hydraulique.

## *Références :*


[1] H. F. W. Taylor, « *Cement Chemistry* », 1997.

[2] Z. Gou et J. Chang, « Synthesis and in vitro bioactivity of dicalcium silicate powders », *J. Eur. Ceram. Soc.*, 24, 2004, 93-99.

[3] H. S. Jang, H. Y. Kim, Y.-S. Kim, H. M. Lee et D. Y. Jeon, « Yellow-emitting γ-$Ca_2SiO_4$:$Ce^{3+}$, $Li^+$ phosphor for solid-state lighting: luminescent properties, electronic structure, and white light-emitting diode application », *Opt. Express*, 20, 2012, 2761-2771.

[4] L. Lakshmi Devi et C. K. Jayasankar, « Spectroscopic investigations on high efficiency deep red-emitting $Ca_2SiO_4$:$Eu^{3+}$ phosphors synthesized from agricultural waste », *Ceram. Int.*, 12, 2018, 14063-14069.

[5] V. O. Sinelnikov, D. Kalisz et R. D. Kuzemko, « Study of the Phase and Mineralogical Properties of Converter Slag During Splashing to Improve Lining Resistance », *Refract. Ind. Ceram.*, 59, 2018, 403-409.

[6] E. Gartner, « Industrially interesting approaches to "low-$CO_2$" cements », *Cem. Concr. Res.*, 34, 2004 1489-1498.

[7] E. Gartner et H. Hirao, « A review of alternative approaches to the reduction of $CO_2$ emissions associated with the manufacture of the binder phase in concrete », *Cem. Concr. Res.*, 78, 2015, 126-142.

[8] Y. J. Kim, I. Nettleship et W. M. Kriven, « Phase Transformations in Dicalcium Silicate: II, TEM Studies of Crystallography, Microstructure, and Mechanisms », *J. Am. Ceram. Soc.*, 75, 1992, 2407-2419.

[9] K. H. Jost, B. Ziemer, et R. Seydel, « Redetermination of the structure of β-dicalcium silicate », *Acta Crystallogr. B*, 33, 1977, 1696-1700.

[10] M. Miyazaki, S. Yamazaki, K. Sasaki, H. Ishida et H. Toraya, « Crystallographic Data of a New Phase of Dicalcium Silicate », *J. Am. Ceram. Soc.*, 81, 1998, 1339-1343.

[11] R. Shahsavari, L. Chen et L. Tao, « Edge dislocations in dicalcium silicates: Experimental observations and atomistic analysis », *Cem. Concr. Res.*, 90, 2016, 80-88.

[12] A. Ghose, S. Chopra et J. F. Young, « Microstructural characterization of doped dicalcium silicate polymorphs », *J. Mater. Sci.*, 18, 1983, 2905-2914.

[13] D. K. Smith, A. Majumdar et F. Ordway, « The crystal structure of γ-dicalcium silicate », *Acta Crystallogr.*, 18, 1965, 787-795.

[14] D. K. Smith, A. J. Majumdar et F. Ordway, « Re-Examination of the Polymorphism of Dicalcium Silicate », *J. Am. Ceram. Soc.*, 44, 1961, 405-411.

[15] C. J. Chan, W. M. Kriven et J. F. Young, « Physical Stabilization of the β→γ Transformation in Dicalcium Silicate », *J. Am. Ceram. Soc.*, 75, 1992, 1621-1627.

[16] W. G. Mumme, R. J. Hill, G. Bushnell-Wye et E. R. Segnit, « Rietveld crystal structure refinements, crystal chemistry and calculated powder diffraction data for the polymorphs of dicalcium silicate and related phases », *Neues Jahrbuch fuer Mineralogie Abhandlungen*, 169, 1995, 35-68.

[17] G. W. Groves, « Phase transformations in dicalcium silicate », *J. Mater. Sci.*,18, 1983, 1615-1624.

[18] M.-N. de Noirfontaine, F. Dunstetter, M. Courtial, M. Signes-Frehel, G. Wang et D. Gorse - Pomonti, « Electron radiation damages to dicalcium ($Ca_2SiO_4$) and tricalcium (Ca3SiO5) orthosilicates », *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. Sect. B Beam Interact. Mater. At.*, 374, 2016, 111-115.

[19] R. Shahsavari et L. Chen, « Screw Dislocations in Complex, Low Symmetry Oxides: Core Structures, Energetics, and Impact on Crystal Growth », *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 7, 2015, 2223-2234.

[20] L. Proville, D. Rodney et M.-C. Marinica, « Quantum effect on thermally activated glide of dislocations », *Nat. Mater.*, vol. 11, n° 10, p. 845-849, oct. 2012.

[21] T. E. Mitchell, « Application of Transmission Electron Microscopy to the Study of Deformation in Ceramic Oxides », *J. Am. Ceram. Soc.*, 62, 1979, 254-267.

[22] G. W. Groves, « Twinning in β-dicalcium silicate », *Cem. Concr. Res.*, 12, 1982, 619-624.

[23] F. Xiuji, W. Lan, L. Shizong et W. Yanguo, « Investigation of β-$C_2S$ twins », *Cem. Concr. Res.*, 18, 1988, 753-757.

[24] S.-H. Hong et J. F. Young, « Hydration Kinetics and Phase Stability of Dicalcium Silicate Synthesized by the Pechini Process », *J. Am. Ceram. Soc.*, 82, 1999, 1681-1686.

[25] I. M. Pritts et K. E. Daugherty, « The effect of stabilizing agents on the hydration rate of β-$C_2S$ », *Cem. Concr. Res.*, 6, 1976, 783-795.

[26] F. Xiuji et L. Shizong, « Investigation of the effect of minor ions on the stability of β-$C_2S$ and the mechanism of stabilization », *Cem. Concr. Res.*, 16, 1986, 587-601.

[27] G.-C. Lai, T. Nojiri et K. Nakano, « Studies of the stability of β-$Ca_2SiO_4$ doped by minor ions », *Cem. Concr. Res.*, 22, 1992, 743-754.

[28] D. V. Lopatin et V. M. Chizhikova, « Crystal-chemical stabilization of dicalcium silicate », *Steel Transl.*, 37, 2007, 191-195.
[29] A. Cuesta, M. A. G. Aranda, J. Sanz, A. G. de la Torre, et E. R. Losilla, « Mechanism of stabilization of dicalcium silicate solid solution with aluminium », *Dalton Trans. Camb. Engl. 2003*, 43, 2014, 2176-2182.
[30] T. Staněk et P. Sulovský, « Dicalcium silicate doped with sulfur », *Adv. Cem. Res.*, 24, 2012, 233-238.
[31] F. R. D. Andrade, S. D. Gomes, M. Pecchio, Y. Kihara, F. M. S. Carvalho et J. R. Matos, « Effect of sulfur on the polymorphism and reactivity of dicalcium silicate of Portland clinker », *Cerâmica*, 57, 2011, 129-135.
[32] S. L. Poulsen, H. J. Jakobsen et J. Skibsted, « Incorporation of phosphorus guest ions in the calcium silicate phases of Portland cement from $^{31}$P MAS NMR spectroscopy », *Inorg. Chem.*, 49, 2010, 5522-5529.
[33] C. Duée *et al.*, « Phosphorus speciation in dicalcium silicate phases: Application to the basic oxygen furnace (BOF) slag », *Cem. Concr. Res.*, 73, 2015, 207-214.
[34] A. Cuesta, E. R. Losilla, M. A. G. Aranda, J. Sanz, et Á. G. De la Torre, « Reactive belite stabilization mechanisms by boron-bearing dopants », *Cem. Concr. Res.*, 42, 2012, 598-606.
[35] J. Li *et al.*, « Martensitic transformation thermodynamic calculation of $ZrO_2$–MgO system », *Phase Transit.*, 85, 2012, 1022-1029.
[36] K. Fukuda, H. Taguchi, Y. Nomura, et T. Ota, « Surface Relief Induced by Martensitic Transformation in Phosphorus-Bearing Dicalcium Silicate », *J. Am. Ceram. Soc.*, 83, 2000, 2097-2099.
[37] D. M. Roy et S. O. Oyefesobi, « Preparation of Very Reactive $Ca_2SiO_4$ Powder », *J. Am. Ceram. Soc.*, 60, 1977, 178-180.
[38] M. P. Pechini, « Method of preparing lead and alkaline earth titanates and niobates and coating method using the same to form a capacitor », *U.S. Patent*, 3 330 697, 1976.
[39] I. Nettleship, J. L. Shull et W. M. Kriven, « Chemical preparation and phase stability of $Ca_2SiO_4$ and $Sr_2SiO_4$ powders », *J. Eur. Ceram. Soc.*, 11, 1993, 291-298.
[40] R. Chrysafi, T. Perraki et G. Kakali, « Sol–gel preparation of $2CaO \cdot SiO_2$ », *J. Eur. Ceram. Soc.*,27, 2007, 1707-1710.
[41] N. B. Singh, S. Rai et N. Singh, « Highly Reactive β-Dicalcium Silicate », *J. Am. Ceram. Soc.*, 85, 2002, 2171-2176.
[42] M. Georgescu, J. Tipan, A. Badanoiu, D. Crisan et I. Dragan, « Highly reactive dicalcium silicate synthesised by hydrothermal processing », *Cem. Concr. Compos.*, 22, 2000, 315-319.
[43] I. Odler et J. Schüppstuhl, « Combined hydration of tricalcium silicate and β-dicalcium silicate », *Cem. Concr. Res.*, 12, 1982, 13-20.
[44] P. Fierens et J. Tirlocq, « Effect of synthesis temperature and cooling conditions of beta-dicalcium silicate on its hydration rate », *Cem. Concr. Res.*, 13, 1983, 41-48.
[45] P. Fierens et J. Tirlocq, « Nature and concentration effect of stabilizing elements of beta-dicalcium silicate on its hydration rate », *Cem. Concr. Res.*, 13, 267-276, 1983.
[46] J. N. Maycock, J. Skalny et R. Kalyoncu, « Crystal defects and hydration I. Influence of lattice defects », *Cem. Concr. Res.*, 4, 1974, 835-847.
[47] K. Fujii et W. Kondo, « Rate and Mechanism of Hydration of β-Dicalcium Silicate », *J. Am. Ceram. Soc.*, 62, 1979, 161-167.
[48] H. S. Tong et J. F. Young, « Composition of Solutions in Contact with Hydrating beta-Dicalcium Silicate », *J. Am. Ceram. Soc.*, 60, 1977, 321-323.
[49] L. Nicoleau, A. Nonat, et D. Perrey, « The di- and tricalcium silicate dissolutions », *Cem. Concr. Res.*, 47, 2013, 14-30.
[50] H. Eyring, « The Activated Complex in Chemical Reactions », *J. Chem. Phys.*, 3, 1935, 107-115.
[51] A. C. Lasaga et A. Lüttge, « A model for crystal dissolution », *Eur. J. Mineral.*, 2003, 603-615.
[52] S. Shibata, K. Kishi, K. Asaga, M. Daimon et P. R. Shrestha, « Preparation and hydration of β-$C_2S$ without stabilizer », *Cem. Concr. Res.*, 14, 1984, 323-328.
[53] H. El-Didamony, A. M. Sharara, I. M. Helmy et S. A. El-Aleem, « Hydration characteristics of β-$C_2S$ in the presence of some accelerators », *Cem. Concr. Res.*, 26, 1996, 1179-1187.
[54] Y.-M. Kim et S.-H. Hong, « Influence of Minor Ions on the Stability and Hydration Rates of β-Dicalcium Silicate », *J. Am. Ceram. Soc.*, 87, 2004, 900-905.
[55] I. Jelenić et A. Bezjak, « On the hydration kinetics of α′- and β- modifications of dicalcium silicate », *Cem. Concr. Res.*, 11, 1981, 467-471.
[56] Z. Leila et Z. Benghazi, « Le ciment au laitier sans clinker : activation mixte », *Conférence: Séminaire National de Génie Civil "SNGC08", At Chlef - Algeria,* 2008.

[57] IEA, « Energy Technology Perspectives 2015—Mobilizing Innovation to Accelerate Climate Action », 2015.
[58] K. L. Scrivener, V. M. John et E. M. Gartner, « Eco-efficient cements: Potential economically viable solutions for a low-$CO_2$ cement-based materials industry », *Cem. Concr. Res.*, 114, 2018, 2-26.
[59] T. Ifka, M. T. Palou et Z. Bazelová, « The influence of CaO and $P_2O_5$ of bone ash upron the reactivity and the burnability of cement raw mixtures », *Ceramics – Silikáty*, 56, 2012, 76-84.
[60] J. H. Sharp, C. D. Lawrence et R. Yang, « Calcium sulfoaluminate cements—low-energy cements, special cements or what? », *Adv. Cem. Res.*, 11, 1999, 3-13.
[61] T. Staněk et P. Sulovský, « Active low-energy belite cement », *Cem. Concr. Res.*, 68, 2015, 203-210.
[62] D. Koumpouri et G. N. Angelopoulos, « Effect of boron waste and boric acid addition on the production of low energy belite cement », *Cem. Concr. Compos.*, 68, 2016, 1-8.
[63] R. Trauchessec, J.-M. Mechling, A. Lecomte, A. Roux et B. Le Rolland, « Hydration of ordinary Portland cement and calcium sulfoaluminate cement blends », *Cem. Concr. Compos.*, 56, 2015, 106-114.
[64] Y. Gong et Y. Fang, « Preparation of belite cement from stockpiled high-carbon fly ash using granule-hydrothermal synthesis method », *Constr. Build. Mater.*, 111, 2016, 175-181.
[65] I. Odler, *Special Inorganic Cements*. CRC Press, 2003.
[66] C. A. Luz, J. C. Rocha, M. Cheriaf et J. Pera, « Valorization of galvanic sludge in sulfoaluminate cement », *Constr. Build. Mater.*, 23, 2009, 595-601.
[67] S. Berger, « Etude des potentialités des ciments sulfo-alumineux bélitiques pour le conditionnement du zinc De l'hydratation à la durabilité », Thèse de Doctorat, Université des Sciences et Technologie de Lille, 2009.
[68] L. Zhang, M. Su et Y. Wang, « Development of the use of sulfo- and ferroaluminate cements in China », *Adv. Cem. Res.*, 11, 1999, 15-21.
[69] M. A. G. Aranda et A. G. De la Torre, « 18 - Sulfoaluminate cement », in *Eco-Efficient Concrete*, F. Pacheco-Torgal, S. Jalali, J. Labrincha, et V. M. John, Éd. Woodhead Publishing, 2013, 488-522.
[70] A. J. M. Cuberos *et al.*, « Active Iron-Rich Belite Sulfoaluminate Cements: Clinkering and Hydration », *Environ. Sci. Technol.*, 44, 2010, 6855-6862.
[71] Y. Shen, X. Chen, W. Zhang, X. Li et J. Qian, « Influence of ternesite on the properties of calcium sulfoaluminate cements blended with fly ash », *Constr. Build. Mater.*, 193, 2018, 221-229.
[72] M. C. G. Juenger, F. Winnefeld, J. L. Provis et J. H. Ideker, « Advances in alternative cementitious binders », *Cem. Concr. Res.*, 41, 2011, 1232-1243.
[73] R. Trauchessec, « Mélanges de ciments sulfoalumineux et Portland », Thèse de Doctorat, Université de Lorraine, 2013.
[74] Y. Huang *et al.*, « Belite-calcium sulfoaluminate cement prepared with phosphogypsum: Influence of $P_2O_5$ and F on the clinker formation and cement performances », *Constr. Build. Mater.*, 203, 2019, 432-442.
[75] T. Kuryatnyk, C. Angulski da Luz, J. Ambroise, et J. Pera, « Valorization of phosphogypsum as hydraulic binder », *J. Hazard. Mater.*, 160, 2008, 681-687.
[76] Chlae, « The Effects of Borax on Formation of Modified Belite Cement Minerals », *J. Korean Ceram. Soc.*, 33, 1996, 1163.
[77] C. D. Popescu, M. Muntean et J. H. Sharp, « Industrial trial production of low energy belite cement », *Cem. Concr. Compos.*, 25, 2003, 689-693.
[78] K. Fukuda et I. Maki, « Orientation of β-$Ca_2SiO_4$ solid solution lamellae formed in the host α-phase », *Cem. Concr. Res.*, 19, 1989, 913-918.
[79] K. Fukuda et I. Maki, « Orientation of coherent interphase boundaries formed by the α to $\alpha'_H$ phase transition in belite crystals », *Cem. Concr. Res.*, 23, 1993, 599-602.
[80] A. Ghose et P. Barnes, « Electron microprobe analysis of portland cement clinkers », *Cem. Concr. Res.*, 9, 1979, 747-755.
[81] A. M. Harrisson, H. F. W. Taylor et N. B. Winter, « Electron-optical analyses of the phases in a portland cement clinker, with some observations on the calculation of quantitative phase composition », *Cem. Concr. Res.*, 15, 1985, 775-780.
[82] M. Kristmann, « Portland cement clinker mineralogical and chemical investigations: Part II electron microprobe analysis », *Cem. Concr. Res.*, 8, 1978, 93-102.
[83] C. Cau Dit Coumes, M. Dhoury, J.-B. Champenois, C. Mercier et D. Damidot, « Combined effects of lithium and borate ions on the hydration of calcium sulfoaluminate cement », *Cem. Concr. Res.*, 97, 2017, 50-60.
[84] G. Jen, N. Stompinis et R. Jones, « Chloride ingress in a belite-calcium sulfoaluminate cement matrix », *Cem. Concr. Res.*, 98, 2017, 130-135.
[85] R. Trettin, G. Oliew, C. Stadelmann et W. Wieker, « Very early hydration of dicalcium silicate-polymorphs », *Cem. Concr. Res.*, 21, 1991, 757-764.

[86] A. Telesca, M. Marroccoli, M. L. Pace, M. Tomasulo, G. L. Valenti et P. J. M. Monteiro, « A hydration study of various calcium sulfoaluminate cements », *Cem. Concr. Compos.*, 53, 2014, 224‑232.
[87] D. Gastaldi *et al.*, « Hydration products in sulfoaluminate cements: Evaluation of amorphous phases by XRD/solid-state NMR », *Cem. Concr. Res.*, 90, 2016, 162‑173.
[88] F. Song, Z. Yu, F. Yang, Y. Lu et Y. Liu, « Microstructure of amorphous aluminum hydroxide in belite-calcium sulfoaluminate cement », *Cem. Concr. Res.*, 71, 2015, 1‑6.

# Chapitre 2 : Matériaux et méthodes

# 1 Matières premières

Pour la préparation de $Ca_2SiO_4$, nous avons adopté différentes voies de synthèse qui seront présentées dans le chapitre 3. Pour cela, plusieurs précurseurs ont été utilisés. Les différentes caractéristiques des précurseurs sont rassemblées dans le tableau II.1.

| **Précurseur** | **Formule chimique** | **CAS** | **Fournisseur** | **Pureté (%)** |
|---|---|---|---|---|
| **Carbonate de calcium** | $CaCO_3$ | CAS:471-34-1 | *Sigma Aldrich* | *99,6* |
| **Silice** | $SiO_2$ | - | *Ceradel* | - |
| **Silice colloïdale** | Ludox$^R$ AS-40 | CAS: 7631-86-9 | *Sigma Aldrich* | *99,8* |
| **Nitrate de calcium** | $Ca(NO_3)_2.4H_2O$ | CAS: 13477-34-4 | *Alfa Aesar* | *99,6* |
| **Acide borique** | $H_3BO_3$ | CAS: 10043-53-3 | *Sigma Aldrich* | *98,7* |
| **Phosphate d'ammonium** | $(NH_4)_2HPO_4$ | CAS: 7783-28-0 | *Sigma Aldrich* | *98,6* |
| **Sulfate de calcium** | $CaSO_4.2H_2O$ | CAS: 10101-41-4 | *Fluka* | *99,8* |
| **Acide citrique** | $C_6H_8O_7$ | *CAS: 77-92-9* | *Alfa Aesar* | *99,7* |
| **Ethylène glycol** | $C_2H_6O_2$ | *CAS: 107-21-1* | *Fisher Bioreagents* | *96,8* |
| **Acide nitrique** | *$HNO_3$* | *CAS: 77-92-9* | *Alfa Aesar* | *97,5* |
| **Acide oléique** | $C_{18}H_{34}O_2$ | CAS: 77-92-9 | *Alfa Aesar* | *96,8* |
| **Acide acétique** | $CH_3COOH$ | CAS : 64-19-7 | *Prolab Scientific* | *98,7* |
| **Hydroxyde de potassium** | KOH | CAS : 1310-58-3 | *Arcos* | *99,2* |
| **L'orthosilicate de tétraéthyle (TEOS)** | $SiC_8H_{20}O_4$ | CAS : 78-10-4 | *Sigma Aldrich* | *99,6* |

*Tableau II.1 : références et fournisseurs des précurseurs utilisés pour la préparation de $Ca_2SiO_4$.*

Pour la préparation des clinkers, nous avons utilisé du calcaire, de la bauxite, de l'argile et du plâtre. L'analyse chimique de ces matières premières, effectuée par fluorescence X, sera présentée dans le chapitre 5.

# 2 Préparation des échantillons

## 2.1 Traitement thermique

Les différents traitements thermiques appliqués pour la préparation des échantillons ($Ca_2SiO_4$ et clinker) ont été réalisés dans un four ascenseur de marque CERADEL qui permet de réaliser des traitements thermiques jusqu'à 1700 °C (figure II.1). Ce type de four a été choisi afin d'assurer un refroidissement rapide et ainsi se rapprocher des conditions industrielles de synthèse des clinkers. Toutes les cuissons ont été réalisées dans un creuset en platine.



*Figure II.1 : four ascenseur utilisé pour la cuisson de $Ca_2SiO_4$ et des clinkers.*

### 2.2 Broyage

Le broyage des différents échantillons – que ce soit les matières premières ou les produits cuits - a été réalisé dans des jarres en alumine avec des billes en alumine en utilisant un broyeur planétaire *FRITSCH* (figure II.2). Les poudres ont été mélangées avec de l'acétone afin d'améliorer la broyabilité. Après chaque broyage, les suspensions sont filtrées et les poudres récupérées.

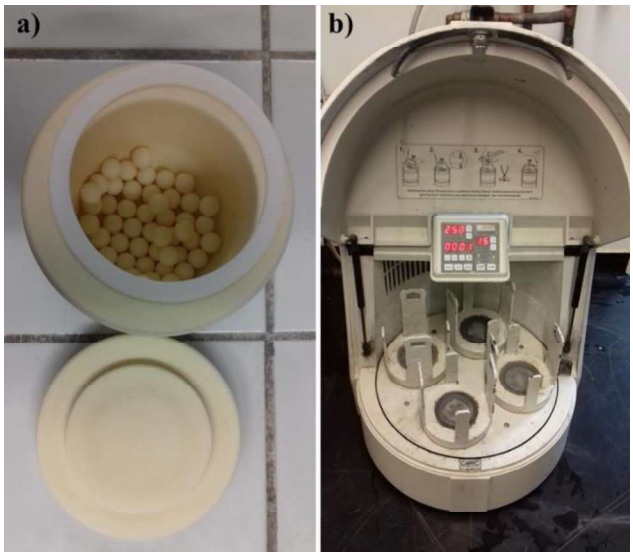



*Figure II.2 : a) jarre et billes en alumine, b) broyeur planétaire FRITSCH.*

### 2.3 Extraction de la phase bélite des clinkers

Afin d'étudier les propriétés de la bélite formée dans un clinker, nous avons adopté un protocole expérimental pour l'extraction de la phase du clinker. Ce protocole est similaire à celui inspiré de la publication de Gutteridge W.A. et al. où il s'agit d'extraire les phases silico-calciques d'un clinker Portland [1]. Le protocole consiste à dissoudre les phases aluminates en gardant les phases silico-calciques. Du fait du chevauchement des raies de diffraction des différentes phases contenues dans un clinker, le fait d'isoler les phases silico-calciques facilite leur identification. Dans notre cas, le clinker est du type bélitique sulfoalumineux. Il contient, en plus des aluminates, de la ye'elimite ($Ca_4(AlO_2)_6SO_3$). Notre protocole parvient à dissoudre cette phase, ainsi que les phases aluminates $C_3A$ et $C_4AF$.

Le protocole consiste à dissoudre 3 g de KOH et 3 g de saccharose dans 30 ml d'eau pure. La solution est chauffée jusqu'à 95 °C et maintenue sous agitation magnétique pendant 30 minutes. La couleur de la solution devient caramel. 1 g du clinker est alors introduit dans cette solution. Après une minute d'agitation, la suspension est filtrée afin de récupérer la poudre et lavée avec de l'éthanol et de l'acétone pour éliminer l'eau et les molécules de saccharose. La manipulation est répétée deux fois afin de s'assurer de la dissolution totale des phases aluminates et de la ye'elimite. La poudre obtenue est séchée et stockée dans un dessiccateur.

## 3 Techniques d'analyse et de caractérisation

### 3.1 Diffraction des rayons X (DRX)

#### 3.1.1 Appareillage

Dans le cadre de cette étude, nous avons utilisé un appareil de marque *Brucker D8 advance* équipé d'un détecteur *LYNXEYE XE*, ce qui offre un énorme avantage en termes d'intensité. L'anticathode est en cuivre. Le montage est en géométrie Bragg-Brentano par réflexion : l'échantillon est fixe tandis que le détecteur et la source sont en mouvement.

Les diffractogrammes des poudres à température ambiante ont été enregistrés dans la gamme angulaire 5-70° en (2θ) avec un pas de comptage de 0,01 ° (2θ), des temps d'acquisition 1,6 secondes par pas.

Les diffractogrammes des poudres en fonction de la température ont été enregistrés en équipant le diffractomètre avec un four *ANTON Paar HTK 1200N*. Les enregistrements ont été faits sous balayage d'air. Les poudres ont été broyées et déposées dans un porte-échantillon en platine afin d'éviter la contamination. Le cycle thermique comporte une montée avec une rampe de 20 °C/min jusqu'à 1100 °C et une descente jusqu'à la température ambiante avec une rampe de 20 °C/ min. Nous avons effectué une mesure à chaque pas de 100 °C en restant 30 min à la température de consigne.

### 3.1.2 Identification des phases et analyse de Rietveld

Les identifications des phases ont été effectuées en utilisant le logiciel EVA équipé des bases de données PDF récentes (2017 et 2018).

Après avoir identifié les phases cristallisées contenues dans les poudres, nous avons utilisé la méthode de Rietveld pour étudier les paramètres de maille et quantifier les phases formées [2]. Il existe plusieurs programmes d'affinement basés sur la méthode de Rietveld. Dans notre travail, nous avons utilisé le logiciel *TOPASS* de Brucker. Avant de commencer les affinements, nous avons cherché les fichiers structuraux qui correspondent bien aux phases présentes dans nos échantillons. Le tableau II.2 présente les données cristallographiques des phases des échantillons analysés ($Ca_2SiO_4$ ou clinker), avec leurs codes ICSD (*Inorganic Crystal Structure Database*) du NIST (*National Institute of Standards and Technology*) et leurs codes PDF (*Powder Diffraction File*). Pour les différents types d'échantillons ($Ca_2SiO_4$ et les clinkers), nous avons adopté une stratégie d'affinement qui donne les meilleurs résultats avec des facteurs de fiabilité pondérée $R_{wp} < 14$ (figure II.3). En effet, les paramètres sont ajustés dans l'ordre suivant :

- le facteur d'échelle (Scale Factor) ;
- le bruit de fond, le zéro (paramètres instrumentaux) ;
- les paramètres de maille ;
- les profils des raies (fonction Pseudo-Voigt) ;
- l'orientation préférentielle.

| **Phase** | **Code PDF** | **Code ISCD** | **Réf.** |
|---|---|---|---|
| **β-$Ca_2SiO_4$** | 01-086-0398 | 81096 | [3] |
| **γ-$Ca_2SiO_4$** | 01-086-0397 | 81095 | [3] |
| **α'$_L$-$Ca_2SiO_4$** | 01-086-0399 | 81097 | [3] |
| **Ye'elimite cub.** | 01-071-0969 | 9560 | [4] |
| **Ye'elimite orth.** | 01-085-2210 | 80361 | [5] |
| **$C_4AF$** | 01-071-0667 | 9197 | [6] |
| **$C_3A$** | 01-070-0839 | 1841 | [7] |

*Tableau II.2 : codes PDF et ISCD des différentes phases.*

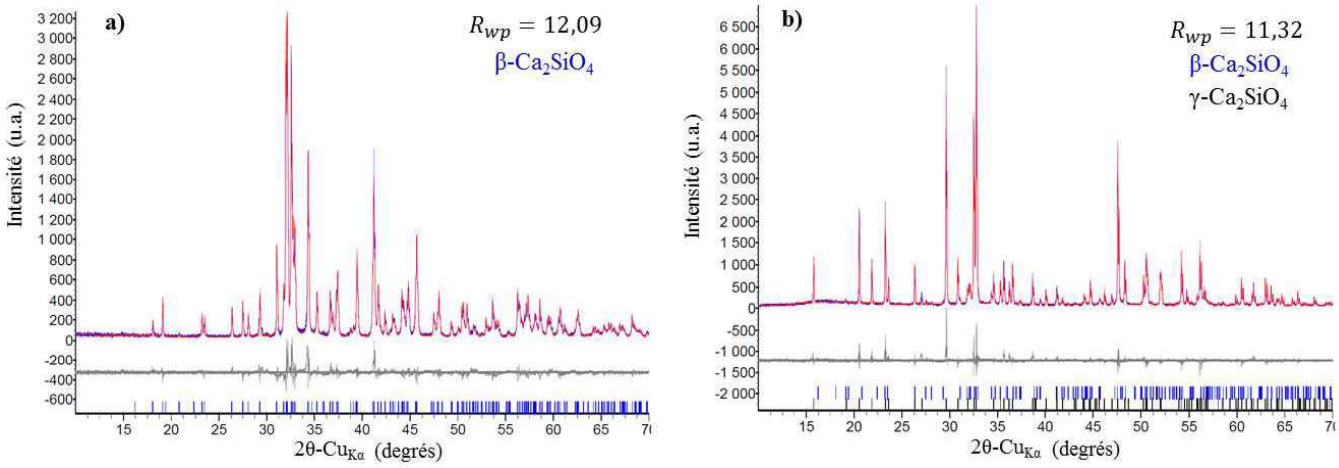



*Figure II.3 : diffractogrammes de rayons X (a : échantillon β-$Ca_2SiO_4$ pur, b : échantillon comportant un mélange de β et γ-$Ca_2SiO_4$) et illustration de l'affinement de Rietveld appliqué à ces deux échantillons en utilisant le logiciel TOPASS.*

3.2 Microscopie électronique à balayage (MEB)

L'imagerie électronique a été la technique principale dans notre étude. Nous avons adopté différentes techniques de préparation des échantillons et utilisé différents appareils (figure II.4). En effet, le choix de l'appareil et du détecteur dépend de notre objectif de travail. Pour l'étude de la microstructure de $Ca_2SiO_4$, nous avons utilisé un MEB *LEO 1530 vp*. Afin d'étudier l'état de surface et la morphologie de β-$Ca_2SiO_4$, les observations MEB ont été réalisées sur des poudres sans métallisation. Comme ce matériau est non conducteur, les paramètres d'observation ont été affinés afin d'éviter les effets de charge en baissant l'énergie de faisceau et en utilisant un détecteur secondaire. L'étude de la microstructure des hydrates a été réalisée en utilisant la même stratégie.

Dans le cas des clinkers, nous avons adopté un protocole expérimental adéquat afin d'analyser la microstructure et la composition minéralogique des différentes phases formées dans le clinker. En effet le protocole de préparation des échantillons se décompose comme suit :

- un granule de clinker, récupéré après la cuisson, est coulé dans la résine époxy ;
- après durcissement, l'échantillon est poli en utilisant des disques en SiC pour avoir une coupe transversale du granule ;
- la surface est recouverte de carbone afin d'assurer la conductivité de la surface et éviter les effets de charge.

Les observations MEB ont été réalisées en utilisant un appareil *Brucker IT 300* équipé d'un détecteur d'électrons rétrodiffusés. Ces électrons sont sensibles au numéro atomique des atomes constituants l'échantillon. Ainsi, les phases constituées d'atomes avec un nombre atomique élevé apparaissent plus brillantes que d'autres. Par conséquent, cette option peut nous servir comme une technique de caractérisation des phases du clinker, pour étudier par conséquent la microstructure de chaque phase (figure II.4). Ce MEB est également équipé d'un détecteur EDS de marque *Oxford X-Max*, que nous avons utilisé pour faire des analyses élémentaires des phases et des cartographies élémentaires.

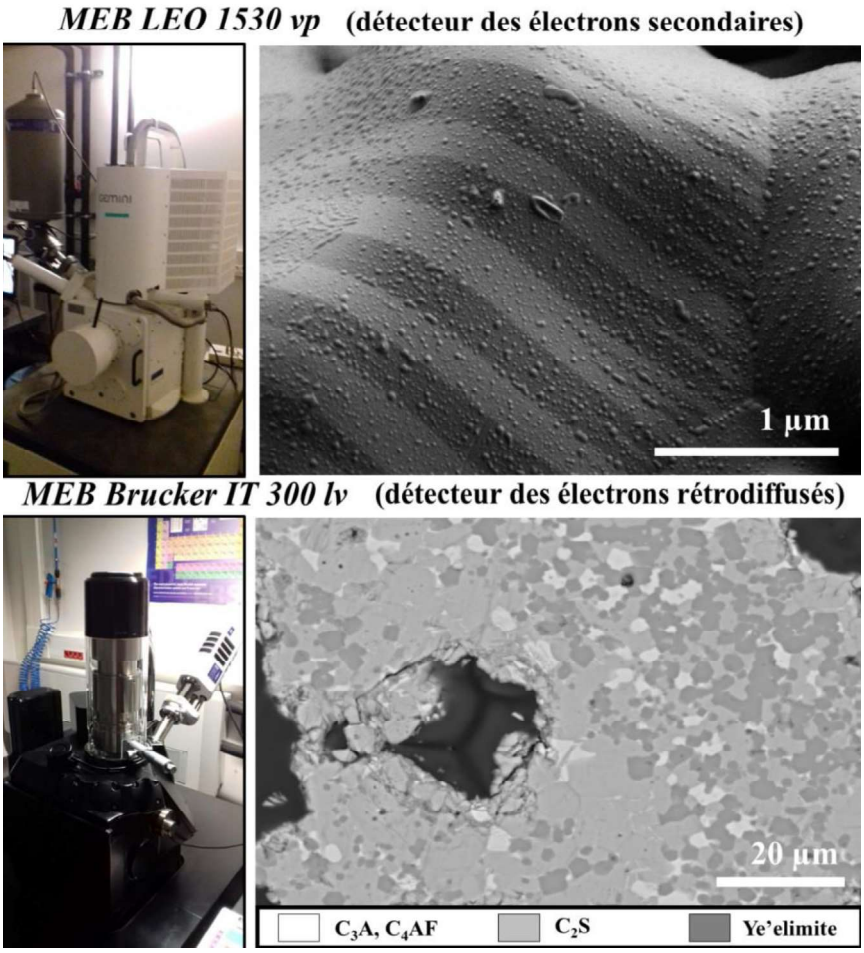



*Figure II.4 : microscopes électroniques utilisés au cours de ce travail avec des exemples des observations MEB réalisées par chaque appareil.*

3.3 Microscopie électronique en transmission (MET)

Les clichés ont été obtenus à partir d'un microscope *JEOL 2010F* opérant à 200 kV. Cette technique a été utilisée pour étudier $Ca_2SiO_4$. Etant donné que ce composé peut se dégrader sous le faisceau électronique [8], nous avons utilisé un porte objet froid afin d'abaisser la température de travail jusqu'à – 200 °C (figure II.5). Ainsi, nous arrivons à stabiliser les particules de $Ca_2SiO_4$ sous le faisceau.

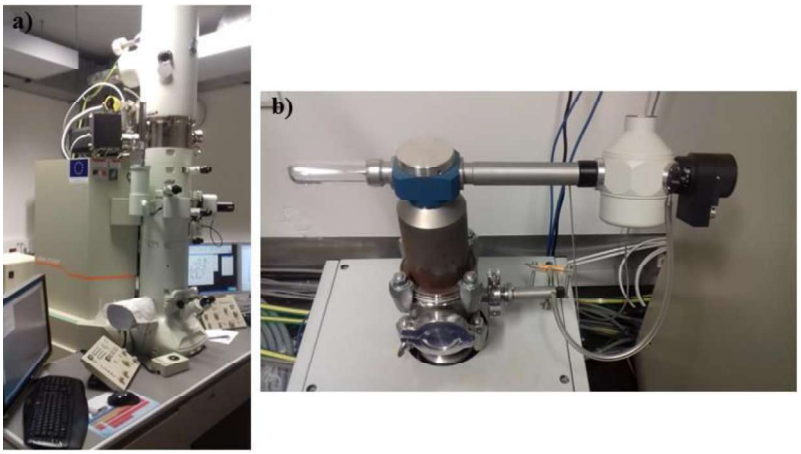



*Figure II.5 : a) microscope électronique à transmission JEOL 2010F, b) porte-objet froid.*

3.4 Analyse thermique et spectroscopie de masse (DSC/ATD/ATG/SM)

Les caractérisations par calorimétrie différentielle à balayage (DSC) ont été réalisées avec l'appareil *Labsys evo-1600°C*, de marque *SETARAM*, ce qui nous permet de mesurer le flux de chaleur dégagé en fonction de la température. Nous avons utilisé des creusets en platine afin d'éviter toute contamination. Les signaux des différentes transformations allotropiques de la phase $Ca_2SiO_4$ sont généralement faiblement énergétiques, à l'exception de la transformation $\beta \rightarrow \gamma$. Ainsi, afin de détecter les différents signaux, nous avons appliqué une montée et descente rapides (20 °C/min).

Les transformations qui s'opèrent au cours de la clinkerisation (chapitre 5) ont été suivies par des analyses thermiques différentielles et thermogravimétriques (ATD/ATG), couplées avec la spectroscopie de masse (SM). L'appareil utilisé est *STA-graphite NETZCH* (ATD/ATG) couplé à un analyseur de gaz de marque *Thermostar U78/2002*. Nous avons utilisé des creusets en platine. Les analyses ont été faites sous balayage d'argon afin de protéger le four en graphite de l'appareil.

3.5 Spectroscopie infrarouge (IR)

Les spectres infrarouges ont été enregistrés avec un spectromètre de marque *FTIR Perklin-Elmer*. Les mesures de transmittance ont été réalisées sur des pastilles préparées en mélangeant les poudres avec du KBr (bromure de potassium) déshydraté dans un rapport massique 1 :10. Le mélange est introduit dans une matrice de 13 mm puis pressé pour former les pastilles.

3.6 Granulométrie laser

La distribution de taille des particules a été obtenue par la diffraction laser en utilisant un appareil de marque *Mastersizer 2000 (Malvern)*. Deux méthodes de mesure ont été adoptées : par voie liquide (cas de $Ca_2SiO_4$ mélangé avec l'éthanol et traité par les ultrasons afin de briser les agglomérats) ou par voie sèche (cas des clinkers).

3.7 Spectroscopie des photoélectrons X (XPS)

La spectroscopie photoélectronique à rayons X (XPS) a été effectuée sur l'appareil *Axis Ultra DLD (Kratos)*. Tous les spectres ont été enregistrés en utilisant la lignée $Al_{K\alpha}$ monochrome (180 W). L'intensité a été mesurée à une énergie de passage de 160 et 40 eV pour les spectres de grandes et hautes résolutions, respectivement. La soustraction du bruit de fond a été réalisée à l'aide de Modèle de Shirley sur le logiciel *CasaXPS*.

3.8 Conductivité ionique

Afin d'étudier la dissolution de $\beta$-$Ca_2SiO_4$, un dispositif expérimental basé sur la détermination de la conductivité de la solution en fonction du temps a été utilisé (figure II.5). Ce dispositif comprend des cellules de mélange équipées de deux électrodes qui permettent de mesurer la conductivité en fonction du temps (figure II.6). Durant les mesures, la solution est maintenue sous agitation. Avant chaque mesure, les cellules sont étalonnées à l'aide d'une solution étalon certifiée par NIST. Les cellules sont thermostatées (figure II.6). Toutes les mesures sont faites à 30 °C.



*Figure II.5 : montage des mesures de conductivité et image de la cellule de mesure utilisée.*

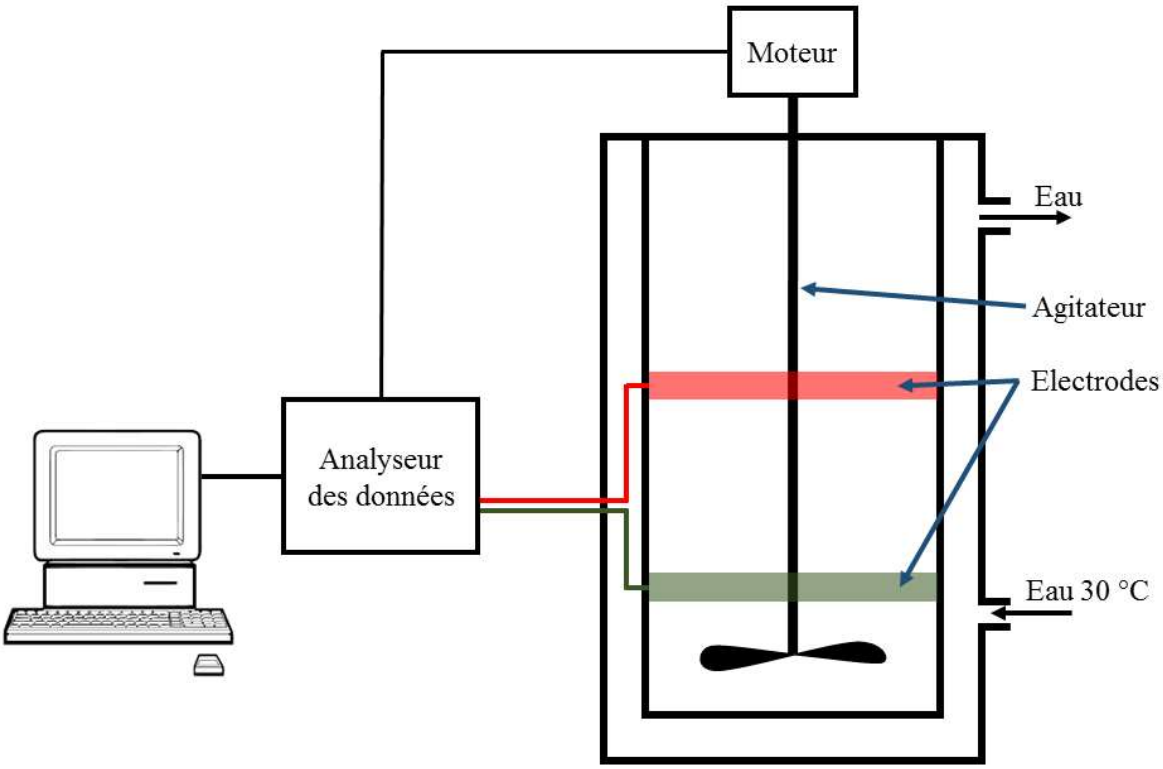



*Figure II.6 : schéma descriptif de la cellule de mesure de la conductivité.*

### 3.9 Microcalorimètre isotherme

L'étude de l'hydratation des ciments au jeune âge a été réalisée à l'aide d'un microcalorimètre isotherme équipé de mélangeurs in-situ. Contrairement au microcalorimètre conventionnel, cet appareil est équipé de creusets spéciaux pour réaliser une hydratation in-situ (figure II.7). Cette option nous permet d'étudier la variation de la chaleur d'hydratation en temps réel, dès le contact de l'anhydre avec l'eau. Pour effectuer les mesures, nous utilisons deux cellules d'hydratation : une cellule référence qui ne contient que de l'eau et une cellule de mesure qui contient l'anhydre. Pour chaque essai, la masse de l'anhydre est de 150 mg. Les mesures sont faites à 30 °C.

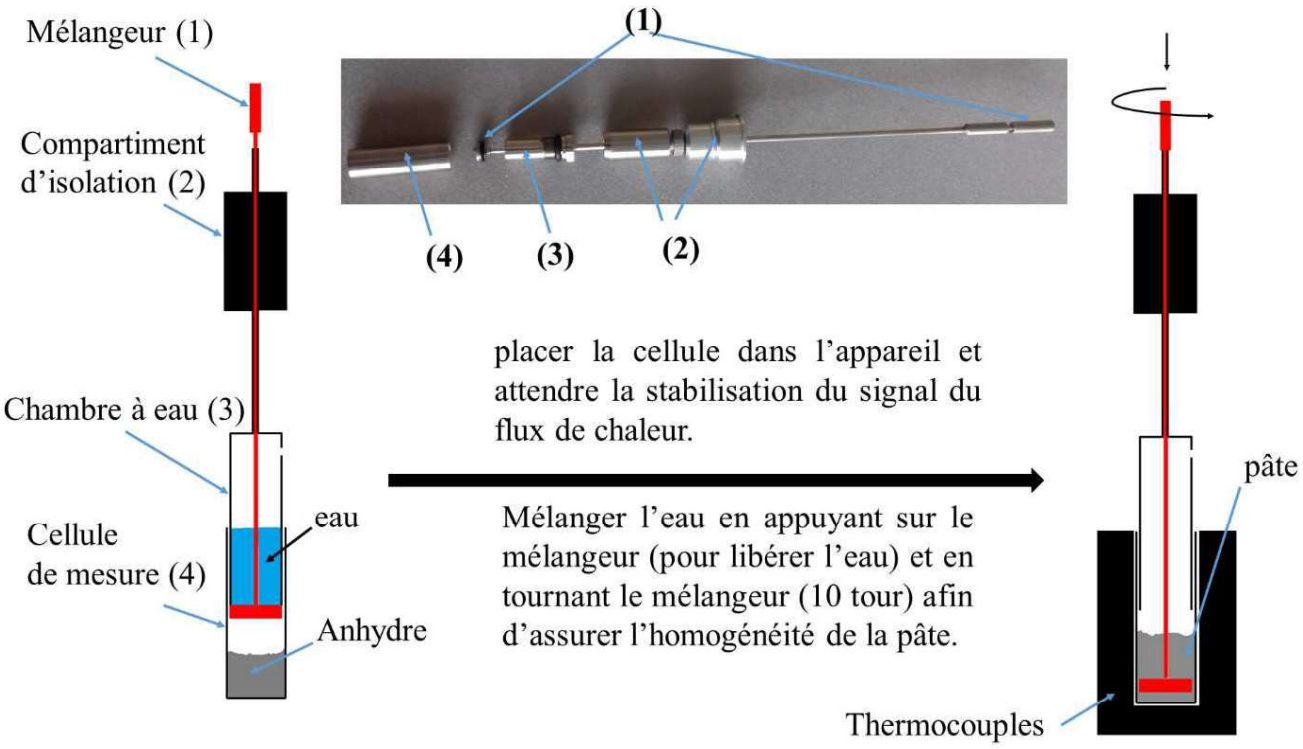



*Figure II.7 : schéma descriptif des différentes pièces des cellules de mélange pour le microcalorimètre.*

## *Références :*


[1] W. A. Gutteridge, « On the dissolution of the interstitial phases in Portland cement », *Cem. Concr. Res.*, 9, 1979, 319-324.

[2] H. M. Rietveld, « A profile refinement method for nuclear and magnetic structures », *J. Appl. Crystallogr.*, 2, 1969, 65-71.

[3] W. G. Mumme, R. J. Hill, G. Bushnell-Wye, et E. R. Segnit, « Rietveld crystal structure refinements, crystal chemistry and calculated powder diffraction data for the polymorphs of dicalcium silicate and related phases », *Neues Jahrbuch fuer Mineralogie Abhandlungen*, 169, 1995, 35-68.

[4] H. Saalfeld et W. Depmeier, « Silicon-Free Compounds with Sodalite Structure », *Krist. Tech.*, 7, 229-233, 1972, 229-233.

[5] N. J. Calos, C. H. L. Kennard, A. K. Whittaker, et R. L. Davis, « Structure of calcium aluminate sulfate $Ca_4Al_6O_{16}S$ », *J. Solid State Chem.*, 119, 1995, 1-7.

[6] A. A. Colville et S. Geller, « The crystal structure of brownmillerite, $Ca_2FeAlO_5$ », *Acta Crystallogr. Sect. B*, 27, 1971, 2311-2315.

[7] P. Mondal et J. W. Jeffery, « The crystal structure of tricalcium aluminate, $Ca_3Al_2O_6$ », *Acta Crystallogr. Sect. B*, 31, 1975, 689-697.

[8] M.-N. de Noirfontaine, F. Dunstetter, M. Courtial, M. Signes-Frehel, G. Wang, et D. Gorse-Pomonti, « A transmission electron microscopy study of radiation damages to β-dicalcium ($Ca_2SiO_4$) and M3-tricalcium ($Ca_3SiO_5$) orthosilicates », *J. Nucl. Mater.*, 468, 2016, 113-123.

# Chapitre 3 : Stabilité et polymorphisme de $Ca_2SiO_4$

# 1 Introduction

D'après la littérature, la stabilité des polymorphes dépend essentiellement de la microstructure des particules (taille des particules) et de la présence d'impuretés (ou dopants). Dans le domaine des liants hydrauliques, le polymorphe le plus fréquent est β-$Ca_2SiO_4$. Cependant, ce polymorphe rencontre un obstacle majeur au niveau de sa stabilité du fait de la transformation β→γ. La formation du polymorphe γ est un inconvénient dans le domaine des liants hydrauliques puisqu'il ne réagit pas avec l'eau pour former des hydrates. Le contrôle de cette transformation nécessite une compréhension de son mécanisme.

Afin de s'affranchir de ce problème de stabilité, la présence de dopants et le refroidissement rapide des clinkers sont les meilleures solutions pour stabiliser la phase β. Cependant, la description du mécanisme de la transformation β→γ reste incomplète. Différentes interprétations ont été présentées dans la littérature. Les chercheurs hésitent entre une transformation de nature martensitique et une transformation de nature constructive. Dans ce chapitre, le mécanisme de la transformation β→γ a été examiné en essayant d'apporter de nouveaux éléments concernant cette transformation et tenter de lever l'ambiguïté. Tout d'abord, nous avons préparé $Ca_2SiO_4$ par différentes voies de synthèse en essayant d'optimiser la pureté du produit. Les échantillons ont été caractérisés par différentes techniques. La cristallographie et la microstructure des particules sont les objectifs de cette étude. Ensuite, l'effet de la taille des particules sur la température de transformation β→γ et la stabilité de la phase β ont été étudiés. Durant ce travail, grâce à l'utilisation des techniques spécifiques (DRX en fonction de la température et MEB haute résolution), des nouveaux éléments ont été apportés à propos de la transformation β→γ, ce qui nous a aidé à réexaminer la nature de cette transformation et à proposer un mécanisme qui semble être le plus approprié.

Une partie des résultats présentés dans ce chapitre fait l'objet d'une publication parue (Annexe 1) :

S. Saidani, A. Smith, Y. El Hafiane et L. Ben Tahar, Re-examination of the β→γ transformation of $Ca_2SiO_4$, J. Eur. Ceram. Soc., 38 (2018) 4756 – 4767.
https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2018.06.011

# 2 Préparation de $Ca_2SiO_4$

Afin de synthétiser $Ca_2SiO_4$ pur, nous avons mis en œuvre trois méthodes de préparation : la voie solide, la polycondensation (ou polyestérification) et la voie sol-gel. Nous allons décrire les différents protocoles. Les références des différents produits utilisés dans cette étude sont présentées dans le chapitre 2.

## 2.1 Voie solide

Les matières premières utilisées sont $CaCO_3$ et $SiO_2$. Différents rapports molaires entre le calcium et le silicium ont été testés. Les références des poudres préparées ainsi que les rapports molaires sont présentées dans le tableau III.1. Le mélange a été broyé dans un broyeur planétaire (*FRITSCH*) dans des jarres en alumine à l'aide de billes en alumine. Des pastilles de 13 mm ont été préparées à partir de la poudre (1 g) obtenue en appliquant une pression de 2 tonnes. Les pastilles ont subi le traitement thermique suivant : une monté de 5 °C par minute, un palier à 1400°C pendant 1 heure et un refroidissement rapide jusqu'à la température ambiante par trempe. Les étapes ont été répétées trois fois pour assurer l'homogénéité et la bonne diffusion entre CaO et $SiO_2$. Pour ce cycle thermique, un four ascenseur a été utilisé pour assurer le refroidissement rapide des pastilles (le type du four est présenté dans le chapitre 2). Durant le refroidissement, nous avons remarqué l'explosion des pastilles. Ce fait peut être dû à la transformation β→γ (phénomène de 'dusting'). Les poudres obtenues ont été stockées dans un dessiccateur pour les caractérisations ultérieures.

| **Echantillon** | **Rapport molaire (Ca/Si)** |
|---|---|
| **BC_19** | 1,9 |
| **BC_20** | 2 |
| **BC_21** | 2,1 |
| **BC_22** | 2,2 |
| **BC_23** | 2,3 |
| **BC_24** | 2,4 |
| **BC_25** | 2,5 |

*Tableau III.1 : notations des différents échantillons et rapports molaires entre Ca et Si en vue de préparer $Ca_2SiO_4$ par voie solide.*

## 2.2 Voie Sol-gel

Le protocole expérimental de la préparation de $Ca_2SiO_4$ est similaire à celui qui a été adopté par Cheysafi et al. [1]. Ce protocole est décrit dans la figure III.1. Il consiste à dissoudre 4,72 g de $Ca(NO_3)_2.4H_2O$ dans 5 ml d'eau, d'une part, et 2,08 g de TEOS comme source de Si dans 5 ml d'éthanol absolu, d'autre part, en ajoutant quelques gouttes d'acide acétique. La solution calcique est injectée dans la solution silicique goutte à goutte, sous agitation magnétique. La solution finale est maintenue sous faible agitation durant 24 heures pour former un gel. Ce dernier est calciné à 400 °C, ce qui donne une mousse marron, nommée SG. Pour terminer, la mousse est broyée et traitée thermiquement pour donner au final une poudre blanche. Le cycle thermique adopté est le suivant : une montée de 5 °C par minute, un palier à différentes températures (800, 1000, 1200 et 1400 °C) durant une heure et un refroidissement rapide par trempe. Les conditions expérimentales ainsi que les nomenclatures des échantillons sont présentées dans le tableau III.2.

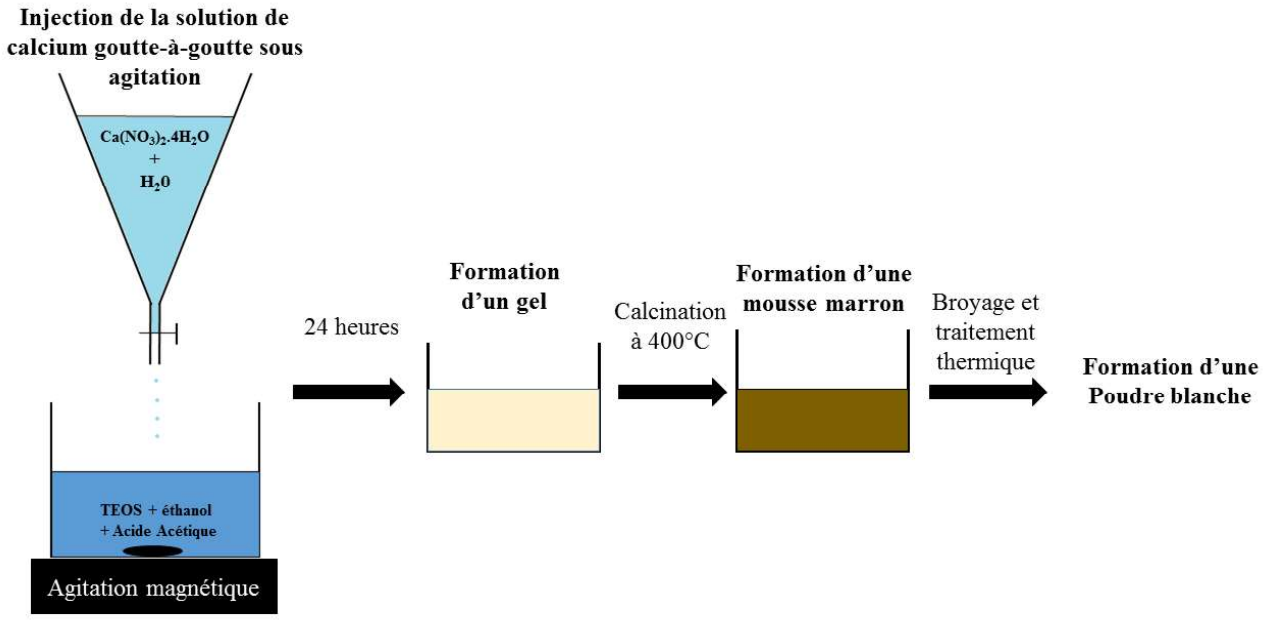



*Figure III.1 : protocole expérimental de préparation de $Ca_2SiO_4$ par voie sol-gel.*

| Echantillon | Température de calcination (°C) | Température de cuisson (°C) |
|---|---|---|
| **SG4** | 400 | - |
| **SG4_800** | 400 | 800 |
| **SG4_1000** | 400 | 1000 |
| **SG4_1200** | 400 | 1200 |
| **SG4_1400** | 400 | 1400 |

*Tableau III.2 : nomenclature des échantillons préparés par voie sol-gel et conditions de traitements.*

## 2.3 Voie Polycondensation

Pour la préparation de $Ca_2SiO_4$ par voie polycondensation (ou polyestérification), le protocole de Nettleship et al. [2] a été adopté avec quelques modifications afin d'assurer plus d'homogénéité. Le protocole expérimental est décrit dans la figure III.2. Il consiste à dissoudre les précurseurs de calcium et de silicium dans l'eau. Ensuite, cette solution est injectée dans une matrice organique composée d'un acide organique et d'un alcool sous agitation magnétique. Le chauffage conduit à la réaction d'estérification pour former une matrice polyester (résine) dans laquelle le calcium et le silicium sont bien dissous. Pour la préparation de la résine, les réactifs sont l'acide citrique et l'éthylène glycol mélangés avec des pourcentages massiques égaux à 40 % et 60 %, respectivement. La source de calcium est $Ca(NO_3)_2.4H_2O$. La source de silicium est le Ludox$^R$ AS-40. 4,6 g d'acide citrique a été dissous dans 3,1 g d'éthylène glycol. 2,361 g du précurseur de calcium et 0,75 g de silice colloïdale ont été dissous dans 1,4 g d'eau. Afin d'éviter la floculation de la silice, quelques gouttes d'acide nitrique ont été ajoutées à la solution. Une fois que les nitrates de calcium sont bien mélangés avec la solution colloïdale, la solution est introduite dans la matrice organique goutte à goutte. Après 3 heures d'agitation magnétique à 90 °C, la solution a été placée dans l'étuve à 100 °C

pendant 24 heures pour obtenir une mousse qui a été calcinée à 400 °C durant 3 heures, ce qui donne une poudre de couleur marron (nommé BP4). Cette poudre a été traitée thermiquement suivant ce cycle : une montée de 5 °C par minute, un palier à différentes températures (800, 1000, 1200 et 1400 °C) pendant une heure et un refroidissement rapide par trempe. La nomenclature des échantillons ainsi que les conditions de traitements thermiques sont présentées dans le tableau III.3.

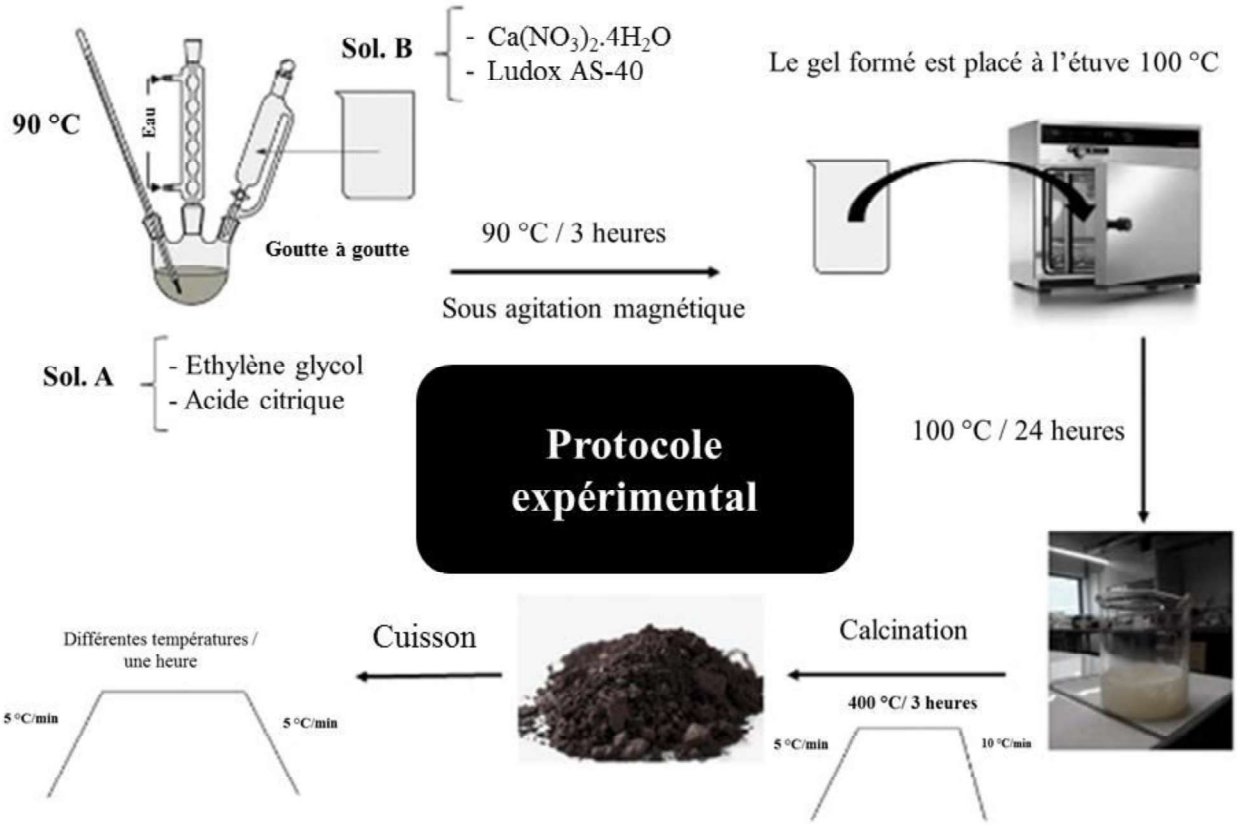



*Figure III.2 : protocole expérimental de préparation de $Ca_2SiO_4$ par voie polycondensation.*

| Echantillon | Température de calcination (°C) | Température de cuisson (°C) |
|---|---|---|
| **BP4** | 400 | - |
| **BP4_800** | 400 | 800 |
| **BP4_1000** | 400 | 1000 |
| **BP4_1200** | 400 | 1200 |
| **BP4_1400** | 400 | 1400 |

*Tableau III.3 : nomenclature et conditions de traitements thermiques des différents échantillons préparés par voie polycondensation.*

## 2.4 Caractérisation

### 2.4.1 Formation des phases

La formation des phases après chaque cuisson, puis refroidissement, a été étudiée par DRX sur les poudres. L'identification des phases a été effectuée à partir du logiciel EVA équipé d'une base de données PDF-2018. Les fiches PDF des produits analysés sont données en chapitre 2.

*2.4.1.1 Voie solide*

La préparation de $Ca_2SiO_4$ par voie solide conduit à la fissuration des pastilles à l'issue du traitement thermique. Cela signifie que les particules ont subi la transformation β→γ. L'analyse des diffractogrammes de rayons X confirme la présence majoritaire de la phase γ-$Ca_2SiO_4$ (figure III.3). Le changement du rapport (Ca/Si) affecte la formation des phases. L'augmentation du rapport conduit à l'augmentation de l'intensité des raies de β-$Ca_2SiO_4$ par rapport à celles du polymorphe γ. La présence d'un excès de CaO dans la matière première favorise la stabilisation de β-$Ca_2SiO_4$ [3]. Cependant, le mécanisme de la stabilisation n'est pas détaillé. Bien que l'excès de CaO augmente légèrement l'intensité des pics de la phase β par rapport à celle de la phase γ, la présence de cette dernière demeure dominante.

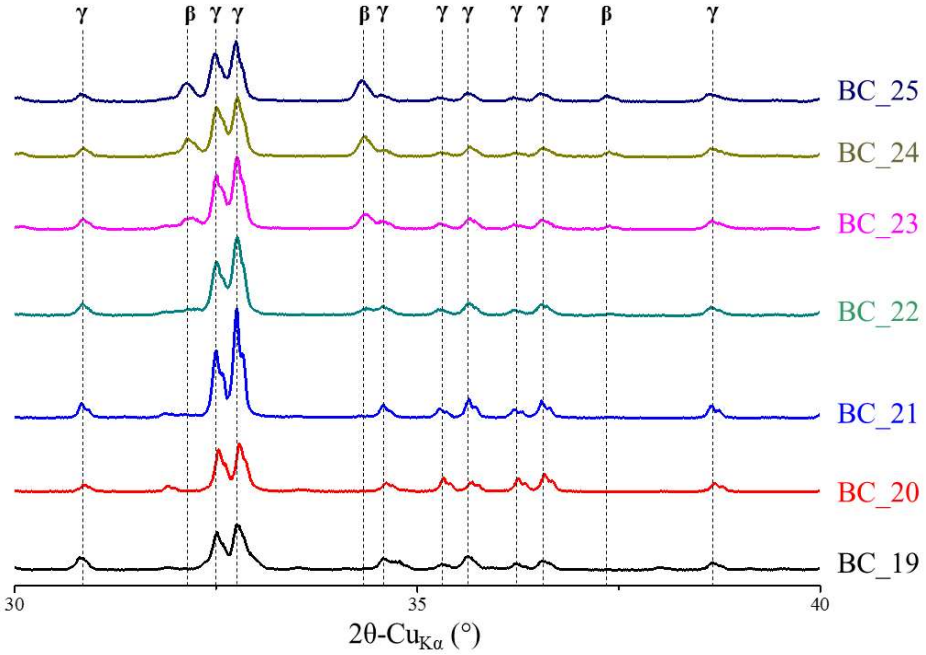



*Figure III.3 : diffractogrammes de rayons X des échantillons obtenus par voie solide (traitement thermique à 1400 °C pendant 1 heures et répété 3 fois).*

*2.4.1.2 Voie Sol-Gel*

L'analyse par diffraction des rayons X des poudres préparées par voie sol-gel est présentée sur la figure III.4. La calcination du gel conduit à la formation de phases intermédiaires. A l'issue de la cuisson de la poudre SG à 800 °C, la phase β-$Ca_2SiO_4$ apparaît avec de larges pics de diffraction, ce qui peut être relié à la finesse des particules. L'augmentation de la température de cuisson jusqu'à 1200 °C conduit à l'apparition de la phase γ. L'intensité des pics de la phase γ augmente légèrement avec l'augmentation de la température jusqu'à 1400 °C.

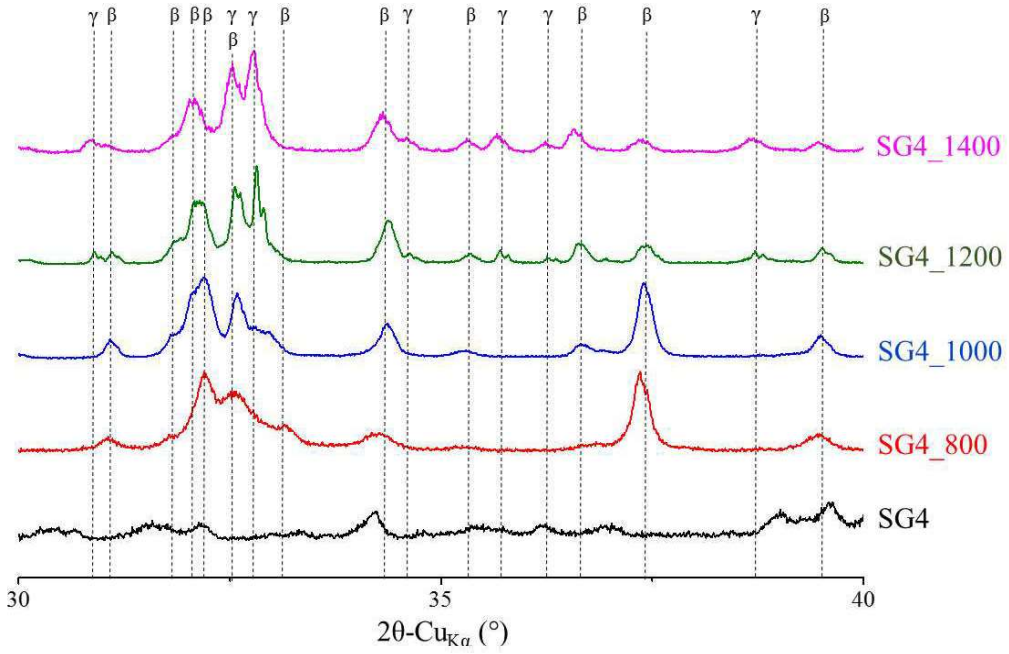



*Figure III.4 : diffractogrammes de rayons X des échantillons obtenus par voie sol-gel.*

*2.4.1.3 Voie polycondensation*

Les diffractogrammes des différents échantillons préparés par polycondensation sont présentés dans la figure III.5. L'évolution polymorphique en fonction de la température de cuisson montre que la formation de β commence dès 800 °C avec de très larges raies de diffraction révélatrices de particules très fines. L'augmentation de la température de cuisson conduit à la diminution des largeurs de raies de diffraction, ce qui est probablement dû à l'augmentation de la taille des particules. Cependant, les poudres cuites à 1400 °C ont subi une transformation β→γ. La présence de la phase γ est quasi-totale. Les poudres préparées par polycondensation ont un comportement similaire à celles préparées par voie sol-gel comme présenté sur la figure III.5. Par ailleurs, la cuisson de la poudre calcinée à 1400 °C conduit à une quasi-disparition de la phase β-$Ca_2SiO_4$, ce qui n'est pas le cas pour la voie sol-gel. En revanche, les poudres cuites à 1200 °C ne comportent pas de phase γ contrairement à la voie sol-gel où on enregistre la formation de la phase γ à 1200 °C. Sachant que la transformation β→γ peut être stimulée par l'augmentation des tailles des particules, une augmentation de la température de cuisson peut augmenter la taille des particules et déstabiliser la phase β au cours du refroidissement.

Le comportement polymorphique des poudres préparées par voie sol-gel montre la formation de la phase γ des poudres trempées après un traitement à 1200 °C. Une augmentation de la température à 1400 °C ne conduit pas à une augmentation significative de la quantité de la phase γ car les intensités des pics de diffraction sont semblables. A contrario, le comportement des poudres préparées par polycondensation montre une forte dépendance à la température de cuisson avec l'absence de la phase γ après une cuisson à 1200 °C et sa présence quasi-totale après une cuisson à 1400°C. Ainsi, en reliant la transformation β→γ à la taille des particules, on peut conclure que les poudres préparées par polycondensation ont une faible dispersion de taille des particules comparativement à celles préparées par voie sol-gel. Par conséquent, pour le reste de notre étude, la phase $Ca_2SiO_4$ sera préparée par la voie polycondensation. A noter que l'analyse de la taille des particules est impossible puisque les particules subissent des fissurations lors du refroidissement dû à la transformation β→γ. Ainsi, il est difficile d'estimer la taille des particules à haute température.

La cuisson de BP4 à 800 °C et à 1000 °C forme une poudre qui n'est pas totalement blanche. Ces poudres ont été analysées par spectroscopie infrarouge. L'évolution des spectres infrarouge est présentée dans la figure III.6. Pour les échantillons BP4_800 et BP4_1000, nous avons enregistré des bandes d'absorption entre 1300 et 1600 $cm^{-1}$. Ils correspondent à des vibrations des structures organiques (élongations : C-N, C-$NO_2$ et C-O). L'intensité des bandes diminue en augmentant la température de cuisson de 800 à 1000°C. L'absence de ces bandes pour les échantillons BP4_1200 et BP4_1400 peut être due à la dégradation totale de la matrice organique dès 1200 °C. Par conséquent, la matrice organique persiste même après une cuisson à 1000 °C, ce qui explique l'aspect grisâtre de la poudre. Or la résine seule se dégrade à plus basse température que 1000 °C [4]. La présence de la phase céramique augmenterait la température de dégradation de la résine.

Concernant, la matrice céramique ($Ca_2SiO_4$), les bandes d'absorption, ainsi que leurs nombres d'onde correspondants, pour les deux polymorphes (β et γ) sont présentés dans le tableau III.4. Nous remarquons que les bandes d'absorption des échantillons BP4_800, BP4_1000 et BP4_1200 sont similaires. En revanche, pour l'échantillon BP4_1400, nous avons enregistré un décalage des bandes d'absorption qui peut être dû à la formation de la phase γ. Les résultats de l'évolution des spectres infrarouge confirment les résultats obtenus par DRX. Ce décalage des bandes d'absorption de $SiO_4$, qui accompagne la formation de la phase γ, peut nous indiquer que les tétraèdres $SiO_4$ subissent une déformation lors de la transformation β→γ. Ces résultats sont accords avec les observations de M. Handke et al. [5].

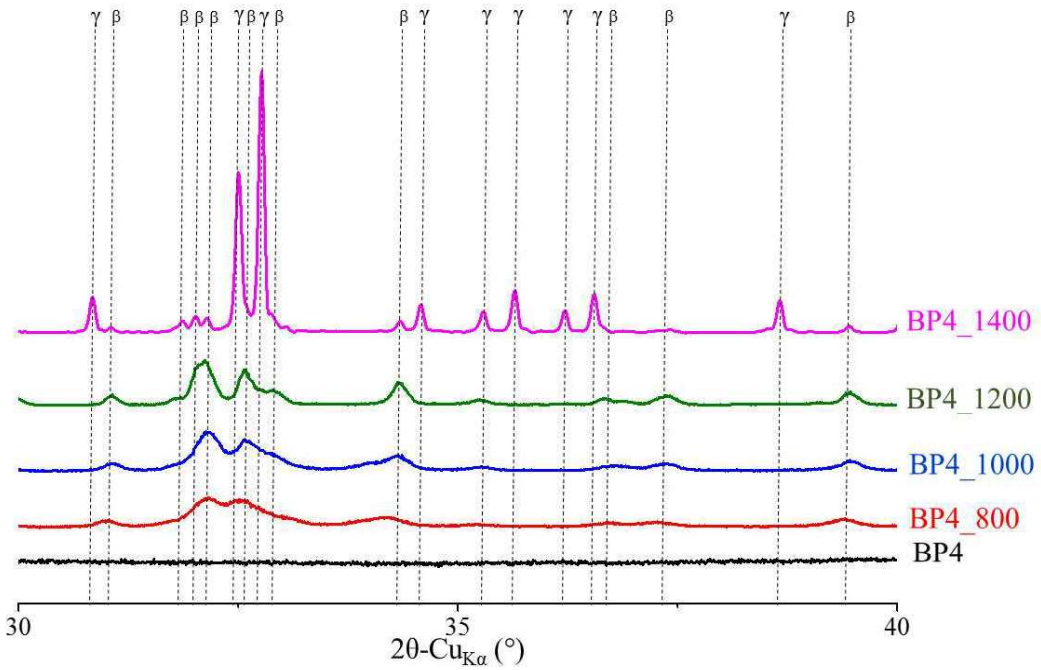



*Figure III.5 : diffractogrammes de rayons X des échantillons obtenus par voie polycondensation.*

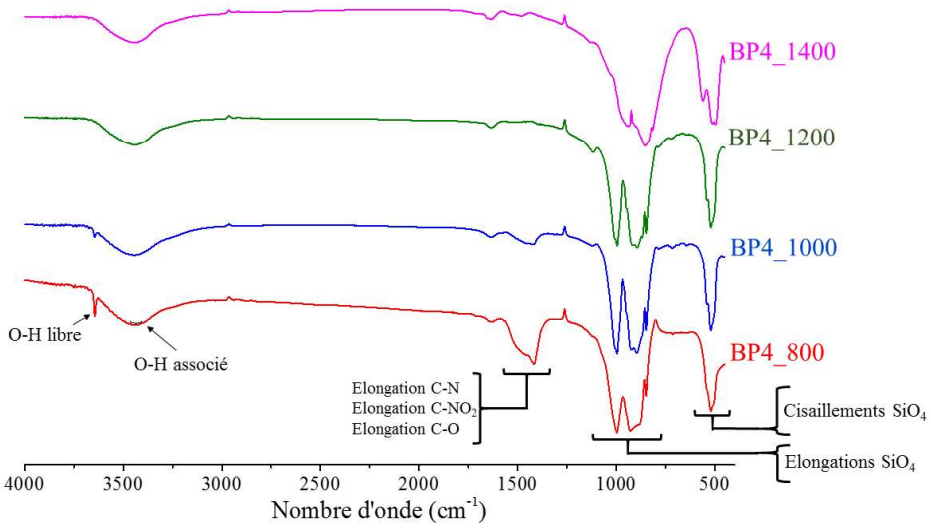



*Figure III.6 : évolution des spectres dans l'infrarouge des échantillons obtenus par voie polycondensation en fonction de la température de cuisson (800, 1000, 1200 et 1400 °C).*

| Ech. | Phase formée | Bande d'absorption | Nombre d'onde ($cm^{-1}$) | Température (°C)/ Palier (heures) |
|---|---|---|---|---|
| **BP4_800** | β | Si-O cisaillement | 1000, 927, 903,883 ($F_2$) 850 ($A_1$) | 800/1 |
| | | Si-O élongation | 503, 521, 542 ($F_2$) | |
| **BP4_1000** | β | Si-O cisaillement | 997, 925, 900, 869 ($F_2$) 845 ($A_1$) | 1000/1 |
| | | Si-O- élongation | 505, 520, 539 ($F_2$) | |
| **BP4_1200** | β | Si-O cisaillement | 998, 920, 893, 864 ($F_2$) 840($A_1$) | 1200/1 |
| | | Si-O élongation | 503, 521, 540 ($F_2$) | |
| **BP4_1400** | β/γ | Si-O cisaillement | 982, 943, 907, 850 ($F_2$) 808($A_1$) | 1400/1 |
| | | Si-O- élongation | 494,514, 562 ($F_2$) | |

*Tableau III.4 : variations des nombres d'onde des différents modes de vibrations de $SiO_4$ en fonction de la température de cuisson.*

### 2.4.2 Microstructure

La microstructure des poudres obtenues par les différentes voies de synthèse a été étudiée par microscopie électronique à balayage (MEB).

#### *2.4.2.1 Voie Solide*

L'analyse de la microstructure des particules synthétisées par voie solide montre la formation de particules fissurées comme présenté dans la figure III.7 pour le cas de l'échantillon BC_20. Cette observation est en accord avec les résultats de diffraction des rayons X qui

confirmaient la formation de γ-$Ca_2SiO_4$. La taille des particules pour les différents échantillons est supérieure à 1 µm.

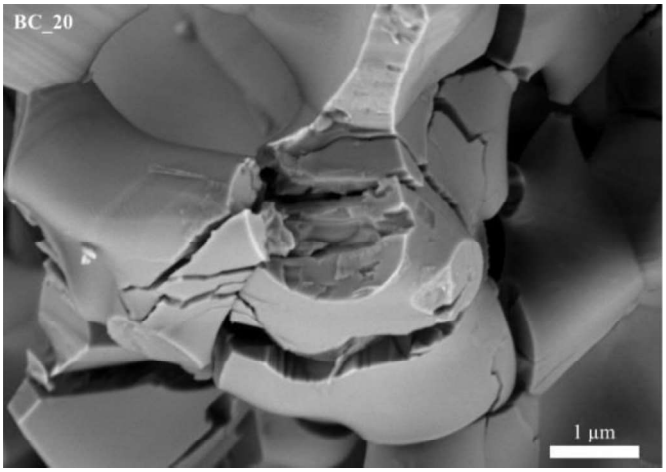



*Figure III.7 : image MEB de l'échantillon BC_20 montrant la présence de particules fissurées à cause de la transformation β→γ.*

*2.4.2.2 Voie Sol-Gel*

L'analyse de la microstructure de $Ca_2SiO_4$ traité à différentes températures montre l'évolution de la taille des particules (figure III.8). L'augmentation de la température de cuisson de 1000 à 1200 °C conduit à l'augmentation de la taille des particules. L'échantillon SG4_1000 présente une grande dispersion au niveau de la taille des particules : des particules nanométriques côtoient des objets micrométriques, ce qui est en accord avec l'hypothèse établie à partir des résultats de DRX. L'échantillon SG4_1200 présente une forte coalescence des particules avec une faible porosité et la présence de particules fissurées issues de la transformation β→γ (marquées par des flèches blanches sur la figure III.8).

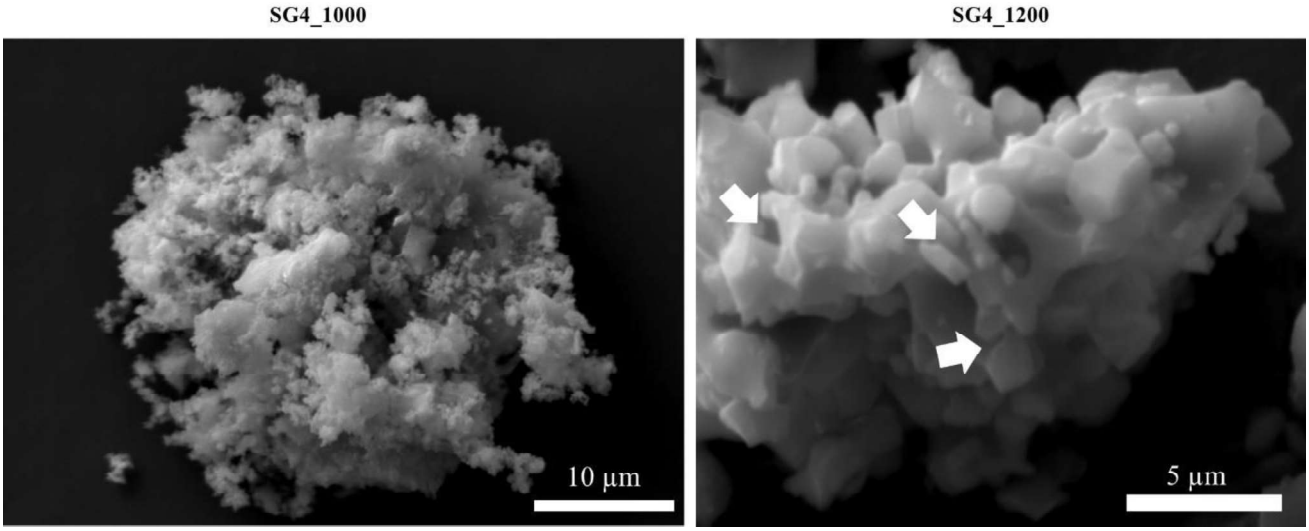



*Figure III.8 : images MEB montrant l'évolution de la microstructure des particules préparées par la voie sol-gel en fonction de la température de cuisson (SG4_1000 et SG4_1200 : cuisson à 1000 et 1200°C).*

*2.4.2.3 Voie polycondensation*

L'évolution de la microstructure des particules de $Ca_2SiO_4$ en fonction de la température de cuisson est similaire à celle des particules synthétisées par voie sol-gel. L'augmentation de la température de cuisson conduit à l'augmentation de la taille des particules de $Ca_2SiO_4$ (figure

III.9). Cependant, l'échantillon BP4_1200 présente des particules fines avec une porosité plus importante comparativement à l'échantillon SG4_1200. Cette porosité peut diminuer le contact entre les particules et inhiber l'augmentation de la taille des particules. L'échantillon BP4_1400 comporte des particules avec des tailles larges et comprises entre 1 et 10 µm. Les particules sont largement fissurées, similaires à celles synthétisées par voie solide. La transformation β→γ est responsable de cette microstructure.

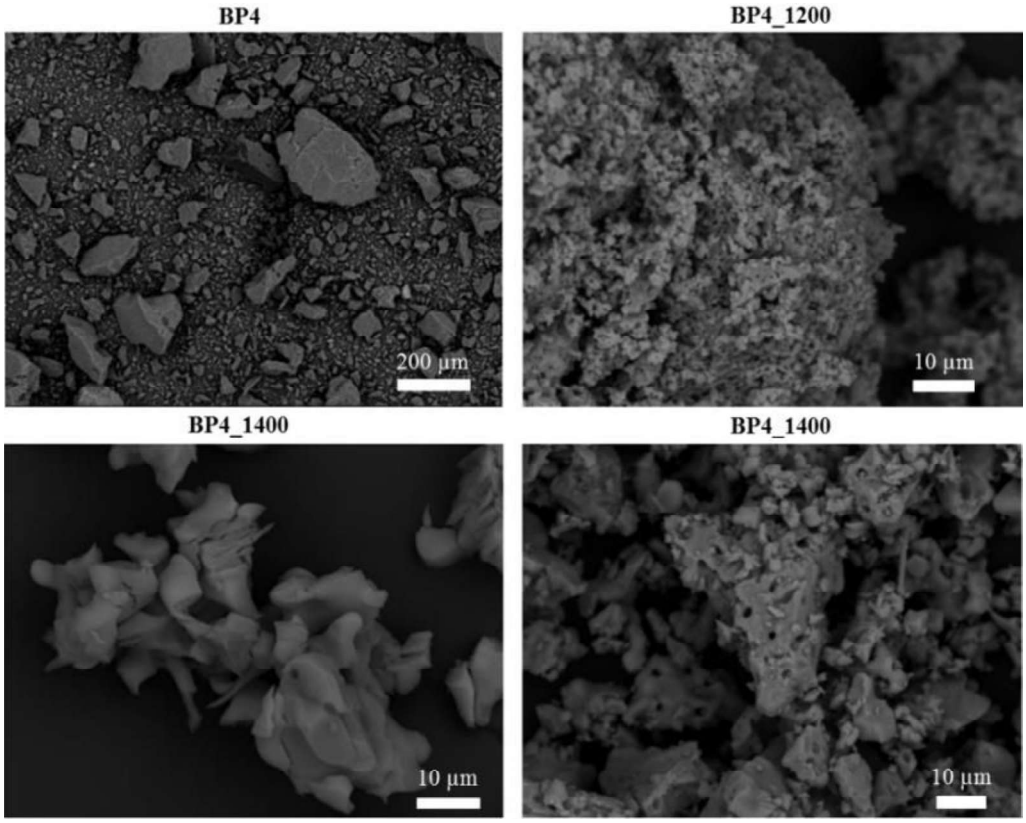



*Figure III.9 : images MEB montrant l'évolution de la microstructure des particules préparées par polycondensation en fonction de la température de cuisson (BP4 : avant cuisson ; BP_1200 et BP_1400 : cuisson à 1200 et 1400°C).*

### 2.4.3 Examen de la microstructure des deux polymorphes β et γ

#### *2.4.3.1 Microstructure de β-$Ca_2SiO_4$*

Nous avons poussé l'examen de la microstructure de β-$Ca_2SiO_4$ sur les particules synthétisées par polycondensation du fait de leur pureté et de la faible dispersion au niveau de leur taille. L'examen de la microstructure a été réalisé à deux échelles : échelle micrométrique, en utilisant un MEB haute résolution, et nanométrique, en utilisant un microscope électronique à transmission. Les modes d'utilisation des deux techniques sont décrits dans le chapitre 2.

L'analyse de la microstructure des particules synthétisées à 1200 °C révèle la formation de domaines maclés avec des nuances de gris entre les différents domaines comme présenté dans la figure III.10. Kim et al. [6] avancent que la taille des domaines maclés est proportionnelle à la taille des particules. Cependant, les observations de nos échantillons ne nous conduisent pas à affirmer, comme annoncé par Kim et al. [6], qu'il existe une relation entre la taille des domaines maclés et la taille des particules. Nous constatons que la taille des domaines à l'intérieur d'une particule varie (particule 1 « domaine-a » et « domaine-b » sur la figure III.10). Ainsi, la taille des domaines peut dépendre d'autres paramètres (joint de grains, morphologie des particules, contraintes et orientations des particules). L'existence de particules comportant des domaines orientés différemment a été aussi observée par MEB (particule 2

« domaine-c » et « domaine-d » sur la figure III.10). Par conséquent, la microstructure des macles semble être plus complexe que ce qui est décrit dans la littérature et elle dépend de différents facteurs.

Les particules de β-$Ca_2SiO_4$ ont été analysées par MET. Deux échantillons ont été analysés : BP4_1400 et BP4_1200. L'échantillon traité à 1400 °C présente des particules micrométriques maclées, ce qui suggère la présence du polymorphe β (figure III.11a). Le cliché de diffraction selon l'axe de zone $[0\bar{1}2]$ confirme bien la formation d'une macle type {100}. Par ailleurs, l'analyse des particules nanométriques (de l'ordre de 10 nm) préparées à 1200 °C révèle aussi la présence des macles (type {100}) comme présenté sur la figure III.11b. C'est la première fois, à notre connaissance, que la présence de macles a été enregistrée dans des nanoparticules de β-$Ca_2SiO_4$. Ces résultats indiquent bien que la formation des macles est un marqueur microstructural de la phase β. Les macles sont largement présentes dans les métaux [7]. Elles contribuent à différents phénomènes physique et chimique, dont la stabilisation des polymorphes [8]. Plusieurs chercheurs ont suggéré que la formation des macles dans β-$Ca_2SiO_4$ est due à la consommation de l'énergie libérée lors de transformation $\alpha'_L \rightarrow \beta$ et contribue ainsi légèrement à la stabilisation de la phase β au détriment de la transformation $\beta \rightarrow \gamma$. Par ailleurs, la stabilisation de β a été liée principalement à la taille des particules. L'observation des macles, de différentes tailles, dans nos échantillons suggère que leur présence peut avoir un effet significatif sur la stabilisation de β-$Ca_2SiO_4$.

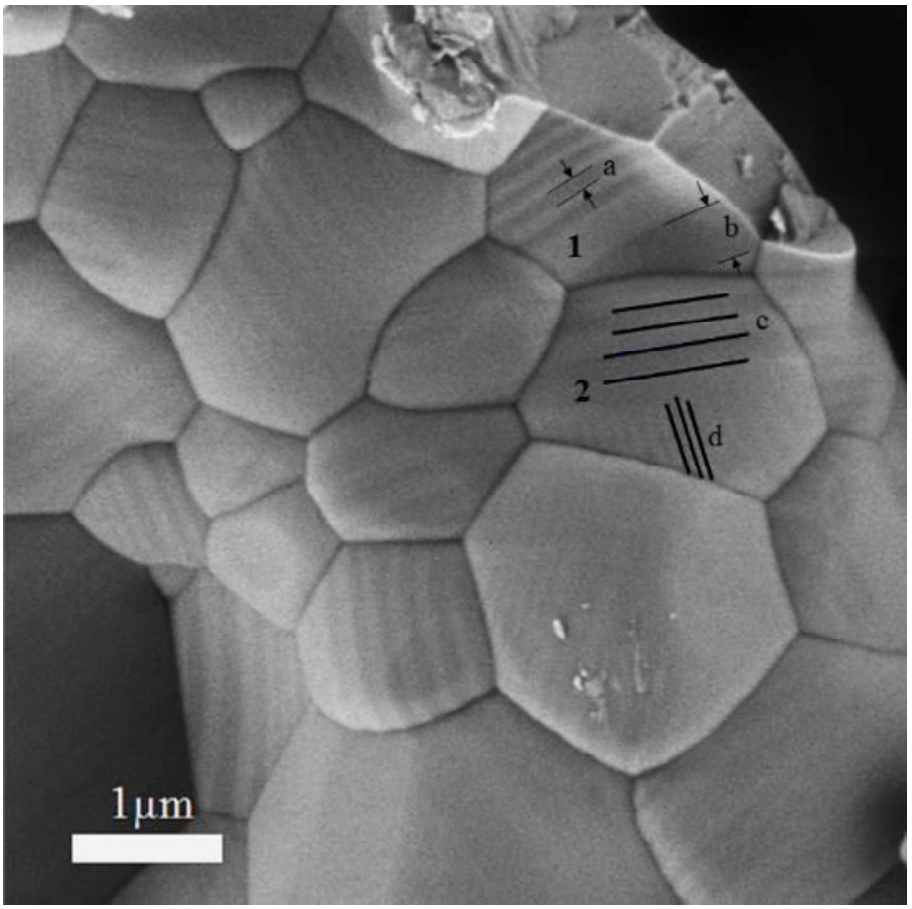



*Figure III.10 : observation MEB des particules de β-$Ca_2SiO_4$ montrant des nuances de gris, caractéristiques des domaines de macles. Différents domaines présentés dans le texte sont repérés par a, b, c et d sur la figure.*

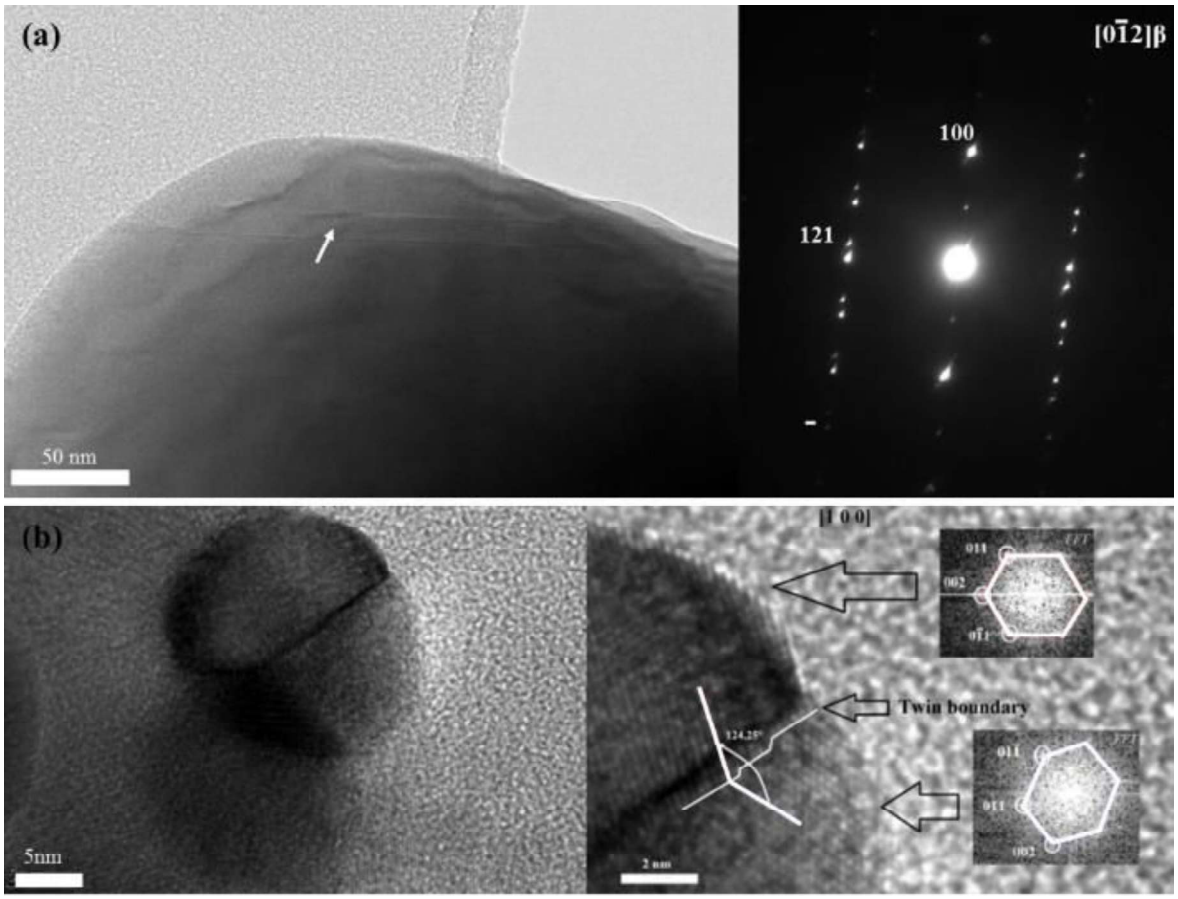



*Figure III.11 : (a) observation MET d'une β-particule micrométrique maclée (échantillon : BP4_1400 ; le domaine de macle est indiqué par une flèche blanche), et cliché de diffraction associé selon l'axe de zone* [0$\bar{1}$2] *qui confirme que le maclage est de type {100}. (b) Observation MET haute résolution d'une β-nanoparticule maclée (échantillon : BP4_1200) accompagnée de la transformée de Fourrier, montrant la présence de deux domaines reliés avec une rotation de 124,25 ° autour de l'axe* [100].

*2.4.3.2 Microstructure de γ-$Ca_2SiO_4$*

La microstructure des particules totalement transformées en γ a été analysée par MET. La figure III.12 correspond à des particules γ avec deux microstructures différentes. L'observation (a) présente un grain fissuré avec des aiguilles nanométriques (marquées par des flèches blanches). Le cliché (b) est une particule γ, dont la taille est 1 µm, et qui n'est pas fissurée. Le cliché de diffraction correspondant confirme bien la formation de la phase γ. Ce fait peut être lié à la petite taille des particules, qui peuvent absorber l'énergie élastique générée lors de la transformation. Ainsi, la transformation β→γ n'est pas toujours accompagnée par la fissuration des particules. En effet, l'augmentation du volume de maille lors de la transformation conduit à la formation d'une contrainte interne que les particules n'arrivent pas à absorber, ce qui conduit à la fissuration des particules. Cependant, cette contrainte peut être liée à la taille des particules. En effet, l'augmentation de la taille des particules conduit à l'augmentation de la contrainte générée. Ainsi, pour des tailles des particules intermédiaires (suffisamment faibles pour éviter la transformation β→γ), la transformation peut se produire sans fissuration.

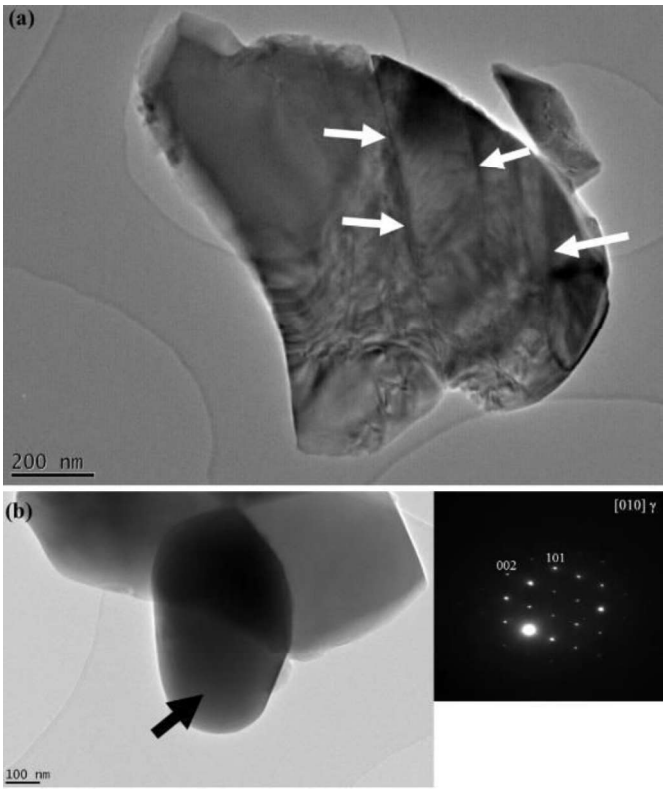



*Figure III.12 : observations MET de γ-particules provenant de la transformation de β-particules : (a) avec l'apparition de fissures (marquées par des flèches blanches), (b) en l'absence de fissures (marquée avec une flèche noire) et (c) cliché de diffraction associé selon l'axe de zone* [010] *confirmant la présence de γ-phase.*

**A retenir :**

- La voie solide conduit à la formation de $Ca_2SiO_4$ majoritairement sous la forme γ-$Ca_2SiO_4$.
- La synthèse de $Ca_2SiO_4$ par voie chimique conduit à la stabilisation de β-$Ca_2SiO_4$ à basse température de cuisson : $T \leq 1200\ °C$ pour le cas de la synthèse par polycondensation et $T \leq 1000\ °C$ pour le cas de la synthèse par voie sol-gel.
- La synthèse par polycondensation conduit à une meilleure stabilisation par comparaison aux autres méthodes de synthèse. Ainsi, dans la suite de ce travail, nous avons privilégié ce mode de synthèse de nos poudres de $Ca_2SiO_4$.
- Les spectres infrarouges confirment que la transformation β→γ s'accompagne de modifications des modes de vibration de $SiO_4$.
- La structure β-$Ca_2SiO_4$ est largement maclée, ce qui rend cette phase facilement identifiable à travers l'imagerie MEB.
- La relation entre la taille des particules de β-$Ca_2SiO_4$ et la taille des domaines des macles n'est pas claire puisque nous avons enregistré par exemple la formation de macles même pour des particules nanométriques. Enfin, la transformation β→γ peut avoir lieu sans la fissuration des particules.

# 3 Etude de l'effet de taille des particules sur la stabilité de β-$Ca_2SiO_4$

## 3.1 Protocole expérimental

Cette étude a pour but de comprendre l'effet de la taille des particules sur la stabilité de β-$Ca_2SiO_4$. L'augmentation du palier de température de cuisson conduit généralement à un accroissement de la taille des particules du matériau. Ainsi, dans notre étude, la taille des particules a été augmentée par la durée du palier de traitement thermique à 1400 °C de l'échantillon BP4 préparé par polycondensation. Il faut savoir que nous n'avons pas pu déterminer la taille atteinte par les particules à 1400 °C vu que les observations que nous avons réalisées le sont à température ambiante. Les particules ont subi la transformation β→γ au refroidissement, ce qui conduit à leur fissuration. Le tableau III.5 présente les différents échantillons avec leurs traitements thermiques. Les poudres récupérées après refroidissement sont broyées dans un mortier en agate et analysées par DRX. Afin de quantifier les deux phases β et γ, les diffractogrammes de rayons X ont été affinés par la méthode Rietveld en utilisant le logiciel TOPASS. Les fichiers ICSD utilisés pour les affinements sont 81096 et 81095 pour les structures β et γ, respectivement. Ces fiches sont présentées dans chapitre 2.

| **Echantillon** | **Température de cuisson (°C)** | **Durée de palier (h)** |
|---|---|---|
| **BP4_1400_0** | 1400 | 0 |
| **BP4_1400_0,5** | 1400 | 0,5 |
| **BP4_1400_1** | 1400 | 1 |
| **BP4_1400_1,5** | 1400 | 1,5 |
| **BP4_1400_2** | 1400 | 2 |

*Tableau III.5 : nomenclature et temps de palier des échantillons préparés par polycondensation et cuits à 1400 °C.*

## 3.2 Formation des phases

L'identification des phases formées par DRX, pour les différentes durées de palier, confirme bien la formation de β et γ-$Ca_2SiO_4$ (figure III.13). Afin de quantifier les deux polymorphes, nous avons affiné les diffractogrammes par la méthode de Rietveld. La stratégie d'affinement est détaillée dans le chapitre 2. L'analyse Rietveld effectuée sur chacun des spectres indique que l'augmentation du palier de cuisson à 1400 °C conduit à la diminution de l'intensité des raies de β-$Ca_2SiO_4$ au profit de la phase γ-$Ca_2SiO_4$ (figure III.14).

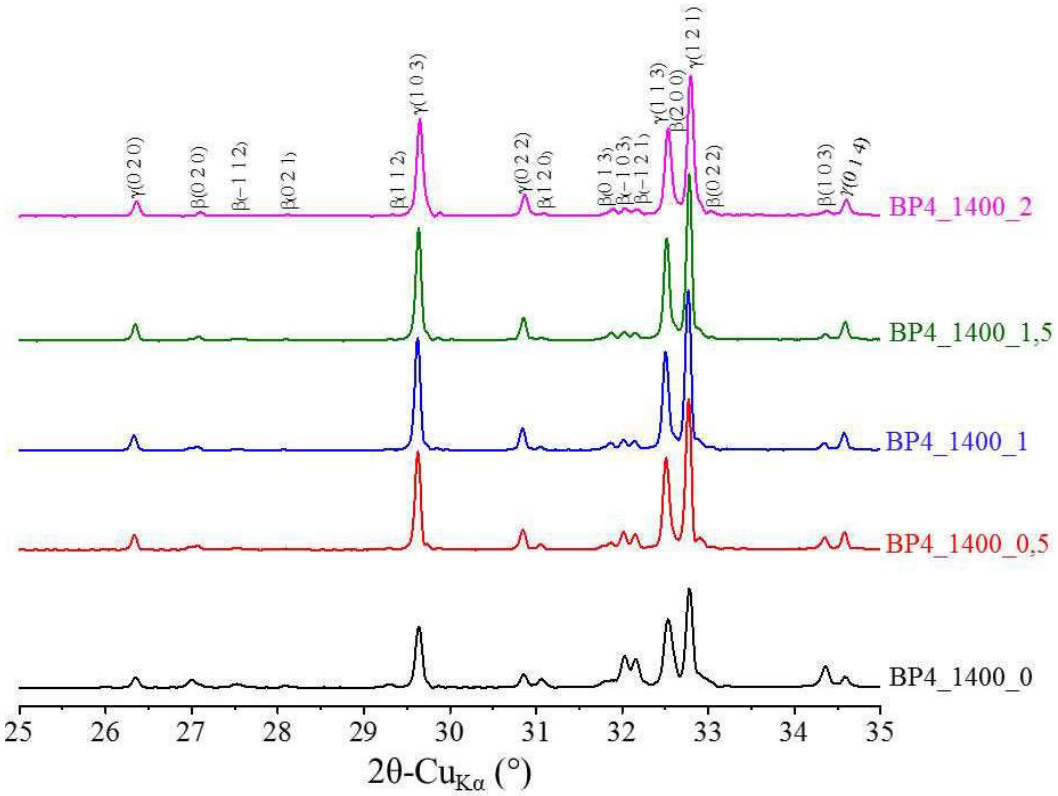



*Figure III.13 : diffractogrammes de rayons X de l'échantillon BP4 cuit à 1400°C pour différentes durées de palier (voir la nomenclature dans le tableau III.5).*

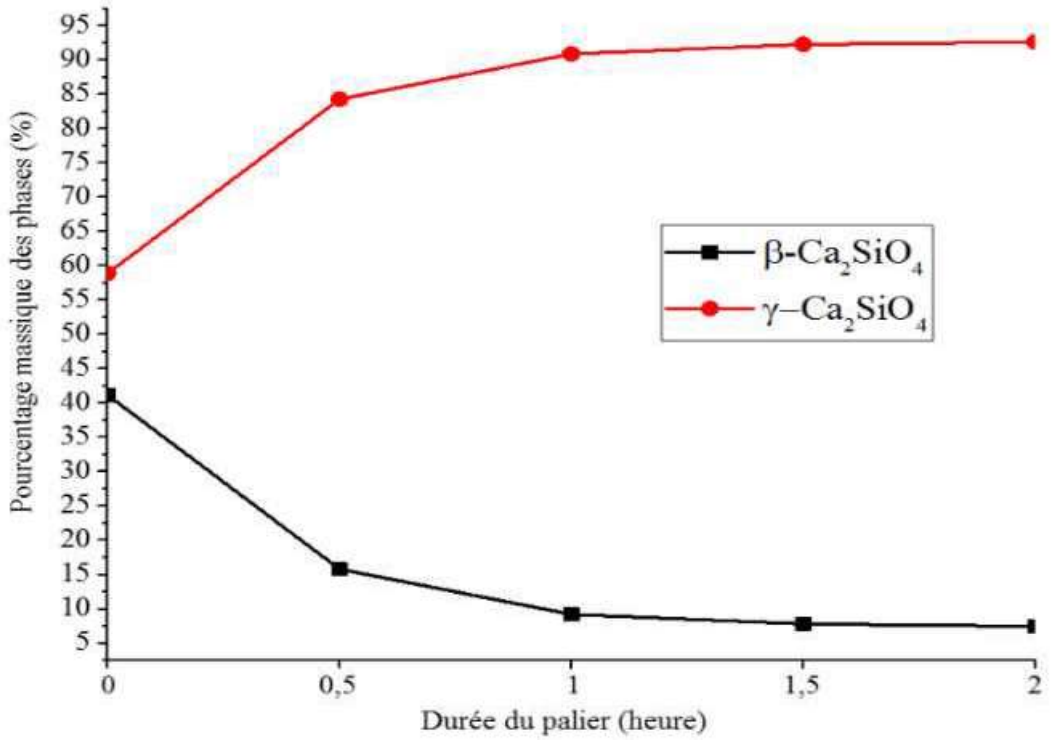



*Figure III.14 : évolution des pourcentages massiques de β et γ-$Ca_2SiO_4$, déterminés par analyse Rietveld, en fonction de la durée du palier de cuisson à 1400°C de l'échantillon synthétisé par polycondensation.*

La figure III.15 propose une description schématique des différents phénomènes et transformations. Dans le cas de $Ca_2SiO_4$ à 1400 °C, les particules sont sous la forme $\alpha'_H$. L'augmentation de la durée de palier s'accompagne d'une croissance des particules. Au refroidissement, la phase β est déstabilisée et se transforme en phase γ. A notre connaissance, c'est la première fois que cette séquence est proposée pour interpréter la nature des phases formées.

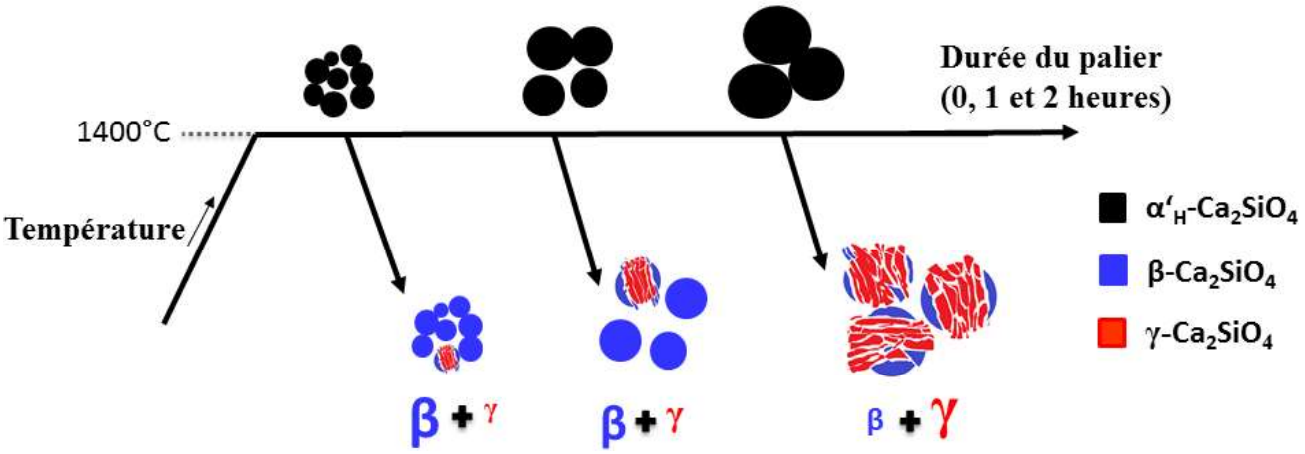



*Figure III.15 : schéma explicatif de l'effet de la durée du palier sur la taille des particules et sa relation avec la transformation β→γ.*

3.3 Microstructure

L'effet de l'augmentation du palier de cuisson sur la microstructure des particules a été étudié par MEB. La figure III.16 montre deux échantillons portés à 1400 °C et maintenus à cette température pendant 0 ou 2 h. Des fissures ont été enregistrées (marquées par des flèches blanches). Elles sont à relier à la transformation β→γ qui est accompagnée par une large augmentation de volume de la maille. BP4_1400_0 possède à la fois de larges particules (5-10 µm) et des particules moins larges (1-5 µm). Les fissures sont présentes au sein des particules larges. En augmentant la durée de palier, nous observons la formation des particules très larges (5-20 µm) avec une forte densité de fissures. Ces observations MEB confirment bien les résultats de la DRX.

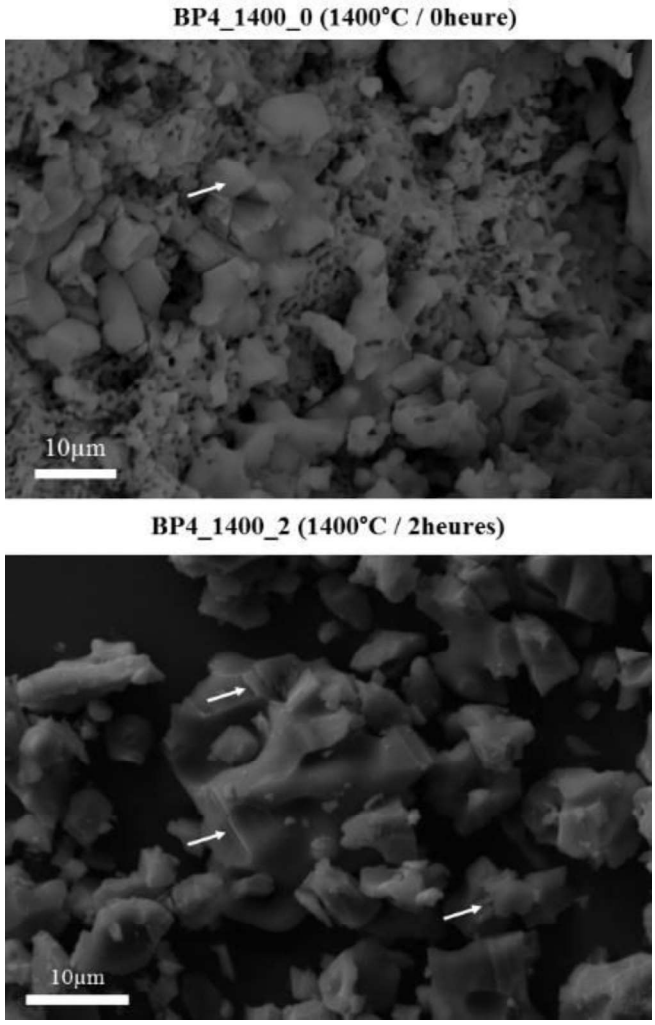



*Figure III.16 : observations MEB de l'échantillon BP4 porté à 1400°C et maintenu à cette température pendant 0 et 2 h. Les fissures sont marquées par des flèches blanches.*

**A retenir :**

- L'augmentation du palier de cuisson diminue la quantité de phase β au profit de la phase γ.
- Cette variation est due à l'augmentation de la taille des particules, ce qui déstabilise la phase β au refroidissement et conduit à la formation de la phase γ.

## 4 Mécanisme de la transformation β→γ

Le mécanisme de la transformation β→γ est sujet à débat parmi les chercheurs. Smith et al. [9] ont présenté le premier modèle du mécanisme de cette transformation. Ils ont suggéré que la transformation s'opère par la destruction des liaisons calcium-oxygène et leur réformation et ont ainsi qualifié cette transformation de nature « constructive ». Cependant, un examen plus approfondi du mécanisme de la transformation a mené Smith et al. [10] à reconsidérer leur interprétation : la transformation correspondrait à une rotation des tétraèdres $SiO_4$ et serait ainsi une transformation « semi-reconstructive ».

Dans un autre registre, Groves [11] a discuté le mécanisme de cette transformation. En étudiant la transformation par MET, il a remarqué que la phase γ germe sous forme allongée (aiguilles) suivant l'axe [001], parallèle à l'axe [010] de la phase β. Cette épitaxie est justifiée par les valeurs proches des paramètres de maille des deux structures : $c_\beta$ et $b_\gamma$. Cependant, il a écarté l'hypothèse de la nucléation de la phase γ sous forme d'aiguilles. En s'appuyant sur des calculs thermodynamiques, il a prédit que la nucléation sous cette forme nécessite une grande énergie, qui ne serait générée qu'avec un refroidissement ultra rapide de 6300 °C/minute. Ainsi, il a suggéré que la phase γ donne des germes en forme de disques sur la surface de β-$Ca_2SiO_4$ et croît sous la forme d'aiguilles. Ce mode de nucléation renvoie la nature de cette transformation à une nature martensitique.

L'hypothèse de Groves a été reprise par Chan et al. [12] qui ont examiné l'effet de la taille des particules sur la stabilisation de β par rapport à la transformation de β→γ. En remarquant une dépendance entre la taille des particules et la formation de la phase γ, ils ont suggéré qu'il existe une taille critique pour cette transformation. Ces auteurs ont avancé que les particules β devaient dépasser 10 µm pour se transformer en γ lors du refroidissement. Ils ont également proposé que la transformation $\alpha'_L \rightarrow \gamma$ était réversible et pouvait être qualifiée de martensitique. Dans ce contexte, la phase β était une phase intermédiaire, capable d'absorber facilement l'énergie des contraintes générée par la transformation $\alpha'_L \rightarrow \beta$.

L'aspect instantané de la transformation, ainsi que la large augmentation du volume de maille, ont poussé Kim et al. [6] à abonder dans le sens d'une transformation martensitique entre β et γ, conditionnée par le franchissement d'une barrière énergétique de nucléation. En même temps, ils ont mentionné que les forces répulsives entre les tétraèdres $SiO_4$ peuvent être responsables de la cinétique de transformation plutôt que la présence d'une barrière énergétique. Par conséquent, Kim et al. [6] ont remis en question la classification de cette transformation en tant que martensitique et ils ont suggéré qu'elle pourrait être reconstructive.

A la lecture de la littérature, il nous est apparu que des ambiguïtés demeurent quant à l'interprétation de la transformation. Aussi, dans ce présent travail, afin de proposer une interprétation du mécanisme de transformation, nous avons essayé de clarifier cette ambiguïté en nous focalisant d'une part sur la relation entre la taille des particules et la température de transformation, ce qui n'a pas été étudié à notre connaissance, et d'autre part sur l'observation de la microstructure des particules partiellement transformées.

## 4.1 Effet de la taille des particules sur la température de transformation β→γ

### 4.1.1 Protocole de préparation

Un protocole expérimental a été mis au point pour obtenir des particules de $Ca_2SiO_4$ de différentes tailles (figure III.17). A cet effet, 2,91 g de BP4_1200 ont été dissous dans 232,8 g d'éthylène glycol. 58,2 g d'acide oléique a été ajouté pour jouer le rôle de surfactant. La solution a été introduite dans un ballon tricol de 250 ml et chauffée à 80 °C sous reflux et agitation pendant 3 heures, puis versée dans un bécher. Après 24 heures, la solution a été séparée en deux solutions : le surnageant, nommé BP4_1200S, et le produit de décantation, nommée BP4_1200D. Chaque lot a été centrifugé à 10000 tours par minute pendant 10 min et lavé trois fois à l'éthanol. Les poudres obtenues sont calcinées à 500 °C pour éliminer l'acide oléique.

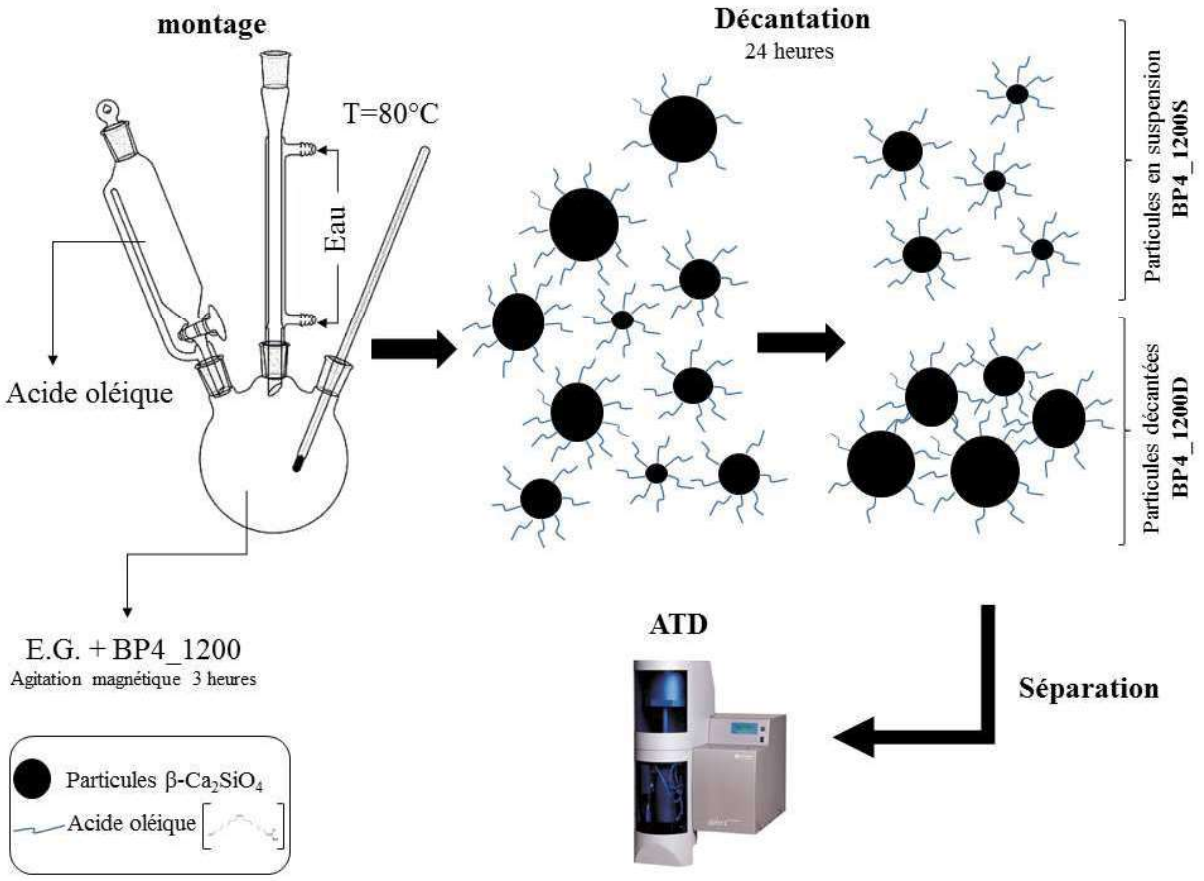
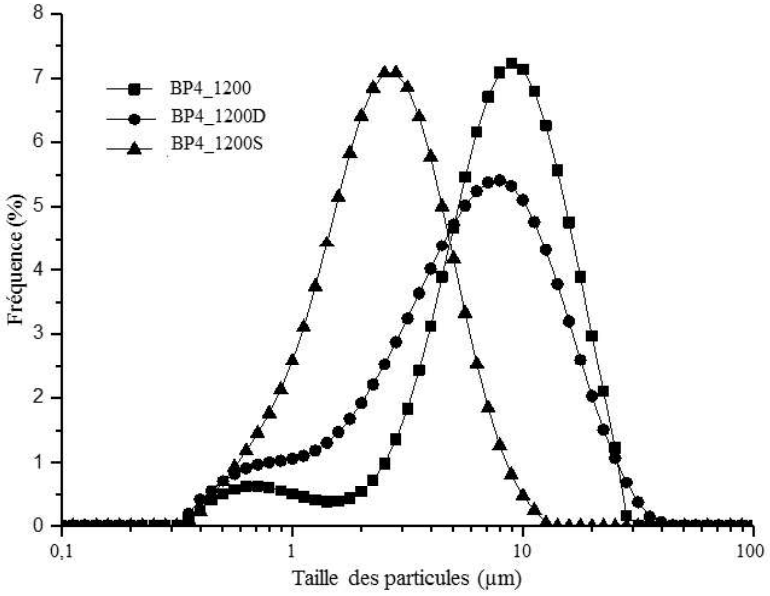



*Figure III.17 : protocole de séparation des particules de l'échantillon BP4_1200 en fonction de la taille des particules.*

4.1.2 Distribution de la taille des particules

Afin d'évaluer la distribution de la taille des particules des deux lots de poudre à partir de l'échantillon BP4_1200, nous avons analysé les deux poudres, ainsi que la poudre mère, par granulométrie laser. Les poudres ont été dispersées dans l'éthanol par ultra-sons pour les analyses. La figure III.18 montre les résultats de la distribution de la taille des particules pour les différents échantillons (BP4_1200, BP4_1200S et BP4_1200D). Le $D_{50}$, de BP4_1200S, qui est 2,6 µm, est plus faible que celui de BP4_1200D, qui est 6,4 µm. La poudre décantée présente une taille de particules plus large que celle du surnageant. Ainsi, les deux lots sont prêts pour les analyses thermiques.




| échantillon | $d_{10}$ (µm) | $D_{50}$ (µm) | $D_{90}$ (µm) |
|---|---|---|---|
| **BP4_1200** | 3,06 | 8,67 | 18,00 |
| **BP4_1200D** | 1,42 | 6,46 | 16,83 |
| **BP4_1200S** | 1,05 | 2,64 | 5,73 |

*Figure III.18 : distribution de taille des particules de BP4_1200, BP4_1200D (poudre décantée) et BP4_1200S (poudre contenue dans le surnageant).*

4.1.3 Analyses thermiques

Les deux poudres BP4_1200D et BP4_1200S ont été analysées par DSC. Le protocole de mesure est détaillé dans le chapitre 2. La variation du flux de chaleur en fonction de la température durant le refroidissement de 800 °C est présentée dans la figure III.19. Un pic exothermique apparaît au refroidissement vers 600 °C pour les deux échantillons, ce qui peut être attribué à la transformation $\alpha'_L \rightarrow \beta$. La position du pic dépend de la taille des particules comme suggéré par Chan et al. [12]. La température du début de transformation de BP4_1200D ( $T_{\alpha'-\beta}^{D,i} \sim 641\,°C$) est supérieure à celle de BP4_1200S ($T_{\alpha'-\beta}^{S,i} \sim 629\,°C$). Vu que la transformation $\alpha'_L \rightarrow \beta$ est supposée martensitique, la relation entre la température de la transformation et la taille des particules est évidente. Une augmentation de la taille des particules conduit à l'augmentation de la température de transformation.

A notre connaissance, c'est la première fois que le flux de chaleur dégagé par la transformation $\beta \rightarrow \gamma$ a été enregistré. Le signal, correspondant à cette transformation, présente une forme en dents de scie (figure III.19). Cela pourrait être le résultat de la présence d'évènements brusques individuels, tels que des fissures de particules durant la transformation, ce qui était déjà mis en évidence par les observations MEB. Des différences entre les deux échantillons sont observées au niveau de l'intensité du signal et sa distribution en fonction de la température. Ces différences sont peut-être liées à la différence de la distribution de taille des particules entre les deux échantillons. L'échantillon BP4_1200D, qui a une large distribution en taille (entre 8,30 et 1,42 µm) présente des pics plus intenses que ceux de l'échantillon BP4_1200S (taille entre 5,73 et 1,05 µm). En outre, les pics les plus intenses de BP4_1200D sont observés au début de l'intervalle de température de transformation, tandis que les pics les plus intenses de BP4_1200S (qui sont moins intenses que ceux de BP4_1200D) sont enregistrés au milieu. Cette observation nous amène à suggérer une relation entre la taille des particules et la température de transformation : l'augmentation de la taille des particules augmente la température de transformation. Par conséquent, cette transformation présente au début des

similitudes visuelles avec une transformation de type martensitique. Cependant, elle est irréversible, ce qui n'est pas le cas d'une transformation martensitique (cas des métaux par exemple). Ainsi, la qualification de la nature de cette transformation nécessite l'apport d'autres données expérimentales.

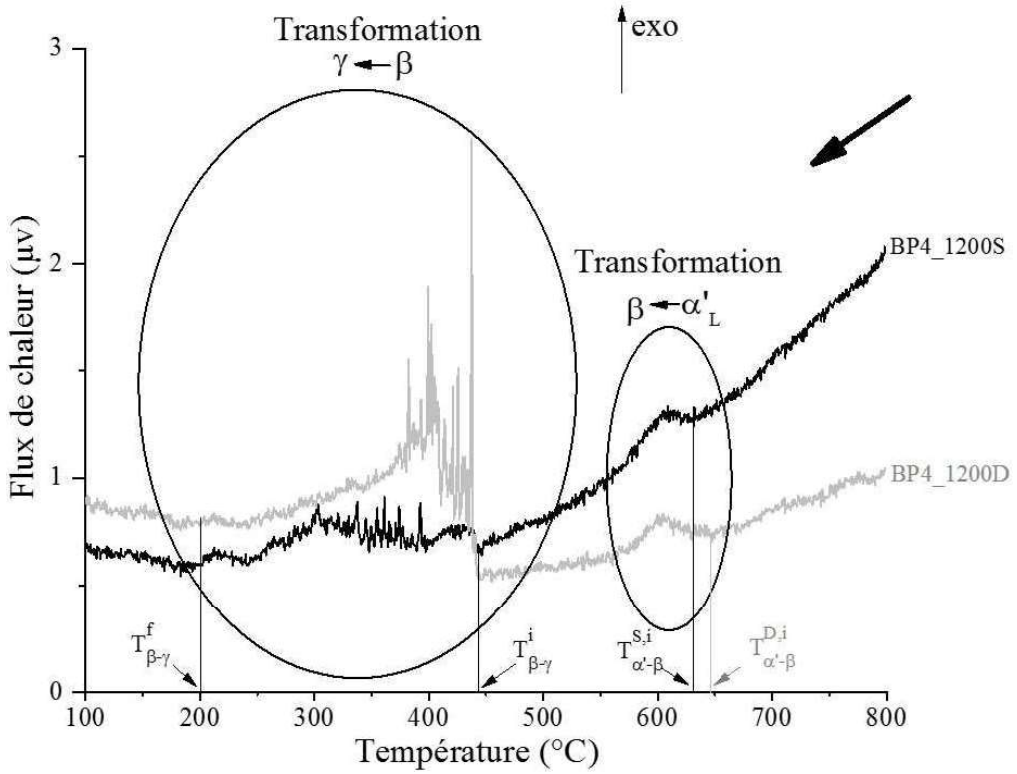



*Figure III.19 : évolution du flux de chaleur des échantillons BP4_1200S (ligne noire) et BP4_1200D (ligne grise) en fonction de la température au cours de refroidissement de 800 °C jusqu'à la température ambiante. Les différentes transformations polymorphiques et leurs températures caractéristiques sont marquées.*

## 4.2 Microstructure des particules partiellement transformées

### 4.2.1 Relation d'orientation cristallographique entre β et γ

La relation d'orientation cristallographique entre les deux phases a été étudiée sur des particules partiellement transformées. Les clichés de diffraction de la figure III.20 associés à l'image MET confirment que la particule en question a subi une transformation partielle β→γ. En effet, le cliché de diffraction de la zone n°2 présente les tâches de diffraction du réseau monoclinique selon l'axe de zone $[111]_\beta$. Le cliché de diffraction de la zone n°1 montre la présence simultanée des structures monoclinique et orthorhombique selon l'axe de zone $[301]_\beta$ et $[001]_\gamma$, respectivement. Nous pensons qu'il y a une croissance épitaxiale entre les deux structures avec la relation cristallographique $[010]_\beta \| [001]_\gamma$, en raison de la grande correspondance des paramètres de maille des deux structures. Cette relation d'orientation a été notée par Groves [11] avant d'être étudiée par Eberhard et al. [13] en utilisant la microscopie électronique haute résolution. Ils ont trouvé que cette relation était $[010]_\beta \| [010]_{\gamma*}$. L'orientation que nous avons trouvée est la même, si ce n'est que les indexations entre γ et γ* ont été permutées comme présenté dans le tableau III.6.

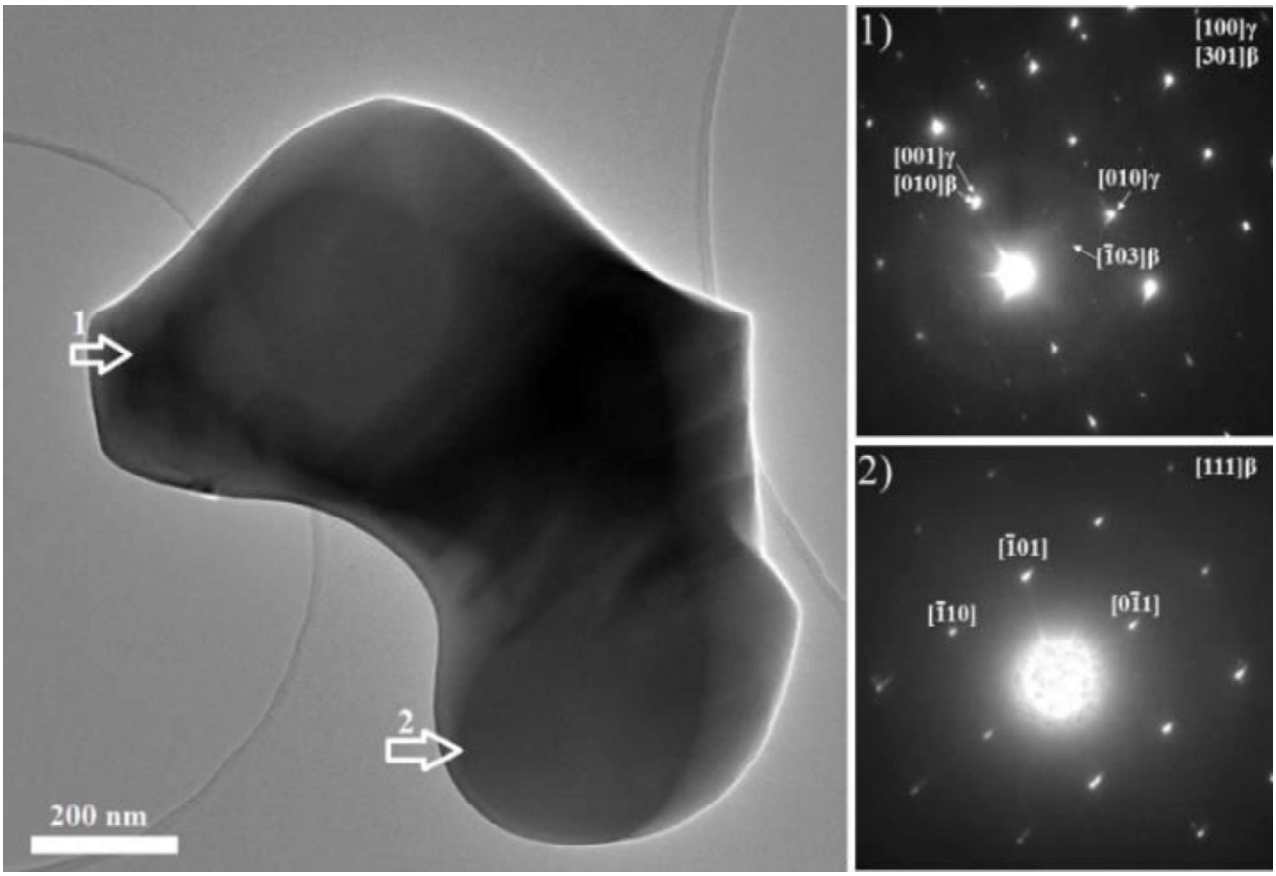



*Figure III.20 : observation MET d'une particule partiellement transformée en γ-$Ca_2SiO_4$, accompagnée de deux clichés de diffraction, associés aux zones 1 et 2, montrant la relation d'orientation cristallographique entre les structures β et γ, à savoir* $[010]_\beta \| [001]_\gamma$.

| | **β** | **γ** | **γ*** |
|---|---|---|---|
| **a (Å)** | 5,5121 | 5,0821 | 11,2240 |
| **b** (Å) | **6,7575** | 11,2237 | **6,7780** |
| **c (Å)** | 9,3138 | **6,7638** | 5,0820 |
| **β** (°) | 94,581 | 90 | 90 |
| **S.G.** | $P_{\frac{2_1}{n}}$ | $P_{bnm}$ | $P_{nma}$ |
| ***Réfer.*** | *Mumme et al.* [14] | *Mumme et al.* [14] | *Czaya* [15] |

*Tableau III.6 : paramètres de maille et groupes d'espace de β- and γ-$Ca_2SiO_4$.*

4.2.2 Transformation interne

Les observations MEB pourraient être un outil utile pour examiner la transformation β→γ. En effet, la présence de macles pour la structure β et leur absence dans le cas de γ rendent cette technique d'observation intéressante. La figure III.21 montre des particules maclées et fissurées (les macles sont marquées par des flèches noires, les fissures sont repérées par des flèches blanches). La présence des macles confirme l'existence de la phase β. En effet, les domaines des macles sont bien présents sur la surface des particules, même en présence des fissures. Les fissures sont dues à la transformation β→γ. Cette observation nous conduit à suggérer que la nucléation de la phase γ se produit à l'intérieur des particules β, comme nous l'avons schématisé sur la figure III.22, et non à la surface comme suggéré par certains auteurs

[6,16]. Cette hypothèse est soutenue par le fait que l'énergie émise par la transformation $\alpha'_L \rightarrow \beta$ est répartie de façon hétérogène dans les β-particules, avec une plus forte intensité en volume qu'en surface. Ainsi, cette différence favorise la nucléation de la phase γ à l'intérieur des particules et sa germination sous forme d'aiguilles. En fonction de l'énergie emmagasinée durant la transformation $\alpha'_L \rightarrow \beta$, sa libération durant la transformation $\beta \rightarrow \gamma$ peut affecter la totalité de la particule β ou une partie. Cette observation nous conduit à penser que cette transformation ne peut pas être de nature martensitique bien qu'elle en possède les caractéristiques avec la dépendance à la taille des particules. La nature reconstructive est bien plus convaincante.

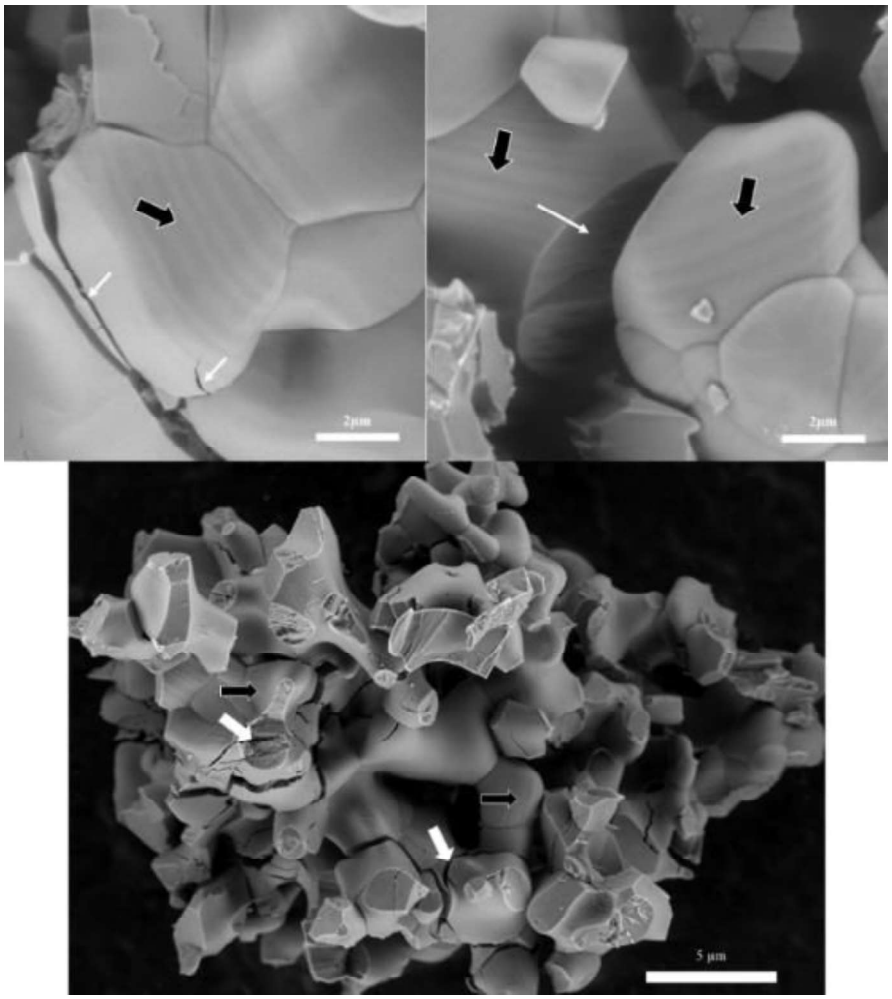



*Figure III.21 : observations MEB de l'échantillon BP4_1400_0 montrant la présence de β-particules partiellement transformées (des fissures marquées par des flèches blanches) avec la présence de domaines de macles sur la surface des particules (marqués par des flèches noires).*

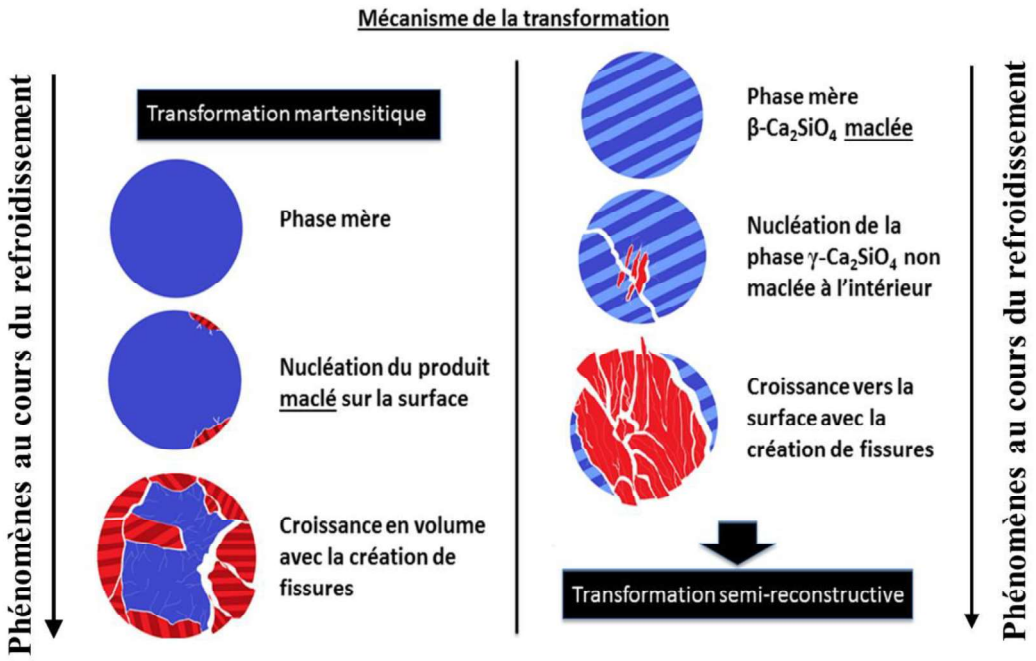



*Figure III.22 : schéma explicatif de la différence de mécanisme de nucléation et croissance entre une transformation martensitique et une transformation reconstructive.*

4.3 Diffraction en fonction de la température

Afin de suivre le changement cristallographique de $Ca_2SiO_4$ en fonction de la température, la diffraction des rayons X à haute température a été utilisée pour étudier l'évolution de la maille de β. Fukuda et al. [17] ont étudié β-$Ca_2SiO_4$ par DRX-HT. Ces auteurs ont confirmé la présence d'une expansion thermique anisotrope de la maille et ont suggéré que cette expansion se fait principalement selon la direction $[302]_\beta$.

4.3.1 Variation des paramètres de maille en fonction de la température

Dans notre étude, les paramètres de maille de β-$Ca_2SiO_4$ ont été déterminés en refroidissant l'échantillon BP4_1200 (β-$Ca_2SiO_4$ pur) de 500 °C jusqu'à la température ambiante. Les paramètres de maille sont présentés dans le tableau III.7. Une contraction de volume de maille a été enregistrée durant le refroidissement. La contraction volumique due au refroidissement de 500 à 25 °C est de -1,57 % ($\frac{\Delta a}{a} = -0.37\%$, $\frac{\Delta b}{b} = -0.43\%$, $\frac{\Delta c}{c} = -0.68\%$ and $\frac{\Delta \beta}{\beta} = 0.77\%$).

| T (°C) | a (Å) | b (Å) | c (Å) | β (deg) | V (Å$^3$) |
|---|---|---|---|---|---|
| **25** | 5,5212 | 6,7685 | 9,3322 | 94,4385 | 347,7090 |
| **100** | 5,5216 | 6,7686 | 9,3329 | 94,4399 | 347,7668 |
| **200** | 5,5221 | 6,7697 | 9,3404 | 94,2734 | 348,2094 |
| **300** | 5,5275 | 6,7787 | 9,3569 | 94,0980 | 349,7074 |
| **400** | 5,5363 | 6,7897 | 9,3784 | 93,9214 | 351,7149 |
| **500** | 5,5421 | 6,7977 | 9,3944 | 93,7184 | 353,1805 |

*Tableau III.7 : paramètres de maille de β-$Ca_2SiO_4$ en fonction de la température.*

4.3.2 Modélisation de la variation des paramètres de maille en fonction de la température

La variation de chaque paramètre de maille en fonction de la température a été ajustée par un polynôme de troisième ordre, en utilisant une approche similaire à celle de Fukuda et al.

[17] qui eux ont utilisé un polynôme de second ordre. Ainsi, notre équation générale est donnée par :

$$\frac{x}{x_{25°}} = 1 + A \times \Delta T + B \times (\Delta T)^2 + C \times (\Delta T)^3 \qquad \text{(III.1)}$$

avec $\Delta T = T(°C) - 25$ et $x$ est l'un des paramètres de maille (a, b, c, V et β).

Les variations des paramètres de maille normalisés en fonction de la température sont tracées sur la figure III.23. Les paramètres du polynôme ajustés sont donnés dans le tableau III.8. En examinant la variation des paramètres de la maille en fonction de la température, nous pouvons conclure que l'expansion thermique de la maille est anisotrope.

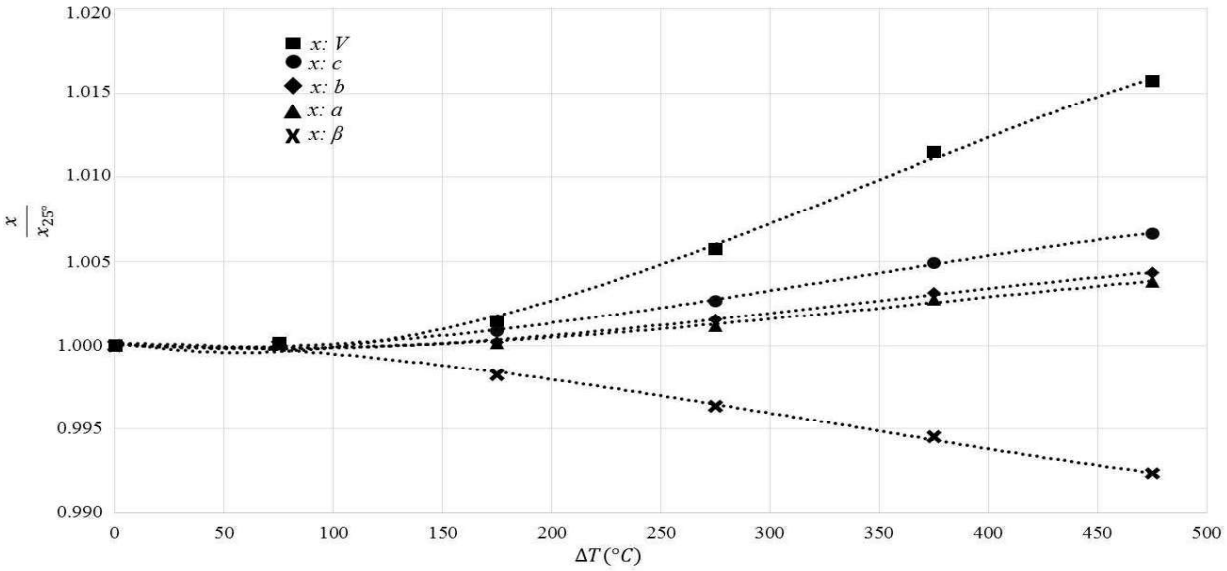



*Figure III.23 : résultats de la méthode des moindres carrés appliquée pour décrire les variations des paramètres de maille normalisés de β-$Ca_2SiO_4$ pur en fonction de l'écart entre la température de cuisson et 25 °C.*

| Paramètre de maille normalisé | $A \times 10^5$ | $B \times 10^7$ | $C \times 10^{10}$ | $R^2$ |
|---|---|---|---|---|
| $\frac{a}{a_{25°}}$ | -0,7 | 0,5 | -0,5 | 0,99 |
| $\frac{b}{b_{25°}}$ | -0,9 | 0,5 | -0,7 | 0,99 |
| $\frac{c}{c_{25°}}$ | -0,7 | 0,9 | -0,9 | 0,99 |
| $\frac{\beta}{\beta_{25°}}$ | -0,009 | -0,7 | 0,7 | 0,99 |
| $\frac{V}{V_{25°}}$ | -2 | 2 | -2 | 0,99 |

*Tableau III.8 : valeurs des coefficients de l'équation (III-1) modélisant les variations des paramètres de maille de β-$Ca_2SiO_4$ pur en fonction de la température.*

4.3.3 Evolution des raies de diffraction en fonction de la température

Les diffractogrammes de β-$Ca_2SiO_4$ en fonction de la température sont tracés sur la figure III.24. L'évolution des raies de diffraction de β-$Ca_2SiO_4$ en fonction de la température montre que le déplacement de la raie (103) est plus important que le déplacement des autres raies. Le plan (103) est lié à la disposition des tétraèdres $SiO_4$ et des atomes de calcium adjacents. Cette observation suggère la présence de fortes répulsions électrostatiques entre le silicium et le calcium dans la structure de β. Ainsi, la transformation β→γ se produit afin de minimiser les répulsions entre les cations en changeant l'arrangement des tétraèdres $SiO_4$ pour diminuer la distance Ca-Si. Cette observation est en accord avec les résultats de la spectroscopie infrarouge (figure III.6) qui ont montré qu'entre les deux structures, il existe une différence au niveau des tétraèdres $SiO_4$.

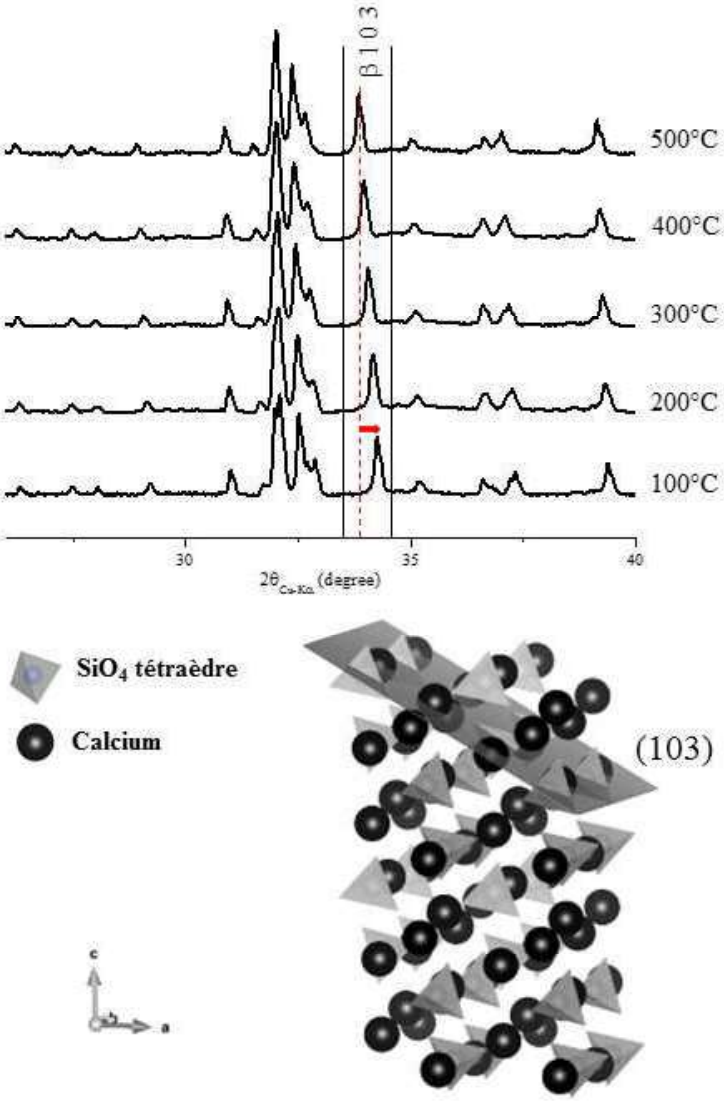



*Figure III.24 : évolution des diffractogrammes de rayons X de β-$Ca_2SiO_4$ (échantillon BP4_1200) en fonction de la température durant le refroidissement (500→100 °C), montrant l'important déplacement de la raie (103) par rapport aux autres raies. Ce plan contient les tétraèdres $SiO_4$ et les atomes de calcium adjacents comme présenté dans la structure en 3D de β-$Ca_2SiO_4$.*

**A retenir :**

- La température de la transformation β→γ dépend de la taille des particules.
- Une relation cristallographique existe entre les deux phases. En effet, la croissance de γ est épitaxiale avec une relation cristallographique $[010]_\beta \| [001]_\gamma$.
- L'expansion thermique de la phase β est anisotrope. En fonction de la température, la raie (103) dans les diffractogrames de rayons X, liée à la disposition des tétraèdres $SiO_4$ et des atomes de calcium adjacents, montre un déplacement plus important comparativement aux autres raies. Ce fait est lié aux forces répulsives entre les tétraèdres, ce qui peut être la force motrice de la transformation β→γ.
- La transformation β→γ est une transformation interne.

## 5 Martensitique ou reconstructive ?

La nature de la transformation β→γ était le sujet de débat entre différents chercheurs avec des interprétations qui peuvent se contredire. A travers notre travail, nous avons essayé de chercher plus d'éléments afin d'aboutir à une conclusion finale concernant la nature de cette transformation.

La cinétique de la transformation et sa dépendance à la taille des particules suggèrent que la transformation est de nature martensitique. Cependant, la transformation se produit avec le réarrangement des tétraèdres $SiO_4$, ce qui a été déjà mentionné par différents chercheurs et confirmé par ce travail en utilisant la DRX-HT. Le mécanisme de la transformation nécessite une rupture de certaines liaisons Ca-O. Par conséquent, cette transformation implique une haute barrière énergétique. Dans ce contexte, nous pensons que l'énergie stockée lors de la transformation $\alpha'_L \rightarrow \beta$ pourrait être responsable de la transformation β→γ. De plus, la distribution de l'énergie stockée dans la structure β peut être différente entre l'intérieur des particules et leurs surfaces en raison de la présence des macles. Ainsi, en fonction des observations MEB, nous proposons que la nucléation de la phase γ s'opère à l'intérieur des particules et non à la surface. Selon la littérature, la transformation martensitique se produit à la surface de la phase mère [18]. Pour la transformation β→γ, ce n'est pas le cas puisque la phase γ se forme à l'intérieur des particules β. Ainsi, l'hypothèse de la nature martensitique de la transformation devrait être abandonnée et nous pensons qu'il s'agit d'une transformation « semi-reconstructive ».

La relation entre la taille des particules et la transformation β→γ peut être expliquée par le fait que l'énergie stockée dans les particules β, après la transformation $\alpha'_L \rightarrow \beta$, pourrait avoir une relation avec la taille des particules. En augmentant la taille des particules, le gradient d'énergie augmente et stimule la transformation à l'intérieur des particules β.

# 6 Conclusion

La relation entre la stabilisation de la structure β de $Ca_2SiO_4$ durant le refroidissement et la taille des particules a été étudiée. $Ca_2SiO_4$ a été préparé par différentes voies. La voie polycondensation était la meilleure méthode pour élaborer β-$Ca_2SiO_4$ pur avec une faible dispersion de taille des particules.

Les particules de $Ca_2SiO_4$ ont été étudiées par MET. En examinant les particules de β-$Ca_2SiO_4$ par MEB, nous arrivons à observer des macles. Les nanoparticules de structure β peuvent également être maclées. La relation entre la taille des particules et les propriétés des macles semble compliquée. Nous suggérons que les propriétés des macles pourraient être liées à la morphologie des particules et limites des grains.

Les vibrations des tétraèdres $SiO_4$ ont été étudiées par spectroscopie infra-rouge. La transformation β → γ décale les bandes d'absorption de différents modes de vibration de $SiO_4$, ce qui confirme que la transformation se produit avec des changements structuraux tout en maintenant certaines similitudes structurales.

L'analyse thermique de la transformation β→γ au refroidissement présente différents signaux avec un profil en dents de scie, ce qui peut être lié à la formation de fissures. La température limite de transformation est 200°C.

La croissance des particules est promue en augmentant la durée de cuisson à haute température. La transformation β→γ peut être favorisée en augmentant la taille des particules. Les observations MEB ont montré la formation de particules fracturées lors de l'augmentation de la durée de cuisson, ce qui est conforme aux résultats de DRX qui révèlent l'apparition de la phase γ. L'évolution de la structure de β-$Ca_2SiO_4$ au cours du refroidissement a été étudiée à l'aide de la DRX-HT, ce qui est en accord avec les interprétations des spectres infra-rouge par un déplacement important de la raie contenant les tétraèdres $SiO_4$. Ainsi, l'énergie interne créée pendant le refroidissement et en raison des répulsions entre les charges de cations pourrait être le principal facteur responsable de la déstabilisation de la structure β. Les macles avec des orientations différentes apparaissent à la surface des particules et confirment la présence de la structure β. Les macles apparaissent même dans les particules fracturées, ce qui suggère la présence de particules partiellement transformées. En accord avec ce constat, la formation de la phase γ pourrait se produire à l'intérieur des particules β. Finalement, la nature de cette transformation a été remise en question à partir de nos résultats expérimentaux. Nous proposons une transformation « semi-reconstructive ».

La stabilisation de la phase β dépend largement de la taille des particules. L'augmentation de la taille des particules conduit à la transformation de la phase γ. Dans les clinkers, la stabilisation de la phase β est assurée par la présence d'impuretés et le refroidissement rapide. Dans le prochain chapitre, nous allons traiter le mécanisme de stabilisation de la phase β, par l'ajout de dopants choisis (phosphore, bore et soufre), ainsi que l'impact de leur présence sur la microstructure de β-$Ca_2SiO_4$.

## *Références :*


[1] R. Chrysafi, T. Perraki, et G. Kakali, « Sol–gel preparation of $2CaO \cdot SiO_2$ », *J. Eur. Ceram. Soc.*, 27, 2007, 1707-1710.

[2] I. Nettleship, J. L. Shull, et W. M. Kriven, « Chemical preparation and phase stability of $Ca_2SiO_4$ and Sr2SiO4 powders », *J. Eur. Ceram. Soc.*, 11, 1993, 291-298.

[3] H. F. W. Taylor, *Cement Chemistry*. Thomas Telford, 1997.

[4] M. B. Neĭman, B. M. Kovarskaya, L. I. Golubenkova, A. S. Strizhkova, I. I. Levantovskaya, et M. S. Akutin, « The thermal degradation of some epoxy resins », *J. Polym. Sci.*, 56, 1962, 383-389.

[5] M. Handke et W. Ptak, « Ir and Raman studies of the stabilization of β-$Ca_2SiO_4$ », *Ceramurg. Int.*, 4, 1978, 75-78.

[6] Y. J. Kim, I. Nettleship, et W. M. Kriven, « Phase Transformations in Dicalcium Silicate: II, TEM Studies of Crystallography, Microstructure, and Mechanisms », *J. Am. Ceram. Soc.*, 75, 1992, 2407-2419.

[7] S. Mahajan et D. F. Williams, « Deformation Twinning in Metals and Alloys », *Int. Metall. Rev.*, 18, 1973, 43-61.

[8] R. J. Davey *et al.*, « Stabilization of a metastable crystalline phase by twinning », *Nature*, 366, 1993, 248-250.

[9] D. K. Smith, A. Majumdar, et F. Ordway, « The crystal structure of γ-dicalcium silicate », *Acta Crystallogr.*, 18, 1965, 787-795.

[10] D. K. Smith, A. J. Majumdar, et F. Ordway, « Re-Examination of the Polymorphism of Dicalcium Silicate », *J. Am. Ceram. Soc.*, 44, 1961, 405-411.

[11] G. W. Groves, « Phase transformations in dicalcium silicate », *J. Mater. Sci.*, 18, 1983, 1615-1624.

[12] C. J. Chan, W. M. Kriven, et J. F. Young, « Physical Stabilization of the β→γ Transformation in Dicalcium Silicate », *J. Am. Ceram. Soc.*, 75, 1992, 1621-1627.

[13] E. E, F. A, et R. S. H, « The crystallographic orientation-relationship between β- and γ-$Ca_2SiO_4$ determined by HR-TEM. », *Neues Jahrb Miner. Abh*, 163, 1991, 87-92.

[14] W. G. Mumme, R. J. Hill, G. Bushnell-Wye, et E. R. Segnit, « Rietveld crystal structure refinements, crystal chemistry and calculated powder diffraction data for the polymorphs of dicalcium silicate and related phases », *Neues Jahrbuch fuer Mineralogie Abhandlungen*, 169, 1995, 35-68.

[15] R. Czaya, « Refinement of the structure of γ- $Ca_2SiO_4$ », *Acta Cryst. B,* 27, 1971, 848.

[16] G. W. Groves, « Phase transformations in dicalcium silicate », *J. Mater. Sci.*, 18, 1983, 1615-1624.

[17] K. Fukuda, I. Maki, et S. Ito, « Anisotropic Thermal Expansion of β-$Ca_2SiO_4$ Monoclinic Crystal », *J. Am. Ceram. Soc.*, 80, 1997, 1595-1598.

[18] K. E. Easterling et P. R. Swann, « Nucleation of martensite in small particles », *Acta Metall.*, 19, 1971, 117-121.

# Chapitre 4 : Influence des dopants sur les propriétés de β-$Ca_2SiO_4$

# 1 Introduction

Dans le chapitre précédent, nous avons étudié les conditions d'existence de la phase β-$Ca_2SiO_4$. Il s'avère que la taille des particules influence la stabilité de cette phase. Nous avons par ailleurs décrit le mécanisme de la transformation β→γ en apportant de nouveaux éléments. Nous avons conclu que la stabilité de la phase β seule est difficile. Dans le domaine des ciments, la stabilité de cette phase est assurée par la présence d'ajouts. Le mécanisme de stabilisation de cette phase reste un sujet de débat comme présenté dans le chapitre bibliographique. L'ajout des dopants a toujours été la meilleure solution pour stabiliser cette phase. Cependant, les mécanismes de stabilisation proposés par différents auteurs se limitent toujours à des explications cristallographiques en essayant de décrire le mécanisme de stabilisation comme étant une simple insertion et/ou substitution dans la maille de β-$Ca_2SiO_4$. Cette phase présente des caractéristiques spécifiques qui distinguent ce polymorphe des autres : complexité de la transformation allotropique, présence de macles. Ces paramètres peuvent influencer la stabilité de cette phase. Les dopants peuvent agir sur ces caractéristiques et favoriser la stabilisation du polymorphe β.

Dans ce chapitre nous présentons la stabilisation de la phase β-$Ca_2SiO_4$ par différents éléments : le phosphore, le bore et le soufre. La microstructure de surface et la morphologie des macles ont été étudiées par MEB afin de comprendre l'impact de la présence des dopants. Il est à noter que ce type d'étude, à l'échelle de la microstructure, sur la phase β-$Ca_2SiO_4$ dopée n'est pas encore réalisé à notre connaissance. Nous avons également examiné cette phase par MET haute résolution. Dans ce chapitre, nous étudions d'une part la corrélation entre la stabilisation de la phase β et les microstructures observées, et d'autre part le mécanisme de dissolution de β-$Ca_2SiO_4$, ainsi que la cinétique de dissolution en fonction de la nature des dopants.

Une partie du travail présenté dans ce chapitre fait l'objet d'une publication en cours de rédaction (Annexe 2) :

S. Saidani, A. Smith, Y. El Hafiane et L. Ben Tahar, Role of dopants (P, B and S) on the stabilization of β-$Ca_2SiO_4$

# 2 Préparation des échantillons

## 2.1 Protocole expérimental

Dans ce chapitre, les échantillons dopés avec les ajouts sont comparés à un échantillon référence, préparé par polyestérification (noté BP4_1200) et dont le protocole de synthèse est détaillé dans le chapitre précédent. Les échantillons dopés sont préparés par voie solide. En effet, afin d'étudier uniquement l'effet des dopants sur la stabilisation de β-$Ca_2SiO_4$, nous avons adopté cette voie de synthèse parce qu'en l'absence des dopants, nous obtenons uniquement la phase γ comme présenté dans le chapitre 3.

Pour la réaction à l'état solide, $CaCO_3$ et $SiO_2$ sont intimement mélangés, dans une proportion stœchiométrique de 2:1. Le bore, le phosphore et le soufre sont apportés par addition d'acide borique $H_3BO_3$, de phosphate d'ammonium dibasique $(NH_4)_2HPO_4$ et de sulfate de calcium dihydraté $CaSO_4.2H_2O$. Les caractéristiques des matières premières sont présentées dans le chapitre 2. Leurs quantités ont été ajustées en fonction de l'équation suivante : $(1-x)Ca_2SiO_4 + xD$, où D (qui signifie « Dopant ») correspond à B, P ou S. Leurs pourcentages ont été sélectionnés en fonction des résultats des travaux présentés dans la littérature (tableau IV.1). Les conditions expérimentales ont été choisies pour obtenir β et prévenir la formation des polymorphes α'et γ.

Cinq (5) g de chaque mélange sont broyés (broyeur RETSCH) avec l'addition d'une petite quantité d'acétone. Des disques de 20 mm de diamètre et d'environ 3,2 mm d'épaisseur sont pressés (pression de compactage : 2 T). Les disques sont cuits dans un four ascenseur et dans un creuset en platine à deux températures, 1400 et 1200 °C, pendant 1 h avec une montée de 600 °C/heure et sont refroidis à l'air à la température ambiante par trempe. Ces deux températures ont été choisies dans le but d'étudier les deux transformations pouvant se produire lors du refroidissement, à savoir α→β et $\alpha'_H$→β, selon que le refroidissement se produit à partir de 1400 et 1200 °C, respectivement. Cette hypothèse quant à la nature des transformations en fonction de la température de cuisson reste à vérifier dans le cas du silicate de calcium dopé. Le tableau IV.2 présente les conditions expérimentales, ainsi que les notations des différents échantillons.

| Nature du dopant | Source du dopant | | | Température de cuisson (°C) | Durée des paliers (heures) et répétitions | Produit | Ref. |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| $B^{3+}$ | $H_3BO_3$ | 0,24 | $B_2O_3$ | 1435 | 17 | β | [1] |
| | | 0,51 | | 1435 | 6+2 | β | |
| | | 1,01 | | 1435 | 6+2+4,5 | β, $3CaO.2SiO_2$ | |
| | | 3,00 | | 1435 | 1 | $3CaO.2SiO_2$ | |
| | | 5,02 | | 1435 | 1 | $3CaO.2SiO_2$ | |
| | | 7,55 | | 1435 | 1 | $3CaO.2SiO_2$ | |
| | | 0,51 | | 1300 | 0,5 | $\gamma<\alpha'_H<\beta$ | [2] |
| | | 0,76 | | 1300 | 0,5 | $\alpha'_H<\beta$ | |
| | | 1,02 | | 1300 | 0,5 | $\alpha'_H<\beta$ | |
| | | 2,05 | | 1300 | 0,5 | $\alpha'_H<\beta$ | |
| | | 4,15 | | 1300 | 0,5 | $\beta<\alpha'_H$ | |
| $S^{6+}$ | $CaSO_4.2H_2O$ | 0,74 | $CaSO_4$ | 1250 | 2,5 | β , CaO | [1] |
| | | 0,74 | | 1400 | 4+1+22 | β, γ | |
| | | 2,88 | | 1400 | 2+2 | β | |
| | | 3,03 | | 1400 | 3+3 | β | |
| | | 4,90 | | 1400 | 2+2+2,5 | β | |
| | | 0,06 | $CaSO_4.2H_2O$ | 1450 | 2 | $\alpha<\gamma<\beta$ | [3] |
| | | 0,10 | | 1450 | 2 | $\alpha<\gamma<\beta$ | |
| | | 0,13 | | 1450 | 2 | $\alpha<\gamma<\beta$ | |
| | | 0,19 | | 1450 | 2 | $\gamma<\alpha<\beta$ | |
| $P^{5+}$ | - | 0,19 | $P_2O_5$ | 1435 | 6 | β, γ | [1] |
| | | 0,40 | | 1435 | 2 | β, γ | |
| | | 0,60 | | 1435 | 1+2 | β | |
| | | 1,00 | | 1435 | 8+4+2 | β | |
| | | 3,00 | | 1435 | 2+18+2,5 | α | |
| | $Ca(PO_4)_2$ | 5,00 | | 1500 | 3 | α', β | [4] |

*Tableau IV.1 : effet de l'addition de phosphore, de soufre et de bore sur le polymorphisme de $Ca_2SiO_4$ synthétisé selon différentes conditions expérimentales présentées dans des travaux antérieurs [1-4]. La notation adoptée pour les durées de palier est la suivante : par exemple, 6+2+4,5 signifie que l'échantillon a été cuit une première fois pendant 6 h, une seconde fois pendant 2h et une troisième fois pendant 4,5 h.*

| Echantillon | Voie de synthèse | Ca:Si | Dopant- % massique (x) | Température de cuisson (°C) | Durée du palier (heures) |
|---|---|---|---|---|---|
| **BP4_1200** | Polyestérification | 2:1 | - | 400-1200 | 3-1 |
| **BC_20** | Voie solide | 2:1 | - | 1400 | 1 |
| **BSB_1200** | - | 2:1 | Bore-0,2 | 1200 | 1 |
| **BSP_1200** | - | 2:1 | Phosphore-0,5 | 1200 | 1 |
| **BSS_1200** | - | 2:1 | Soufre-1 | 1200 | 1 |
| **BSB_1400** | - | 2:1 | Bore-0,2 | 1400 | 1 |
| **BSP_1400** | - | 2:1 | Phosphore-0,5 | 1400 | 1 |
| **BSS_1400** | - | 2:1 | Soufre-1 | 1400 | 1 |

*Tableau IV.2 : conditions expérimentales de préparation des échantillons par voie de polycondensation (ou polyestérification, voir le chapitre 3) et voie solide. BSB, BSP et BSS correspondent à des échantillons dopés au bore (0,2 % massique), au phosphore (0,5 % massique) ou au soufre (1 % en massique) et frittés à 1200 °C (BSP_1200, BSP_1200, BSS_1200) ou 1400 °C (BSP_1400, BSP_1400, BSS_1400).*

## 2.2 Choix des dopants

La sélection de ces trois dopants est justifiée comme suit. Le soufre peut provenir des matières premières utilisées. Par exemple, les clinkers sulfoalumineux riches en bélite constituent une bonne alternative aux clinkers Portland en raison des économies d'énergie et de leurs faibles émissions de $CO_2$ [5]. Le sulfate de calcium est l'une des matières premières et le soufre peut être présent dans la belite [5]. En ce qui concerne le phosphore, il peut être présent

dans le calcaire utilisé pour la fabrication du clinker [6] ou dans d'autres sources de calcium, telles que les cendres d'os, qui sont utilisées comme source de calcium et réduisent ainsi la demande en $CaCO_3$ [7]. Enfin, en ce qui concerne le bore, sa présence dans le clinker sulfoalumineux riche en bélite catalyserait l'hydratation de la bélite [8].

# 3 Stabilité et polymorphisme

## 3.1 Formation des phases

Les diffractogrammes de rayons X des différents échantillons traités à 1200 et 1400 °C sont présentés dans les figures IV.1 et IV.2, respectivement. L'échantillon préparé par voie chimique montre la formation de β-$Ca_2SiO_4$ pur (BP4_1200 sur la figure IV.1). L'échantillon BC_20 préparé par voie solide est sous la forme γ-$Ca_2SiO_4$ (figure IV.2). Cet échantillon présente également de petits pics correspondant à de la silice qui n'a peut-être pas réagi du fait de la température de cuisson plus basse. Ces deux échantillons sont utilisés comme deux échantillons référence.

À 1200 °C, uniquement le dopage au bore stabilise entièrement le polymorphe β (figure IV.1). Pour les dopages S et P, nous notons des petits pics correspondant à γ et à la silice qui n'a peut-être pas totalement réagi du fait de la température de cuisson plus basse.

À 1400 °C, la présence de dopants (P, B et S) conduit à la stabilisation du β-polymorphe (figure IV.2). Des pics d'intensité très faible liés au γ-polymorphe sont enregistrés pour BSP_1400. Aucun pic relatif à ce polymorphe n'est présent dans les échantillons dopés au B ou au S. Ainsi, nous pouvons conclure que l'augmentation de la température de cuisson conduit à stabilisation quasi-exclusive de β-$Ca_2SiO_4$. Une augmentation de température de cuisson peut engendrer une augmentation de la taille des particules, ce qui peut entraîner la transformation de β en γ comme nous l'avons montré dans les chapitres 1 et 3. Cette apparente contradiction nous pousse à penser que la stabilisation de β-$Ca_2SiO_4$ n'est pas liée uniquement à la taille des particules.

Par ailleurs, l'analyse des diffractogrammes révèle des déplacements significatifs des raies de diffraction des échantillons dopés et préparés à 1400 °C par rapport à l'échantillon pur (figure IV.2). Cela suggère un changement des paramètres de maille, ce qui peut être dû à l'incorporation (insertion et/ou substitution) du dopant dans la structure. Ces déplacements peuvent également être causés par la présence de dislocations au sein du réseau cristallin. Les raies des échantillons préparés à 1200 °C quant à elles sont très proches de celles de l'échantillon pur.

Kim et al. [9] ont étudié la température de transformation $\alpha \rightarrow \alpha'_H$ en fonction de la présence des dopants. Ils ont conclu que leur présence diminue la température de transformation $\alpha \rightarrow \alpha'_H$ (environ 1420 °C dans le cas du matériau pur). Par conséquent, la phase β présente dans les échantillons BSP_1400, BSS_1400 et BSB_1400 (respectivement BSP_1200, BSS_1200 et BSB_1200) est due au refroidissement rapide $\alpha \rightarrow \beta$ (respectivement $\alpha'_H \rightarrow \beta$). Fukuda et al. [10] ont affirmé que la solubilité des dopants (le fer et l'aluminium) dans la structure α était supérieure à la structure $\alpha'_H$. Durant le refroidissement, la solubilité des dopants diminue et ces éléments peuvent migrer soit vers les surfaces des grains, soit vers les joints de grains. Ce postulat a été soutenu par Ghose et al. [11] qui ont interprété la différence entre les deux types de refroidissement par la formation de dislocations à la surface des grains dans le cas du refroidissement $\alpha \rightarrow \beta$. Ainsi, nous avons pensé que les dislocations peuvent stabiliser β-$Ca_2SiO_4$ vu que les échantillons obtenus par un refroidissement $\alpha \rightarrow \beta$ présentent une meilleure stabilité que ceux obtenus par un refroidissement $\alpha'_H \rightarrow \beta$. Il suffit de comparer BSS_1200, qui présente un peu de phase γ, et BSS_1400 qui n'en a plus. Or, en toute logique, un traitement thermique à plus haute température conduit à des grains de plus grande taille qui, en refroidissant, devaient

se convertir en γ (voir chapitre 3). La question qui se pose est la suivante : existe-il d'autres facteurs, induits par la présence des dopants, qui expliquent la stabilisation du polymorphe β ?

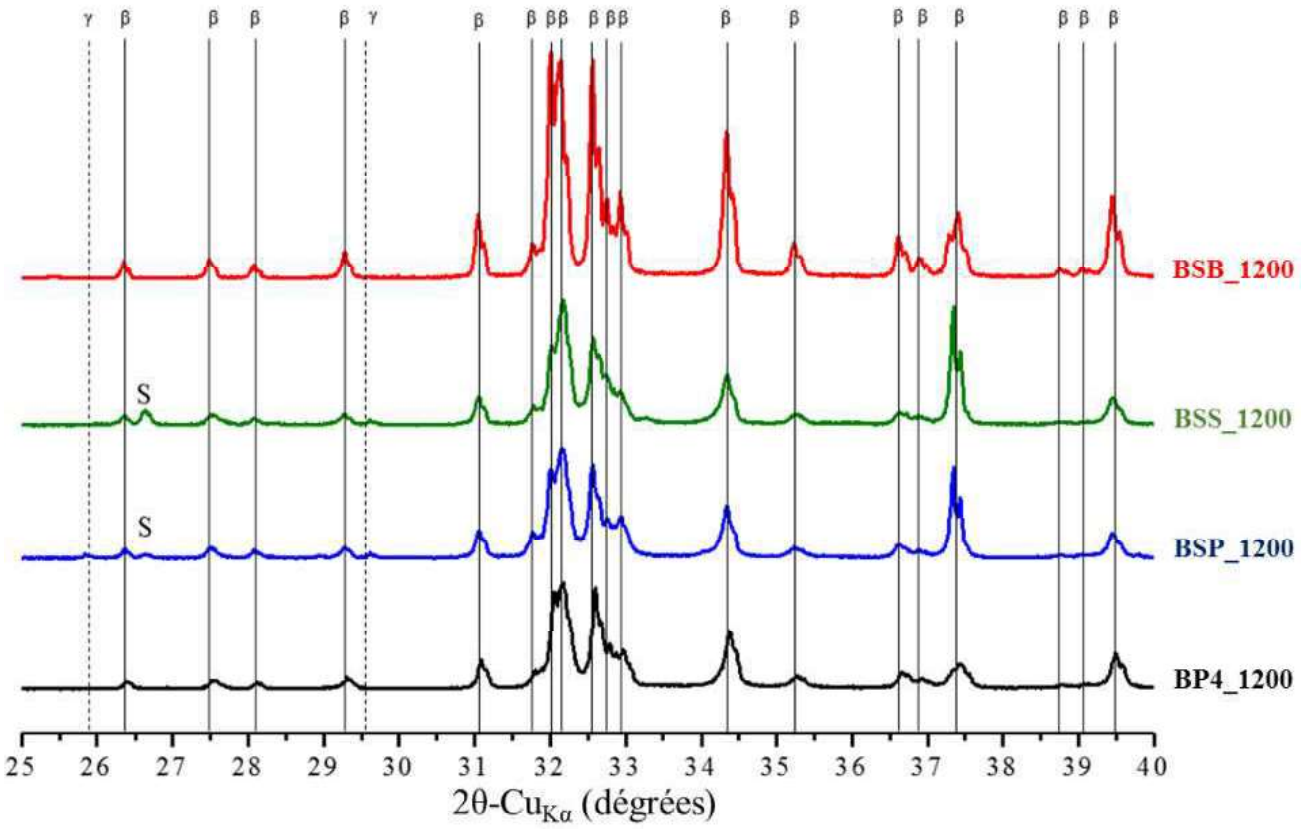



*Figure IV.1 : diffractogrammes de rayons X des échantillons préparés par voie solide, cuits à 1200 °C pendant une heure, et comparaison avec l'échantillon de référence BP4_1200 (repérage de β-$Ca_2SiO_4$ par une ligne complète et de γ-$Ca_2SiO_4$ par une ligne pointillée. S correspond à $SiO_2$).*

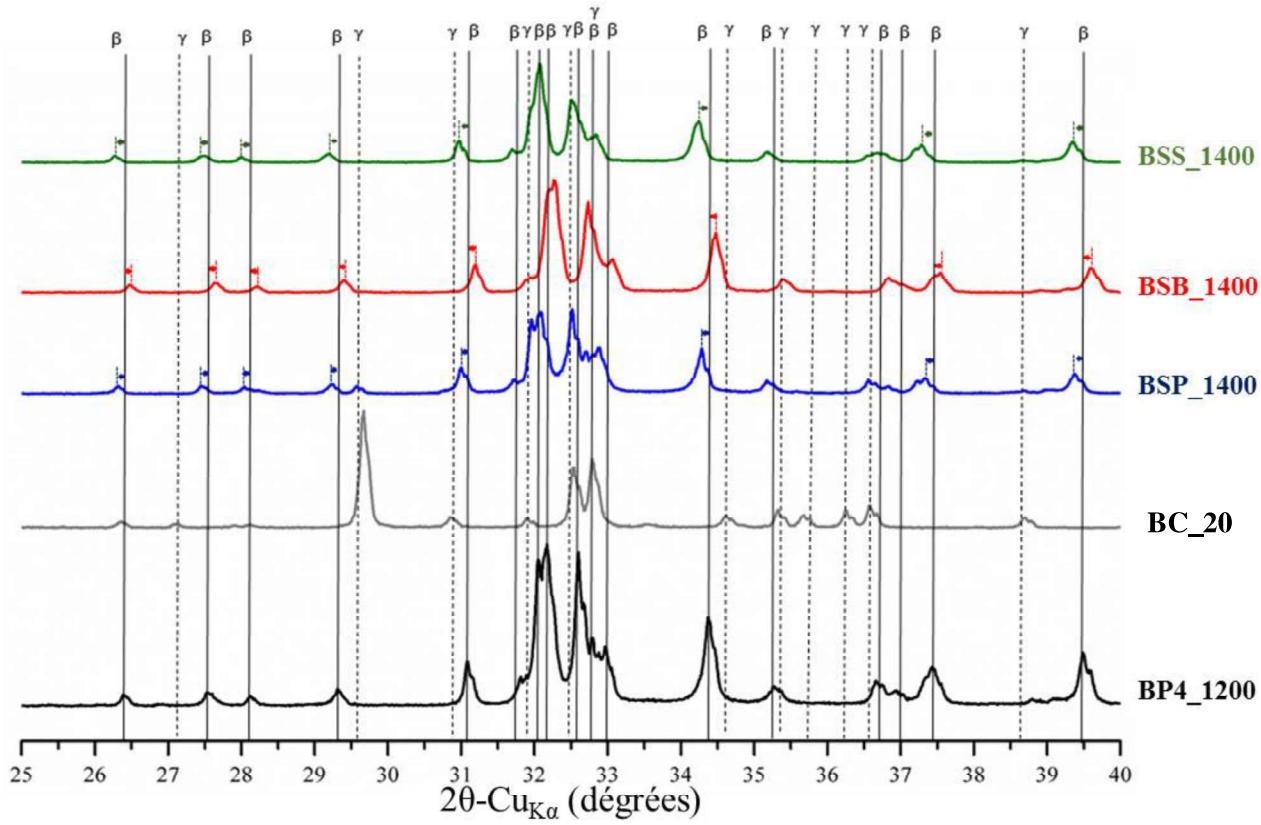



*Figure IV.2 : diffractogrammes de rayons X des échantillons préparés par voie solide, cuits à 1400 °C pendant une heure, et comparaison avec l'échantillon de référence BP4_1200 (repérage de β-$Ca_2SiO_4$ par une ligne complète et de γ-$Ca_2SiO_4$ par une ligne pointillée).*

## 3.2 Température des transformations

Afin de déterminer les différentes températures de début de transformation, nous avons analysé par ATD, à la fois en montée et descente en température, l'échantillon pur cuit à 1200°C et les échantillons dopés et préalablement traités à 1400 °C (figures IV.3 et IV.4, respectivement). Les températures des différentes transformations sont rassemblées dans le tableau IV.3. Le flux de chaleur enregistré sur l'échantillon pur montre la transformation $\beta \leftrightarrow \alpha'_L$ en montée et en descente. A haute température, aucun signal correspondant à la transformation $\alpha \leftrightarrow \alpha'_H$ n'est détecté. Par contre, les signaux des échantillons dopés ont des pics à environ 1400°C qui correspondent à la transformation $\alpha \leftrightarrow \alpha'_H$. En revanche, la transformation $\alpha'_L \leftrightarrow \alpha'_H$ n'est pas détectée. Cette transformation est de nature ordre-désordre et s'opère par de légères modifications de structure en gardant la même symétrie orthorhombique, ce qui est généralement faiblement énergétique. Ainsi, la sensibilité de l'appareil n'arrive pas à détecter le signal de cette transformation.

Un signal est détecté à environ 380 °C au refroidissement pour l'échantillon dopé avec le phosphore (figure IV.4), ce qui peut être associé à la transformation $\beta \rightarrow \gamma$. Les résultats de DRX confirment bien la présence de la phase γ dans le cas de phosphore. Le même type de signal est enregistré dans le cas de l'échantillon pur mais avec une plus forte amplitude (figure IV.3). Ce signal a été étudié dans le chapitre 2.

Les températures du début de la transformation $\alpha \leftrightarrow \alpha'_H$ en montée et en descente ne sont pas identiques (à noter que dans le cas du phosphore, la température du début de la transformation apparaît, mais la totalité du pic n'est pas enregistrée car l'expérience s'est arrêtée

à 1430 °C). En effet, la transformation inverse a lieu à une température plus basse que celle de la transformation directe, ce qui est caractéristique d'une transformation thermoélastique. Les températures de transformation dépendent de la nature du dopant comme présenté sur la figure IV.5. En effet, Le bore est le dopant qui diminue le plus la température de la transformation. A contrario, le phosphore est celui qui a la température la plus haute, proche de 1400 °C. Durant le refroidissement, l'ordre est inversé comme présenté dans la figure IV.4. Ainsi, le bore est celui qui se transforme le dernier en α'. L'échantillon dopé au soufre a un comportement intermédiaire entre les deux autres dopants. Nous pouvons confirmer que $Ca_2SiO_4$ dopé était sous le polymorphe α durant le traitement à 1400 °C.

La température du début de transformation $\beta \leftrightarrow \alpha'_L$ pour les différents échantillons n'est pas identique comme présenté dans la figure IV.6. En effet, la présence des dopants modifie de façon significative les températures de la transformation par comparaison avec l'échantillon référence. En montée, la présence de soufre baisse la température de la transformation $\beta \rightarrow \alpha'_L$. Les dopages au bore et ou au phosphore conduisent à des températures de transformation comparables, à savoir environ 660 °C. Par contre, durant le refroidissement, la température de la transformation $\alpha'_L \rightarrow \beta$ est abaissée avec le dopage au bore ou au soufre comparativement au dopage au phosphore. La dépendance de la température de la transformation $\beta \rightarrow \alpha'_L$ avec la présence des dopants a été citée par Fukuda et al. [12]. Ces auteurs ont remarqué que cette transformation est thermoélastique en étudiant l'impact de dopants – fer, aluminium et sodium - sur cette transformation. La thermoélasticité dépend de la concentration des dopants. Dans notre travail, les résultats obtenus sur $Ca_2SiO_4$ dopé confirment la thermoélasticité de cette transformation. La figure IV.7 résume l'ensemble des phénomènes observés.

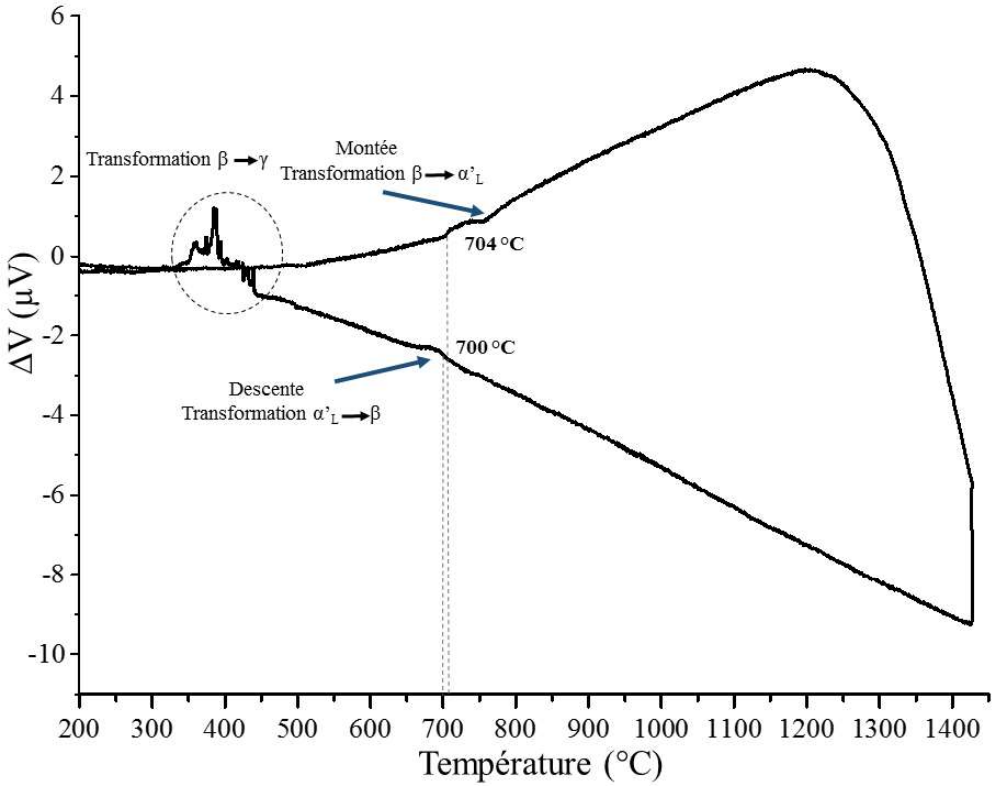



*Figure IV.3: courbe ATD de l'échantillon BP4_1200 avec le repérage de la transformation $\beta \leftrightarrow \alpha'_L$.*

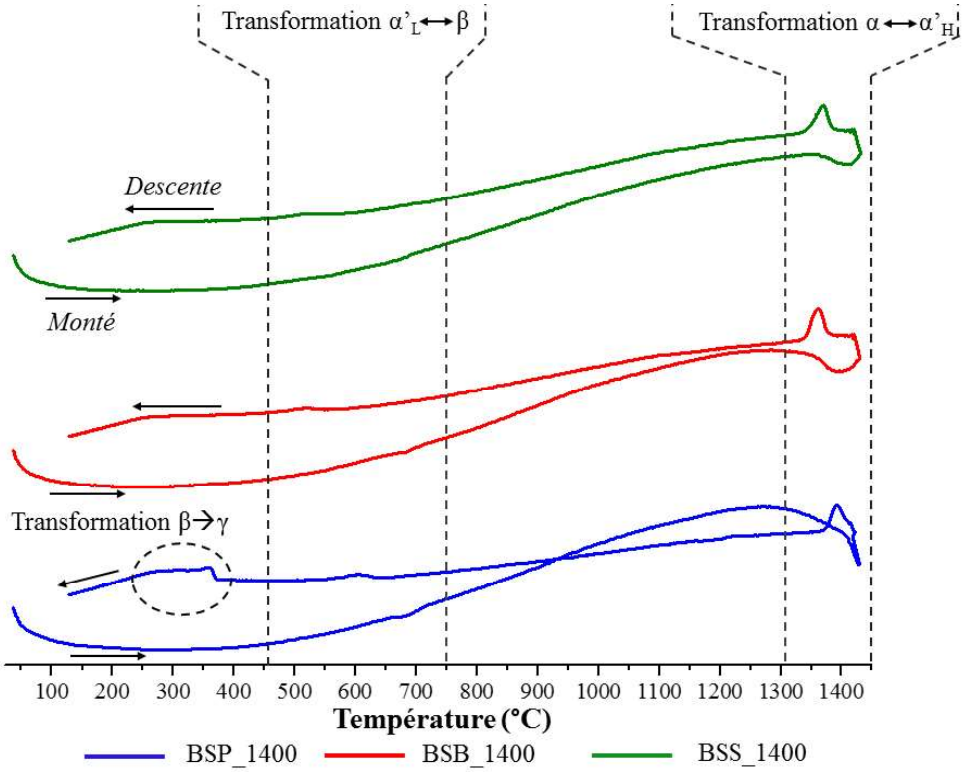



*Figure IV.4 : courbes ATD (montée et descente) des différents échantillons dopés (BSP_1400, BSB_1400 et BSS_1400) avec les différentes transformations allotropiques.*

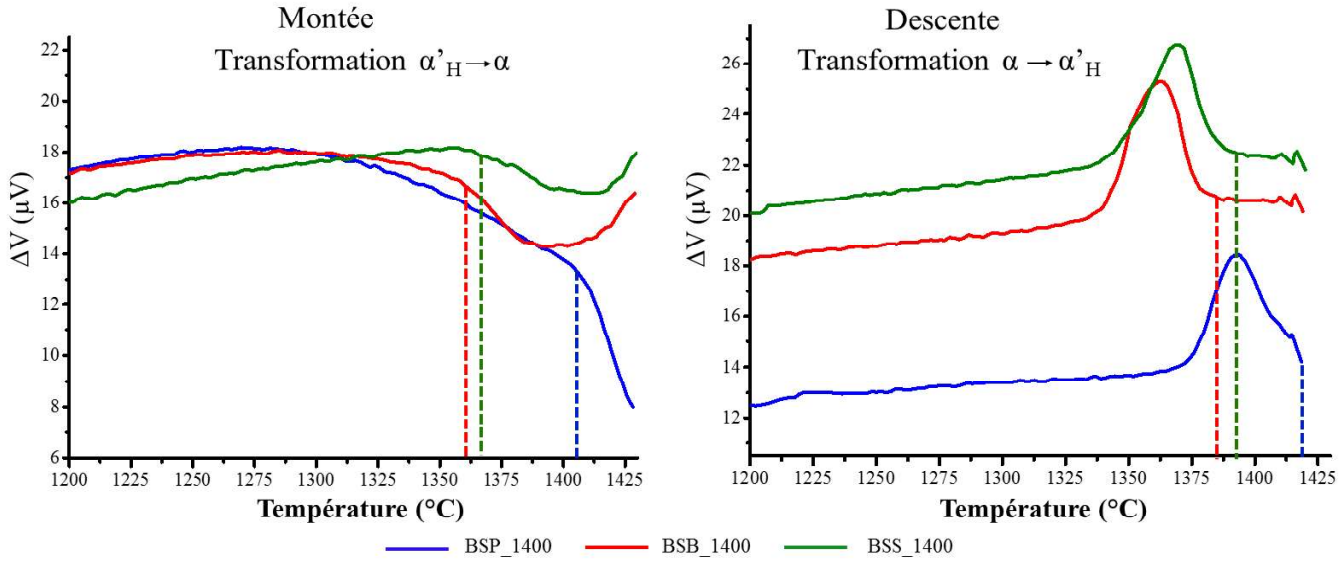



*Figure IV.5 : courbes ATD de la transformation $\alpha'_H \rightarrow \alpha$ en montée et en descente des différents échantillons (BSP_1400, BSB_1400 et BSS_1400).*

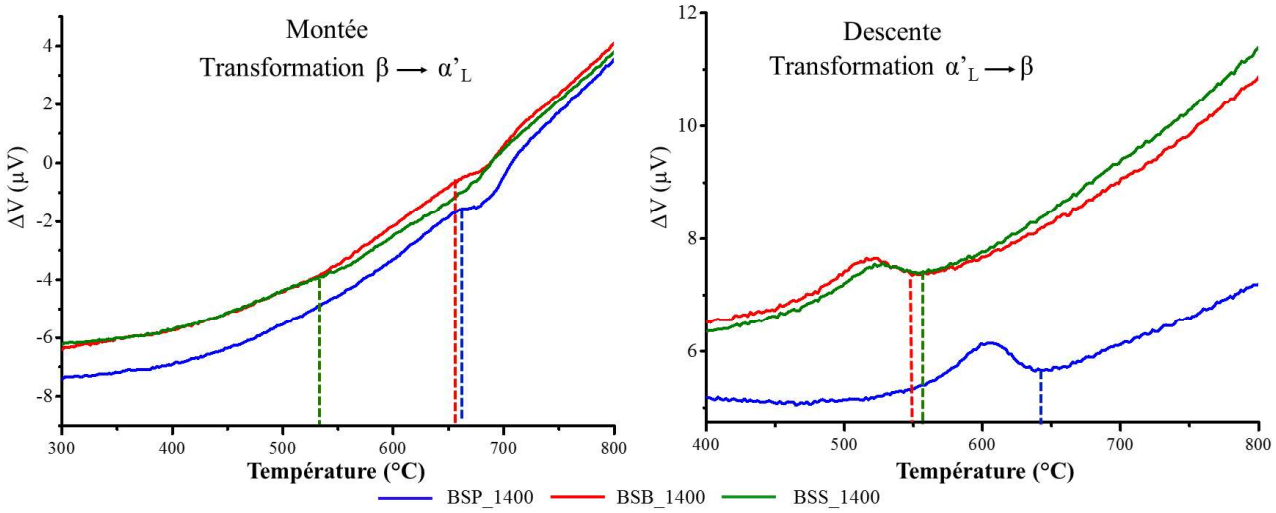



*Figure IV.6 : courbes ATD de la transformation β⟶α'$_H$ en montée et en descente des différents échantillons (BSP_1400, BSB_1400 et BSS_1400).*

| Echantillon | Température de transformation (°C) | | | |
|---|---|---|---|---|
| | β⟶α'$_L$ | α'$_L$⟶β | α'$_H$⟶α | α⟶α'$_H$ |
| **BP4_1200** | 704 | 700 | - | - |
| **BSP_1400** | 667,02 | 634,92 | 1402,98 | 1415,14 |
| **BSB_1400** | 660,71 | 549,67 | 1352,93 | 1381,02 |
| **BSS_1400** | 539,42 | 553,08 | 1358,90 | 1386,92 |

*Tableau IV.3 : températures des transformations des différents échantillons (BSP_1400, BSB_1400 et BSS_1400) déduites des mesures d'ATD.*

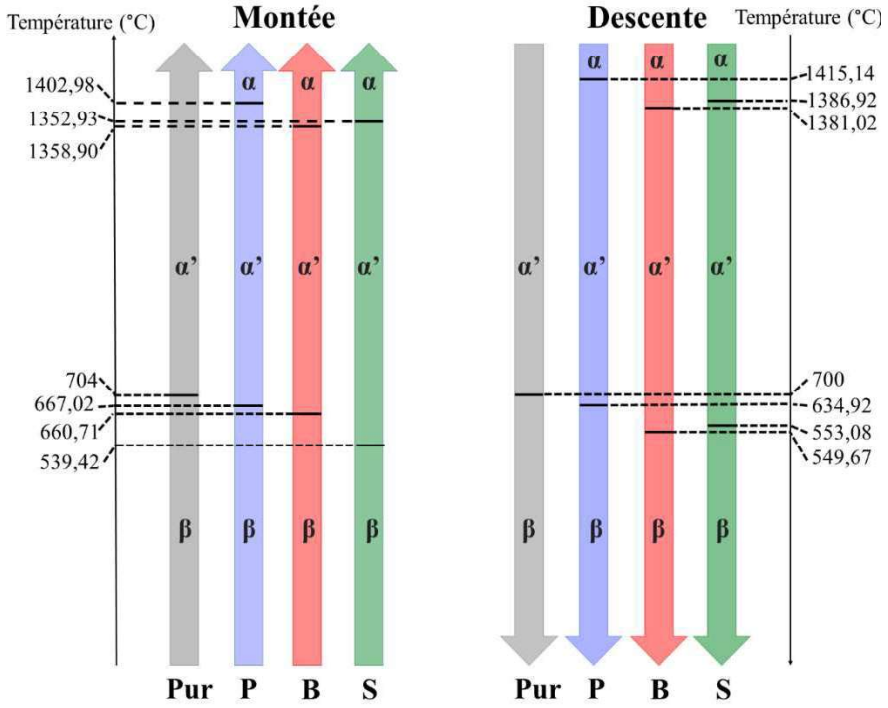



*Figure IV.7 : schéma présentant l'ensemble des phénomènes observés pour les différents échantillons au cours de la montée et de la descente en température. L'échantillon pur était préalablement cuit à 1200 °C et les échantillons dopés à 1400 °C.*

3.3 Diffraction des rayons X en fonction de la température

Après avoir étudié l'échantillon pur (préalablement traité à 1200 °C) par diffraction des rayons X en fonction de la température, les échantillons dopés, préalablement traités à 1400 °C et sous la forme β, ont été aussi analysés dans la gamme 500-100 °C en refroidissant l'échantillon (figure IV.8). BSB_1400 et BSS_1400 contiennent également la phase $\alpha'_L$. Cette observation est cohérente avec les résultats d'ATD, à savoir la basse température de la transformation $\alpha'_L \rightarrow \beta$ (figure IV.6). A l'examen des résultats de l'échantillon pur, nous remarquons que le déplacement de la raie (103) est plus important que celui des autres raies (figure IV.8). En effet, cette raie correspond au plan qui contient les tétraèdres $SiO_4$ comme nous l'avons déjà présenté dans le chapitre 3. Nous lions ce déplacement aux forces de répulsions intenses entre les tétraèdres $SiO_4$. Dans le cas des échantillons dopés, nous notons un comportement similaire. La figure IV.9 présente l'évolution de la position normalisée de la raie (103), estimée à partir du rapport $(\frac{2\theta_{(103)}}{2\theta_{(103)}^{100\,°C}})$, en fonction de la température à laquelle est effectués l'analyse par DRX. Quel que soit l'échantillon, le décalage est le même. Ainsi, les dopants n'ont pas d'effet particulier sur le comportement de ce plan en fonction de la température.

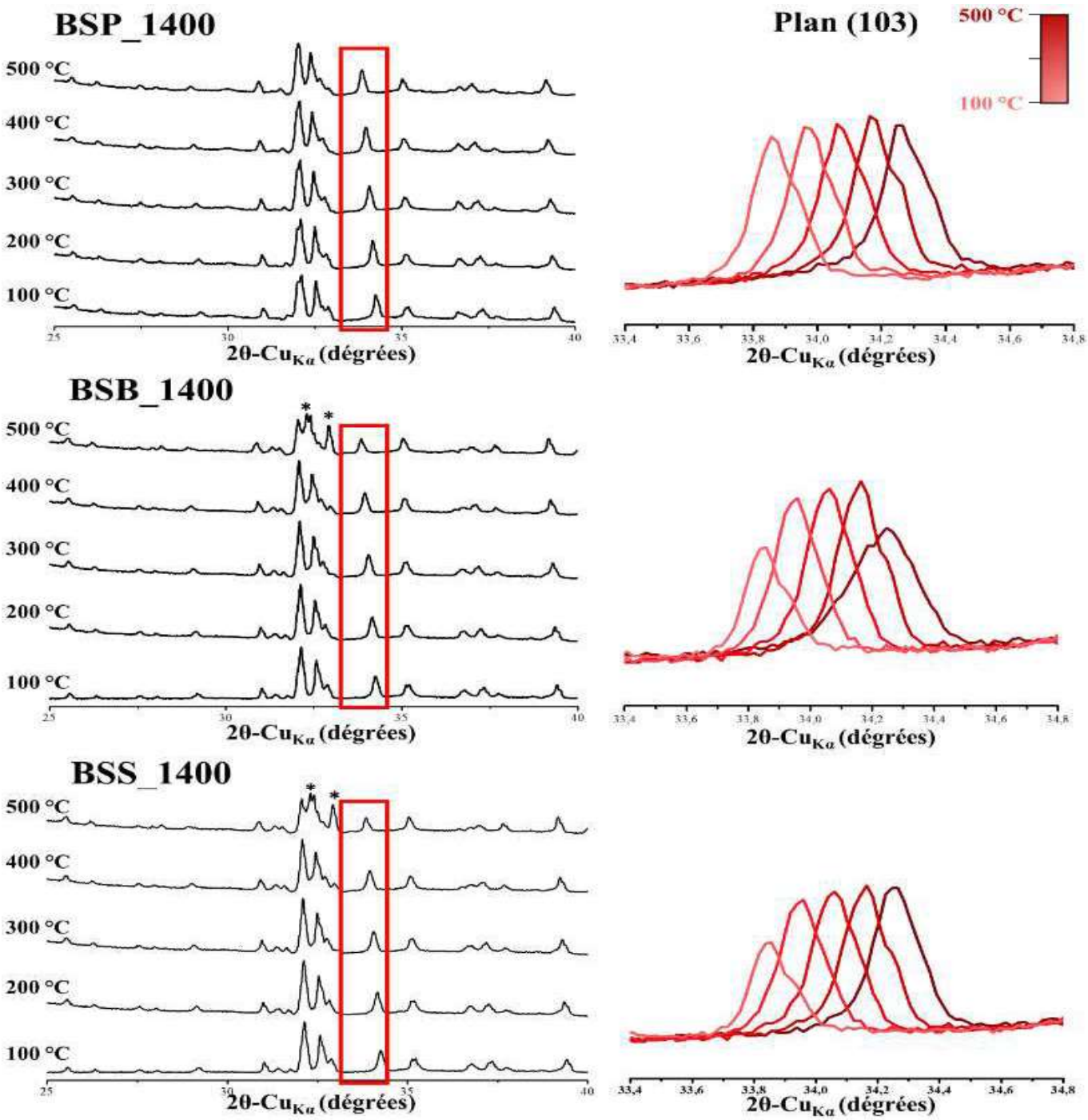



*Figure IV.8 : diffractogrammes de rayons X en fonction de la température des différents échantillons (BSP_1400, BSB_1400 et BSS_1400). Visualisation de l'évolution de la raie (103). * : α'$_L$ $Ca_2SiO_4$.*

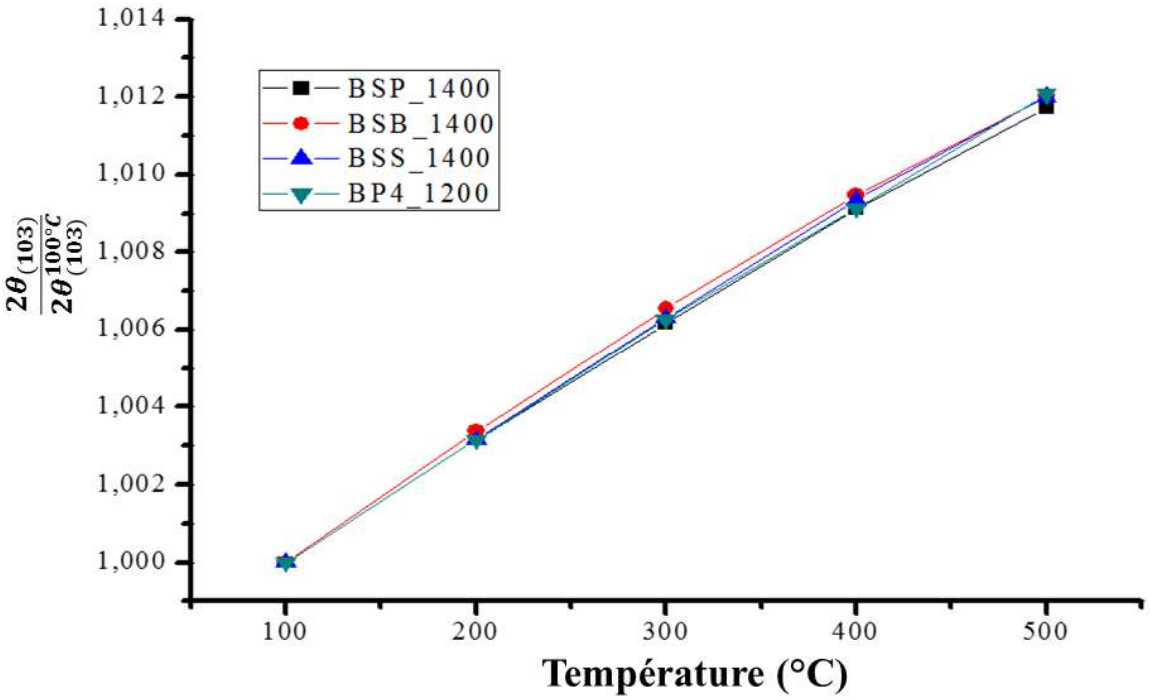



*Figure IV.9 : évolution de la position normalisée de la raie (103) en fonction de la température pour les différents échantillons dopés (BSP_1400, BSB_1400 et BSS_1400) et comparaison avec l'échantillon de référence (BP4_1200).*

Les paramètres de maille de la phase β en fonction de la température, durant le refroidissement pour les échantillons dopés, ont été calculés par affinement de Rietveld (la méthode est détaillée dans le chapitre 2). Cet affinement n'a pas été possible pour les échantillons recuits à 500 °C à cause du chevauchement des raies des phases $\alpha'_L$ et β. Ainsi, pour les échantillons dopés, nous avons étudié les variations des paramètres de la maille entre 400 et 25 °C (figure IV.10). En présence des dopants, la contraction de la maille en fonction de la température est anisotrope, comportement similaire à celui de l'échantillon pur (chapitre 3, figure III.23). Les variations des paramètres de maille en fonction de la température sont de faible ampleur. Elles ont été ajustées par le même polynôme que celui utilisé pour l'échantillon pur dans le chapitre 3. Le polynôme est donné par :

$$\frac{x}{x_{25°}} = 1 + A \times \Delta T + B \times (\Delta T)^2 + C \times (\Delta T)^3 \quad \text{(IV.1)}$$

avec $\Delta T = T(°C) - 25$ et $x$ est l'un des paramètres de maille (a, b, c, V et β).

Les tableaux IV.4, IV.5 et IV.6 rassemblent les variations des paramètres de maille pour chaque échantillon dopé. Quel que soit l'élément, sa présence induit des variations des paramètres de maille qui diffèrent de celles calculées pour l'échantillon pur. Ce résultat suggère l'incorporation des dopants au sein de la structure cristalline de β-$Ca_2SiO_4$, en insertion ou en substitution. Il est toutefois difficile d'aller plus loin dans la détermination de la localisation préférentielle des dopants dans la maille de β-$Ca_2SiO_4$. Par ailleurs, nous avons estimé les contractions de la maille au refroidissement entre 400 et 25 °C en fonction de la nature du dopant (tableau IV.7). La présence des dopants conduit à une contraction de la maille plus importante que dans le cas de l'échantillon pur, sauf pour le cas de phosphore où la valeur est très proche de celle de l'échantillon pur. Cette augmentation de la valeur de la contraction est peut-être due à la diminution des forces répulsives entre les ions dans la maille de $Ca_2SiO_4$ en présence des dopants, ça peut aussi expliquer la stabilisation de β-$Ca_2SiO_4$ même si la taille des particules augmente.

Les variations métriques de la maille ne sont pas uniquement liées à l'arrangement et aux potentiels électrostatiques entre les atomes. En effet, l'existence de défauts et de dislocations peut avoir un effet sur le comportement de la maille en fonction de la température. La présence de telles imperfections dans la structure peut également induire la stabilisation de la structure. Ainsi, le mécanisme de stabilisation semble être plus complexe, ce qui nous pousse à nous poser la question suivante : est ce que β-$Ca_2SiO_4$ est stabilisée uniquement par un simple mécanisme d'incorporation des dopants dans la maille ou bien existe-t-il d'autres facteurs ?

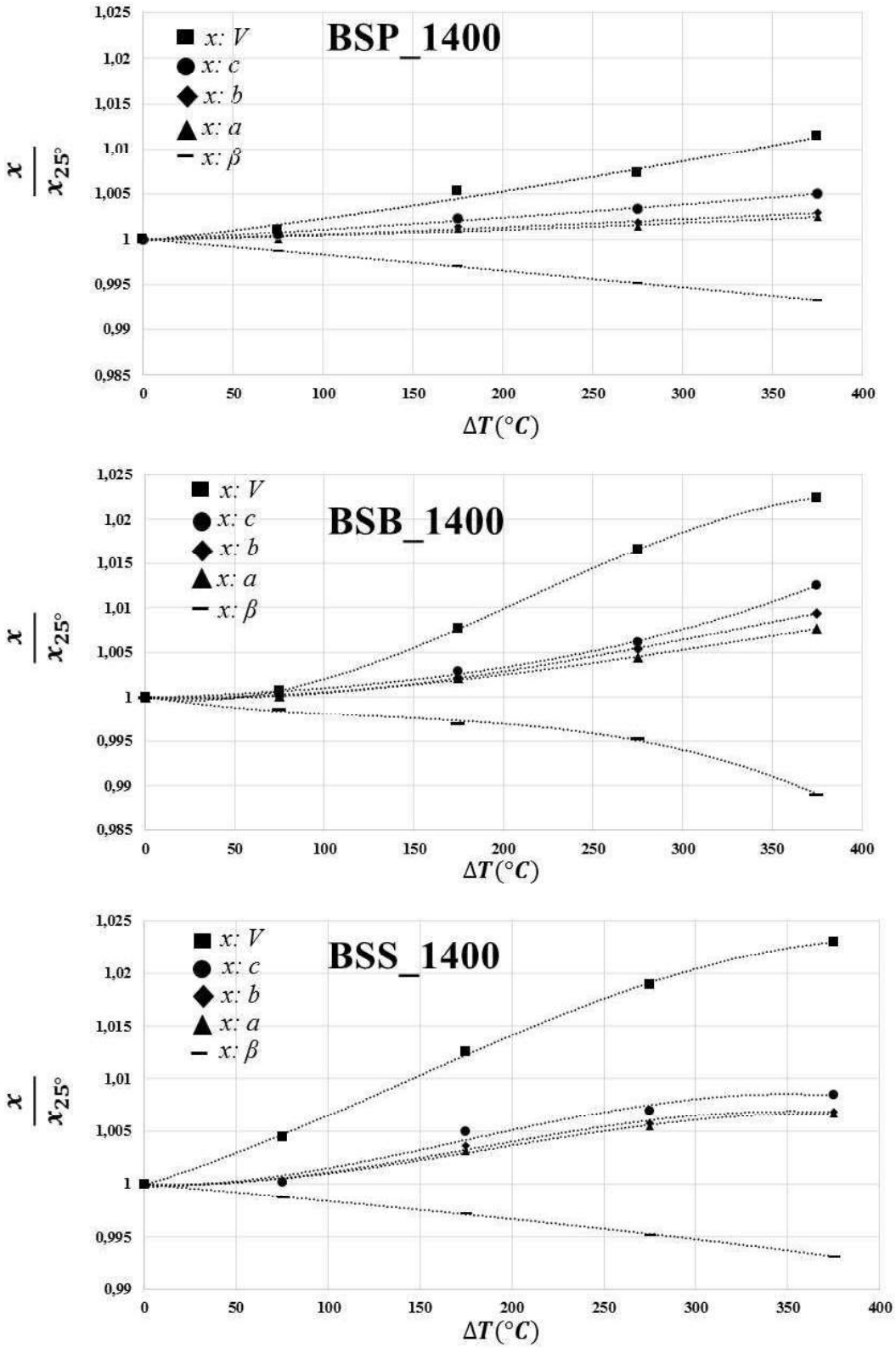



*Figure IV.10 : résultats de la méthode des moindres carrés appliquée pour décrire les variations des paramètres de maille normalisés de β-$Ca_2SiO_4$ dopé (BSP_1400, BSB_1400 et BSS_1400) en fonction de l'écart entre la température de cuisson et 25 °C.*

| Paramètre de maille normalisé | $A \times 10^5$ | $B \times 10^7$ | $C \times 10^{10}$ | $R^2$ |
|---|---|---|---|---|
| $\frac{a}{a_{25°}}$ | 0,4 | 0,07 | -0,007 | 0,96 |
| $\frac{b}{b_{25°}}$ | 0,5 | 0,1 | -0,1 | 0,97 |
| $\frac{c}{c_{25°}}$ | 1 | 0,09 | -0,04 | 0,99 |
| $\frac{\beta}{\beta_{25°}}$ | -2 | -0,05 | 0,03 | 0,99 |
| $\frac{V}{V_{25°}}$ | 2 | 0,3 | -0,2 | 0,98 |

*Tableau IV.4 : résultats de la méthode des moindres carrés appliquée aux paramètres de maille normalisés de l'échantillon BSP_1400.*

| Paramètre de maille normalisé | $A \times 10^5$ | $B \times 10^7$ | $C \times 10^{10}$ | $R^2$ |
|---|---|---|---|---|
| $\frac{a}{a_{25°}}$ | -0,2 | 0,9 | -0,7 | 0,99 |
| $\frac{b}{b_{25°}}$ | -0,7 | 1 | -1 | 0,99 |
| $\frac{c}{c_{25°}}$ | 0,7 | 0,2 | 1 | 0,99 |
| $\frac{\beta}{\beta_{25°}}$ | -3 | 2 | -4 | 0,99 |
| $\frac{V}{V_{25°}}$ | -3 | 6 | -9 | 0,99 |

*Tableau IV.5 : valeurs des coefficients de l'équation (IV-1) modélisant les variations des paramètres de maille de β-$Ca_2SiO_4$ dopé au bore (BSB_1400) en fonction de la température.*

| Paramètre de maille normalisé | $A \times 10^5$ | $B \times 10^7$ | $C \times 10^{10}$ | $R^2$ |
|---|---|---|---|---|
| $\frac{a}{a_{25°}}$ | -0,4 | 2 | -3 | 0,99 |
| $\frac{b}{b_{25°}}$ | -0,4 | 2 | -4 | 0,99 |
| $\frac{c}{c_{25°}}$ | -0,09 | 2 | -4 | 0,97 |
| $\frac{\beta}{\beta_{25°}}$ | -2 | -0,008 | -0,2 | 0,99 |
| $\frac{V}{V_{25°}}$ | 5 | 2 | -4 | 0,99 |

*Tableau IV.6 : valeurs des coefficients de l'équation (IV-1) modélisant les variations des paramètres de maille de β-$Ca_2SiO_4$ dopé au bore (BSS_1400) en fonction de la température.*

| Echantillon | Contraction de volume de maille (%) |
|---|---|
| **BP4_1200** | -1,13 |
| **BSP_1400** | -1,12 |
| **BSB_1400** | -2,24 |
| **BSS_1400** | -2,19 |

*Tableau IV.7 : contractions des volumes de maille des différents échantillons entre 400 et 25°C.*

**A retenir :**

- La présence des dopants (P, B et S) stabilise la phase β-$Ca_2SiO_4$. Cependant, les échantillons cuits à 1400 °C montrent une meilleure stabilité comparativement aux échantillons cuits à 1200 °C. La stabilisation est accompagnée d'un déplacement significatif des raies de diffraction.
- Les analyses thermiques ont montré que l'ajout des dopants modifie les températures des différentes transformations allotropiques (α↔α'$_H$ et β↔α'$_L$) en les abaissant par rapport à l'échantillon pur. Les températures des transformations dépendent de la nature du dopant.
- Lors du refroidissement, les échantillons cuits à 1400 °C subissent une transformation α→β. Ceux qui sont cuits à 1200 °C subissent une transformation α'→β.
- Le comportement métrique de la maille de β-$Ca_2SiO_4$, en présence des différents dopants et en fonction de la température est anisotrope. La variation des paramètres de maille en fonction de la température dépend de la nature du dopant.
- La contraction de la maille au cours du refroidissement dépend de la nature du dopant. En effet, β-$Ca_2SiO_4$ dopé par le soufre et le bore se contracte environ deux fois plus que l'échantillon pur ou l'échantillon dopé phosphore.

## 3.4 Analyse élémentaire de surface (XPS)

Les résultats obtenus par la diffraction des rayons X ont suggéré que la présence des dopants a un impact sur la cristallographie de la maille de β-$Ca_2SiO_4$, ainsi que sur son comportement en fonction de la température. Cependant, les observations nous poussent à envisager d'autres hypothèses comme la formation de dislocations et de défauts structuraux, ou la ségrégation d'impuretés à la surface des particules. Ainsi, nous avons étudié par XPS les échantillons dopés afin d'avoir une analyse élémentaire de la surface de nos échantillons en fonction de la nature du dopant.

Les spectres XPS sont enregistrés sur les échantillons traités à 1400 °C (figure IV.11). En plus des éléments d'intérêt (O 1s, Ca 2p, Si 2p, P 2p, B 1s et S 2p), des spectres de C 1s ont été observés pour tous les échantillons, ce qui peut être dû à la sensibilité de β-$Ca_2SiO_4$ au dioxyde de carbone. Sa présence est utile car elle peut nous aider à calibrer l'échelle d'énergie en réglant l'énergie de C-C à 285,0 eV. En raison des faibles concentrations en éléments dopés, il était impossible de réaliser des études quantitatives. Par conséquent, seule une analyse qualitative a été effectuée. Pour les éléments principaux (Ca, Si et O), les pics ont été déconvolués.

Les minéraux silicatés ont été étudiés par Okada et al. [13]. Malheureusement, β-$Ca_2SiO_4$ seul n'a jamais été étudié. Black et al. [14] ont étudié par XPS des phases de clinker Portland, y compris la belite (β-$Ca_2SiO_4$ + impuretés), et ont déterminé l'énergie des liaisons (EL) des principaux composants de cette phase (Ca 2p, Si 2p et O 1s) sans essayer de détecter les impuretés ou d'examiner la chimie de surface. Dans la présente étude, les trois dopants ont

été examinés afin de comprendre la chimie de surface de β-$Ca_2SiO_4$ dopé. Les valeurs des ELs de Ca 2p et Si 2p pour les trois échantillons sont présentées dans le tableau IV.8. Les valeurs des ELs Ca 2p et Si 2p sont similaires à celles rapportées par Black et al. [15] pour les phases anhydres. Si des hydrates peuvent se former sur la surface, il peut en résulter un léger décalage de EL pour Si 2p vers des valeurs plus élevées et donc une diminution du $\delta_{Ca2p\text{-}Si2p}$ comparativement à la phase anhydre. Nos valeurs, respectivement 245,85 eV, 245,82 eV et 245,85 eV pour BSP_1400, BSB_1400 et BSS_1400, sont inférieures aux valeurs des échantillons anhydres rapportées par Black et al. [15] (246,07 eV). Par conséquent, nous pouvons considérer que la surface des échantillons peut être légèrement hydratée et/ou carbonatée.

L'ajustement gaussien du pic O 1s montre des différences importantes entre les échantillons : les échantillons BSP_1400 et BSB_1400 présentent trois pics qui se chevauchent partiellement, et BSS_1400 présente un faible pic supplémentaire. Il est rapporté dans la littérature que β-$Ca_2SiO_4$ peut donner deux pics O 1s [14]. Ceci est lié à la nature de l'oxygène. En effet, il existe deux types d'oxygène : 'bridging' et 'non-bridging'. Le premier, qui est le moins énergétique, correspond aux atomes d'oxygène de type Si-O-Si. Ce type peut apparaître dans le cas de la formation des C-S-H sur la surface des particules. Le deuxième résulte de la formation des groupements Si-O-X (X est un autre élément chimique ; C, Ca…). Par ailleurs, la structure de β-$Ca_2SiO_4$ est construite par des tétraèdres $SiO_4$ isolés, ce qui donne des oxygènes de type 'non-bridging'. Ainsi, les deux pics O1 et O2 des spectres XPS des trois échantillons peuvent être attribués à ces deux types d'oxygène. Le pic O1 est plus intense que le pic O2, car il est associé à deux contributions, à savoir les atomes d'oxygène dans la structure anhydre et dans les hydrates. Ainsi, les pics d'oxygène confirment la formation d'hydrates à la surface des particules. Les défauts structuraux et les sites vacants d'oxygène peuvent conduire à l'apparition d'un pic additionnel dans le spectre XPS de l'oxygène [16]. Dans ces conditions, le troisième pic O3 peut être dû à la formation des défauts structuraux au niveau des sites d'oxygène. Dans le cas du soufre, nous détectons la formation d'un quatrième pic O4 avec une forte énergie de liaison (533,80 eV), ce qui peut être dû à l'adsorption des molécules d'eau sur la surface qui se combinent avec les atomes de soufre sur la surface de β-$Ca_2SiO_4$ [17].

Les spectres XPS des principaux éléments (Ca, Si et O) sont conformes aux études de la littérature et confirment la présence d'une certaine quantité d'hydrates ou/et de carbonates. En revanche, à notre connaissance, l'analyse XPS des dopants sur la surface de β-$Ca_2SiO_4$ n'a pas été étudiée dans la littérature. Dans le cas de l'échantillon BSP_1400, le pic P 2p apparaît à 133,26 eV. Cela correspond à la molécule $CaHPO_4$, ce qui peut s'expliquer par l'hydratation partielle de la surface. Il est rapporté dans la littérature que la présence de phosphore dans les phases anhydres cimentaires conduit à un retard de prise causé par la formation d'une couche d'hydroxyapatite sur la surface des anhydres qui empêche ou ralentit leur dissolution.

Dans le cas de BSB_1400, malgré la faible intensité du pic, on peut noter la présence de deux pics (figure IV.11). Cela pourrait être lié à la présence de deux types de bore à la surface. Selon la littérature, le pic avec EL la plus basse peut être attribué à la liaison carbone-bore en raison de l'existence de carbonates à la surface. Le second peut être attribué aux liaisons bore-oxygène. Finalement, dans le cas du soufre, le pic S 2p apparaît à 169,17 eV, ce qui peut être attribué à C-S = O [17] et lié au pic O4 de l'oxygène.

Ces résultats montrent que la surface de β-$Ca_2SiO_4$ est très sensible à l'hydratation et à la carbonatation. Les trois dopants ont été détectés sur la surface, même si leur concentration est faible. Ces dopants peuvent conduire à la formation d'hydrates et/ou se lier aux carbonates et influencer la chimie de surface de β-$Ca_2SiO_4$. Cependant, la technique XPS appliquée à nos échantillons ne nous permet pas de mener une analyse quantitative des dopants. Ainsi, nous avons exploré des techniques complémentaires.

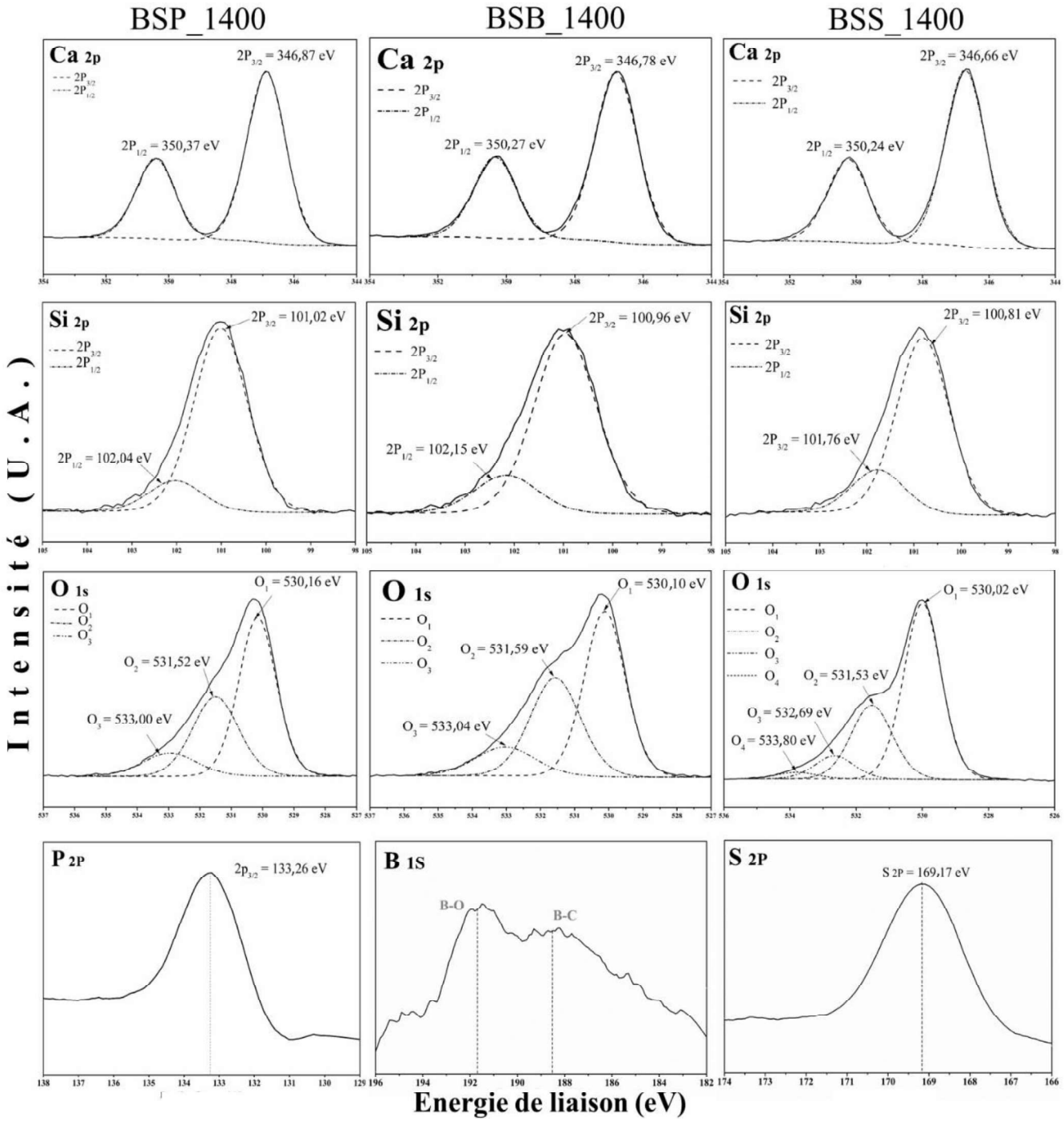



*Figure IV.11 : spectres XPS des différents échantillons dopés (BSP_1400, BSB_1400 et BSS_1400).*

| | **BSP_16** | **BSB_16** | **BSS_16** | ***Black et al.* [14]** |
|---|---|---|---|---|
| **Ca 2p3/2** | 346,87 | 346,78 | 346,66 | 346,87 |
| **Ca 2p1/2** | 350,37 | 350,27 | 350,24 | - |
| **Si 2p3/2** | 101,02 | 100,96 | 100,81 | 100,80 |
| **Si 2p1/2** | 102,04 | 102,15 | 101,76 | - |
| **$\delta_{Ca\ 2p-Si\ 2p}$** | 245,85 | 245,82 | 245,85 | 246,07 |

*Tableau IV.8 : énergies des liaisons de Ca 2p et Si 2p des échantillons traités à 1400 °C. Comparaison avec résultats de Black et al. [14].*

## 4 Microstructure de β-$Ca_2SiO_4$

L'examen de la microstructure du polymorphe β a été effectué par microscopie électronique à balayage comme présenté dans le chapitre 2. Dans cette étude, nous nous sommes intéressés à trois aspects :

- état de surface ;
- microstructure des joints de grains ;
- morphologie des domaines de macles.

Des changements au niveau de la microstructure ont été enregistrés en fonction de la nature du dopant et de la température de cuisson. Afin d'apporter des explications, cette étude a été accompagnée par la microscopie électronique à transmission à haute résolution. Les conditions des observations sont détaillées dans le chapitre 2.

### 4.1 Microstructure de β-$Ca_2SiO_4$ pur

L'examen de la microstructure des particules de β-$Ca_2SiO_4$ (BP4_1200) montre la formation de particules maclées avec un aspect lisse (figure IV.12). En effet, les joints de grains (flèche blanche) ne montrent pas de déformations. Les domaines des macles sont bien délimités (flèche noire) et il n'y a pas de déformation visible.

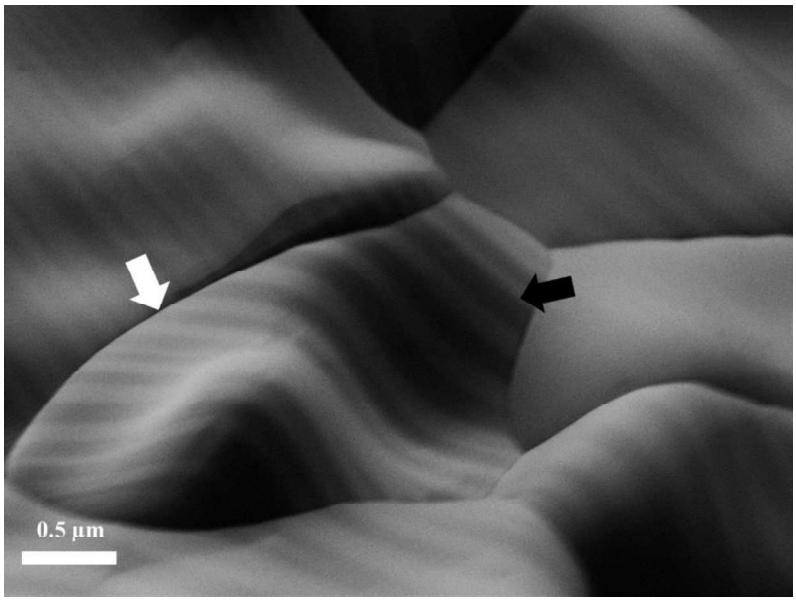



*Figure IV.12 : observation MEB de la microstructure des particules de l'échantillon BP4_1200.*

## 4.2 Dislocation et état de surface

### 4.2.1 Cas du phosphore

Dans le cas de l'addition de phosphore, la stabilisation de β-$Ca_2SiO_4$ se traduit par une déformation importante (zone repérée par des cercles sur la figure IV.13). La déformation de la surface crée un relief de surface qui est orienté perpendiculairement aux domaines des macles. Un tel relief de surface, qui accompagne la stabilisation du β polymorphe avec addition de phosphore, a été observé par Fukuda et al. [18], avec la même orientation. Il a été rapporté dans la littérature que le relief de surface était une déformation due à la contrainte générée au cours des transformations des phases α'→β et α→β, qui sont qualifiées de martensitique et ferro-élastique [9]. Cette contrainte peut déformer la microstructure de surface avec la présence de phosphore dans la structure. Cependant, l'intensité de cette déformation semble être influencée par la température de cuisson. En effet, visuellement, les déformations de BSP_1400 semblent plus intenses et plus abondantes que celles de BSP_1200. Ce fait est peut-être dû au type de β obtenu après refroidissement : la transformation α→β peut générer plus de contraintes que la transformation α'→β, ce qui expliquerait la différence de l'amplitude de déformation.

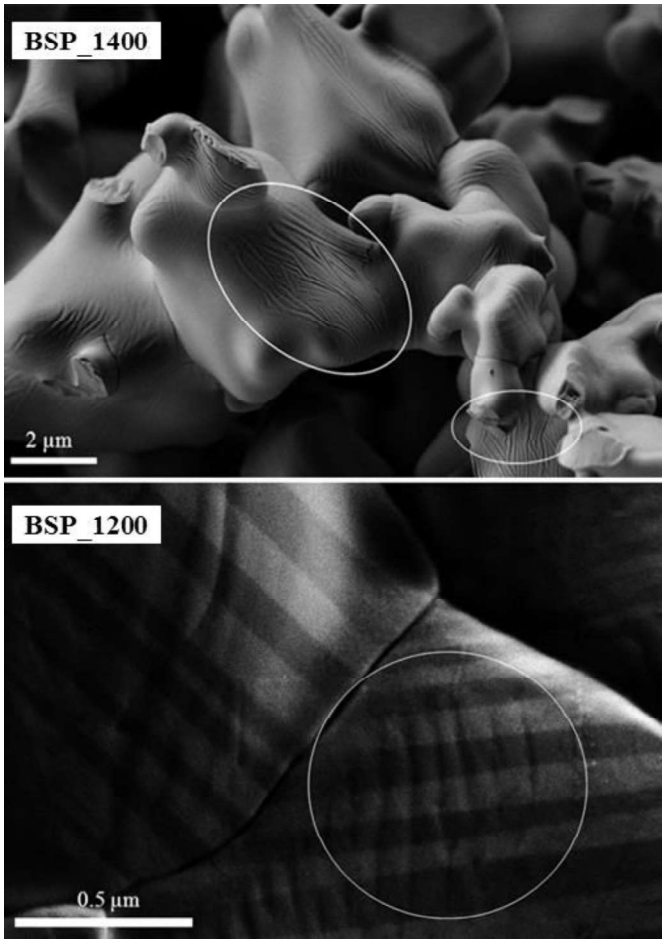



*Figure IV.13 : observation MEB des échantillons BSP_1400 et BSP_1200 montrant la formation d'un relief de surface (marqué avec des cercles) qui est perpendiculaire aux domaines des macles.*

### 4.2.2 Cas du bore

Les grains présentent des marches de glissement, avec une morphologie circulaire sur la surface (voir les flèches bleues sur les figures IV.14a et IV.14b). Les observations MET, ainsi que le cliché de diffraction (figure IV.14c), de BSB_1400 dans une zone déformée confirment

la formation de β-$Ca_2SiO_4$ orienté selon [$\bar{3}$01] avec l'absence d'une phase secondaire (amorphe ou cristallisée). En effet, l'absence d'anneaux sur le cliché de diffraction marque la haute cristallinité et l'absence d'une phase amorphe. Par rapport aux échantillons dopés P, ces observations peuvent être mises en relation avec une déformation provenant des transformations martensitiques α'→β et α→β formant la structure β.

La présence de ces déformations n'a pas été détectée dans le cas de l'échantillon BSB_1200. Cette absence peut être liée à la différence d'intensité de la déformation générée entre la transformation α→β et α'→β. En inspectant l'échantillon BSB_1400 par microscopie électronique à transmission à haute résolution, nous avons enregistré la formation de défauts tels que la dislocation coin (figure IV.15). L'inverse de la transformation de Fourier selon [002] (figure IV.15c) démontre clairement l'existence d'un demi-plan supplémentaire (002). Par conséquent, le mouvement des dislocations peut être à l'origine de la formation de ces marches de glissement, comme le montrent les figures IV.14 a et b. Le système de glissement est alors de type $(020)\langle 002\rangle$. Le mouvement des dislocations nécessite de l'énergie. La contrainte générée lors de la formation de la structure β pourrait fournir suffisamment d'énergie pour déplacer les dislocations vers la surface, ce qui explique l'absence de ces déformations pour l'échantillon BSB_1200 car sa transformation en β fournit une énergie de contrainte inférieure.

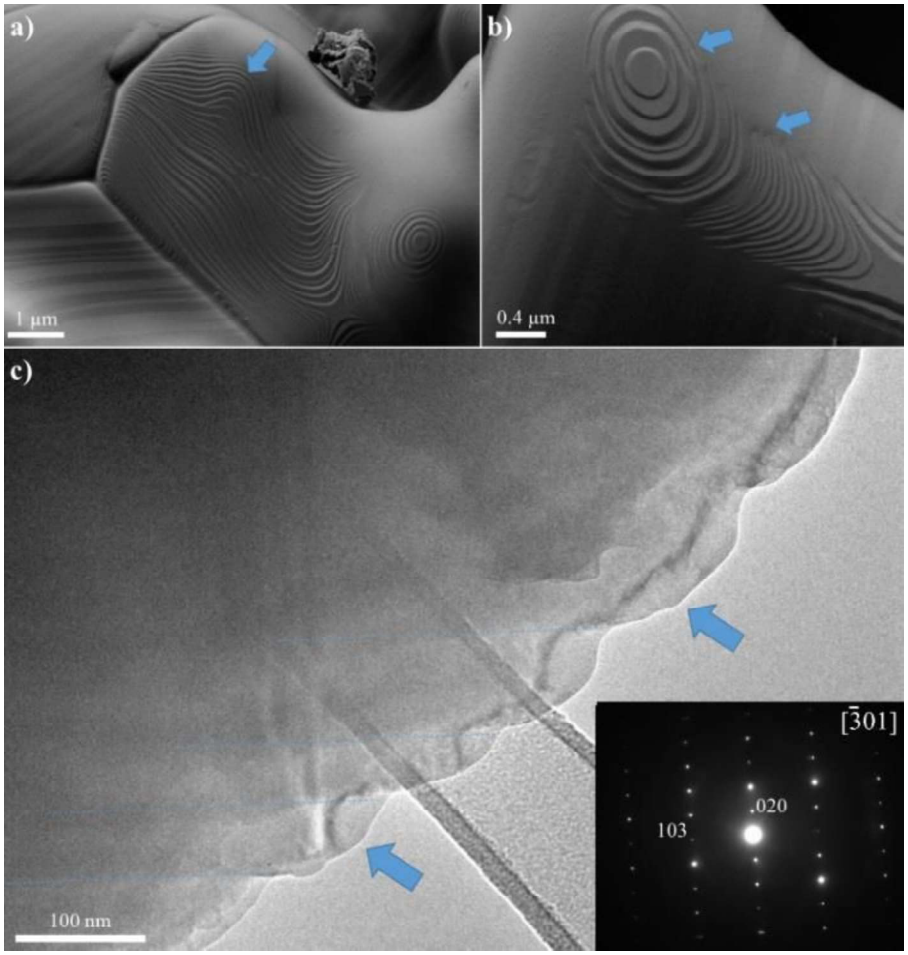



*Figure IV.14 : a) et b) observations MEB de l'échantillon BSB_1400 montrant la formation des déformations circulaires sur la surface des grains. c) Observation MET montrant la formation des glissements (marqués par des flèches bleues) et cliché de diffraction selon l'axe de zone β* [$\bar{3}$01].

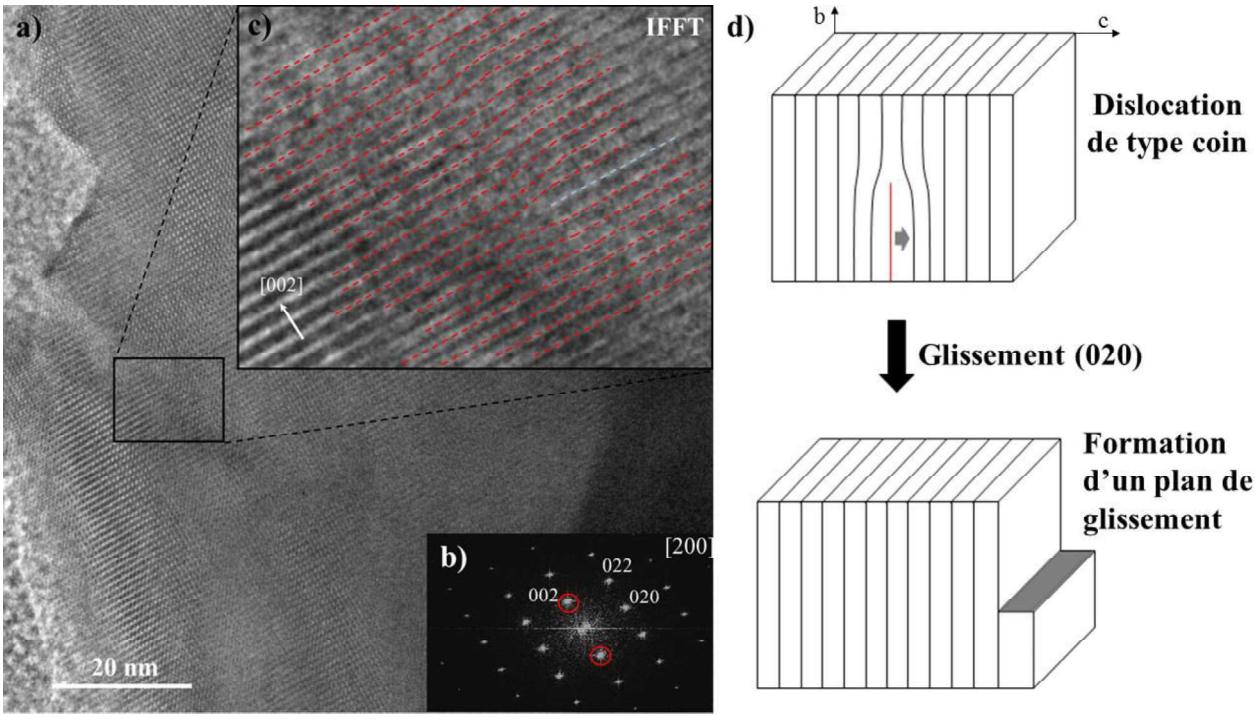



*Figure IV.15 : a) et b) observation MET-HR de l'échantillon BSB_1400 et transformée de Fourrier confirmant la présence de β-$Ca_2SiO_4$ orientée selon* [200]. *c) Transformée de Fourrier inverse selon la direction* [002] *montrant la présence d'un plan supplémentaire (en bleu) et confirmant la présence des dislocations coins. d) Schéma montrant le glissement du plan supplémentaire, ce qui engendre la déformation de la surface.*

### 4.2.3 Cas du soufre

La morphologie de surface est différente de celle des échantillons dopés au bore et au phosphore. En effet, BSS_1400 se caractérise par la formation de creux de gravure à la surface des grains d'une taille de l'ordre de 10 nm (flèches bleues, figure IV.16). L'échantillon BSS_1200 présente quant à lui une surface similaire à celle de l'échantillon pur.

Afin de proposer une interprétation, nous avons utilisé la MET-HR. L'examen de l'empilement atomique de β-$Ca_2SiO_4$ montre bien le cisaillement des plans (101), ce qui confirme la présence des dislocations de type vis. La figure IV.17 confirme la présence du réseau monoclinique orienté selon [200] avec la formation de défauts au sein du réseau. Ces déformations peuvent être des dislocations de type vis comme présenté dans le schéma sur la figure IV.17. La formation de creux sur la surface peut être liée au mouvement des dislocations. Ce mouvement nécessite généralement une contrainte pour pouvoir se produire. Cette contrainte provient de la transformation α'→β au cours du refroidissement depuis 1400 °C. Comme nous l'avons déjà mentionné, la transformation α→β peut générer plus de contraintes que la transformation α'→β. Par conséquent, le mouvement des dislocations dans le cas de l'échantillon BSS_1400 est plus probable que pour l'échantillon BSS_1200. Ainsi, ce phénomène pourrait expliquer le changement de microstructure de l'échantillon BSS_1400 et le mouvement de telles dislocations pourrait induire la formation de creux à la surface des grains. Une autre observation MET confirme aussi la présence de dislocations de type vis comme présenté dans la figure IV.18.

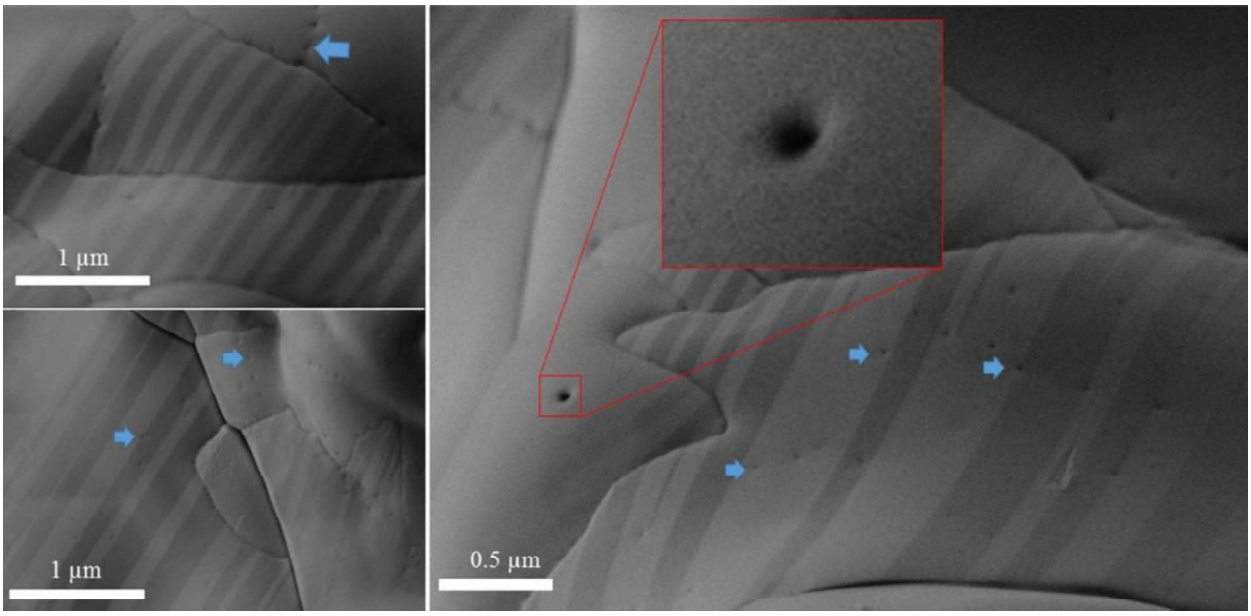



*Figure IV.16 : observation MEB de l'échantillon BSS_1400 montrant la présence des creux de gravure sur la surface des grains de β-$Ca_2SiO_4$.*

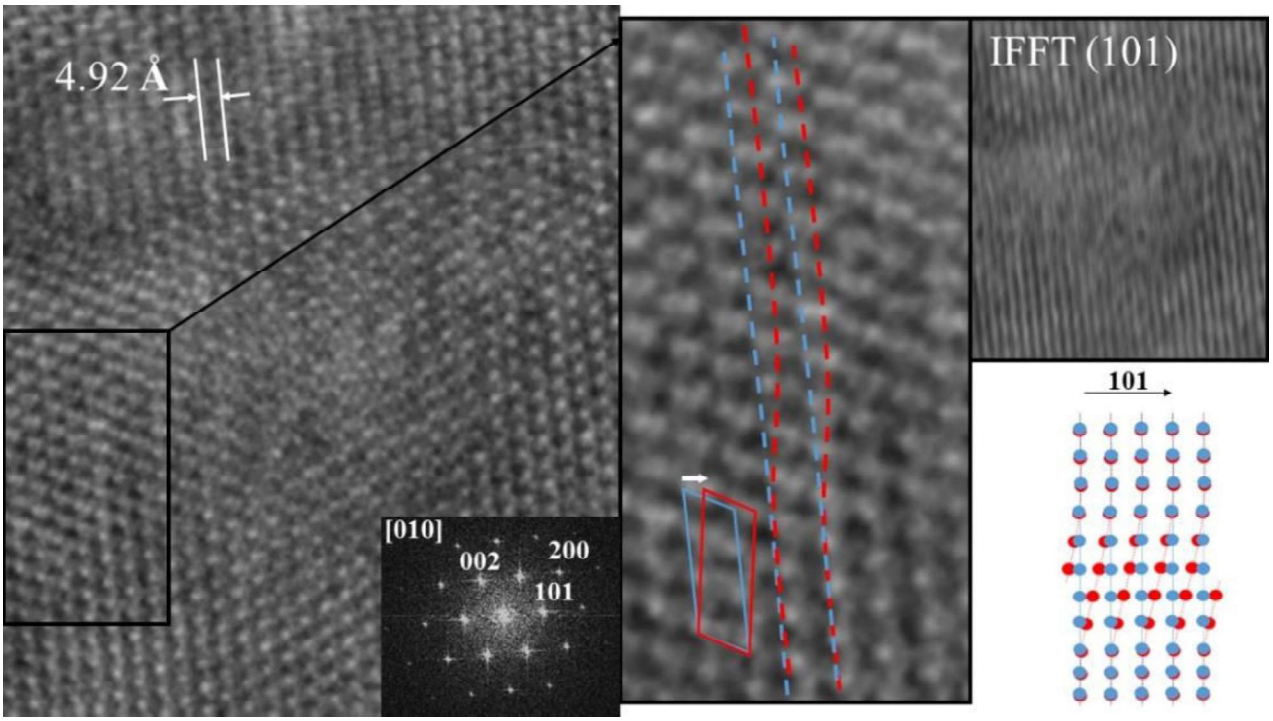



*Figure IV.17 : observation MET-HR de l'échantillon BSS_1400 selon l'axe de zone* [010] *montrant la présence d'une dislocation vis générée par le cisaillement des plans* [101]. *Le modèle atomique explique le mécanisme de la déformation.*

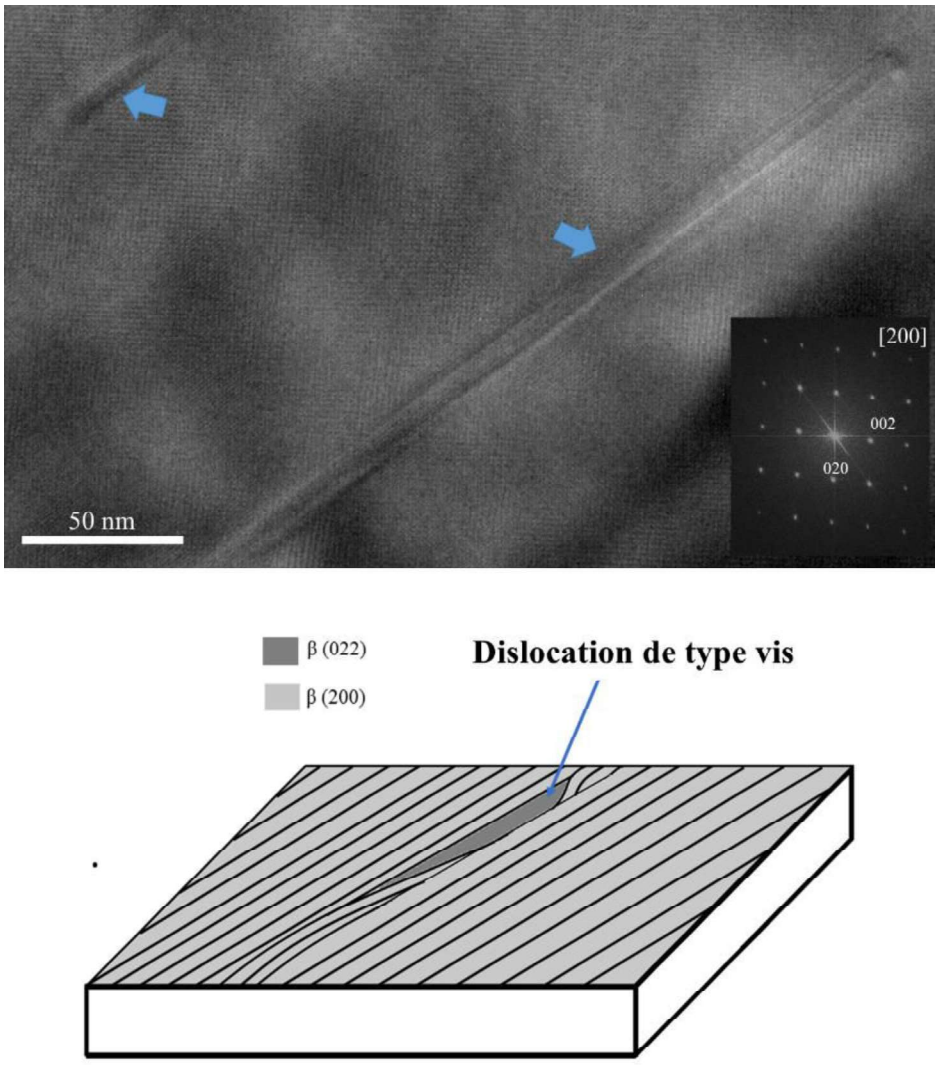



*Figure IV.18 : observation MET montrant la présence d'une déformation dans le réseau qui correspond à une dislocation vis.*

**A retenir :**

- Par comparaison avec l'échantillon de référence, Un traitement thermique à 1400 °C des échantillons dopés conduit à des déformations de la surface contrairement à la cuisson à 1200 °C. Ce fait est probablement dû à la différence entre les deux types de transformations α→β (cuisson à 1400 °C) et α'→β (cuisson à 1200 °C). La transformation α→β génère plus de contraintes que la transformation α'→β, ce qui peut être à l'origine de l'apparition des déformations sur la surface des particules de β.
- La présence de phosphore déforme la surface d'une façon anisotrope en créant des reliefs perpendiculaires aux domaines des macles. Ces reliefs sont le résultat d'une contrainte générée lors de la transformation α→β.
- L'ajout de bore se traduit par l'apparition de marches concentriques, associées à la formation de dislocations coin.
- Avec le soufre, la surface présente des creux, associés à des dislocations vis.

## 4.3 Microstructure des joints de grains

Les joints de grains (JGs) dans un matériau sont considérés comme des dislocations planaires. Ils ont un effet important sur l'évolution de la taille des particules au cours du frittage. Ils contribuent également à la stabilité des phases puisqu'ils ont une énergie qui dépend de leurs microstructures. Cette microstructure peut être influencée par différents paramètres : traitement thermique et présence de dopants. Dans cette partie de notre travail, nous avons essayé de voir l'impact de ces deux facteurs sur la microstructure des JGs au sein de β-$Ca_2SiO_4$.

Des observations MEB ont été réalisées sur les différents échantillons (figure IV.19). La microstructure des JGs dépend largement de la nature du dopant et du traitement thermique. Des changements de morphologie des JGs sont visibles par comparaison à l'échantillon de référence BP4_1200 (figure IV.12).

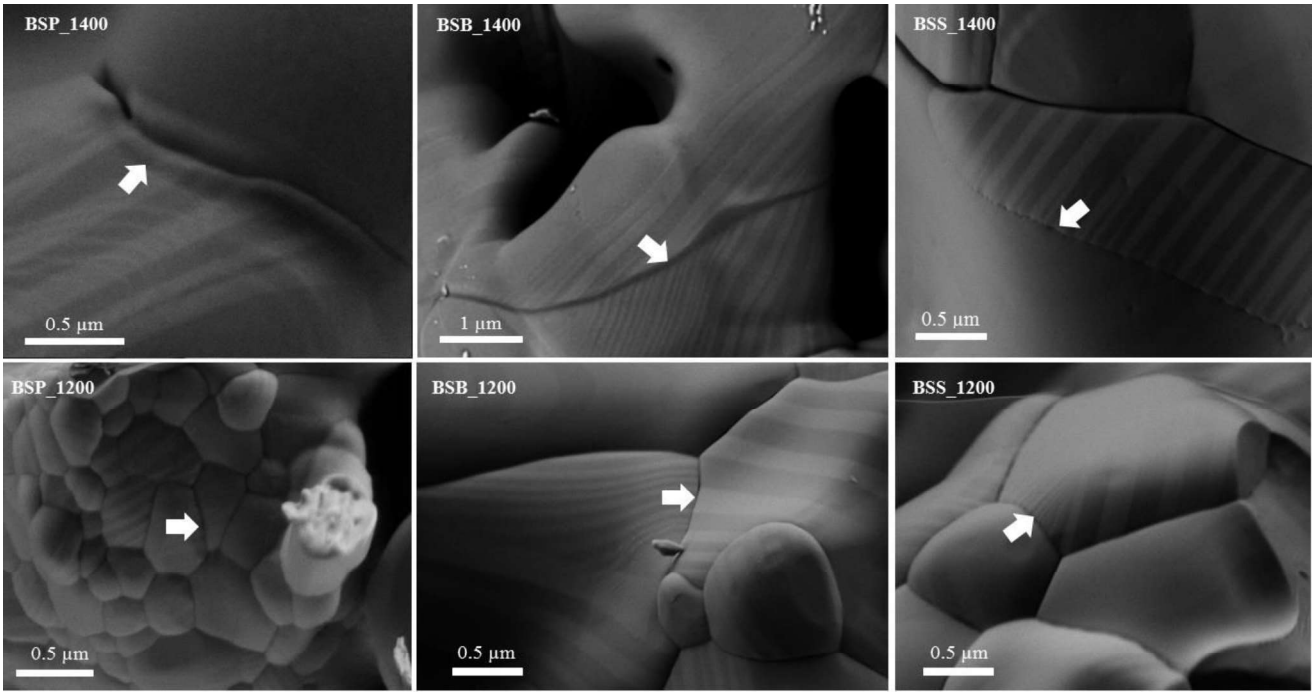



*Figure IV.19 : observations MEB des joints de grains (repérés par des flèches blanches) des différents échantillons en fonction de la nature du dopant et du traitement thermique.*

### 4.3.1 Cas du phosphore

La cuisson à 1400 °C conduit à un changement de la microstructure des JGs en comparaison avec l'échantillon référence. La microstructure des JGs de l'échantillon cuit à 1200 °C est similaire à celle de l'échantillon référence. La présence du phosphore conduit à la formation d'un sillon au niveau des JGs comme présenté sur la figure IV.19. Ce fait peut être lié à la ségrégation du phosphore au joint de grains. Le changement de la microstructure du sillon des JGs peut influencer l'énergie des JGs [19], qui peut être estimée par l'équation de Mullin [20] :

$$\frac{\gamma_{JG}}{\gamma_S} = 2\cos(\frac{\Psi}{2}) \qquad \text{(IV.2)}$$

où $\gamma_{GJGs}$ est l'énergie du JGs, $\gamma_S$ est l'énergie de surface et Ψ est l'angle du dièdre. Selon les observations du MEB (figure IV.20), le changement de la microstructure du sillon des JG, qui serait causé par la présence du phosphore, conduit à une modification de l'angle du dièdre. En admettant que les énergies de surface des deux échantillons (pur et dopé) soient les mêmes, l'augmentation de l'angle du dièdre conduit à la réduction de l'énergie des JGs.

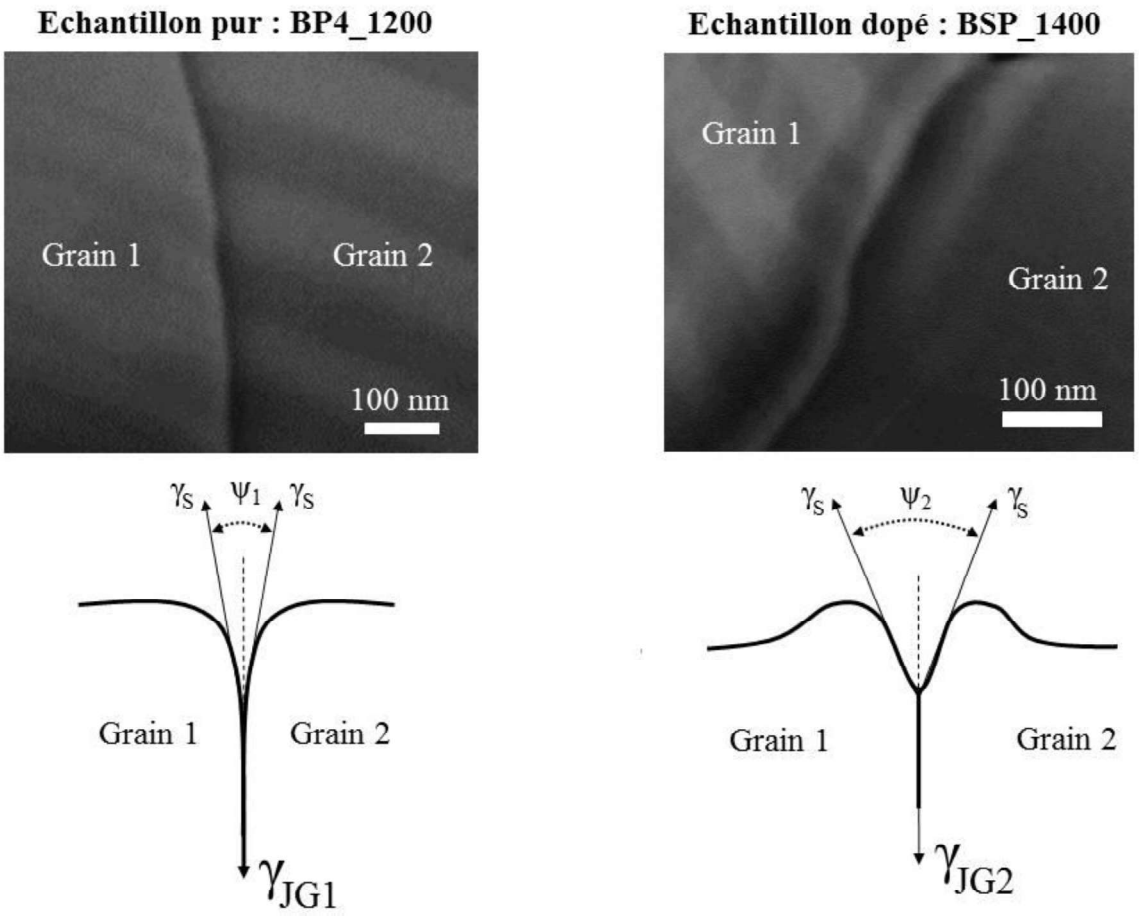



*Figure IV.20 : effet de la présence du phosphore sur la microstructure de sillon des JGs par rapport à l'échantillon pur. Schématisation du changement de l'angle de dièdre selon les observations MEB.*

4.3.2 Cas du bore

Des modifications au niveau de la microstructure des JGs ont été enregistrées pour l'échantillon BSB_1400. Ces modifications sont différentes de celles observées dans le cas de phosphore. En effet, le changement consiste en l'apparition de ce qui ressemble à une interphase au niveau des JGs (marquée par une flèche blanche sur la figure IV.19). Ce fait est peut-être lié à la ségrégation du bore au niveau des JGs. Cependant, BSB_1200 ne présente pas la formation d'une interphase. La formation de cette interphase pourrait trouver son origine dans la différence de solubilité du dopant entre les polymorphes α et β, ce qui conduirait à la ségrégation du dopant au niveau du JGs pendant le refroidissement.

4.3.3 Cas du soufre

L'échantillon cuit à 1400 °C présente des déformations au niveau des JGs (flèche blanche sur la figure IV.19). L'échantillon cuit à 1200 °C présente quant à lui une microstructure des JGs similaire à celle observée dans le cas de l'échantillon référence. La présence des dislocations confirmée par MET pourrait expliquer les déformations au niveau des JGs. En effet, les dislocations peuvent être transmises d'un grain à un autre à travers les JGs [21] qui peuvent jouer le rôle d' obstacle aux mouvements des dislocations et ainsi devenir des 'puits' de dislocations [22]. Ce phénomène s'accompagne généralement d'une déformation de la microstructure des JGs avec la formation d'empilements ou '*pile up*' (comme présenté dans la figure IV.21 pour le cas d'un alliage) [21]. L'absence de telles déformations dans le cas de

BSB_1200 peut être expliquée par la faible contrainte dans le réseau qui n'arrive pas à fournir l'énergie requise pour le déplacement des dislocations. Cette interprétation est en accord avec les observations de l'état de surface dans le cas de la présence de soufre.

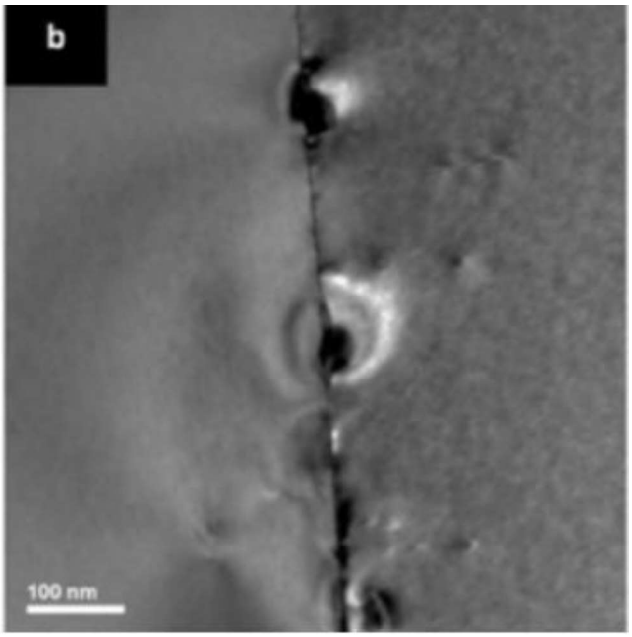



*Figure IV.21 : image MET d'un joint de grains montrant la présence des déformation « pile up » d'un alliage 600SA ( d'après [23]).*

**A retenir :**

- La présence des dopants (P, B et S) induit des déformations des JGs. La nature des changements de morphologie dépend de la nature du dopant.
- L'ajout de bore conduit à l'apparition d'une interphase.
- L'ajout de phosphore induit la formation d'un sillon thermique.
- L'ajout de soufre conduit à l'apparition de déformations au niveau des JGs.
- Les déformations observées au niveau des JGs lors de l'ajout des dopants peuvent contribuer à la stabilisation de la phase β-$Ca_2SiO_4$.

4.4 Microstructure des macles

Les macles sont considérées comme une dislocation planaire. La formation des macles nécessite de l'énergie. Ainsi, leur présence lors de la formation d'une phase peut jouer un rôle très important sur la stabilisation de cette phase. Ce fait a été bien étudié dans le domaine de la métallurgie et des phases formées à partir des transformations martensitiques. La phase β-$Ca_2SiO_4$ a une structure largement maclée. Les chercheurs pensent que cette propriété contribue à la stabilisation de ce polymorphe en consommant une partie de l'énergie libérée lors de la transformation α'→β [9,24]. Malgré l'importance de cette propriété, on trouve peu de travaux qui l'ont traitée.

L'énergie des macles dépend fortement de leurs morphologies [25]. Le changement de morphologie des macles a été bien étudié dans le cas des métaux [26]. Cependant, dans le cas des céramiques, la complexité des symétries cristallines et des transformations polymorphiques sont autant de points durs qui rendent la description des transformations martensitiques difficile (à l'exception de la zircone). En se référant à des travaux portant sur la description des macles en métallurgie, nous pouvons décrire différents types de morphologies de macles. La classification des morphologies des macles dépend de la morphologie des terminaisons des domaines des macles. Seiner et al. [25] ont suggéré la présence de trois types de morphologie comme présenté dans la figure IV.22 :

- *the general morphology ;*
- *the crossing twins morphology ;*
- *the zig-zag morphology.*

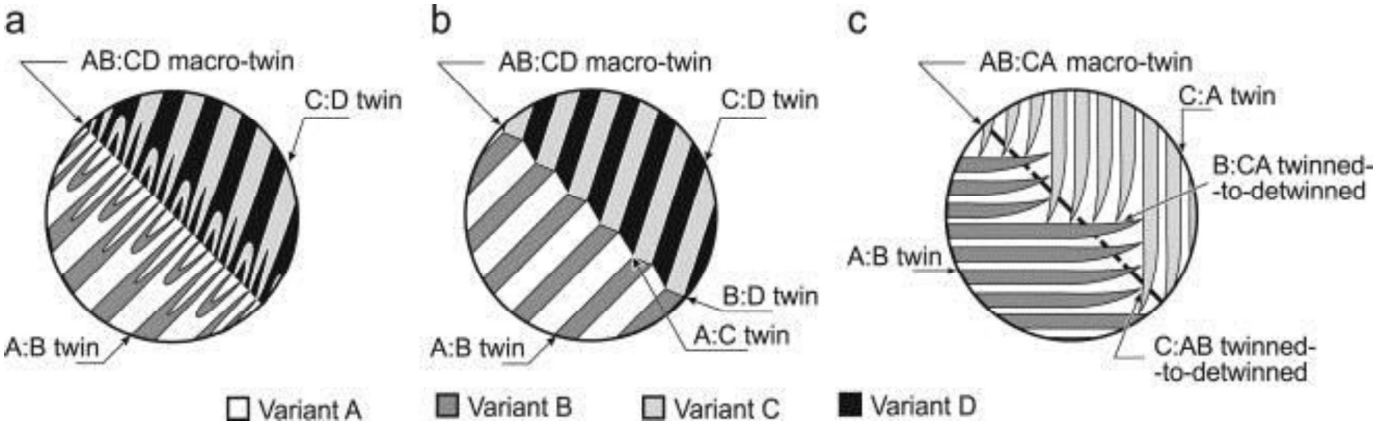



*Figure IV.22 : différents types de morphologie des macles identifiés en métallurgie ; a) the general morphology, b) the crossing twin morphology et c) the zig-zag morphology (d'après [25])*

Nous allons nous baser sur cette description des macles en métallurgie pour interpréter nos observations.

## 4.5 Evolution de la morphologie des macles en fonction des dopants

### 4.5.1 Examen de la morphologie des macles

La morphologie des macles de l'échantillon pur présente une morphologie proche de '*the crossing twins morphology*' telle que décrite par Seiner et al. [25] avec la formation de terminaisons de macle bien nettes (flèche blanche, figure IV.12). '*The crossing twins morphology*' exige que les domaines des macles soient positionnés de telle sorte que les plans de macle de part et d'autre des domaines se correspondent exactement aux interfaces et que la terminaison des domaines soit cohérente. Dans notre cas, les domaines des macles ne se correspondent pas exactement aux interfaces (JGs dans notre cas) (figure IV.23). Ainsi, nous proposons de nommer cette morphologie '*the pseudo-crossing twins morphology*'.

La morphologie des échantillons dopés (P, B et S) diffère de la morphologie de l'échantillon pur. En effet, en s'approchant des interfaces, les domaines des macles deviennent plus fins en formant des ramifications comme présenté dans la figure IV.24 (repérage par des flèches blanches). Il en résulte des aiguilles fines au niveau des interfaces. Cette morphologie correspond parfaitement à celle présentée par Seiner et al. [25] dans le cas de '*the general morphology*'. Ce changement de morphologie des macles en présence des dopants nous pousse à investiguer plus en profondeur l'origine de ce changement. Ainsi, les deux morphologies ont été examinées par MET-HR.

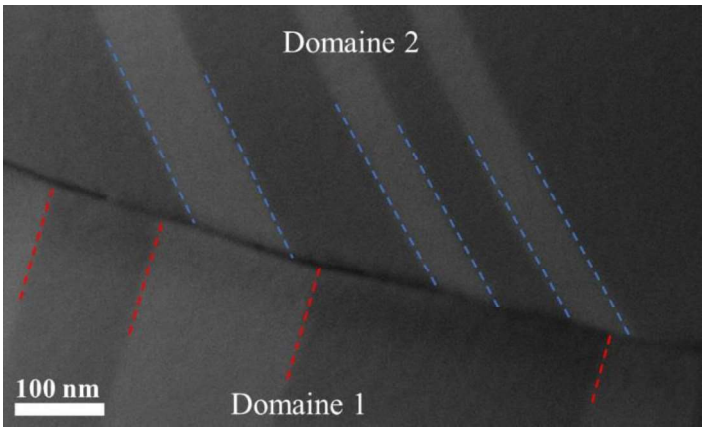



*Figure IV.23 : morphologie des domaines des macles de l'échantillon BP4_1200 au niveau du joint de grains montrant la non-cohérence entre les plans de macle des deux domaines.*

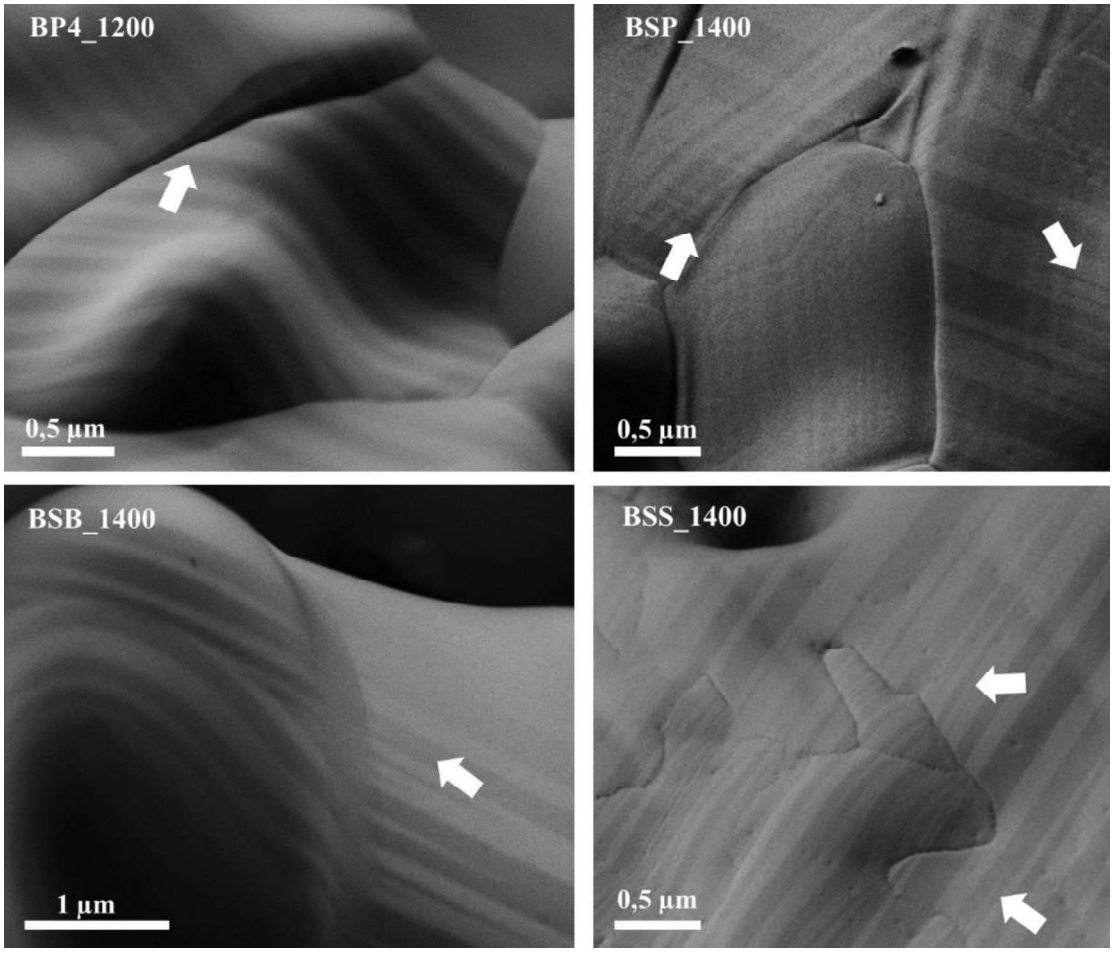



*Figure IV.24 : morphologie des macles en présence des dopants et dans le cas de l'échantillon de référence.*

4.5.2 Examen de l'effet de la nature des macles

Selon le mode de cisaillement de la maille durant la transformation $\alpha'_L \rightarrow \beta$, les macles dans β-$Ca_2SiO_4$ peuvent être de deux types, {100} et {001}. L'effet des dopants sur le type des macles a été étudié pour quelques dopants. Cependant, l'étude de la différence de la microstructure entre les deux types a été limitée à l'observation de la taille des domaines des macles. Kim et al. [9] ont annoncé que la taille des domaines de macle de type {001} est supérieure à celle de type {100}.

A notre connaissance, des travaux de recherche sur la morphologie des macles en fonction du type de macle n'ont pas été entrepris. Ainsi, nous avons étudié les deux morphologies par MET afin de voir s'il existe une relation entre le type de macle et le changement de morphologie. Pour cette étude, l'échantillon pur a été comparé au BSB_1400. Ce choix a été basé sur la forte présence de la morphologie de type *general morphology* dans le cas de l'ajout de bore. Les observations par MET confirment bien les différences entre les deux morphologies par la formation de ramifications dans le cas du bore comme présenté dans la figure IV.25 (domaines de macle finis pour BP4_1200 marqués par des flèches blanches, domaines de macle avec ramifications pour BSB_1400 marqués par des flèches noires). Alors que les morphologies sont distinctes, les clichés de diffraction confirment la présence des macles de type {100} dans les deux cas. Ainsi, le type de macle semble ne pas avoir de rapport avec le changement de la morphologie des macles. Par conséquent, nous avons écarté cette hypothèse.

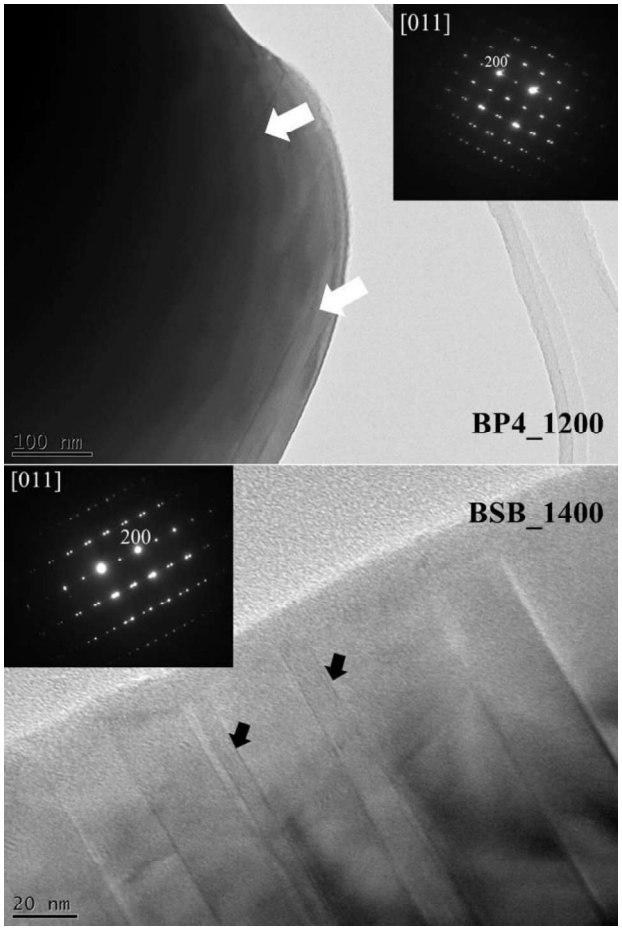



*Figure IV.25 : observations MET des domaines de macles de l'échantillon pur (BP4_1200) et de l'échantillon dopé bore (BSB_1400), accompagnées des clichés de diffraction.*

4.5.3 Explication du changement de morphologie de macle

Afin de comprendre le mécanisme de changement de la morphologie des macles en présence des dopants, nous avons analysé les joints de macles (JMs) par microscopie électronique haute résolution. Pour cette étude, nous avons comparé l'échantillon BSB_1400 avec l'échantillon référence. La raison de ce choix est toujours basée sur la forte présence de la morphologie déformée dans le cas de bore par rapport aux autres dopants. Les observations MET-HR sont présentées dans la figure IV.26 avec la morphologie correspondante de chaque JM observée par MEB. Les transformées de Fourrier (TF) des deux zones confirment bien la présence du réseau monoclinique dans les deux cas, orientés selon la direction [101]. Les deux

TFs montrent la présence d'une macle de type {100}. Dans le cas de l'échantillon pur, le JM (trait blanc discontinu) est parfaitement parallèle au plan de macle (200) (trait jaune continu). Par conséquent, les plans des deux domaines sont connectés d'une manière cohérente au niveau du JM. On parle, ainsi, d'un JM cohérent. Dans le cas de l'ajout de bore, le JM n'est pas totalement parallèle au plan de macle et les plans des deux domaines ne se connectent pas d'une façon cohérente. Le JM et le plan de macle forment un angle 'φ' (figure IV.26). Ainsi, on parle d'un JM incohérent. Le JM montre une discontinuité en présence du dopant.

Des auteurs ont affirmé que l'énergie d'un JM pouvait être très sensible à l'orientation du plan de macle [26]. En effet, l'énergie d'un JM incohérent est beaucoup plus élevée que celle d'un JM cohérent. Par exemple, l'énergie spécifique de surface d'un JM cohérent et d'un JM incohérent sont respectivement de 21 et 498 $mJ/m^2$ [26]. Il existe également une relation entre l'angle φ et l'énergie de JM [27]. L'allure de cette énergie en fonction de φ admet un minimum en point $\varphi = 0$ (figure IV.27). En outre, la présence d'une discontinuité de JM peut augmenter l'énergie de macle [28]. Ainsi, l'énergie des macles dans le cas de la présence de bore est bien supérieure à celle de l'échantillon pur. Par conséquent, un lien entre la morphologie des macles et la cohérence du JM peut être établi : l'augmentation de l'incohérence du JM et la formation des discontinuités augmentent l'énergie des JMs, ce qui peut être la cause de la formation des ramifications des domaines des macles au niveau des interfaces et du changement de la morphologie des macles comme illustré schématiquement dans la figure IV.28.

La question qui se pose est alors la suivante : quelle est l'origine de l'incohérence et de la discontinuité des JM ? En effet, comme pour le cas des JGs, les JMs peuvent être un obstacle aux mouvements des dislocations et des défauts dans la structure [29]. Ainsi, cette incohérence et cette discontinuité des macles peuvent être causées par la présence de défauts de structures et des dislocations. Nous avons déjà montré l'existence des dislocations dans les structures des échantillons dopés.

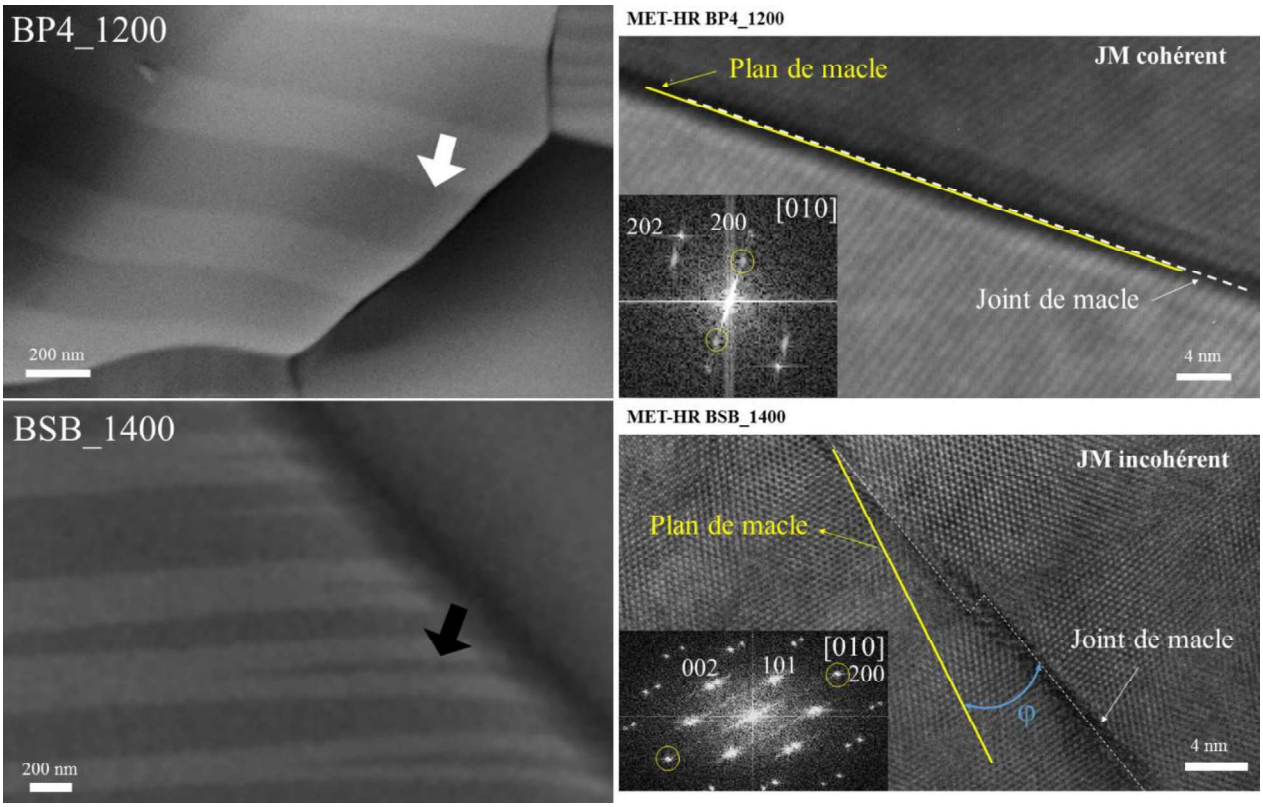



*Figure IV.26 : observations MEB de la morphologie des terminaisons des domaines des macles de l'échantillon pur et de l'échantillon dopé avec le bore. MET-HR et transformée de Fourrier des deux échantillons montrant la perte de la cohérence entre le JM et le plan de macle en présence de bore, ce qui peut etre en relation avec le changement de morphologie.*

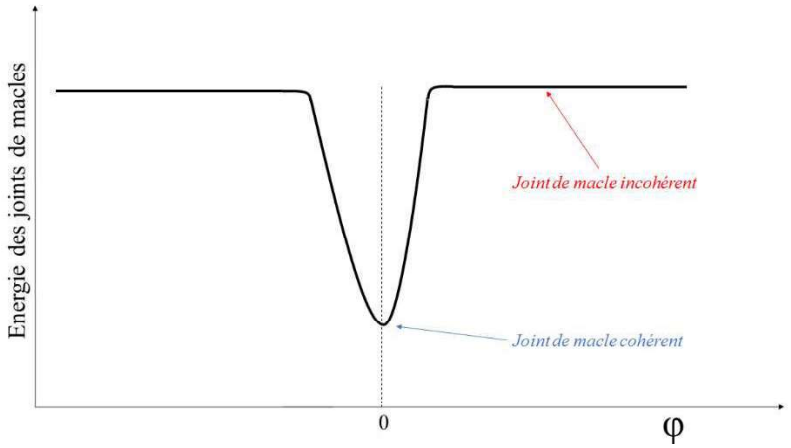



*Figure IV.27 : évolution de l'énergie des joints de macles en fonction de l'angle entre le JM et le plan de macle.*

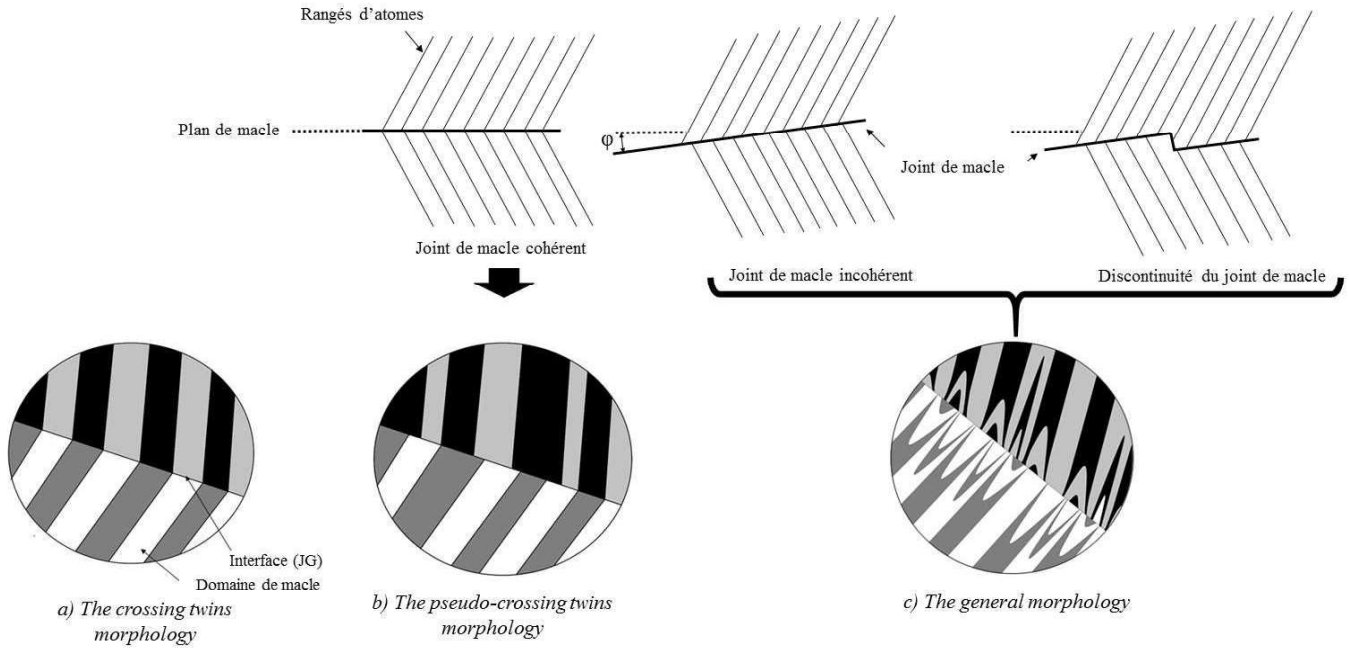



*Figure IV.28 : schéma montrant la relation entre la cohérence des JMs et la morphologie des macles.*

4.6 Mobilité des dislocations dans β-$Ca_2SiO_4$

Afin de déplacer une dislocation (type vis, coin ou mixte) à travers des plans d'atomes dans une structure, il faut fournir une force nécessaire qui dépend des propriétés de la structure et de la dislocation [30]. Cette force est appelée la contrainte de Peierls [31]. Comme nous l'avons présenté dans le chapitre 1, cette contrainte est plus élevée dans le cas des céramiques par comparaison aux métaux. Cette différence est liée à la compacité des empilements, plus élevée dans les structures métalliques [31] que dans les céramiques. En effet, plus la structure est compacte, plus la contrainte de Peierls est faible, ce qui induit plus de mobilité des dislocations dans la structure [31].

La mobilité des dislocations dans la structure de β-$Ca_2SiO_4$ a été étudiée par Shahsavari et al. [32]. Cette étude est basée sur des calculs numériques en tenant compte de quelques paramètres de la structure. En revanche, nous notons que dans leurs modèles, différents paramètres ont été négligés : présence des macles et des joints de grains. Ces calculs numériques ont aussi été basés sur l'observation d'une dislocation type coin (figure IV.29). Ils ont estimé que la valeur de cette contrainte est élevée dans le cas de β-$Ca_2SiO_4$ (164,442 MPa). Ainsi, d'après ces valeurs, nous nous attendons à une faible mobilité des dislocations. Cependant, dans le cas de l'ajout de bore et de soufre, les déformations observées au niveau des JGs et des JMs ont été reliées à la mobilité des dislocations.

Par ailleurs, cette contrainte est peut-être estimée par le modèle de Peierls-Nabarro. Ce modèle propose une relation entre l'amplitude de cette contrainte et la largeur de la dislocation (ou zone perturbée par rapport au reste du réseau) comme présenté par l'équation IV.3 [30]:

$$\tau_{PN} \approx G e^{-\left(\frac{2\pi w}{b}\right)} \qquad \text{(IV.3)}$$

où $\tau_{PN}$ est la contrainte de Peierls-Nabarro, $w$ est la largeur de la dislocation et b est le module du vecteur de Burgers. L'augmentation de la largeur de la dislocation (w) conduit à la diminution de la contrainte nécessaire pour faire bouger une dislocation. La diminution de b, associée à une diminution de la distance interatomique, conduit aussi à la diminution de la

contrainte. C'est pour cela que les dislocations se déplacent plus facilement dans les structures métalliques que dans céramiques. En reprenant les observations des dislocations de type coin issues des travaux de Shahsavari et al. [32] et celles de notre travail, nous avons comparé la largeur des deux dislocations (figure IV.29. 1 : observation de Shahsavari et al. [32], 2 : notre observation). Dans notre cas, la largeur de la dislocation est beaucoup plus grande que celle de Shahsavari et al. [32]. En supposant que le module de cisaillement est le même pour les deux cas nous pouvons écrire :

$$\frac{\tau_{PN1}}{\tau_{PN2}} \approx \frac{e^{-\left(\frac{2\pi w_1}{b_1}\right)}}{e^{-\left(\frac{2\pi w_2}{b_2}\right)}} \quad \rightarrow \quad \frac{\tau_{PN1}}{\tau_{PN2}} \approx 68{,}31 \qquad \text{(IV.4)}$$

où $\tau_{PN1}$ et $\tau_{PN2}$ sont respectivement les contraintes de Peierls-Nabarro pour le cas de Shahsavari et al. [32] et pour notre cas. La contrainte dans notre cas est environ 68 fois plus faible. Cette différence peut être liée aux conditions de préparation des échantillons, notamment le choix du dopant pour stabiliser ce polymorphe. Ainsi, nous pouvons conclure que la mobilité des dislocations dans la structure β-$Ca_2SiO_4$ dépend des conditions de préparation et essentiellement de la nature du stabilisant.

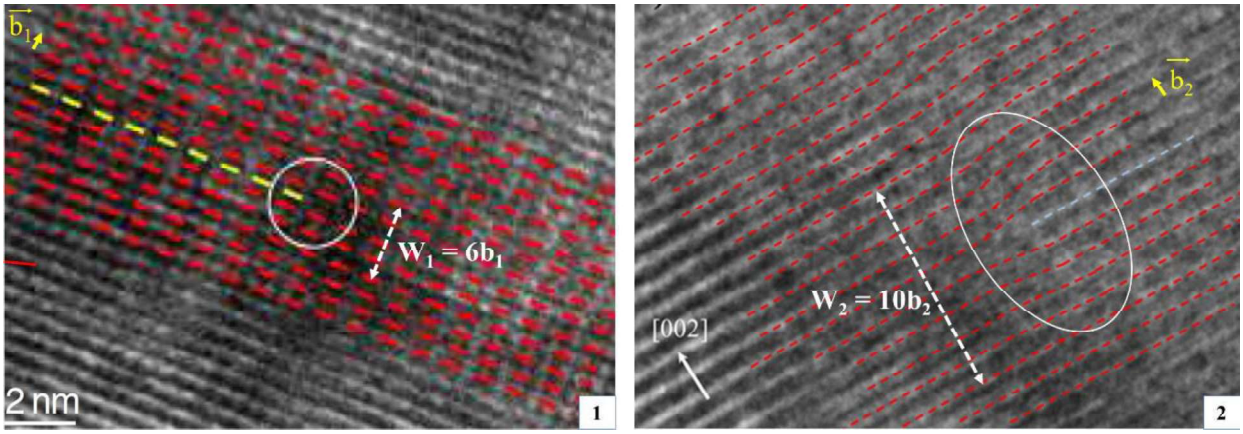



*Figure IV.29 : observations MET-HR des dislocations de type coin dans la structure de β-$Ca_2SiO_4$ : 1) observation de Shahsavari et al. [32], 2) observation dans notre cas BSB_1400 ($\vec{b}$ : vecteur, w : largeur de la dislocation).*

D'autre part, dans notre travail, nous avons constaté des déformations au niveau de la microstructure que nous avons attribuées à la mobilité des dislocations dans le cas de l'ajout de bore et de soufre. Dans le tableau IV.7, en utilisant la DRX en fonction de la température, nous avons constaté que la contraction de la maille dans le cas de ces deux dopants est environ deux fois plus élevée que dans le cas de l'ajout de phosphore et de l'échantillon pur. La mobilité des dislocations est liée à la distance interatomique. Plus la distance est faible, plus les dislocations sont mobiles. Ainsi, la meilleure mobilité dans le cas du dopage au soufre ou au bore peut être aussi attribuée à la contraction élevée de la maille, ce qui diminue la contrainte de Peierls.

**A retenir :**

- Dans ce présent travail, nous avons essayé d'apporter d'autres observations expérimentales afin de donner davantage d'explications sur le mécanisme de stabilisation. La présence des dopants produit des modifications au niveau de la morphologie des macles en créant une incohérence entre les JMs et les plans des macles.
- La présence des dopants conduit à la modification de la morphologie des macles en passant de « *the pseudo-crossing twin morphology* » à « *the general morphology* ».
- Cette incohérence augmente significativement l'énergie des macles, ce qui peut contribuer à mieux stabiliser de β-$Ca_2SiO_4$ en consommant plus de contraintes lors de la transformation $\alpha'_L \rightarrow \beta$.
- La mobilité des dislocations a été étudiée en utilisant le modèle Peierls-Nabarro et comparée avec des travaux antérieurs. La contrainte de Peierls-Nabarro dans notre cas est très inférieure à celle présentée par des travaux antérieurs, ce qui induit une meilleure mobilité des dislocations.

## 5 Réactivité de β-$Ca_2SiO_4$ en fonction des dopants

La réactivité hydraulique d'un matériau dépend fortement de la cinétique de dissolution des phases anhydres, qui est la première étape d'hydratation. Dans la littérature, le phénomène de dissolution de β-$Ca_2SiO_4$ est peu étudié. Nicoleau et al. [33] ont examiné la dissolution d'un point de vue cinétique et thermodynamique en travaillant sur l'alite ($Ca_3SiO_5$). Pour ces auteurs, la dissolution est initiée par la formation de figures d'attaque sur la surface. Les sites de formation de ces figures d'attaque sont les défauts et les dislocations présents à la surface des grains. Ils ont suivi la formation des figures d'attaque sur la surface de l'alite par microscopie électronique à balayage.

Ce type d'étude n'a pas été mené sur la surface de β-$Ca_2SiO_4$. C'est la raison pour laquelle nous avons entrepris d'étudier la dissolution de β-$Ca_2SiO_4$, en s'attachant à l'observation de la surface. Vu que la microstructure de β-$Ca_2SiO_4$ dépend fortement de la nature du dopant, nous avons étudié la dissolution en fonction de la nature du dopant. Ainsi, la réactivité de β-$Ca_2SiO_4$ a été étudiée par deux voies :

- étude de la nucléation des hydrates sur la surface de β-$Ca_2SiO_4$ en milieu humide ;
- étude de la dissolution de β-$Ca_2SiO_4$ dans un milieu ultra-diluée, loin de la sursaturation par rapport au hydrates (C-S-H et $Ca(OH)_2$).

### 5.1 Germination des hydrates en milieu humide

Afin d'étudier le mécanisme de germination des hydrates sur la surface de β-$Ca_2SiO_4$, nous avons préparé un montage expérimental présenté sur la figure IV.30. Les échantillons en poudre sont placés dans une boîte en verre. Un bécher rempli d'eau distillée est placé à l'intérieur de la boîte afin de créer un milieu humide. Après 24 heures, les échantillons sont récupérés et analysés par microscopie électronique à balayage.

L'observation de la surface montre la formation de germes nanométriques sur la surface des grains (figure IV.31). Ces germes peuvent être des hydrates ou des carbonates, qui se forment en plus grand nombre sur la surface des échantillons dopés que sur la surface de l'échantillon pur. La taille des germes des échantillons dopés est de l'ordre de 10 nm et ces germes sont à peine visibles sur l'échantillon pur. La formation de ces germes sur la surface de β-$Ca_2SiO_4$ semble être hétérogène et orientée selon les domaines des macles. En effet, les germes se forment préférentiellement au niveau des joints des macles, surtout pour BSP_1400. Par ailleurs, la densité de ces germes au niveau des joints de grains est bien supérieure à celle du reste de la surface (flèches blanches sur la figure IV.31). Ainsi, les joints des grains sont également des sites préférentiels pour la formation de ces germes.

La formation des hydrates sur une surface a généralement lieu au niveau des sites préférentiels qui ont une énergie élevée comparativement au reste de la surface. Les défauts et les dislocations de surfaces sont généralement des sites préférentiels. Un joint de grains est considéré aussi comme une dislocation planaire. Ainsi, il peut jouer le rôle d'un site préférentiel. A notre connaissance, l'effet de la présence des macles sur le mécanisme d'hydratation n'a jamais été étudié. Les macles étant considérées comme des dislocations planaires [34], elles peuvent avoir un effet sur le mécanisme et la cinétique d'hydratation. En métallurgie, l'impact de la présence des macles sur des phénomènes de surface, notamment la corrosion, a été bien étudié [35,36,37]. En effet, le joint de macle peut former un site préférentiel pour la corrosion. β-$Ca_2SiO_4$ est fortement maclé. Cependant, la relation entre cette caractéristique et la cinétique de dissolution n'a pas encore été investiguée, ce qui fait l'objet des prochains paragraphes.

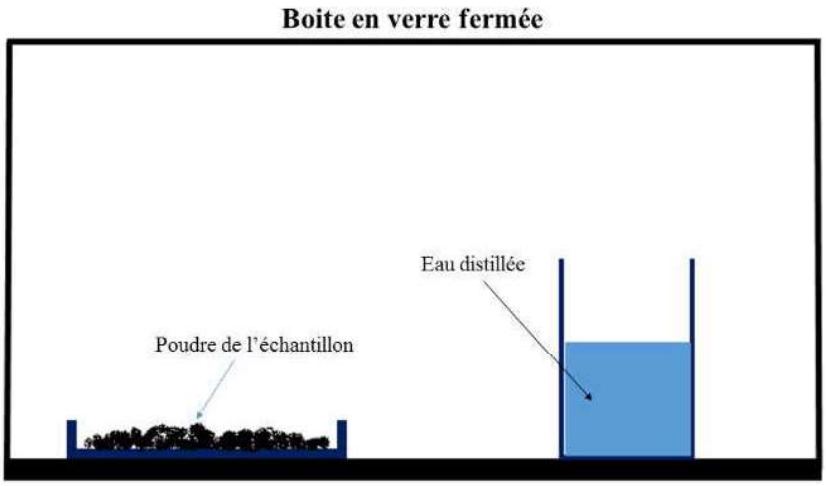



*Figure IV.30 : montage expérimental pour l'étude de la germination des phases en milieu humide.*

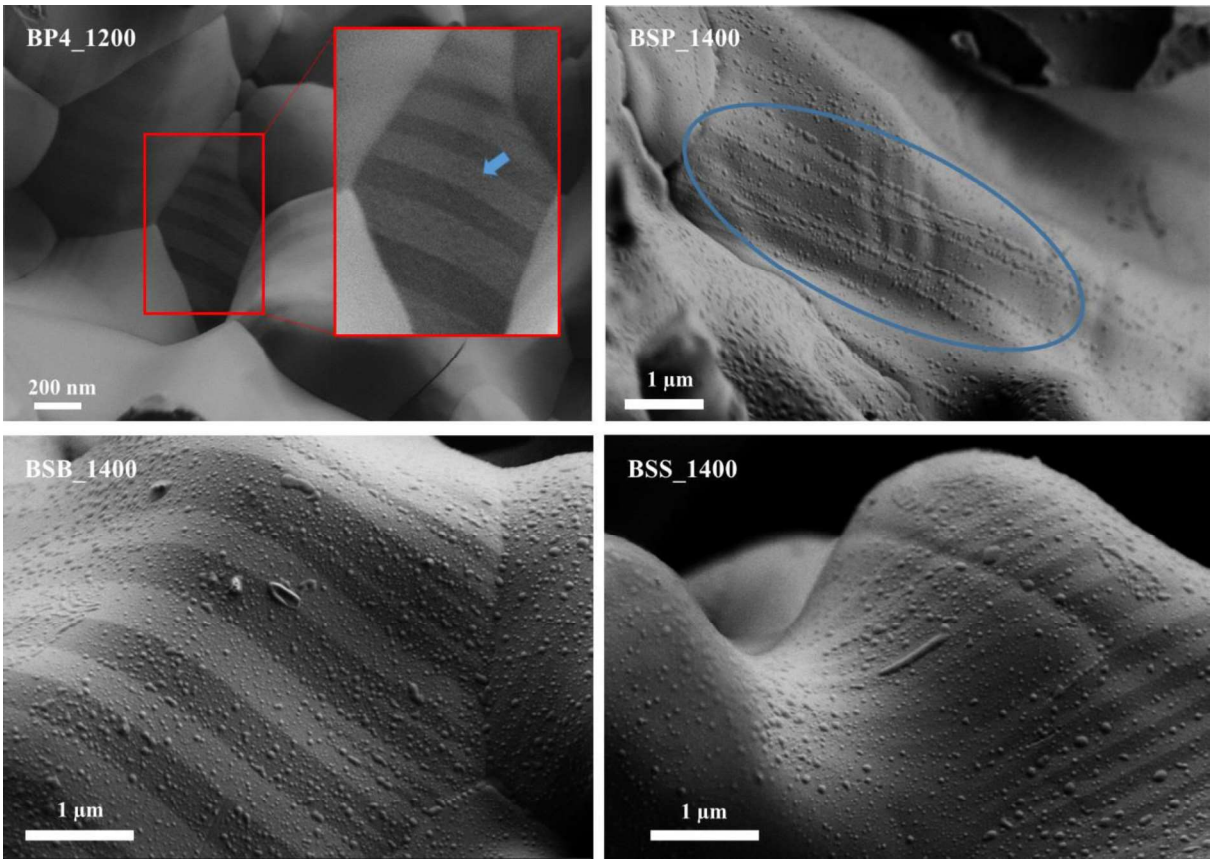



*Figure IV.31 : observations MEB de la surface des échantillons (BP4_1200, BSP_1400, BSB_1400 et BSS_1400) après 24 heures en milieu humide.*

5.2 Dissolution de β-$Ca_2SiO_4$

La dissolution d'un cristal se produit au niveau de sites spécifiques caractérisés par un excès d'énergie de surface dû à une distorsion locale du réseau ou à la présence de dislocations [38,39]. Il existe trois principaux mécanismes de dissolution (figure IV.32) [40] : a) formation d'îlots d'attaque selon 2 directions (type 1), b) figures d'attaques au niveau des dislocations (type 2) et c) marches de dissolution au niveau d'une rugosité de surface préexistante (type 3).

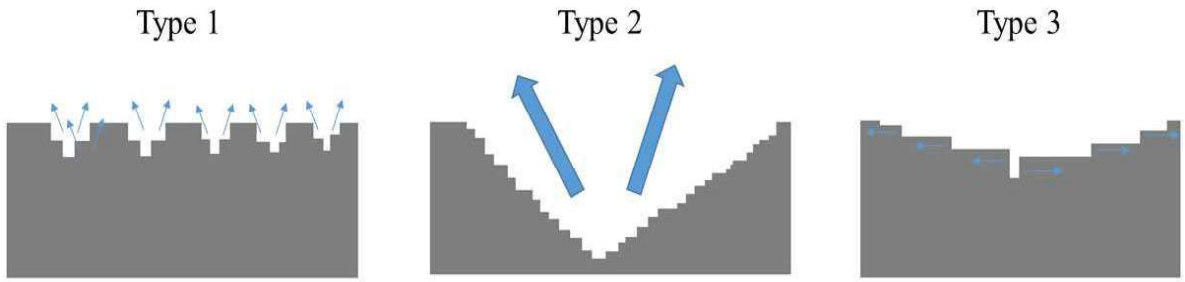



*Figure IV.32 : différents mécanismes de dissolution des minéraux.*

Le premier mécanisme a une énergie d'activation plus faible que celle du deuxième mécanisme [41]. L'énergie nécessaire pour surmonter ces barrières d'énergie d'activation est fournie par l'activité des ions dans la solution. En effet, Dove et al. [38] ont établi une expression générale de l'énergie libre barrière pour la nucléation du type 1 :

$$\left|\Delta G_{cit}^{1}\right| = \frac{\pi\gamma^{2}\Omega h}{|\Delta G|} \qquad \text{(IV.5)}$$

où h la taille des îlots d'attaque, $\gamma$ l'énergie de l'interface liquide-solide, Ω le volume molaire et $\Delta G$ l'énergie libre de la dissolution qui dépend de l'activité des ions dans la solution. Par conséquent, quand la sous-saturation est proche de la saturation, alors $\Delta G$ tend vers zéro et $\Delta G_{cit}^{1}$ augmente.

La deuxième énergie libre barrière qui correspond au type 2 peut être donnée par :

$$\Delta G_{cit}^{2} = \Delta G_{cit}^{1}\sqrt{1-\xi} \qquad \text{(IV.6)}$$

$$\xi = \frac{N_A G b^2 \alpha}{2\pi^2 \gamma^2 \Omega}\Delta\mu \qquad \text{(IV.7)}$$

où $N_A$ est le nombre d'Avogadro, $G$ le module de cisaillement, $b$ le vecteur de Burgers, $\alpha = \frac{1}{1-\vartheta}$ pour une dislocation coin et $\alpha = 1$ pour une dislocation vis ($\vartheta$ coefficient de Poisson), $\Delta\mu$ la différence de potentiel chimique. Les autres termes sont déjà présentés avec l'équation précédente. Par conséquent, cette barrière énergétique est liée aux propriétés des dislocations.

Au fur et à mesure de la dissolution, la sous-saturation s'approche de la saturation. Les barrières énergétiques pour la dissolution de type 1 et de type 2 augmentent. Le relais est alors pris par le mécanisme de type 3 (figure IV.32).

Différents travaux ont concerné l'effet de la densité des dislocations sur le taux de dissolution [42]. Nous pensons toutefois que d'autres facteurs, comme les joints de grains et les joints de macles, contribuent à la dissolution.

Teng et al. [43] et Blum et al. [44] ont étudié la dissolution de minéraux à l'échelle du laboratoire sans se préoccuper de la relation qu'il peut y avoir entre le taux de dissolution et la sous-saturation. En effet, en se plaçant très loin de l'équilibre, la germination des figures d'attaque sera instantanée et ainsi, le taux de la dissolution sera gouverné par la nature et la densité des défauts et des dislocations sur la surface.

Dans ce présent travail, afin de corréler les différentes microstructures – qui dépendent de la nature du dopant – avec le mécanisme de dissolution de β-$Ca_2SiO_4$, nous nous sommes placés dans des conditions loin de la saturation par rapport aux hydrates. En effet, Nicoleau et al. [33] avancent qu'avec un rapport massique $\frac{Eau}{Solide} = 10000$, le système est très loin de l'équilibre et la dissolution est gouvernée par la présence des défauts et des dislocations sur la surface. Les poudres issues des cuissons de nos différents échantillons (BP4_1200, BSP_1400, BSB_1400 et BSS_1400) ont été broyées dans un mortier en agate. Le choix de ce mode de broyage doux part de l'idée d'éviter un broyage mécanique dur qui peut influencer l'état de surface et par voie de conséquence la dissolution. Les poudres ont été dissoutes, sous agitation magnétique, dans un bécher d'eau pure avec le rapport massique $\frac{Eau}{Solide} = 10000$. Après 5 minutes d'agitation magnétique, les poudres ont été filtrées sous vide et lavées à l'éthanol et l'acétone. Ce choix du temps de dissolution est basé sur des essais préliminaires. La microstructure des poudres après différentes périodes de dissolution (1, 5 et 15 minutes) a été examinée. En effet, la diminution ou l'augmentation du temps de dissolution (1 ou 15 minutes respectivement) conduit à la faible apparition des figures d'attaque ou une dissolution très avancée, respectivement.

Les observations MEB des surfaces des échantillons ont révélé des résultats surprenants. Le mécanisme de dissolution de la matière semble être plus compliqué que ce qui est décrit par Nicoleau et al. [33] et qui est basé sur la théorie de dissolution de Lasaga et al. [45], à savoir une dissolution qui se traduit par l'apparition aléatoire de figures d'attaque mais contrôlée par

la densité des dislocations. Dans note cas, l'examen de la microstructure de la surface de β-$Ca_2SiO_4$, au début de la dissolution, montre que la dissolution s'opère avec un mécanisme de dissolution préférentielle, qui dépend fortement de la présence et de la nature des dopants.

### 5.2.1 Echantillon pur

Après 5 minutes d'agitation dans un milieu ultra-hydraté, BP4_1200 a été examiné par MEB (figure IV.33). L'observation MEB montre la formation de figures d'attaque de taille nanométrique distribuées d'une façon alternée par rapport aux domaines des macles. Cela correspond aux figures d'attaque de type 1. Le mécanisme de dissolution est schématisé dans la figure IV.34. Cette germination hétérogène des figures d'attaque sur la surface des grains semble être gouvernée par la présence des macles. En effet, cette germination alternée suggère que les énergies de surface des variantes de macles ne sont pas similaires. Une des deux variantes est plus énergétique que l'autre, ce qui fait d'elle un site préférentiel de formation des figures d'attaque et d'initiation du mécanisme de dissolution. Ce résultat met l'accent sur la forte implication des macles sur la dissolution de β-$Ca_2SiO_4$. Les figures d'attaque observées sont de type 1 avec des trous en îlots tout le long de la surface de la variante de macle. La nucléation semble être aléatoire sur la surface de la variante.

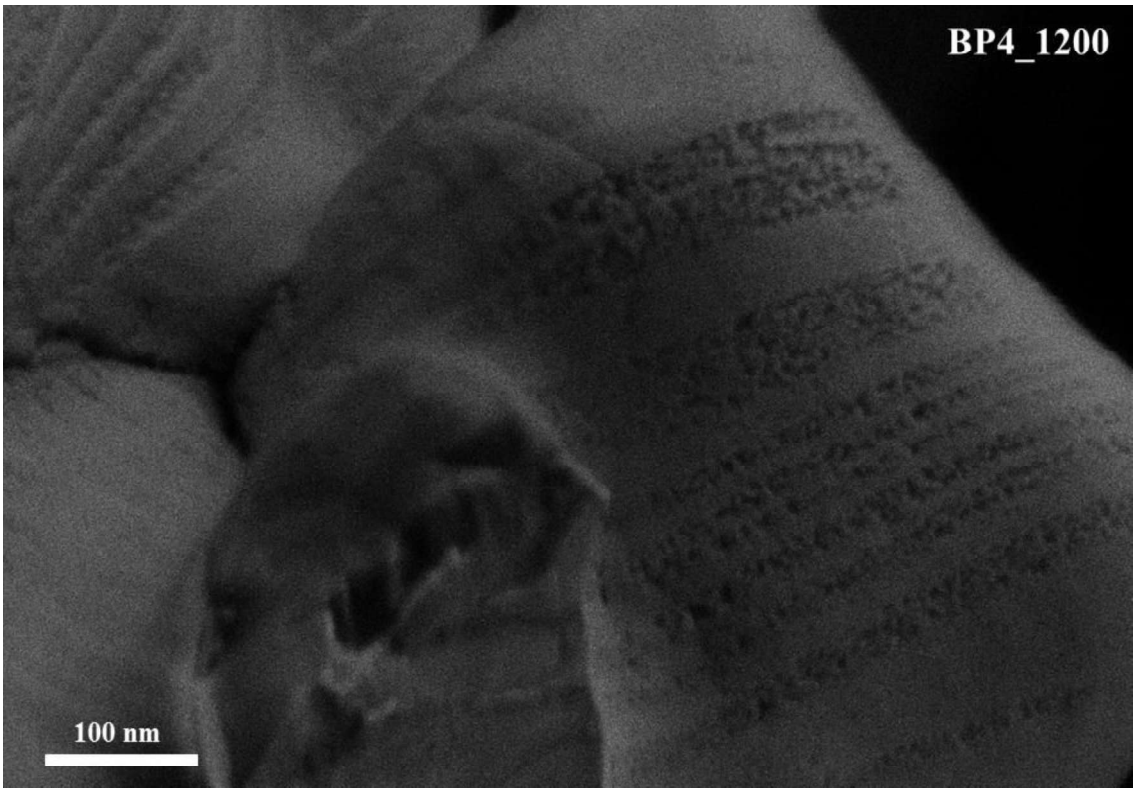



*Figure IV.33 : observation MEB de l'état de surface de l'échantillon BP4_1200 après 5 min de dissolution dans un milieu où* $\frac{Eau}{Solide} = 10000$.

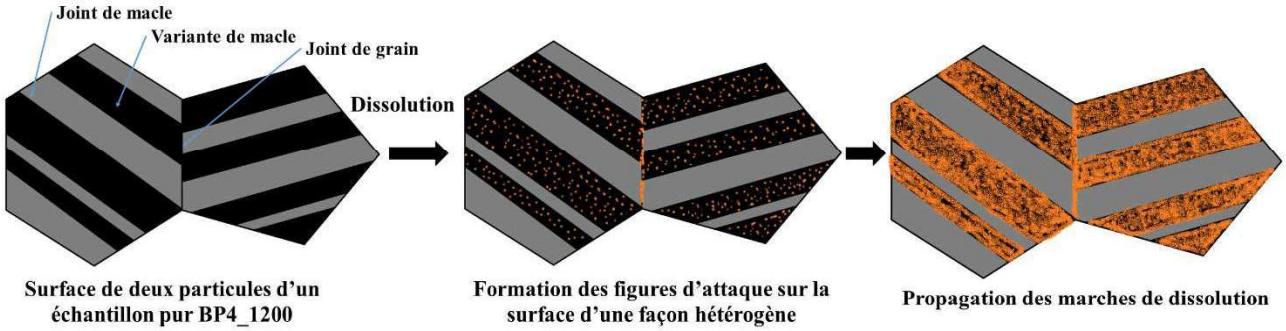



*Figure IV.34 : schéma explicatif du mécanisme de dissolution de BP4_1200.*

5.2.2 Echantillon dopé au phosphore

L'examen de la microstructure de BSB_1400 après 5 minutes de dissolution montre aussi la formation des figures d'attaque de type 1 (figure IV.35). En effet, on ne distingue pas une grande différence entre l'échantillon dopé au phosphore et l'échantillon pur. Cependant, nous avons remarqué une densité plus importante de figures d'attaque au niveau des joints de grains. Ce fait est peut-être lié au changement de la microstructure des joints de grains en présence de phosphore. Par ailleurs, le relief de surface ne constitue pas un site hétérogène pour la formation des figures d'attaque. Le mécanisme d'attaque proposé dans le cas du dopage au phosphore est schématisé dans la figure IV.36.

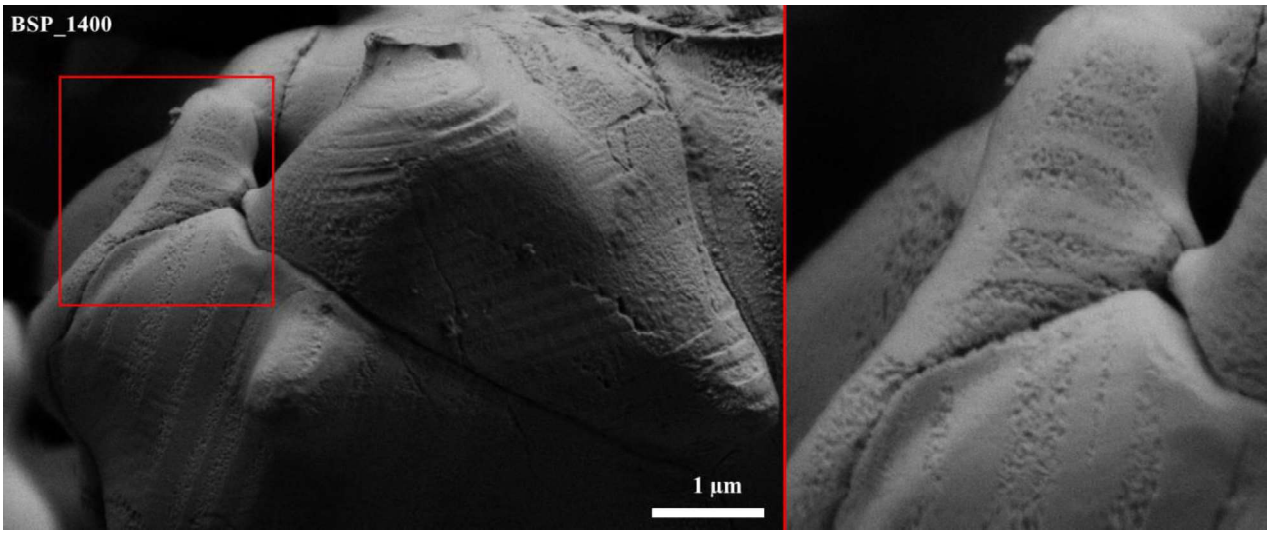



*Figure IV.35 : observations MEB de l'état de surface de l'échantillon BSP_1400 après 5 min de dissolution dans un milieu où* $\frac{Eau}{Solide} = 10000$.

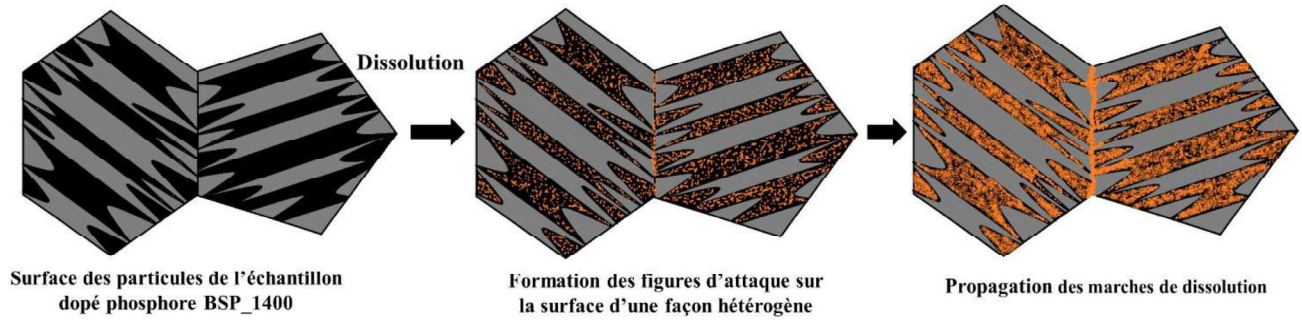



*Figure IV.36 : schéma explicatif du mécanisme de dissolution de BSP_1400.*

5.2.3 Echantillon dopé au bore

Dans le cas de bore, le mécanisme de dissolution semble être plus complexe que dans le cas du phosphore. D'abord, La formation des figures d'attaque de type 1 se produit au niveau de l'une des variantes de macles, pour ensuite se propager dans cette même variante (figures IV.37 et IV.38). Nous remarquons également une attaque au niveau des JMs, que nous relions à l'incohérence de ces mêmes JMs observés par MET (figure IV.26). L'hétérogénéité de la formation des figures d'attaque au niveau d'une variante suggère que la surface de la variante n'est pas homogène, ce qui n'est pas le cas pour BP4_1200 et BSP_1400. Comme les dislocations sont les sites préférentiels de formation des figures d'attaque, ce changement au niveau du mécanisme est probablement lié à une densité de dislocations au niveau des joints de macles plus élevée que dans le cas du dopage au phosphore et de l'échantillon pur. Rappelons que dans l'étude de la microstructure des macles, nous avons mentionné que la formation de '*the general morphology*' est plus importante dans le cas du bore que dans les autres cas, ce qui est lié à une plus forte présence de défauts au niveau des joints de macles. Au niveau des joints de grains, nous remarquons aussi la formation de figures d'attaque, peut-être liée à l'existence d'une interphase au niveau des joints de grains.

Nous notons également l'apparition de figures d'attaque au niveau de la deuxième variante des macles. Ainsi, après la consommation de la première variante, qui a probablement une énergie de surface plus élevée, la dissolution de la deuxième se déclenche.

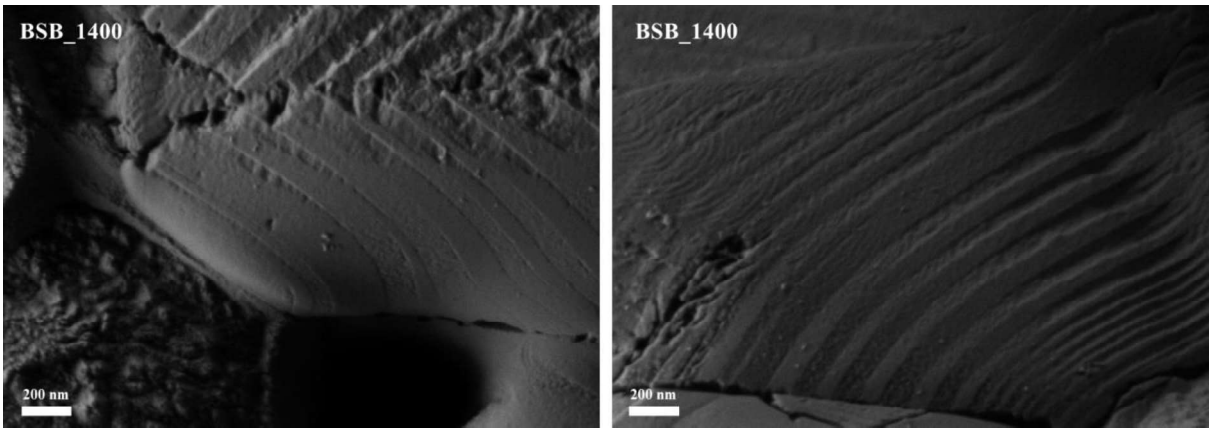



*Figure IV.37 : observations MEB de l'état de surface de l'échantillon BSB_1400 après 5 min de dissolution dans un milieu où* $\frac{Eau}{Solide} = 10000$.

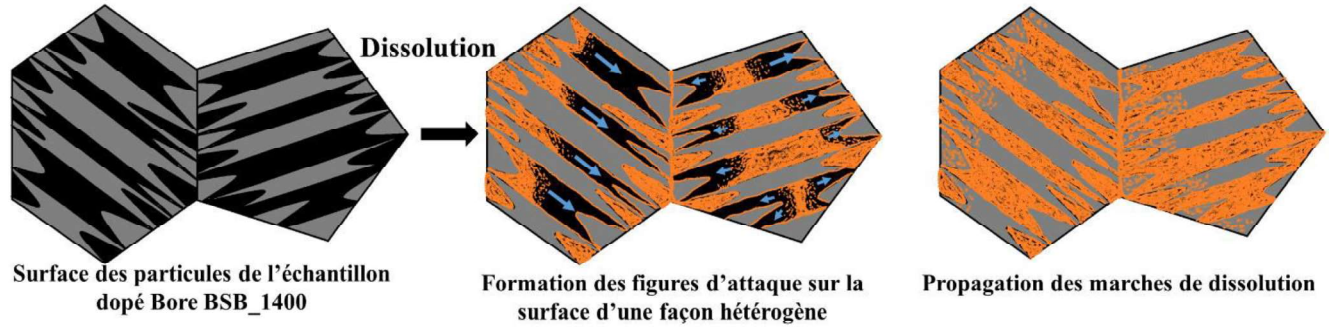



*Figure IV.38 : schéma explicatif de dissolution de BSB_1400.*

5.2.4 Echantillon dopé au soufre

Après 5 min d'exposition à l'eau, l'attaque de la surface semble plus agressive que dans le cas de l'échantillon dopé au bore (figure IV.39). Nous visualisons deux modes d'attaque :

- formation de lignes de figures d'attaque de type 1 au niveau des domaines de macles (figures IV.39A et IV.39B). La formation est plus marquée au niveau des joints de macles. Les figures d'attaque gardent toujours la même morphologie que dans le cas des autres échantillons.
- formation de figures d'attaque de type 2 réparties aléatoirement et dont la taille est plus large que celle des figures d'attaque de type 1 (flèches bleues, figure IV.39). Ce phénomène est probablement lié à l'état de surface de BSS_1400 (figure IV.16) qui présente des dislocations liées aux déplacements des dislocations vis vers la surface des particules. Ces zones peuvent jouer le rôle de sites de formation de figures d'attaque. Enfin, la dissolution est toujours très intense au niveau des joints de grains comme pour le cas des autres dopants (figures IV.35 et IV.37). Ce fait est probablement lié à l'existence de déformations des joints de grains comme déjà présenté.

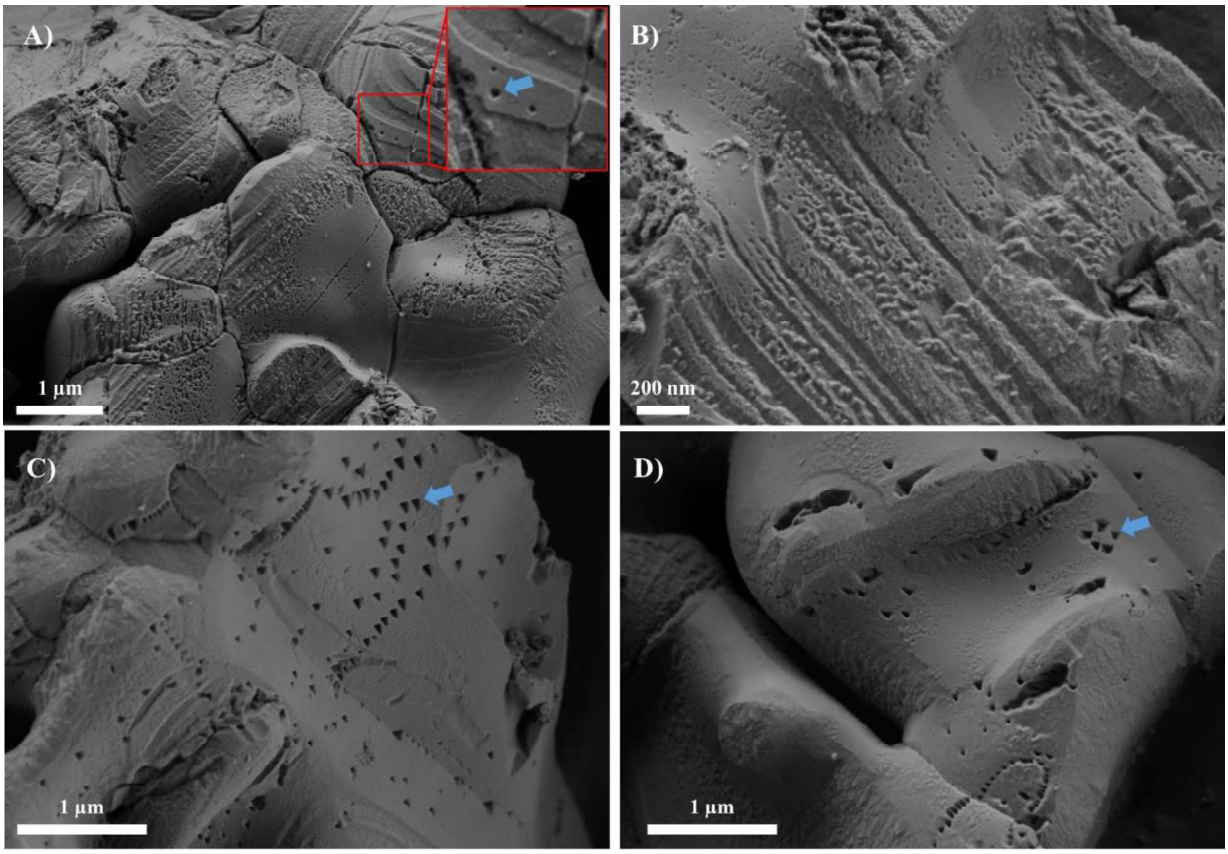



*Figure IV.39 : observations MEB de l'état de surface de l'échantillon BSS_1400 après 5 min de dissolution dans un milieu où* $\frac{Eau}{Solide} = 10000$.

**A retenir :**

- La microstructure des particules de β-$Ca_2SiO_4$ dépend de la nature des dopants et du type de traitement thermique, ce qui conduit à des différences au niveau des joints de grains, des macles et de l'état de surface. Ainsi, ces changements peuvent influencer le mécanisme de dissolution du matériau d'un point de vue phénoménologique.
- Le mécanisme dissolution dépend largement de la nature du dopant.
- En présence de phosphore, le mécanisme de dissolution est proche de celui de l'échantillon de référence où nous notons une contribution des joints de grains et des domaines maclés.
- Avec le bore, les mêmes observations peuvent être faites, avec une contribution plus marquée des joints de grains et des domaines de macles.
- Le soufre quant à lui se distingue des deux autres dopants puisque la dissolution se produit en plus au niveau des creux.

5.3 Cinétique de dissolution et influence des dopants

Après avoir observé l'aspect de surface des échantillons soumis à une atmosphère humide, nous avons étudié la cinétique de dissolution en système très dilué où le rapport massique $\frac{Eau}{Solide} = 10000$. Nous avons suivi les variations de la conductivité de la solution en fonction du temps en utilisant un montage spécifique équipé de cellules de mélange. Le montage expérimental est détaillé dans le chapitre 2. Dans cette étude cinétique, l'effet du traitement thermique (échantillons traités à 1200 et 1400 °C) et la nature du dopant sur les variations de conductivité en solution ont été examinés. Nous avons supposé que la surface spécifique n'a pas un effet sur la cinétique de dissolution puisqu'on travaille avec un système ultra-hydraté.

La conductivité mesurée combine les activités des ions $Ca^{2+}$ et $Si^{4+}$ – qui peuvent être assimilées aux concentrations, vu que le système est très dilué – auxquelles il convient de rajouter la concentration du dopant. Les évolutions de la conductivité en fonction du temps des différents échantillons sont présentées dans les figures IV.39 et IV.40. La variation de la conductivité suit une allure qui peut être ajusté avec le modèle pseudo-second-ordre [46], donné par l'équation (IV.6) :

$$\frac{dC}{dt} = K(C_e - C)^2 \qquad \text{(IV.8)}$$

où $K$ est la constante cinétique (L/µS.min), $C_e$ (µS/L) est la concentration des ions dissous dans l'eau à l'équilibre, $C$ est la concentration des ions dissous à l'instant t (µS/L).

L'intégration de l'équation X entre $t = 0$ ($C = 0$) et $t = t_e$ ($C = C_e$) donne l'équation (IV.7) :

$$\frac{t}{C} = \frac{1}{KC_e^2} + \frac{t}{C_e} \qquad \text{(IV.9)}$$

Le tracé de $\frac{t}{C}$ en fonction de $t$ donne une droite avec une pente égale à $\frac{1}{C_e}$ et une ordonnée à l'origine égale à $\frac{1}{KC_e^2}$.. Ces tracés sont présentés dans les figures IV.40 et IV.41. Le tableau

IV.9 rassemble les paramètres cinétiques du modèle utilisé. Les valeurs des coefficients de régression indiquent que le modèle cinétique décrit bien l'évolution de la dissolution en fonction du temps.

Les constantes cinétiques des échantillons préparés à 1400 °C sont supérieures à celles des échantillons préparés à 1200 °C. Ce résultat suggère une meilleure réactivité de la surface des échantillons traités à 1400 °C.

En examinant les constantes cinétiques de dissolution des échantillons préparés à 1400°C, la nature du dopant semble avoir un effet très important sur la cinétique de dissolution. En effet, le soufre a la constante la plus élevée et le phosphore la plus basse. D'après les résultats de DRX, les raies de diffraction ont montré des déplacements (figure IV.2). Dans le cas du phosphore et du soufre, les raies ont été déplacées vers la gauche, ce qui suggère une augmentation du volume de la maille, tandis que le bore induit un déplacement vers la droite, ce qui suggère une contraction de la maille. Des auteurs ont prédit qu'une contraction de la maille devrait améliorer la réactivité d'une phase hydraulique [47]. Cependant, dans notre cas, le soufre présente une meilleure réactivité que le bore, ce qui est contradictoire avec les prédictions de la littérature. En revanche, le mécanisme de dissolution dans le cas du soufre est très différent de celui de l'échantillon contenant de bore. En effet, dans le cas de soufre, en plus de la formation de figures d'attaque de type 1, nous avons enregistré la formation de figures d'attaque de type 2. Ainsi, la contribution de ces figures d'attaque de type 2 améliorerait la cinétique de dissolution de l'échantillon dopé par le soufre. Si nous comparons maintenant bore et phosphore, l'échantillon dopé par le bore est plus réactif que celui dopé par le phosphore. Ce fait peut être expliqué par les différences au niveau du mécanisme de dissolution. En effet, contrairement au cas de l'ajout de phosphore, l'échantillon dopé par le bore présente des figures d'attaque au niveau des joints de macles accompagnées d'une dissolution rapide des domaines de macles. Ainsi, le mécanisme de dissolution joue un rôle important sur la cinétique de dissolution de β-$Ca_2SiO_4$.

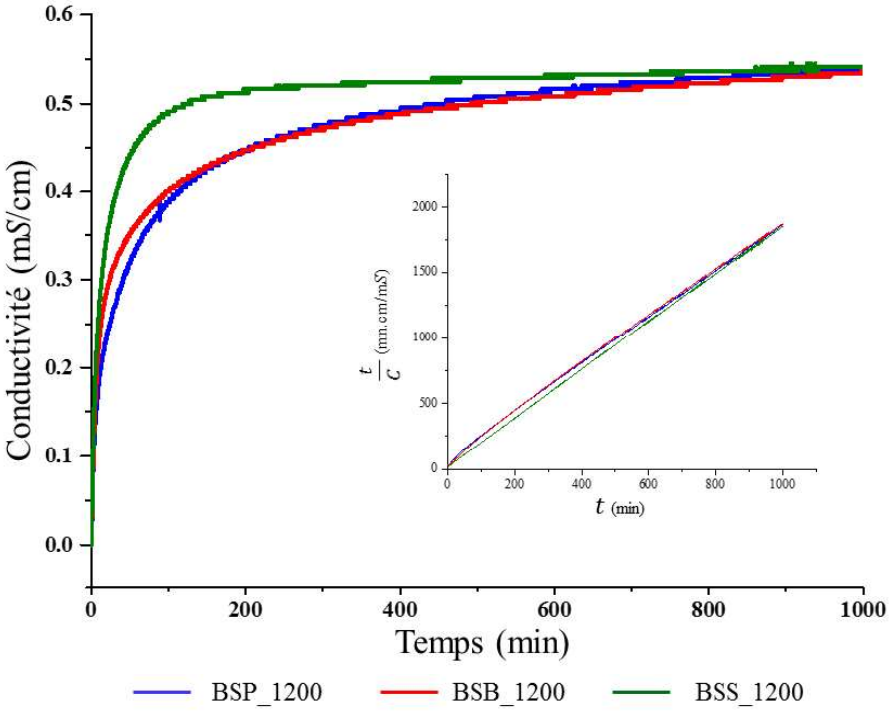



*Figure IV.40 : variations de la conductivité en fonction du temps pour les échantillons traités à 1200 °C et tracés de* $\frac{t}{C}$ *en fonction de* $t$.

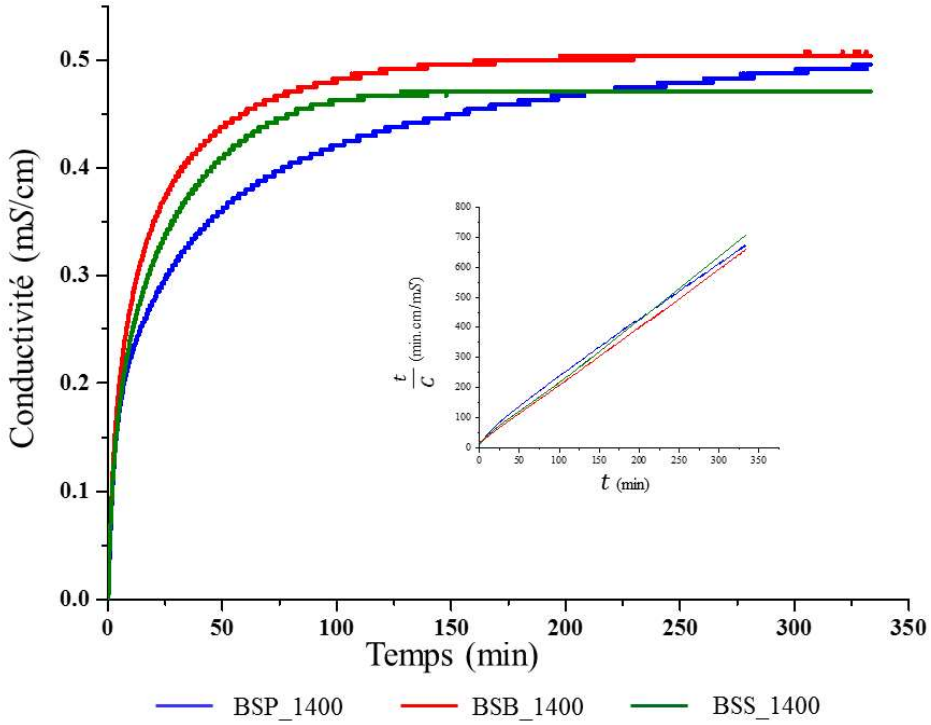



*Figure IV.41 : variations de la conductivité en fonction du temps pour les échantillons traités à 1400 °C et tracés de $\frac{t}{C}$ en fonction de $t$.*

| **Echantillon** | $C_e$ **(µS/L)** | $K \times 10^2$ **(L/µS.min)** | **$R^2$** |
|---|---|---|---|
| **BSP_1200** | 0,558 | 3,79 | 0,99 |
| **BSB_1200** | 0,551 | 4,08 | 0,99 |
| **BSS_1200** | 0,541 | 13,2 | 0,99 |
| **BSP_1400** | 0,520 | 9,01 | 0,99 |
| **BSB_1400** | 0,520 | 27,02 | 0,99 |
| **BSS_1400** | 0,484 | 29,15 | 0,99 |

*Tableau IV.9 : paramètres cinétiques du modèle pseudo-second-ordre décrivant la dissolution de β-$Ca_2SiO_4$ pour les différents échantillons.*

**A retenir :**

- La cinétique de dissolution de β-$Ca_2SiO_4$ en milieu ultra-hydraté dépend de la nature du dopant et du traitement thermique.
- Les échantillons traités à 1400 °C présentent des taux de dissolution plus élevés que les échantillons traités à 1200 °C. Ce fait est lié à la présence des déformations au niveau des JGs et JMs et à l'état de surface, qui forment des sites préférentiels pour la formation des figures d'attaque.
- Que ce soit β-$Ca_2SiO_4$ pur ou dopé, la dissolution est très rapide, ce qui est différent de ce qui est observé dans le cas de la bélite contenue dans une matrice cimentaire.

# 6 Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons étudié l'effet de la présence des dopants (phosphore, bore et soufre) sur la microstructure de $Ca_2SiO_4$. Leur présence stabilise le polymorphe β. Bien que la stabilisation de ce polymorphe par des dopants ait été étudiée par différents chercheurs, il n'existe pas une description complète des causes de la stabilisation. En effet, les interprétations de la stabilisation se limitent au niveau de l'incorporation des dopants dans la structure de $Ca_2SiO_4$.

Dans ce présent travail, la présence des dopants dans la structure a été vérifiée par DRX-HT en étudiant le comportement métrique de la maille β-$Ca_2SiO_4$ en fonction de la température. Ce comportement dépend fortement de la nature du dopant. Les différentes transformations ont été étudiées par ATD afin de voir l'impact de la nature du dopant sur les températures des différentes transformations. Nous en avons conclu que la nature du dopant influence la thermoélasticité de $Ca_2SiO_4$. Afin d'aller plus loin dans la localisation des dopants, la technique XPS a été utilisée pour analyser la surface des particules. Les dopants ont été détectés sur la surface des particules et leur chimie a été étudiée. Du fait de leur faible quantité, il n'a pas été possible de mener une étude quantitative. La microstructure de β-$Ca_2SiO_4$ a été examinée par MEB et MET, ce qui nous a permis de visualiser l'effet de la nature du dopant et du traitement thermique sur la microstructure des joints de grains, les morphologies des macles et l'état de surface. Malgré la stabilisation difficile de $Ca_2SiO_4$ sous le faisceau d'électrons, le matériau a été étudié par MET.

La réactivité de cette phase avec l'eau a toujours été un sujet de débat pour essayer d'expliquer sa faible réactivité dans une matrice cimentaire. Dans ce travail, nous avons étudié le mécanisme de dissolution de cette phase prise isolément, d'un point de vue phénoménologique et cinétique, en fonction des différentes conditions de synthèse. Le traitement thermique semble avoir un effet important sur la cinétique de dissolution. Ce fait est relié à l'impact de ce paramètre sur la densité des défauts et des dislocations. Si β-$Ca_2SiO_4$ provient d'un refroidissement rapide de la phase α, ce composé montre une rapide cinétique de dissolution comparativement au composé qui provient de la phase α'. Ce fait a été justifié par les changements de microstructure en présence des dopants dans le premier type de cuisson. Enfin, la cinétique de dissolution dépend de la nature des dopants. Leur présence influence la microstructure des grains de β-$Ca_2SiO_4$ et le mécanisme de dissolution.

## *Références :*


[1] Y.-M. Kim et S.-H. Hong, « Influence of Minor Ions on the Stability and Hydration Rates of β-Dicalcium Silicate », *J. Am. Ceram. Soc.*, 87, 2004, 900-905.

[2] A. Cuesta, E. R. Losilla, M. A. G. Aranda, J. Sanz, et Á. G. De la Torre, « Reactive belite stabilization mechanisms by boron-bearing dopants », *Cem. Concr. Res.*, 42, 2012, 598-606.

[3] T. Staněk et P. Sulovský, « Dicalcium silicate doped with sulfur », *Adv. Cem. Res.*, 24, 2012, 233-238.

[4] G.-C. Lai, T. Nojiri, et K. Nakano, « Studies of the stability of β-$Ca_2SiO_4$ doped by minor ions », *Cem. Concr. Res.*, 22, 1992, 743-754.

[5] K. Quillin, « Performance of belite–sulfoaluminate cements », *Cem. Concr. Res.*, 31, 2001, 1341-1349.

[6] F. do C. Holanda, H. Schmidt, et V. A. Quarcioni, « Influence of phosphorus from phosphogypsum on the initial hydration of Portland cement in the presence of superplasticizers », *Cem. Concr. Compos.*, 83, 2017, 384-393.

[7] T. Ifka, M. T. Palou et Z. Bazelová, « The influence of CaO and $P_2O_5$ of bone ash upron the reactivity and the burnability of cement raw mixtures », *Ceramics – Silikáty*, 56, 2012, 76-84.

[8] A. J. M. Cuberos *et al.*, « Active Iron-Rich Belite Sulfoaluminate Cements: Clinkering and Hydration », *Environ. Sci. Technol.*, 44, 2010, 6855-6862.

[9] Y. J. Kim, I. Nettleship, et W. M. Kriven, « Phase Transformations in Dicalcium Silicate: II, TEM Studies of Crystallography, Microstructure, and Mechanisms », *J. Am. Ceram. Soc.*, 75, 1992, 2407-2419.

[10] K. Fukuda, I. Maki, S. Ito, H. Yoshida, et C. Kato, « Effect of Al/Fe Ratio in Belite on the Microtexture Induced by the Remelting Reaction », *J. Am. Ceram. Soc.*, 77, 1994, 3027-3029.

[11] A. Ghose, S. Chopra, et J. F. Young, « Microstructural characterization of doped dicalcium silicate polymorphs », *J. Mater. Sci.*, 18, 1983, 2905-2914.

[12] K. Fukuda, I. Maki, et S. Ito, « Thermoelastic Behavior in $Ca_2SiO_4$ Solid Solutions », *J. Am. Ceram. Soc.*, 79, 1996, 2925-2928.

[13] K. Okada, Y. Kameshima, et A. Yasumori, « Chemical Shifts of Silicon X-ray Photoelectron Spectra by Polymerization Structures of Silicates », *J. Am. Ceram. Soc.*, 81, 1998, 1970-1972.

[14] L. Black, A. Stumm, K. Garbev, P. Stemmermann, K. R. Hallam, et G. C. Allen, « X-ray photoelectron spectroscopy of the cement clinker phases tricalcium silicate and β-dicalcium silicate », *Cem. Concr. Res.*, 33, 2003, 1561-1565.

[15] L. Black, K. Garbev, P. Stemmermann, K. R. Hallam, et G. C. Allen, « Characterisation of crystalline C-S-H phases by X-ray photoelectron spectroscopy », *Cem. Concr. Res.*, 33, 2003, 899-911.

[16] A. Leelavathi, G. Madras, et N. Ravishankar, « Origin of enhanced photocatalytic activity and photoconduction in high aspect ratio ZnO nanorods », *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 15, 2013, 10795-10802.

[17] N. Karikalan, M. Velmurugan, S.-M. Chen, et C. Karuppiah, « Modern Approach to the Synthesis of $Ni(OH)_2$ Decorated Sulfur Doped Carbon Nanoparticles for the Nonenzymatic Glucose Sensor », *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 8, 2016, 22545-22553.

[18] K. Fukuda, H. Taguchi, Y. Nomura, et T. Ota, « Surface Relief Induced by Martensitic Transformation in Phosphorus-Bearing Dicalcium Silicate », *J. Am. Ceram. Soc.*, 83, 2000, 2097-2099.

[19] G. S. Rohrer, « Grain boundary energy anisotropy: a review », *J. Mater. Sci.*, 46, 2011, 5881-5895.

[20] W. W. Mullins, « Theory of Thermal Grooving », *J. Appl. Phys.*, 28, 1957, 333-339.

[21] B. P. Uberuaga, L. J. Vernon, E. Martinez, et A. F. Voter, « The relationship between grain boundary structure, defect mobility, and grain boundary sink efficiency », *Sci. Rep.*, 5, 2015, 9095.

[22] M. W. Grabski et R. Korski, « Grain boundaries as sinks for dislocations », *Philos. Mag. J. Theor. Exp. Appl. Phys.*, 22, 1970, 707-715.

[23] G. Bertali, F. Scenini, et M. G. Burke, « Advanced microstructural characterization of the intergranular oxidation of Alloy 600 », *Corros. Sci.*, 100, 2015, 474-483.

[24] G. W. Groves, « Twinning in β-dicalcium silicate », *Cem. Concr. Res.*, 12, 1982, 619-624.

[25] H. Seiner, L. Straka, et O. Heczko, « A microstructural model of motion of macro-twin interfaces in Ni–Mn–Ga 10M martensite », *J. Mech. Phys. Solids*, 64, 2014, 198-211.

[26] D. A. Porter et K. E. Easterling, *Phase transformations in metals and alloys*. Chapman & Hall, 1992.

[27] J. P. Hirth, J. Wang, et C. N. Tomé, « Disconnections and other defects associated with twin interfaces », *Prog. Mater. Sci.*, 83, 2016, 417-471.

[28] J. P. Hirth, J. Wang, et C. N. Tomé, « Disconnections and other defects associated with twin interfaces », *Prog. Mater. Sci.*, 83, 2016, 417-471.

[29] J. Zhang, H. Zhang, H. Ye, et Y. Zheng, « Twin Boundaries merely as Intrinsically Kinematic Barriers for Screw Dislocation Motion in FCC Metals », *Sci. Rep.*, 6, 2016, 22893.

[30] B. Joós et M. S. Duesbery, « The Peierls Stress of Dislocations: An Analytic Formula », *Phys. Rev. Lett.*, 78, 1997, 266‑269.
[31] F. R. N. Nabarro, « Fifty-year study of the Peierls-Nabarro stress », *Mater. Sci. Eng. A*, 234‑236, 1997, 67‑76.
[32] R. Shahsavari, L. Chen, et L. Tao, « Edge dislocations in dicalcium silicates: Experimental observations and atomistic analysis », *Cem. Concr. Res.*, 90, 2016, 80‑88.
[33] L. Nicoleau, A. Nonat, et D. Perrey, « The di- and tricalcium silicate dissolutions », *Cem. Concr. Res.*, 47, 2013, 14‑30.
[34] S. Parsons, « Introduction to twinning », *Acta Crystallogr. D Biol. Crystallogr.*, 59, 2003, 1995‑2003.
[35] P. Hosemann, D. Frazer, E. Stergar, et K. Lambrinou, « Twin boundary-accelerated ferritization of austenitic stainless steels in liquid lead–bismuth eutectic », *Scr. Mater.*, 118, 2016, 37‑40.
[36] O. Klok *et al.*, « Effect of deformation twinning on dissolution corrosion of 316L stainless steels in contact with static liquid lead-bismuth eutectic (LBE) at 500 °C », *J. Nucl. Mater.*, 510, 2018, 556‑567.
[37] D. Guan, J. Nutter, J. Sharp, J. Gao, et W. Mark Rainforth, « Direct observation of precipitation along twin boundaries and dissolution in a magnesium alloy annealing at high temperature », *Scr. Mater.*, 138, 2017, 39‑43.
[38] P. M. Dove et N. Han, « Kinetics of Mineral Dissolution and Growth as Reciprocal Microscopic Surface Processes Across Chemical Driving Force », *AIP Conf. Proc.*, 916, 2007, 215‑234.
[39] A. C. Lasaga et A. Luttge, « Variation of crystal dissolution rate based on a dissolution stepwave model », *Science*, 291, 2001, 2400‑2404.
[40] N. Cabrera et M. M. Levine, « On the dislocation theory of evaporation of crystals », *Philos. Mag. J. Theor. Exp. Appl. Phys.*, 1, 1956, 450‑458.
[41] J. Schott, S. Brantley, D. Crerar, C. Guy, M. Borcsik, et C. Willaime, « Dissolution kinetics of strained calcite », *Geochim. Cosmochim. Acta*, 53, 1989, 373‑382.
[42] P. JULLAND, « Early Hydration of Cementitious Systems », thèse de doctorat, Ecole polytechnique fédérale de Lausanne, 2009.
[43] H. H. Teng, P. Fenter, L. Cheng, et N. C. Sturchio, « Resolving orthoclase dissolution processes with atomic force microscopy and X-ray reflectivity », *Geochim. Cosmochim. Acta*, 65, 2001, 3459‑3474.
[44] A. C. Lasaga et A. E. Blum, « Surface chemistry, etch pits and mineral-water reactions », *Geochim. Cosmochim. Acta*, 50, 1986, 2363‑2379.
[45] A. C. Lasaga et A. Lüttge, « A model for crystal dissolution », *Eur. J. Mineral.*, 2003, 603‑615.
[46] K. V. Kumar, I. A. Khaddour, et V. K. Gupta, « A Pseudo Second-Order Kinetic Expression for Dissolution Kinetic Profiles of Solids in Solutions », *Ind. Eng. Chem. Res.*, 49, 2010, 7257‑7262.
[47] H. F. W. Taylor, *Cement Chemistry*. Thomas Telford, 1997.

# Chapitre 5 : Etude des propriétés des clinkers bélitiques

# 1 Introduction

Les chapitres précédents ont présenté la synthèse et la caractérisation complète de $Ca_2SiO_4$ pur ou dopé. Nous sommes parvenus à étudier l'effet de la présence des dopants sur la microstructure de β-$Ca_2SiO_4$. Le mécanisme de dissolution, ainsi que la cinétique de dissolution, ont été également étudiés en fonction des différentes conditions de synthèse (présence des dopants et cycle thermique). Dans ce chapitre nous nous sommes orientés vers l'étude du comportement de cette phase issue d'une matrice de clinker bélitique sulfoalumineux que nous avons synthétisé. La bélite ainsi obtenue contient différentes impuretés elles-mêmes issues des matières premières utilisées. Dans notre cas, la teneur en bélite dans le clinker est assez élevée (> 60 % en masse).

Ce chapitre est divisé en deux parties. La première décrit l'élaboration des clinkers, leur caractérisation et l'étude de la phase $Ca_2SiO_4$ après son extraction du clinker. L'intérêt de cette extraction est d'examiner l'hydraulicité de la phase $Ca_2SiO_4$, ce qui fait l'objet de la seconde partie du chapitre. Il est en effet bien connu que, contrairement à l'alite, la bélite incluse dans un clinker réagit lentement avec l'eau au jeune âge, c'est-à-dire de quelques minutes à quelques heures après le gâchage. Cette caractéristique est un frein à l'utilisation des clinkers bélitiques car les montées en résistance mécanique sont lentes, ce qui peut être problématique sur chantier où les décoffrages doivent être réalisés dans des délais contraints. Et pourtant, la bélite conduit à des résistances mécaniques supérieures à celles de l'alite sur le long terme. Cette lente hydraulicité, comparativement à l'alite, reste une énigme pour les chercheurs. Notre objectif dans ce chapitre est de comprendre la cause de la faible réactivité de la bélite.

# 2 Préparation des matières premières

Les matières premières (MPs) utilisées sont le calcaire, l'argile, la bauxite et le gypse. Les matières premières sont issues de carrières, afin de rester le plus proche de matières premières utilisées dans un cadre industriel. Les MPs ont été broyées dans un broyeur planétaire pour assurer la finesse des poudres.

## 2.1 Composition chimique des matières premières

Les MPs ont été caractérisées par XRF afin d'identifier et quantifier les différents éléments présents dans chaque matière. Les analyses XRF ont été précédées par un traitement thermique à 1050 °C afin de calculer la perte au feu (P.F.). Les résultats sont présentés dans le tableau V.1.

| | **CaO** | **$SiO_2$** | **$Al_2O_3$** | **$Fe_2O_3$** | **$SO_3$** | **MgO** | **$P_2O_5$** | **$K_2O$** | **$Na_2O$** | **$TiO_2$** | **P.F.** |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| **Calcaire_1** | 53,70 | 1,55 | 0,70 | 1,35 | 0,095 | 0,47 | 0,05 | 0,13 | - | 0,01 | 41,7 |
| **Argile_1** | 17,41 | 41,92 | 11,90 | 5,39 | 1,22 | 1,17 | 0,09 | 2,41 | 0,10 | 0,83 | 17,26 |
| **Bauxite_1** | 0,32 | 38,42 | 38,42 | 19,81 | - | 0,42 | 0,18 | 0,04 | - | 4.00 | 2,10 |
| **Gypse_1** | 39,39 | 0,65 | 0,08 | 0,08 | 50,92 | 0,22 | 0,02 | 0,04 | 0,04 | - | 8,30 |

*Tableau V.1 : composition chimique des matières premières (% en masse).*

## 2.2 Choix des dopants

Dans le chapitre 4, nous avons étudié l'effet de dopants choisis sur la microstructure et la réactivité de la phase β-$Ca_2SiO_4$. Dans ce chapitre, nous poursuivons l'étude de l'effet de ces mêmes éléments sur cette phase tout en variant leur pourcentage. Les sources de bore et de phosphore sont identiques aux sources utilisées dans le chapitre 4. Concernant le soufre, il est déjà présent dans les matières premières et donc aucun gypse supplémentaire ne sera rajouté.

# 3 Elaboration des clinkers

L'objectif est d'obtenir après cuisson un clinker bélitique sulfoalumineux dont les pourcentages de phases, après clinkérisation, sont donnés par les équations de Bogue adaptées aux ciments bélitiques sulfoalumineux [1] [2], à savoir :

$$\% C_4AF = 3{,}043\ (\% Fe_2O_3)$$

$$\% C_4A_3\check{S} = 1{,}995\ (\% Al_2O_3) - 1{,}273\ (\% Fe_2O_3)$$

$$\% C_2S = 2{,}867\ (\% SiO_2)$$

$$\% C\check{S} = 1{,}700\ (\% SO_3) - 0{,}445\ (\% Al_2O_3) + 0{,}284\ (\% Fe_2O_3)$$

$$\% C = 1{,}000\ (\% CaO) - 1{,}867\ (\% SiO_2) - 1{,}054\ (\% Fe_2O_3) - 0{,}550\ (\% Al_2O_3) - 0{,}700\ (\% SO_3)$$

Le tableau V.2 présente les différents clinkers qui ont été préparés. 100 g de matières premières de chaque mélange ont été broyés dans des jarres en alumine (avec 20 billes en alumines de rayon 1 cm) à l'aide d'un broyeur planétaire *FRITSCH®* en présence de 50 ml d'acétone. Après 30 min de broyage à 200 rpm, les mélanges ont été filtrés sur Büchner et séchés à l'étuve. Une petite quantité de chaque mélange est prélevée pour des analyses thermiques différentielles couplées avec la spectroscopie de masse (ATD/SM).

| Clinker | Calcaire | Argile | Bauxite | Gypse | $P_2O_5$ | $B_2O_3$ |
|---|---|---|---|---|---|---|
| **CK** | 60 | 25 | 10 | 5 | - | - |
| **CK_P1** | 59,88 | 24,88 | 9,88 | 4,88 | 0,5 | - |
| **CK_P2** | 59,75 | 24,75 | 9,75 | 4,75 | 1 | - |
| **CK_P3** | 59,625 | 54,625 | 9,625 | 4,625 | 2 | - |
| **CK_B1** | 59,88 | 24,88 | 9,88 | 4,88 | - | 0,5 |
| **CK_B2** | 59,85 | 24,75 | 9,75 | 4,75 | - | 1 |
| **CK_B3** | 59,625 | 24,625 | 9,625 | 4,625 | - | 2 |

*Tableau V.2 : compositions des clinkers élaborés (% en masse).*

Les différentes compositions ont été granulées avec de l'eau et les granules ont été placées dans un creuset en platine pour subir une cuisson. Les granules ont été cuites dans un four ascenseur à 1250, 1300 et 1350°C. Le cycle thermique utilisé comprend une montée en température avec une rampe de 600°C/heure, un palier de 45 min à la température de consigne puis une descente rapide par trempe. Les différentes conditions de cuisson, ainsi que les nomenclatures des clinkers élaborés, sont présentées dans le tableau V.3.

| | Nature du dopant | Pourcentage massique | Température °C | Nomenclature |
|---|---|---|---|---|
| **CK** | - | - | 1250 | CK_1250 |
| | | | 1300 | CK_1300 |
| | | | 1350 | CK_1350 |
| **CKP1** | Phosphore | 0,5 | 1250 | CK_P1_1250 |
| | | | 1300 | CK_P1_1300 |
| | | | 1350 | CK_P1_1350 |
| **CKP2** | Phosphore | 1 | 1250 | CK_P2_1250 |
| | | | 1300 | CK_P2_1300 |
| | | | 1350 | CK_P2_1350 |
| **CKP3** | Phosphore | 2 | 1250 | CK_P3_1250 |
| | | | 1300 | CK_P3_1300 |
| | | | 1350 | CK_P3_1350 |
| **CKB1** | Bore | 0,5 | 1250 | CK_B1_1250 |
| | | | 1300 | CK_B1_1300 |
| | | | 1350 | CK_B1_1350 |
| **CKB2** | Bore | 1 | 1250 | CK_B2_1250 |
| | | | 1300 | CK_B2_1300 |
| | | | 1350 | CK_B2_1350 |
| **CKB3** | Bore | 2 | 1250 | CK_B3_1250 |
| | | | 1300 | CK_B3_1300 |
| | | | 1350 | CK_B3_1350 |

*Tableau V.3 : nomenclature et températures de cuisson des clinkers.*

Après la synthèse, les granules de clinker ont été concassées manuellement dans un mortier puis broyés en appliquant le même protocole de broyage que celui des matières premières. Les poudres obtenues ont été placées à l'abri de l'humidité dans un dessiccateur.

# 4 Caractérisation

## 4.1 Caractérisation de l'échantillon de référence CK

### 4.1.1 Formation des phases

#### *4.1.1.1 Diffraction des rayon X*

Le clinker de référence CK (sans l'ajout de dopant), cuit à différentes températures, a été analysé à température ambiante par DRX (figure V.1). L'identification des phases a été réalisée en utilisant le logiciel EVA (chapitre 2).

Les phases cristallisées qui ont été identifiées sont : β-$Ca_2SiO_4$, la ye'elimite cubique, la ye'elimite orthorhombique, et les aluminates $C_3A$ et $C_4AF$. La quantification des phases a été réalisée par affinement Rietveld. Il est à noter que nous n'avons pas quantifié la proportion de phase amorphe car nous estimons, d'après l'allure des diffractogrammes, qu'elle représente une quotité négligeable. Le protocole d'affinement est détaillé dans le chapitre 2. L'évolution des pourcentages massiques des phases en fonction de la température de clinkérisation est présentée dans la figure V.2. Les pourcentages obtenus ont été comparés à ceux calculés à partir des équations de Bogue (tableau V.4). Il est à noter que les valeurs déduites des équations de Bogue peuvent différer des valeurs issues de l'affinement de Rietveld. Différentes raisons à cela : les équations de Bogue ne tiennent pas compte de la température de clinkérisation ou de la désulfurisation. Néanmoins, les ordres de grandeur entre les deux méthodes de calcul sont proches.

L'augmentation de la température de 1250 à 1300 °C conduit à une légère diminution des pourcentages de bélite, de $C_4AF$ et $C_3A$ au profit de la ye'elimite. Cette augmentation peut être liée à formation partielle de la ye'elimite à 1250 °C. La cuisson à 1350 °C conduit à une diminution du pourcentage de ye'elimite au profit de la bélite et de $C_4AF$, ce qui peut être lié à la décomposition de la ye'elimite (désulfurisation) à haute température.

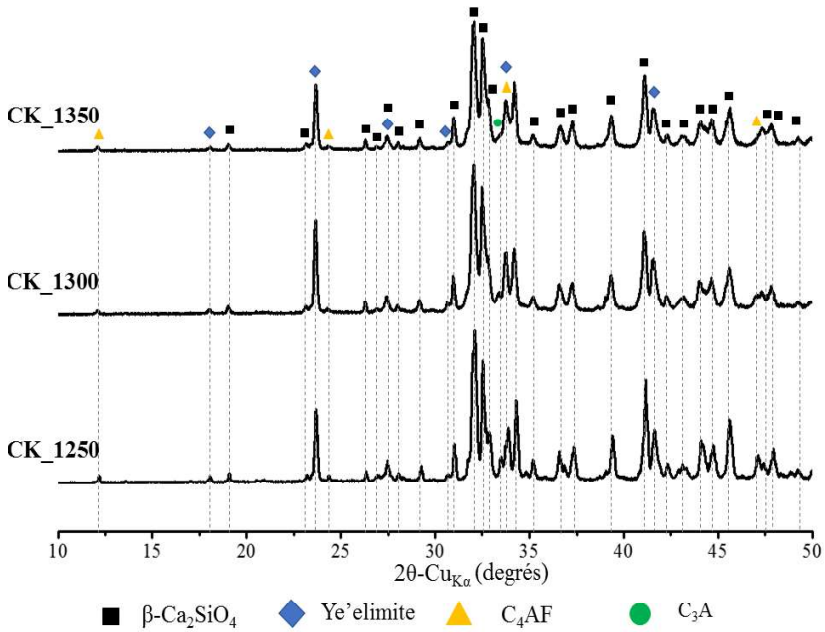



*Figure V.1 : diffractogrammes de rayons X des clinkers de référence CK cuits à différentes températures : 1250, 1300 et 1350 °C.*

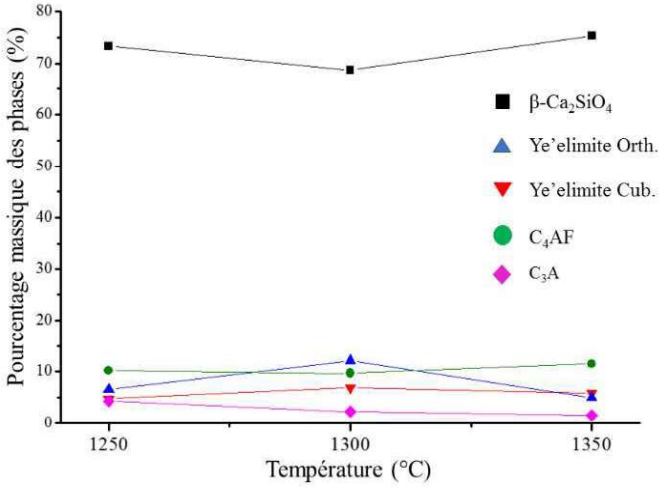



*Figure V.2 : évolution des pourcentages massiques des différentes phases des clinkers de référence CK cuits à différentes températures : 1250, 1300 et 1350 °C.*

| **Phases** | **Composition des clinkers** | | | |
|---|---|---|---|---|
| | Composition calculée (Eq. De Bogue) | Méthode Rietveld | | |
| | | 1250 °C | 1300 °C | 1350 °C |
| **β-$Ca_2SiO_4$** | 64,12 | 73,36 | 68,74 | 75,37 |
| **Ye'elimite cub.** | 13,7 | 4,76 | 6,92 | 5,86 |
| **Ye'elimite orth.** | | 6,66 | 12,11 | 5 |
| **$C_4AF$** | 18,11 | 10,21 | 9,69 | 11,5 |
| **$C_3A$** | 4,32 | 4,13 | 2,32 | 1,64 |

*Tableau V.4 : compositions des clinkers de référence CK préparés à différentes températures, calculées par la méthode Rietveld et à partir des équations de Bogue modifiées.*

*4.1.1.2 ATD/ATG-SM*

Ces analyses ont été conduites sur le mélange de matières premières qui a servi à la confection du clinker de référence (figure V.3). Nous pouvons distinguer quatre phénomènes significatifs :

- entre 100 et 250 °C : un pic endothermique (**1**) en ATD accompagné d'une légère perte de masse. Ce fait est lié à la déshydratation des matières premières et au départ de l'eau physisorbée ;
- à environ 500 °C : un pic endothermique d'intensité faible (**1'**) en ATD accompagné d'une perte de masse. Ce pic peut être associé à la déshydroxylation des argiles ;
- entre 750 et 900 °C : un pic endothermique intense (**2**) en ATD accompagné d'une large perte de masse, qui est associée à la décarbonatation du calcaire et confirmée par le dégagement de $CO_2$ enregistré sur le signal SM ;
- entre 1100 et 1300 °C : un pic endothermique faible (**3**) en ATD accompagné d'une perte de masse, qui est associée à la désulfurisation. Les spectres SM montrent les départs des gaz SO et $SO_2$. Cette désulfurisation a été étudiée par différents chercheurs [3] [4] [5] qui ont proposé que ce pic de désulfurisation est associé à la décomposition du gypse à haute température. Ce phénomène est ralenti par la formation rapide de la ye'elimite. Par conséquent, après ce pic intense, la

désulfurisation, associée à la composition de la ye'elimite, continue mais avec une moindre intensité.

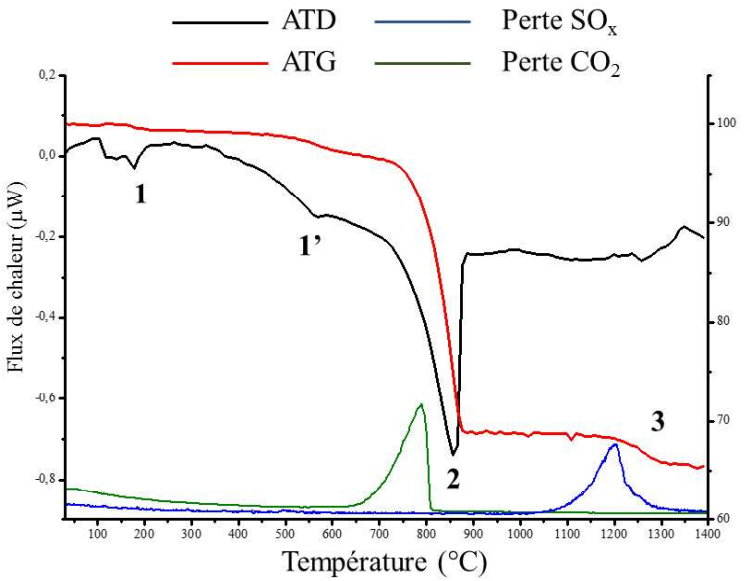



*Figure V.3 : courbes ATD/ATG-SM du cru du clinker de référence CK.*

### 4.1.2 Microstructure

#### *4.1.2.1 MEB*

Afin d'étudier la microstructure des phases des clinkers élaborés, nous avons utilisé la microscopie électronique à balayage. Le protocole de préparation des échantillons pour les observations MEB est détaillé dans le chapitre 2. L'utilisation d'un détecteur d'électrons rétrodiffusés nous offre la possibilité de distinguer les différentes phases du clinker en fonction du niveau du gris. En effet, la densité électronique d'une phase influence le contraste comme expliqué dans le chapitre 2.

L'analyse de l'échantillon de référence CK en fonction de la température montre bien que l'augmentation de la température de cuisson de 1250 à 1300 °C conduit à un changement important de la microstructure (figures V.4, V.5 et V.6). En effet, à 1250 °C, la microstructure présente des particules fines, de l'ordre de 1 µm. Afin d'étudier la répartition des éléments dans les différentes phases de clinker, nous avons utilisé un détecteur EDS. La finesse des particules de CK_1250 empêche l'étude ponctuelle de la composition des phases. Aussi, nous avons réalisé des cartographies EDS (figure V.5). Les éléments les plus abondants semblent se répartir en anneaux. Les zones riches en aluminium sont aussi riches en soufre, ce qui est associé à la formation de la phase ye'elimite. Les zones riches en silicium correspondent à la phase β-$Ca_2SiO_4$. Enfin, une zone riche en fer contient également du titane, ce qui peut correspondre à la phase $C_4AF$.

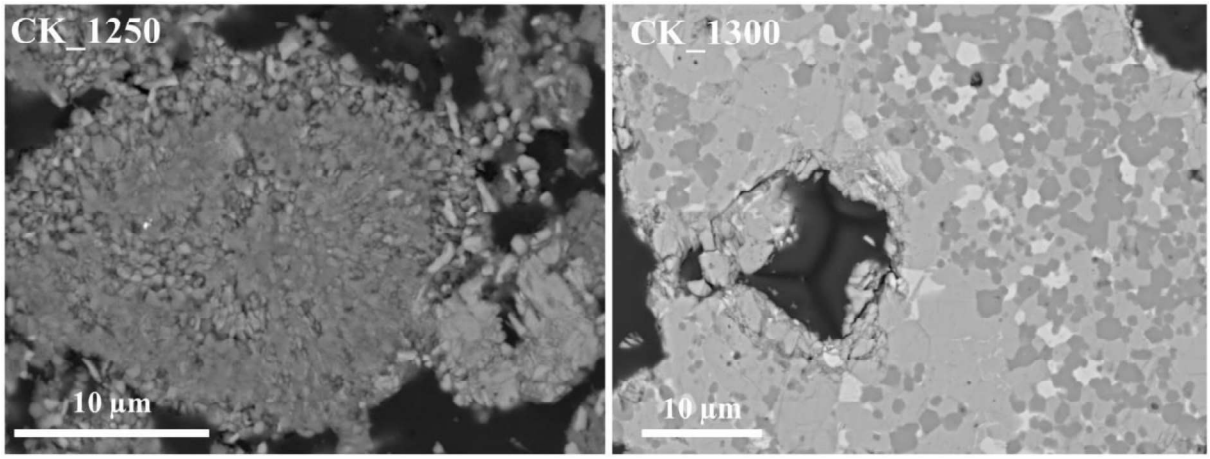



*Figure V.4 : observations MEB de la microstructure du clinker de référence cuit à 1250 et 1300°C.*

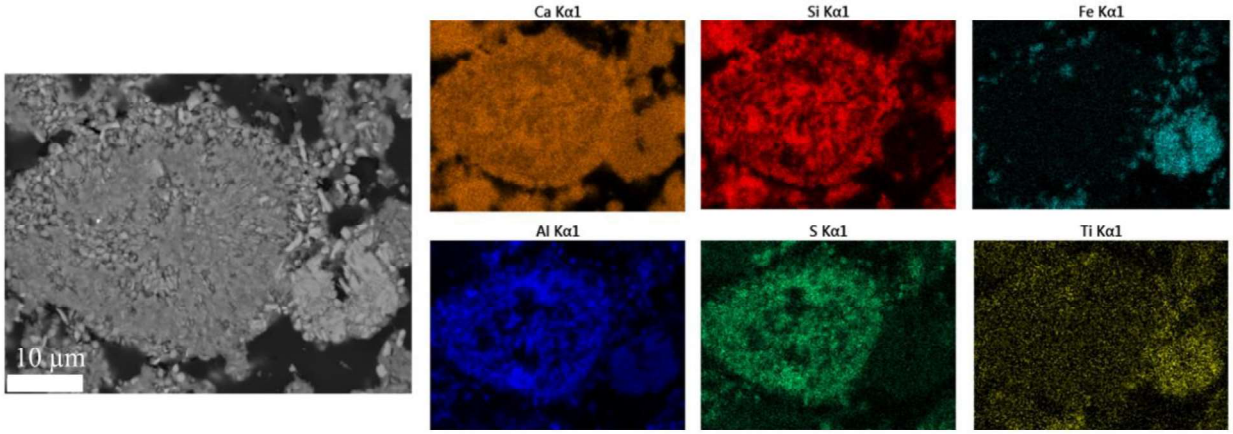



*Figure V.5 : cartographie EDS du clinker CK_1250.*

Dans le cas du clinker traité à 1300 °C, la microstructure est différente (figure V.4). L'augmentation de la température conduit à l'augmentation de la taille des particules, ce qui nous permet d'étudier les différentes phases par analyse EDS ponctuelle (figure V.6). A travers le niveau du gris, nous pouvons identifier trois zones différentes :

- Zone 1 (bélite : gris clair) : elle est caractérisée par la présence de calcium et silicium qui sont les éléments majeurs de la phase $2CaO{\cdot}SiO_2$. Le spectre EDS indique l'existence d'une faible quantité de soufre et d'aluminium qui constituent des impuretés. Du fait du refroidissement rapide du clinker, la présence de ces impuretés peut contribuer à la stabilisation de la phase β comme déjà identifié par DRX (figure V.1). Nous avons déjà étudié l'impact du soufre sur la stabilisation de cette phase dans le chapitre 4.
- Zone 2 (phases interstitielles $C_3A$ et $C_4AF$ : blanc) : cette zone contient les éléments (Ca, Fe et Al) constituants les deux phases $3CaO{\cdot}Al_2O_3$ et $4CaO{\cdot}Al_2O_3{\cdot}Fe_2O_3$, ainsi que de faibles quantités de magnésium, soufre et titane. Par conséquent, nous pouvons constater que la faible quantité de titane, présente dans la bauxite, se retrouve après cuisson dans les phases interstitielles. Cependant, nous n'avons pas remarqué d'effet sur la cristallographie de ces deux phases.
- Zone 3 (ye'elimite : gris foncé) : les éléments majeurs qui constituent la phase $3CaO{\cdot}3Al_2O_3{\cdot}CaSO_4$ sont présents. S'ajoutent de faibles quantités de fer et magnésium.

Enfin, la microstructure du clinker CK_1350 (non présentée ici) ressemble à la microstructure du clinker à 1300 °C. La répartition des éléments est identique.

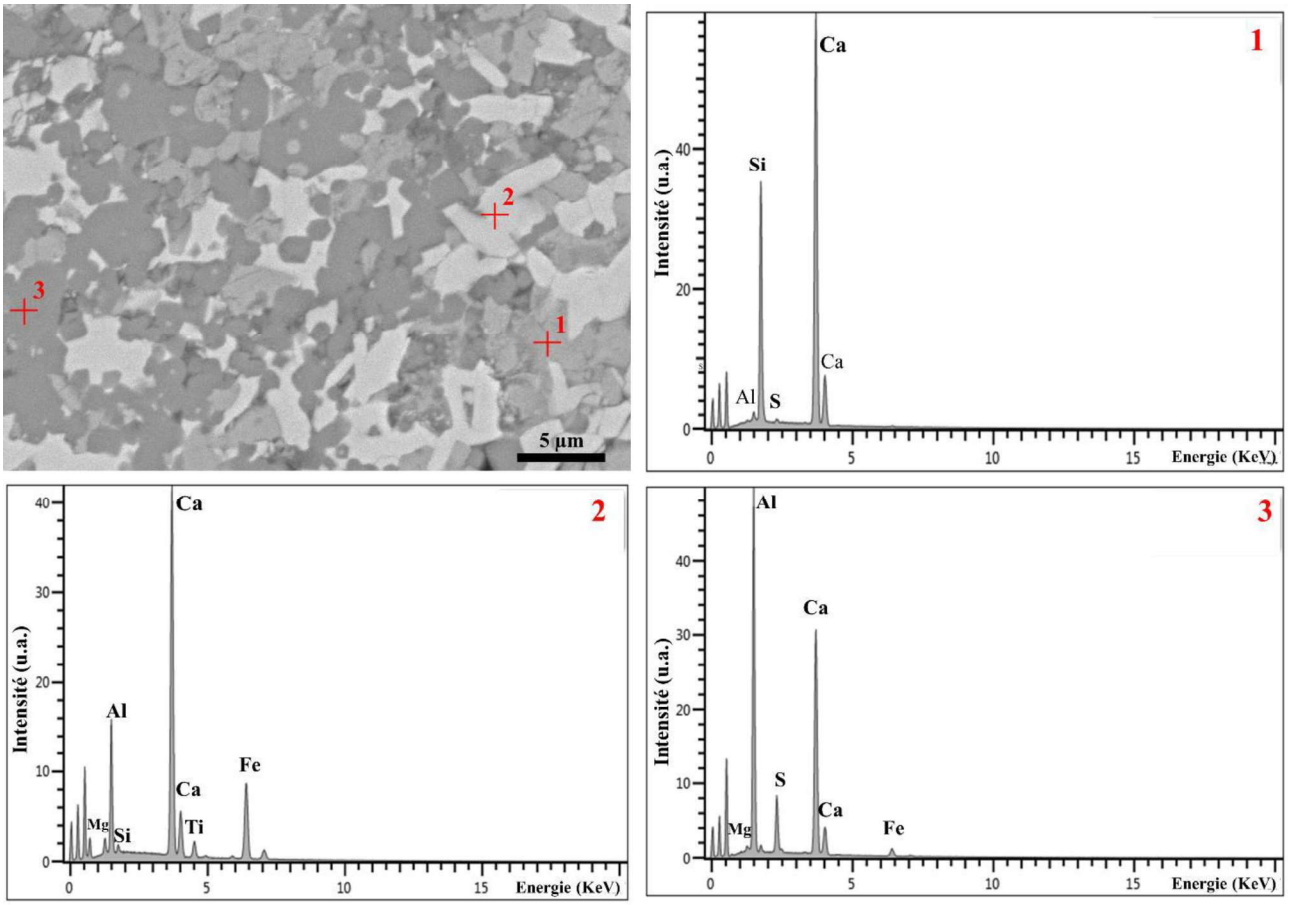



*Figure V.6 : observation MEB du clinker CK_1300 et analyses EDS des différentes phases présentes.*

### *4.1.2.2 Granulométrie laser*

Les clinkers broyés ont été analysés par granulométrie laser afin d'estimer la taille des particules et la broyabilité des clinkers. Les distributions de taille des différents clinkers sont présentées dans la figure V.7. L'augmentation de la température de clinkérisation de 1250 à 1300 °C conduit à l'augmentation de la taille des particules, ce qui entraîne une diminution de la broyabilité. Cependant, en augmentant la température à 1350 °C, la taille des particules diminue par rapport à celle du clinker cuit à 1300 °C mais reste toujours supérieure à celle du clinker cuit à 1250 °C. Ce fait est peut-être dû à la décomposition de la ye'elimite pour CK_1350 (figure V.3), ce qui entraine l'apparition de fissures et d'une porosité interne améliorant ainsi la broyabilité.

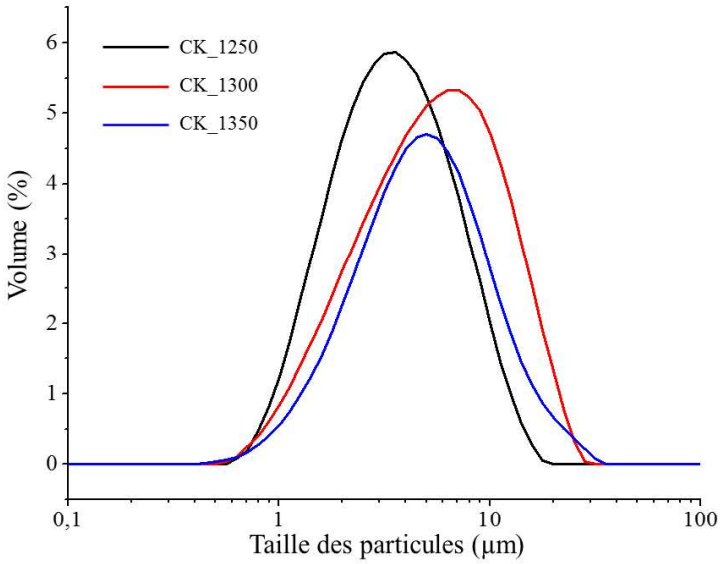



*Figure V.7 : distribution de la taille des particules des clinkers de référence après broyage (CK_1250, CK_1300 et CK_1350).*

**A retenir :**

- Le protocole expérimental à l'échelle laboratoire, adopté dans l'élaboration des clinkers bélitiques, arrive bien à produire des clinkers dont les phases similaires sont semblables à celles d'un clinker industriel.
- La température de clinkérisation affecte la composition minéralogique finale des clinkers. En effet la clinkérisation à 1350 °C conduit à la décomposition de la ye'elimite qui est confirmée par ATD/ATG-SM.
- La température de clinkérisation a un grand impact sur la microstructure des phases obtenues, ainsi que sur leur broyabilité.

## 4.2 Etude de l'effet du phosphore

### 4.2.1 Formation des phases

#### *4.2.1.1 Diffraction des rayons X*

En dopant les clinkers par le phosphore, les diffractogrammes des différents échantillons sont similaires à ceux des clinkers de référence (figure V.8). La quantification par la méthode Rietveld montre la variation des pourcentages massiques des différentes phases en fonction du taux de $P_2O_5$ (figure V.8). En effet, il n'y a pas de différence significative tant au niveau des teneurs massiques des phases que de la cristallographie. D'après des études précédentes trouvées dans la littérature, la présence du phosphore stabilise les polymorphes hautes températures (α' et α) [6] [7]. Cependant, dans le présent travail, le dopage avec le phosphore conduit à la stabilisation de la phase β uniquement. En outre, à 1300 °C, l'ajout de phosphore conduit à la diminution de la quantité de Ye'elimite, au profit de la bélite et de $C_3A$.

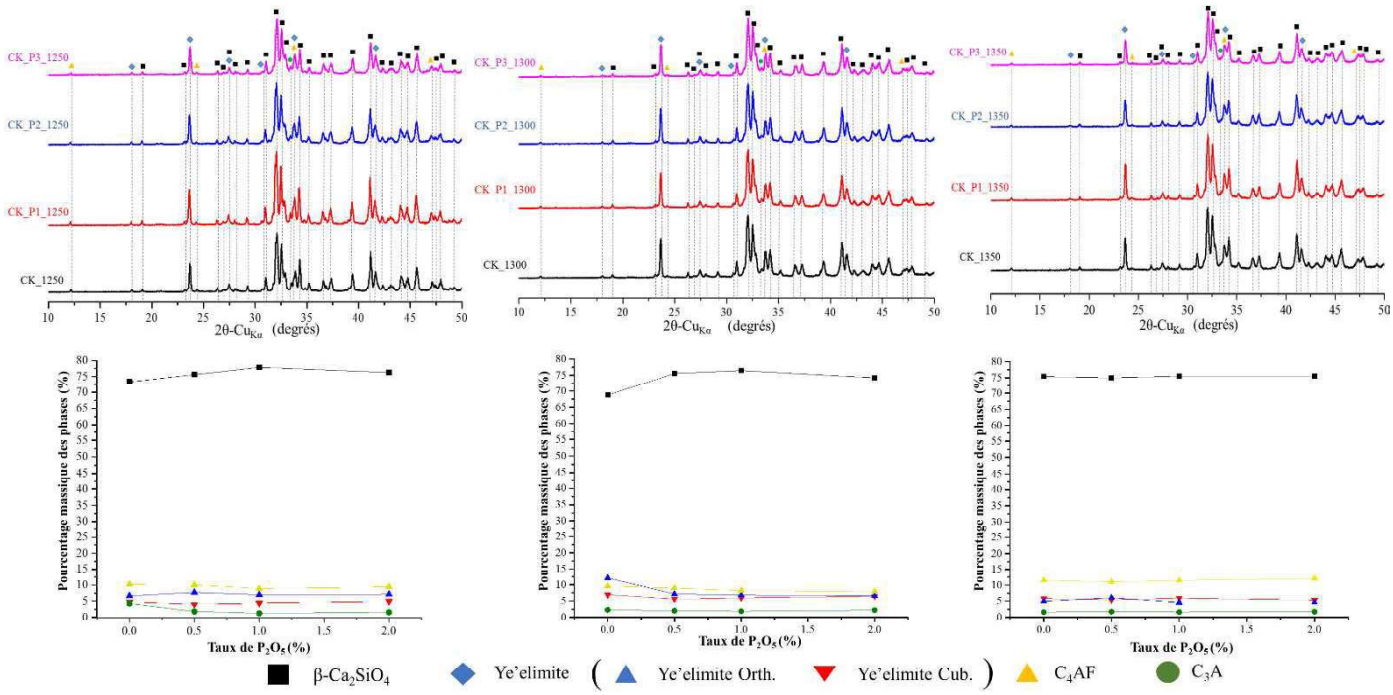



*Figure V.8 : diffractogrammes de rayons X des clinkers dopés avec différents pourcentages de $P_2O_5$ et cuits à différentes températures. Evolution des quantités des phases déterminées par la méthode de Rietveld.*

#### *4.2.1.2 ATD/ATG-SM*

Les courbes ATD/ATG-SM sont présentées dans la figure V.9. L'ajout de phosphore ne semble pas avoir d'effet sur la température de décarbonatation, au contraire de la température de désulfurisation. L'ajout de phosphore élargit sensiblement la gamme de température de la désulfurisation en comparaison avec l'échantillon référence CK. Par ailleurs, les pertes de $SO_x$ diminuent quand la quantité de phosphore augmente. A priori, ceci devrait favoriser la formation de la ye'elimite vu que le soufre est l'un des constituants de cette phase. Cependant, selon les résultats de DRX, la présence de phosphore diminue légèrement la quantité de la ye'elimite. L'apparente contradiction entre les résultats de DRX et les pertes de masse s'explique par les températures auxquelles sont effectuées les clinkérisations : si cette température se situe dans une gamme où la désulfurisation peut se produire, alors la quantité de ye'elemite finale va diminuer.

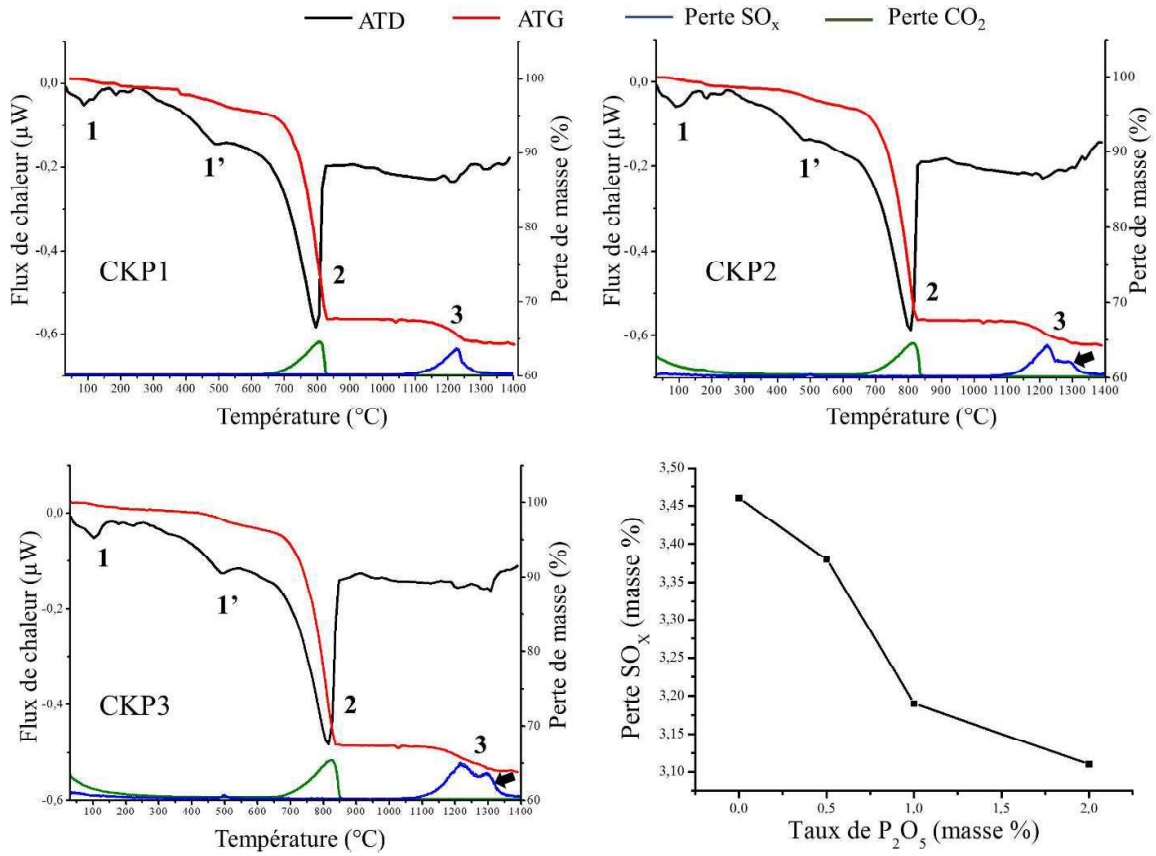



*Figure V.9 : courbes ATD/ATG-SM des crus des clinkers dopés par $P_2O_5$.*

### 4.2.2 Microstructure

#### *4.2.2.1 MEB*

L'examen de la microstructure des phases des clinkers préparés à 1250 °C, pour différents taux de $P_2O_5$, montre une microstructure qui ressemble à l'échantillon référence avec une structure en anneaux et la formation de couches des différentes phases (figure V.10). La présence de phosphore conduit à une légère augmentation de la taille des particules de bélite comparativement au clinker de référence.

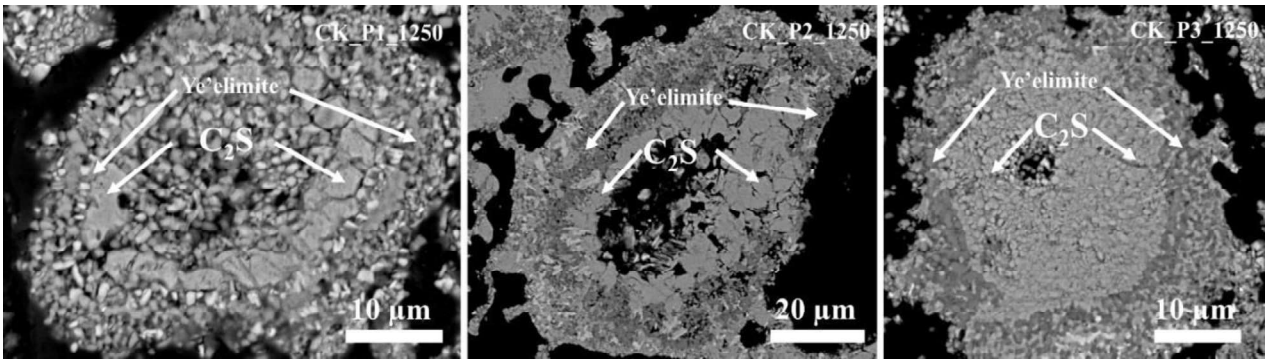



*Figure V.10 : observations MEB des clinkers, dopés avec du phosphore, cuits à 1250 °C.*

En revanche, les clinkers cuits à 1300 °C montrent des différences significatives comparativement à l'échantillon de référence (figure V.11). En effet, la présence du phosphore conduit à la formation de fissures internes, qui sont très marquées dès qu'on dépasse 0,5 % de $P_2O_5$ en pourcentage massique. Cette microstructure a été observée par Fukuda et al. [8]. La différence de solubilité des impuretés entre les deux polymorphes β et α' de $Ca_2SiO_4$ fait que lors de la transformation β→α' au refroidissement, les impuretés sortent de la phase $Ca_2SiO_4$, ce qui conduit à une telle microstructure. L'analyse EDS des phases du CK_P2_1300 indique des différences par rapport à l'échantillon de référence (figure V.12). Nous avons détecté la présence de fer et l'augmentation du pic de l'aluminium comparativement à l'échantillon référence. Par ailleurs, l'absence de magnésium et une diminution de la quantité fer ont été détectées pour la ye'elimite. La quantité de magnésium dans la phase interstitielle a augmenté. L'impact de l'ajout de $P_2O_5$ sur la composition minéralogique des phases dans un clinker Portland a été bien étudié [6]. La présence de $P_2O_5$ dans la matière première conduit à l'augmentation de la quantité d'aluminium dans les phases silicates (alite et bélite) suivant la réaction de substitution de berlinite [9] [6] :

$$P^{5+} + Al^{3+} \leftrightarrow 2Si^{4+} \qquad \text{(V.1)}$$

Par conséquent, la présence d'aluminium dans la structure de la bélite peut être expliquée par cette substitution. D'autre part, la présence du phosphore n'est détectée que dans la structure de la bélite, ce qui confirme la relation entre le phosphore et l'aluminium. Enfin, Benarchid et al. [10] ont étudié l'effet de la présence simultanée de fer et de phosphore dans la structure de β-$Ca_2SiO_4$. Ils ont enregistré l'insertion des deux éléments dans la structure et leur capacité à stabiliser les polymorphes hautes températures de $Ca_2SiO_4$. Ainsi, nous concluons que la présence de phosphore a un large effet sur la nature et la quantité d'impuretés présentes dans la structure de β-$Ca_2SiO_4$.

Huang et al. [11] ont synthétisé un clinker bélitique sulfoalumineux à partir de phosphogypse, ce qui leur a permis d'étudier l'effet de la présence de $P_2O_5$ sur les différentes phases du clinker. Cette matrice de clinker ressemble qualitativement à celle que nous avons élaborée (présence des mêmes phases) mais pas quantitativement. Leur clinker contient 50 % et 30 % en pourcentage massique de bélite et de ye'elimite, respectivement. Dans notre cas, la teneur massique en bélite est supérieure à 60 %. Huang et al. [11] ont trouvé que la présence de $P_2O_5$ favorise la formation de la variété cubique de la ye'elimite au détriment de l'orthorhombique et stabilise le polymorphe $\alpha'_H$ de $C_2S$. Cependant, dans notre cas, la présence de $P_2O_5$ ne semble pas avoir un grand effet sur le polymorphisme de la ye'elimite et ni de la bélite. Cuesta et al. [12] ont annoncé que la stabilisation du polymorphe cubique de la ye'elimite est assurée par la présence des dopants. Cependant, les résultats de notre analyse EDS montrent que l'ajout de phosphore diminue la quantité d'impuretés dans la ye'elimite. Ce fait est peut-être dû à la forte teneur en bélite qui 'avale' plus d'impuretés en présence de phosphore.

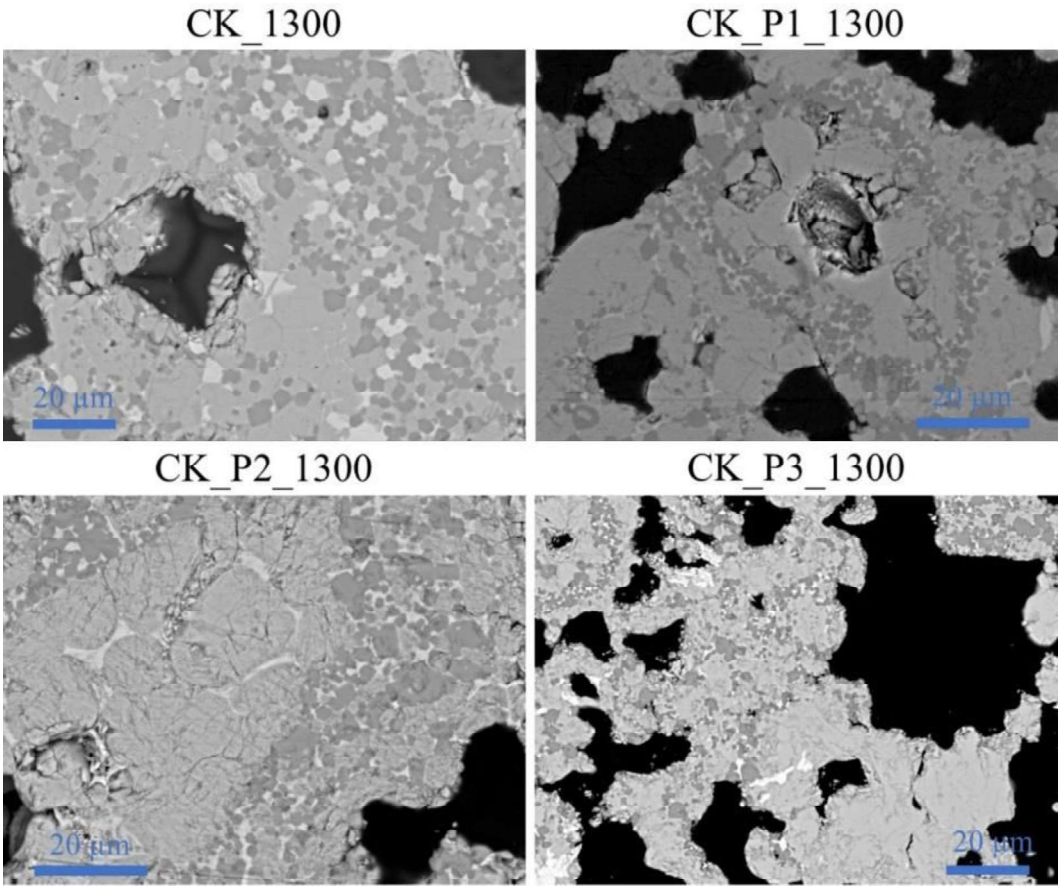



*Figure V.11 : observations MEB montrant l'évolution de la microstructure des phases présentes dans les clinkers cuits à 1300 °C avec différents pourcentages de $P_2O_5$.*

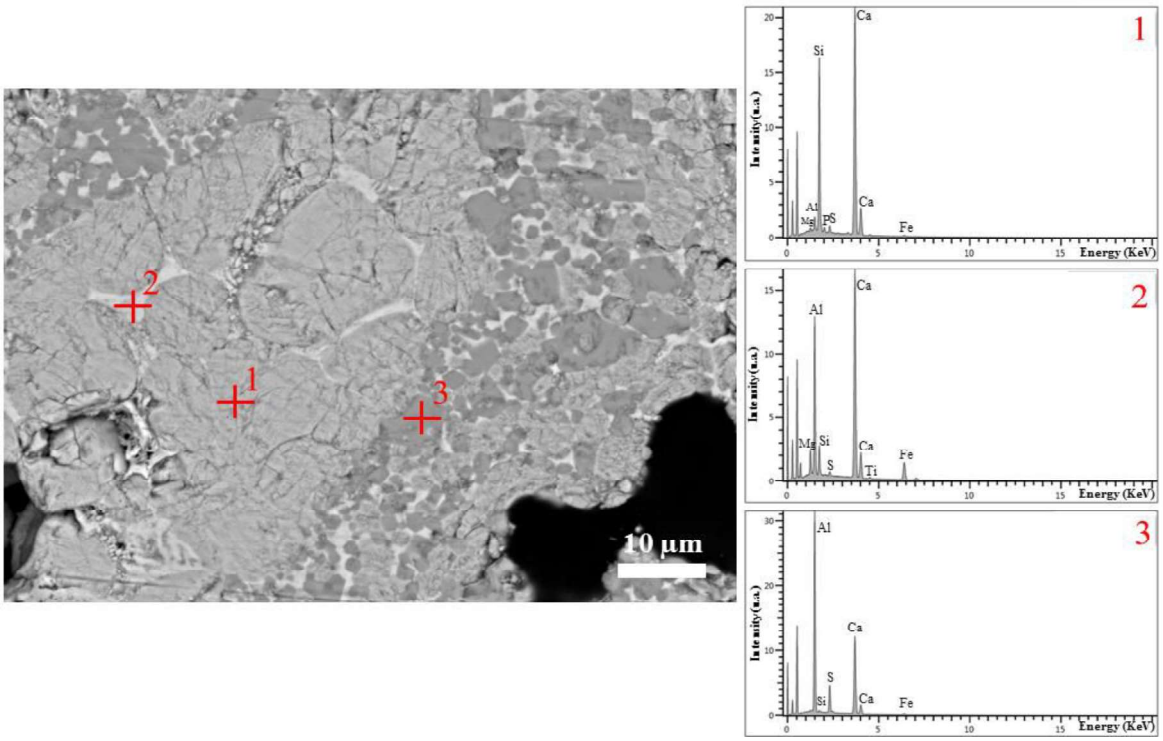



*Figure V.12 : observation MEB du clinker CK_P2_1300 et analyses EDS des différentes phases présentes.*

L'augmentation de la température de clinkérisation conduit à l'augmentation de la taille des particules des différentes phases tout en gardant toujours la microstructure fissurée de la phase bélite comme présenté dans la figure V.13.

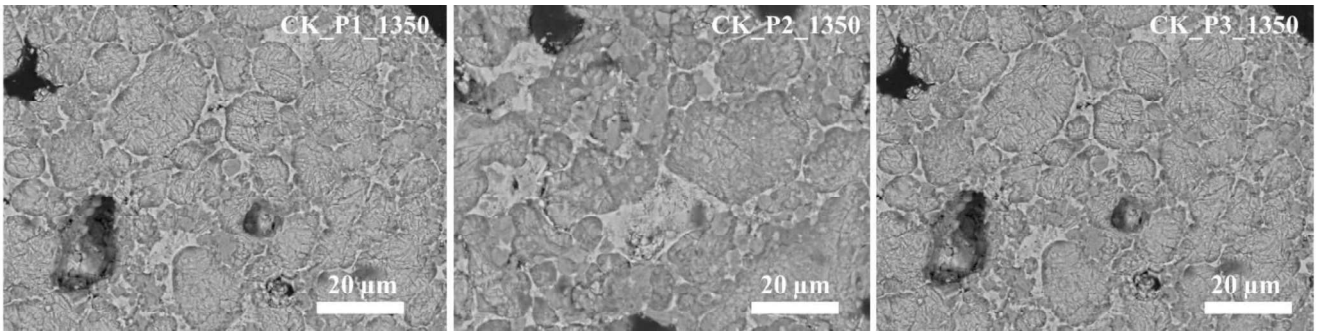



*Figure V.13 : observations MEB des clinkers, dopés avec du phosphore, cuits à 1350 °C.*

*4.2.2.2 Granulométrie laser*

La distribution de taille des clinkers après broyage a été estimée par granulométrie laser et comparée avec l'échantillon de référence (figure V.14). Globalement, la présence de phosphore conduit à l'augmentation de la taille des particules. Cependant, pour le cas des clinkers cuits à 1300 °C, l'ajout de 0,5 % de $P_2O_5$ diminue la taille des particules. L'ajout de 2 % de $P_2O_5$ donne une distribution bimodale. En conclusion, nous pouvons ainsi supposer que l'ajout de phosphore au-delà de 0,5 % de $P_2O_5$ en pourcentage massique diminue la broyabilité de nos clinkers.

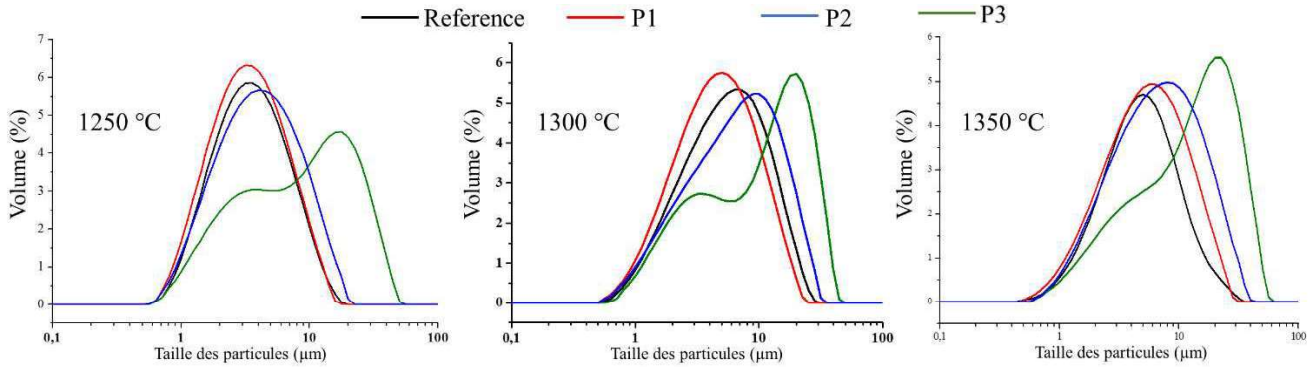



*Figure V.14 : distribution de la taille des particules des clinkers, dopés avec du phosphore, cuits à différentes températures.*

**A retenir :**

- Le dopage du clinker avec $P_2O_5$ n'affecte pas la cristallographie des phases obtenues après clinkérisation. En revanche, la présence de phosphore conduit à un changement de la répartition des impuretés dans les différentes phases avec une augmentation de la présence des impuretés dans la bélite.
- La présence de phosphore a un effet sur le mécanisme de désulfurisation en diminuant la quantité de soufre perdue.
- Au niveau de la microstructure, ce dopage induit des fissures au sein de la bélite avec une augmentation de la taille des particules, ainsi que des différences au niveau de la broyabilité.

## 4.3 Etude de l'effet du bore

### 4.3.1 Formation des phases

#### *4.3.1.1 Diffraction des rayons X*

L'ajout de bore montre un effet significatif sur les compositions finales des clinkers déterminées par la méthode de Rietveld (figure V.15). Contrairement à l'ajout de phosphore, dans le cas de bore, nous avons constaté la formation de la phase $\alpha'_L$. En augmentant le taux de $B_2O_3$, le pourcentage de la phase $\alpha'_L$-$Ca_2SiO_4$ augmente au détriment de la phase $\beta$-$Ca_2SiO_4$ pour les différentes températures de clinkérisation. L'effet de la présence de bore sur le polymorphisme de $Ca_2SiO_4$ a été étudié par plusieurs chercheurs. En effet, l'augmentation du taux de dopage par le bore conduit à la stabilisation des polymorphes hautes températures. Les variations des pourcentages des autres phases en fonction du taux de bore sont similaires pour les clinkers cuits à 1250 et 1300 °C : l'augmentation du taux de bore conduit à une augmentation des phases $C_3A$, $C_4AF$ et o-ye'elimite au détriment de la phase c-ye'elimite. Pour les clinkers cuits à 1350 °C, l'augmentation du pourcentage massique de $B_2O_3$ jusqu'à 2 % se traduit par une diminution de la quantité de ye'elimite et $C_4AF$. La diminution de la quantité de ye'elimite peut être liée à sa désulfurisation. Concernant la diminution de la phase $C_4AF$, elle est accompagnée par une augmentation de la quantité de $C_3A$. Par conséquent, la présence de bore influence le polymorphisme de la phase $Ca_2SiO_4$, ainsi que la stabilité et les quantités des phases qui accompagnent cette phase dans le clinker.

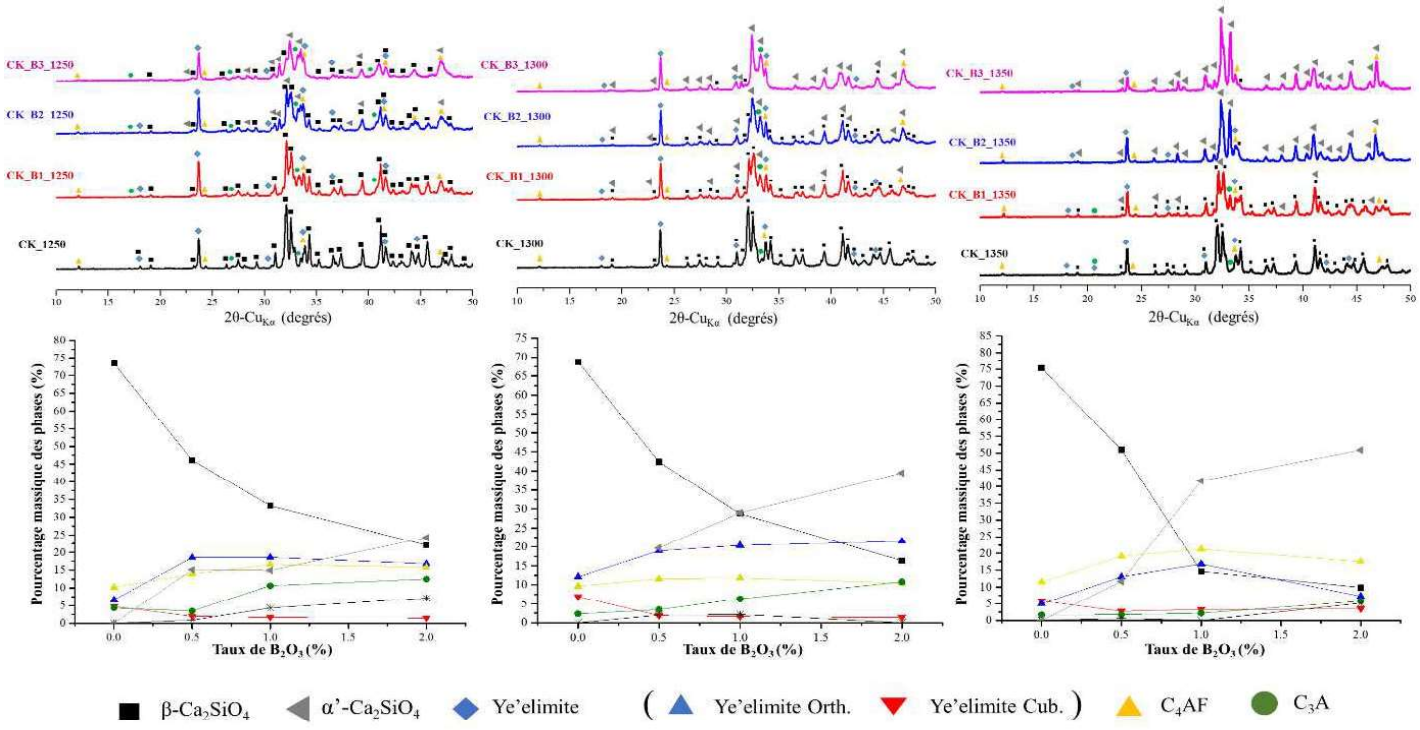



*Figure V.15 : diffractogrammes de rayons X des clinkers dopés par différents pourcentages de $B_2O_3$ et cuits à différentes températures. Evolution des quantités des phases déterminées par la méthode de Rietveld.*

### *4.3.1.2 ATD/ATG-SM*

Les résultats des analyses thermiques, couplées avec la spectroscopie de masse, des clinkers dopés par le bore sont présentés dans la figure V.16. Concernant le phénomène de décarbonatation, nous n'avons pas remarqué de différence par rapport à l'échantillon de référence ou les clinkers dopés par le phosphore. Concernant le phénomène de désulfurisation, nous avons constaté le même effet que dans le cas du phosphore avec un élargissement de la gamme de température de désulfurisation. Après le premier pic intense de désulfurisation, nous remarquons que ce phénomène se poursuit de manière plus importante que dans le cas de phosphore ou de l'échantillon référence (marqué par la flèche noire). L'intensité de ce deuxième pic augmente avec la quantité de bore. Ainsi, nous pouvons conclure que l'apparition de ce deuxième pic de désulfurisation est liée directement à la présence de bore : plus il y a de bore, et plus la décomposition de la ye'elimite est importante en particulier pour les clinkers préparés à 1350 °C où nous détectons aussi un pic de désulfurisation à 900 °C. A noter que nous avons enregistré un pic de désulfurisation (3') mais à plus basse température (à environ 550 °C), peut-être dû à la décomposition de l'anhydrite.

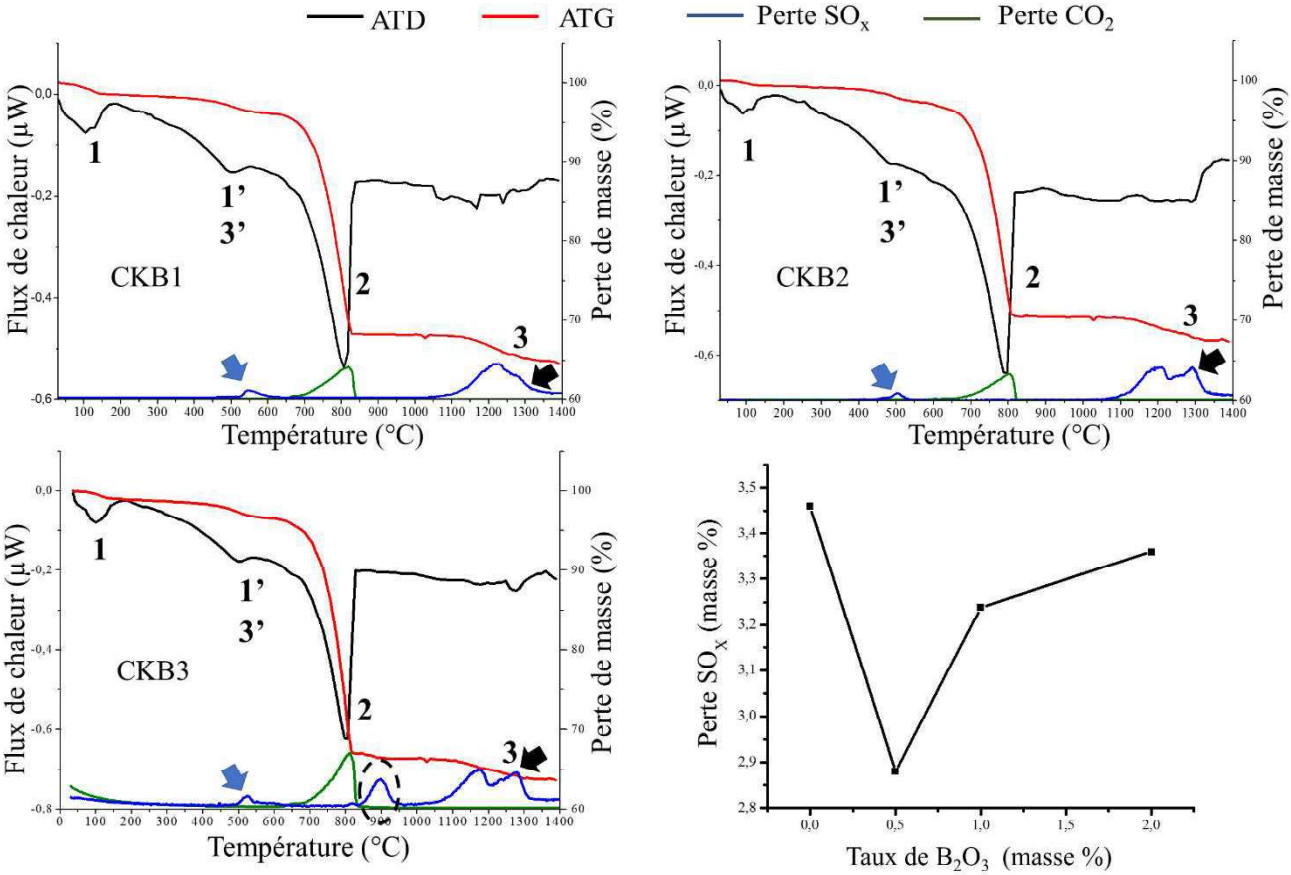



*Figure V.16 : courbes ATD/ATG-SM des crus des clinkers dopés avec $B_2O_3$.*

## 4.3.2 Microstructure

### *4.3.2.1 MEB*

Les observations MEB des clinkers dopés par le bore et préparés à 1250 °C montrent une microstructure qui ressemble à celle de l'échantillon de référence (figure V.17) à

l'exception du cas de l'ajout de 0,5 % en masse de $B_2O_3$ où la bélite présente une morphologie allongée qui est différente de celle de la référence. Nous avons également enregistré la présence de CaO. En augmentant le pourcentage de bore nous avons constaté la formation d'une microstructure homogène. Les tailles des particules sont toujours fines avec une taille de l'ordre de 1 µm. Par ailleurs, les phases interstitielles ($C_3A$ et $C_4AF$) sont formées d'une façon isolée. Ainsi, nous pouvons conclure que les températures de fusion de ces phases ne sont pas atteintes avec une clinkérisation à 1250 °C.

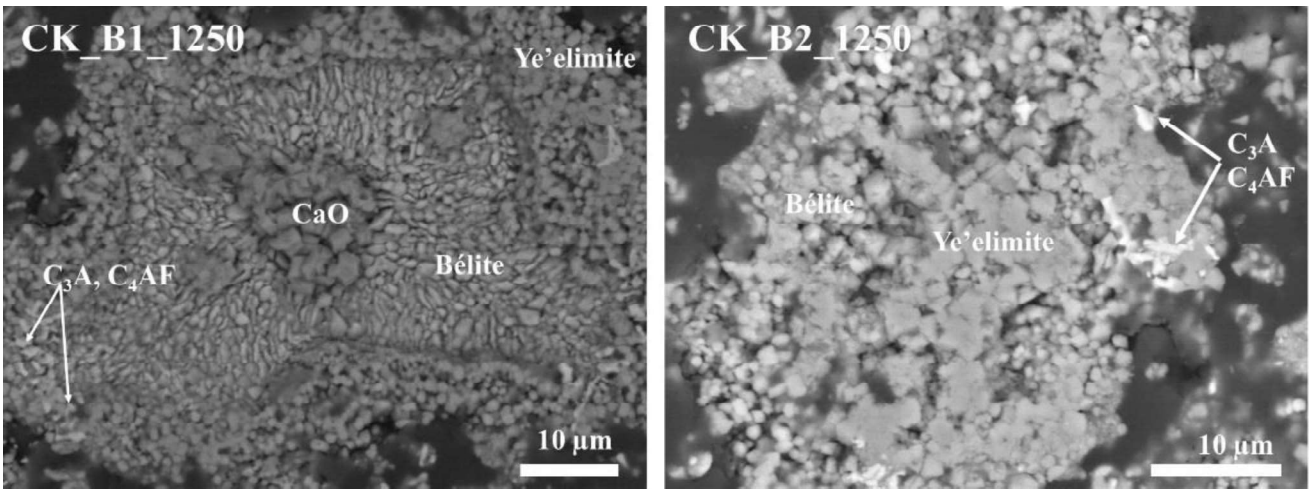



*Figure V.17 : observations MEB des clinkers, dopés avec du bore, cuits à 1250 °C.*

La clinkérisation à 1300 °C, en présence de bore, conduit à l'augmentation de taille des particules et à la formation d'une microstructure homogène (figure V.18). En effet, la microstructure ressemble à celle de l'échantillon de référence mais avec une taille de particules plus importante. Nous enregistrons des tailles de particules de bélite qui dépassent 20 µm. La ye'elimite, entourée des phases interstitielles, montre une augmentation de la taille des particules. La bélite présente une microstructure fissurée qui ressemble à celle du clinker dopé au phosphore. L'explication fournie dans le cas du phosphore peut être applicable au cas du bore. En augmentant la quantité de bore jusqu'à 2 % de $B_2O_3$ en pourcentage massique, nous notons la disparition des fissures de la bélite. Cette microstructure peut être liée à la dominance de la phase $\alpha'_L$ sur la phase β, qui solubilise mieux les impuretés, ce qui évite ainsi leur extrusion. Afin de vérifier la présence des impuretés et la différence de solubilité dans les différentes microstructures (et les différents polymorphes), nous avons analysé les deux clinkers CK_B1_1300 et CK_B3_1300 par EDS. Les spectres EDS des phases présentes dans les deux clinkers sont présentés dans les deux figures V.19 et V.20. Nous pouvons commenter les résultats comme suit :

- CK_B1_1300 : pour la bélite, nous enregistrons la présence d'aluminium, de soufre et de titane. Ce dernier n'était pas présent dans cette phase dans le cas de l'ajout de phosphore. La ye'elimite quant à elle ne contient pas d'impuretés. Concernant les phases interstitielles, nous constatons la forte présence de magnésium. Ainsi, la présence de bore influence la répartition des impuretés dans les différentes phases, ce qui peut être à l'origine des changements de polymorphisme et de microstructure comparativement à l'échantillon de référence. Ces changements dépendent de la nature du dopant. En effet, nous constatons des différences entre l'ajout de bore et l'ajout de phosphore.
- CK_B3_1300 : En augmentant le taux de $B_2O_3$, la répartition des impuretés dans les différentes phases du clinker change. Pour la bélite, nous constatons la présence

d'éléments additionnels, notamment le magnésium et le fer, par comparaison à la bélite du clinker CK_B1_1300. Concernant la ye'elimite, nous notons la présence de fer. Les phases interstitielles contiennent du soufre et du magnésium. Ainsi, en augmentant le taux de $B_2O_3$, nous remarquons que les impuretés sont davantage présentes dans la phase bélite. Ce fait est lié à la stabilisation de la phase $\alpha'_L$, qui a une meilleure capacité à solubiliser les impuretés que la phase β. Ce changement de répartition des impuretés dans les différentes phases peut influencer leur hydratation.

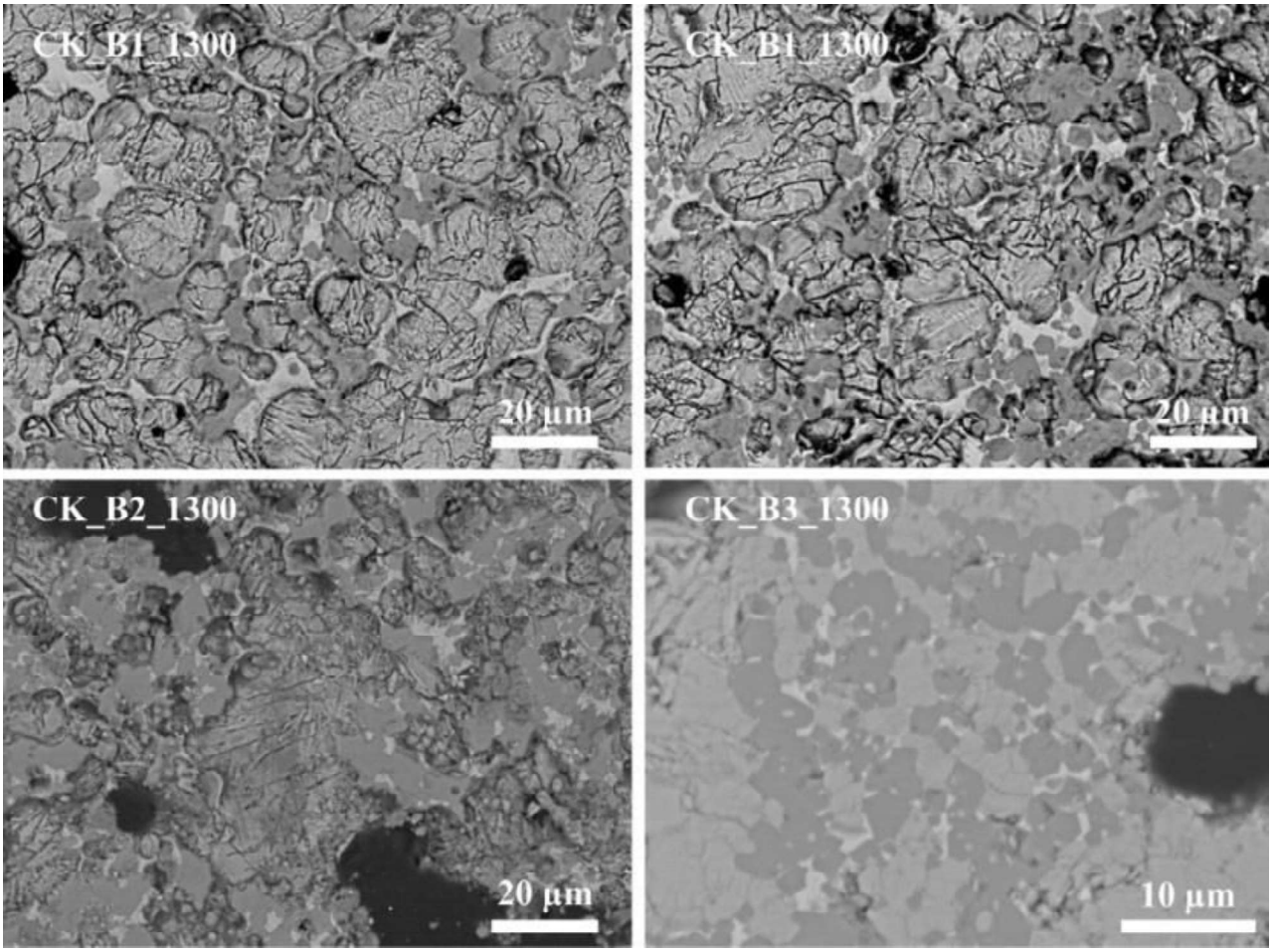



*Figure V.18 : observations MEB de l'évolution des microstructures des phases des clinkers, cuits à 1300 °C, en fonction du pourcentage de $B_2O_3$.*

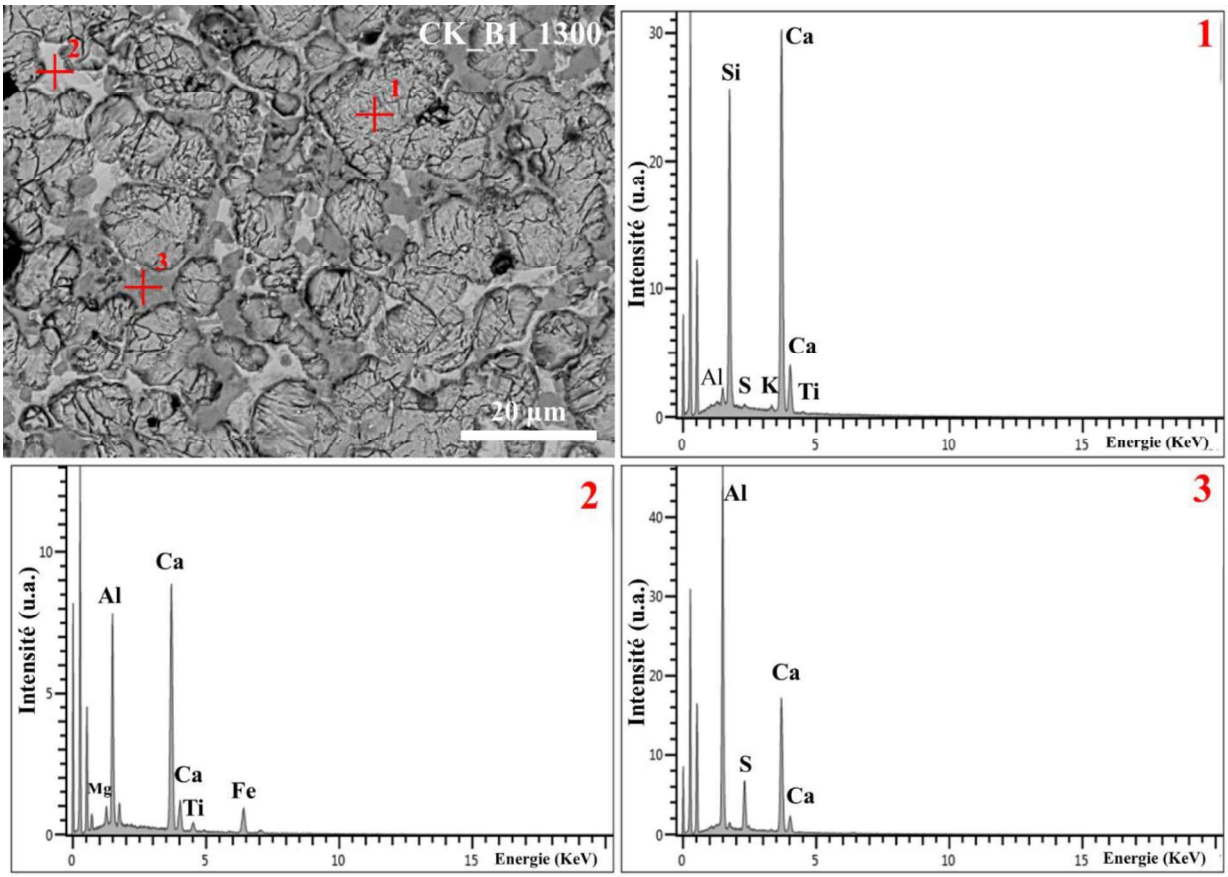



*Figure V.19 : analyses EDS des phases du clinker CK_B1_1300.*

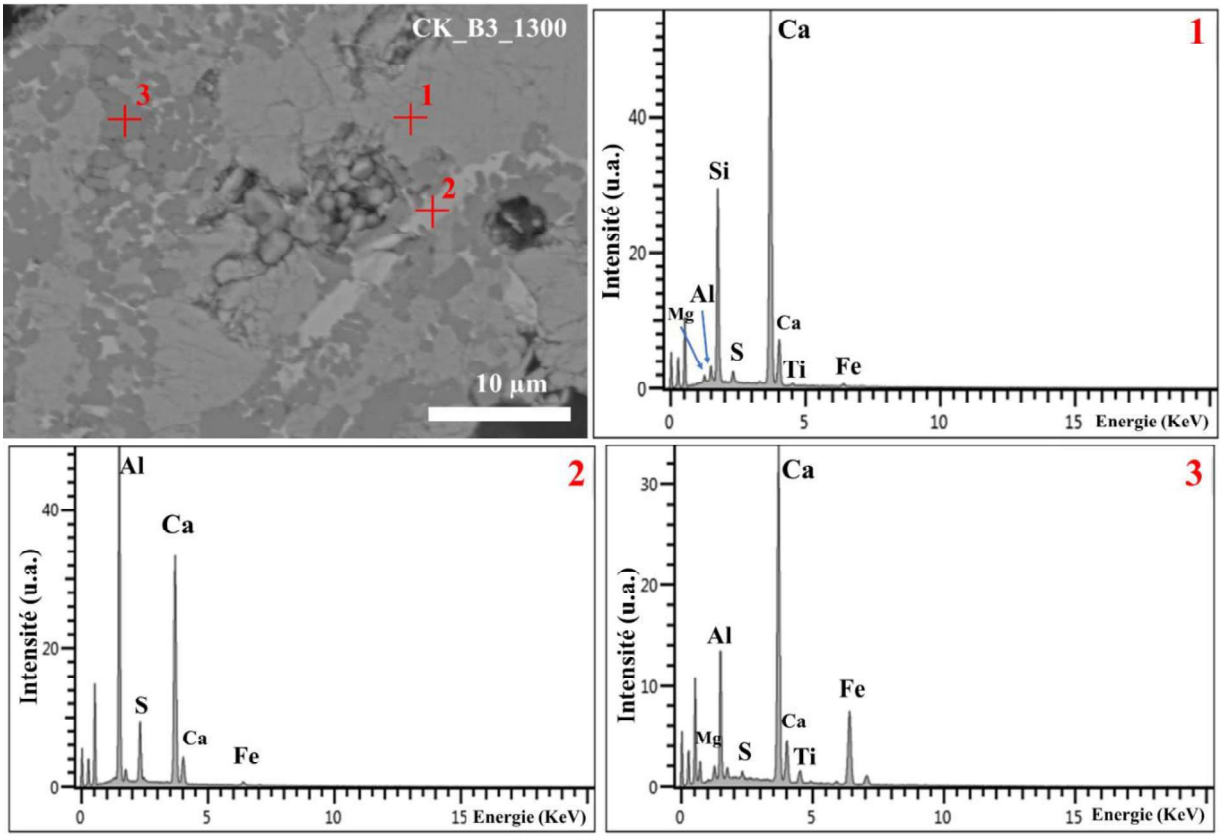



*Figure V.20 : analyses EDS des phases du clinker CK_B3_1300.*

*4.3.2.2 Granulométrie laser*

La distribution de taille des particules des clinkers après broyage montre une variation significative en fonction du taux du bore et de la température de cuisson (figure 21). En effet, l'augmentation du taux de $B_2O_3$ conduit à l'augmentation de la taille des particules, ce qui correspond à une diminution de la broyabilité.

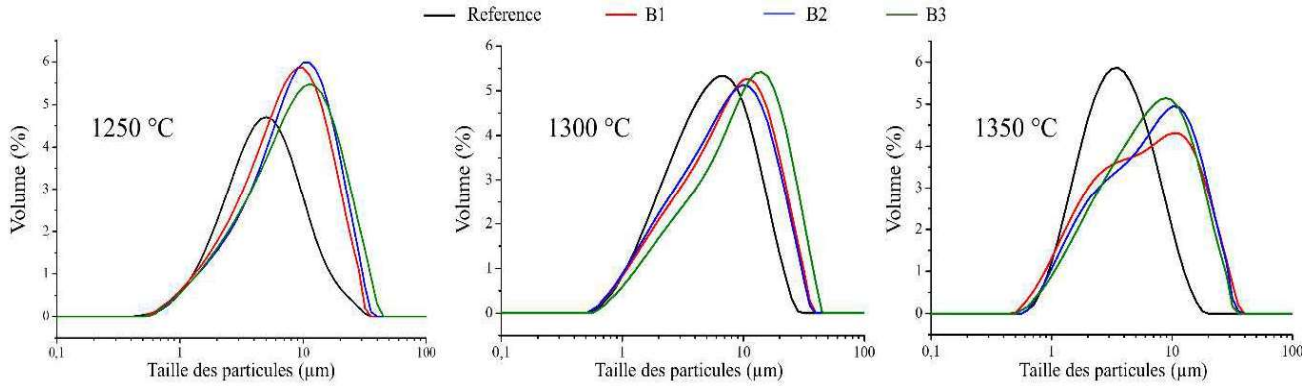



*Figure V.21 : distribution de la taille des particules des clinkers, dopés avec du bore et cuits à différentes températures.*

**A retenir :**

- Le dopage du clinker avec $B_2O_3$ affecte la cristallographie des phases obtenues après clinkérisation en stabilisant la phase $\alpha'_H$ de la bélite. La présence de bore influence le mécanisme de désulfurisation au cours de la clinkérisation et participe à la diminution de la quantité de soufre perdue.
- La présence de bore entraîne une augmentation de la quantité d'impuretés présentes dans la bélite et au détriment de la ye'elimite.
- Au niveau de la microstructure, ce dopage induit des fissures au sein de la bélite avec une augmentation de la taille des particules, comme dans le cas du phosphore, ainsi que des différences au niveau de la broyabilité.

## 5 Etude de la bélite issue du clinker

Dans la première partie de ce chapitre, nous avons conclu que la température et le dopage agissent sur la microstructure et la répartition des impuretés dans les différentes phases du clinker, ce qui peut avoir des effets sur la réactivité de la bélite en présence d'eau. Après avoir étudié la microstructure et la réactivité avec l'eau de $\beta$-$Ca_2SiO_4$ pur et dopé – que nous appellerons 'bélite de synthèse' - nous avons souhaité mener les mêmes études pour une bélite issue d'un clinker afin de voir si oui ou non cette bélite se comporte différemment d'une bélite de synthèse. Si différences il y a, celles-ci pourraient être associées à l'existence de différentes impuretés issues des matières premières et/ou à la présence d'autres phases qui se forment en même temps que la bélite dans le clinker. C'est à ces interrogations que nous allons tenter de répondre dans la suite du chapitre. Avant tout, nous allons exposer comment nous avons extrait la bélite du clinker.

## 5.1 Extraction de la bélite des clinkers

Afin d'examiner la microstructure et de suivre l'hydraulicité de la bélite présente dans les différents clinkers, nous avons dissous sélectivement les phases aluminates présentes dans le clinker et récupéré la bélite seule. Le protocole expérimental utilisé est décrit dans le chapitre 2. Ce protocole a été élaboré afin de séparer les phases silicates des phases aluminates dans les clinkers Portland. Ce protocole n'a jamais été appliqué à notre connaissance aux clinkers sulfoalumineux. Dans cette étude, nous avons extrait la bélite des clinkers de référence cuits à différentes températures (1250, 1300 et 1350 °C) pour étudier l'impact de la température sur les propriétés de la bélite. Concernant l'effet des impuretés, nous avons aussi extrait la bélite des clinkers CK_P1_1300 et CK_B1_1300. L'efficacité de l'élimination des phases aluminates a été évaluée par DRX (figure V.22). Pour éliminer totalement les phases aluminates et ne récupérer que la bélite, deux lavages sont nécessaires. Les nomenclatures des cinq bélites sont rassemblées dans le tableau V.5.

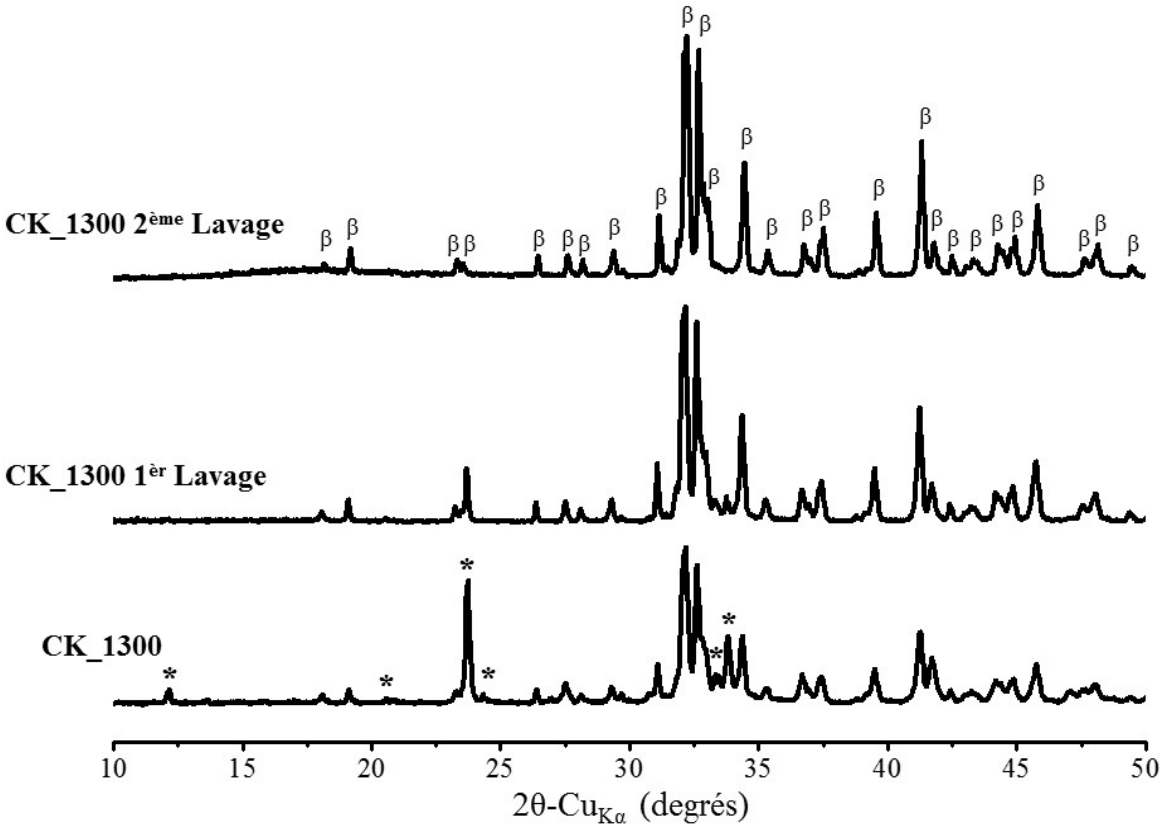



*Figure V.22 : diffractogrammes de rayons X du clinker CK_1300 à l'issue des différents lavages. La présence de la bélite seule est obtenue uniquement après le 2ème lavage (* : phases qui contiennent de l'aluminium).*

| Clinker | Nomenclature : Bélite extraite |
|---|---|
| **CK_1250** | B_1250 |
| **CK_1300** | B_1300 |
| **CK_1350** | B_1350 |
| **CK_P1_1300** | BP |
| **CK_B1_1300** | BB |

*Tableau V.5 : nomenclatures des bélites extraites des différents clinkers.*

## 5.2 Microstructure des bélites

### 5.2.1 Effet de la température de la clinkérisation

Les conditions d'observation sont identiques à celles mises en œuvre pour l'observation de la phase β-$Ca_2SiO_4$ seule (voir chapitre 4. Les conditions de préparation des échantillons sont détaillées dans le chapitre 2). Les images MEB montrent bien la présence de domaines des macles sur la surface de la bélite pour les trois bélites (B_1250, B_1300 et B_1350), ce qui confirme la présence de la phase β-$Ca_2SiO_4$ (figures V.23, V.24 et V.25). Les observations MEB montrent également la présence de déformations dans la microstructure de la surface β-$Ca_2SiO_4$ comparativement à l'échantillon pur présenté dans le chapitre 4 (figure IV.12). Ces déformations sont observées au niveau des JGs, JMs et sur la surface. L'intensité des déformations dépend de la température de clinkérisation.

Un examen minutieux de la morphologie des macles de nos trois échantillons montre bien qu'il existe un effet de la température sur la morphologie des macles. La bélite B_1250 a des macles dont la morphologie ressemble à celle de l'échantillon pur (figure V.23). En revanche, l'augmentation de la température conduit à une modification de la morphologie des domaines de macles en une morphologie de type '*the general morphology*' (figures V.24 et V.25). L'apparition de cette morphologie a été observée et discutée dans le chapitre 4. Elle était associée à la présence de dopants, ainsi qu'au type de traitement thermique. L'augmentation de la température de cuisson conduit à l'apparition de cette morphologie. Par conséquent, nous pouvons conclure que la morphologie de macles de la bélite extraite de notre clinker est similaire à celle de la bélite de synthèse. Au niveau des JGs, malgré la présence de soufre dans la structure de la bélite (confirmée par analyse EDS – figure V.6), nous n'avons pas vu de déformations pour les échantillons B_1250 et B_1300 (figures V.23 et V.24). En augmentant la température de clinkérisation, des déformations au niveau des JGs sont enregistrées (figure V.25 flèches rouges).

Nous avons constaté également la formation de dislocations sur la surface de la bélite avec la formation de creux pour l'échantillon B_1350 (figure V.25 flèches bleues), mais avec une plus faible densité dans le cas de B_1300 (figure V.24 flèches bleues). Par conséquent, nous pouvons conclure que l'augmentation de la température de clinkérisation conduit un accroissement de la densité des déformations de la microstructure de la bélite. Ce résultat a été constaté dans le cas de la bélite de synthèse β-$Ca_2SiO_4$ stabilisée par différents dopants (chapitre 4). Nous pouvons conclure que le comportement de la microstructure de cette phase extraite d'un clinker est similaire à celle d'une bélite de synthèse. Aussi, la microstructure dépend de la température de clinkérisation.

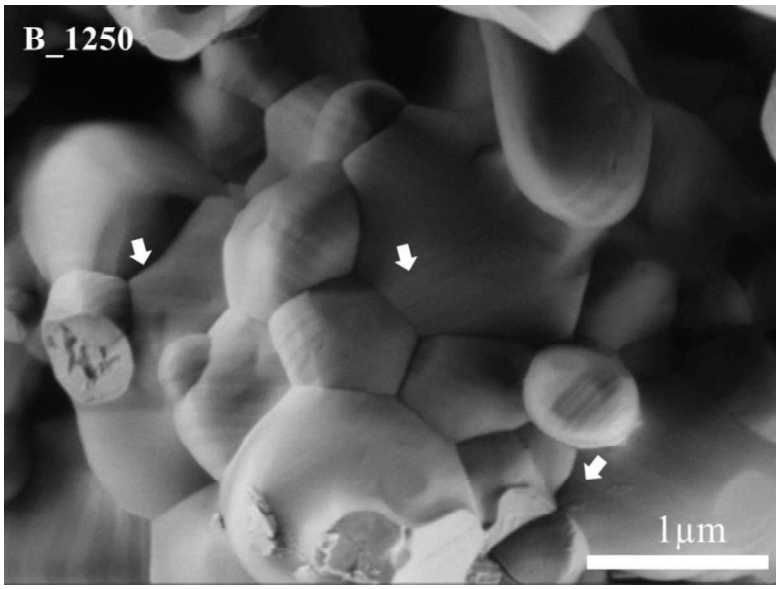



*Figure V.23 : observation MEB de la microstructure de la bélite extraite du clinker CK_1250 montrant la présence de macles (flèches blanches) avec une morphologie qui ressemble à celle de β-$Ca_2SiO_4$ pur.*

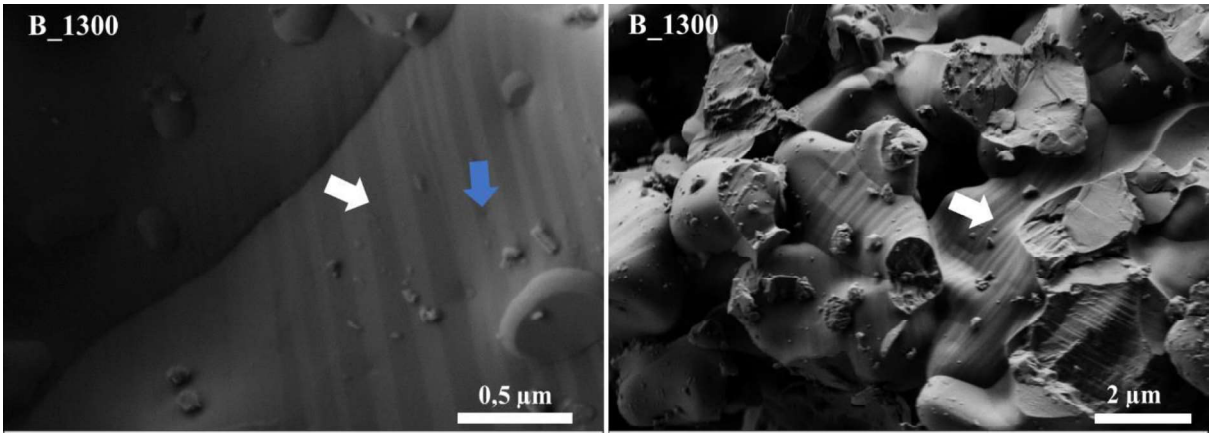



*Figure V.24 : observation MEB de la microstructure de la bélite extraite du clinker CK_1300 montrant la présence de macles (flèches blanches) avec une morphologie qui ressemble à celle présentée dans le chapitre 4 pour les échantillons dopés.*

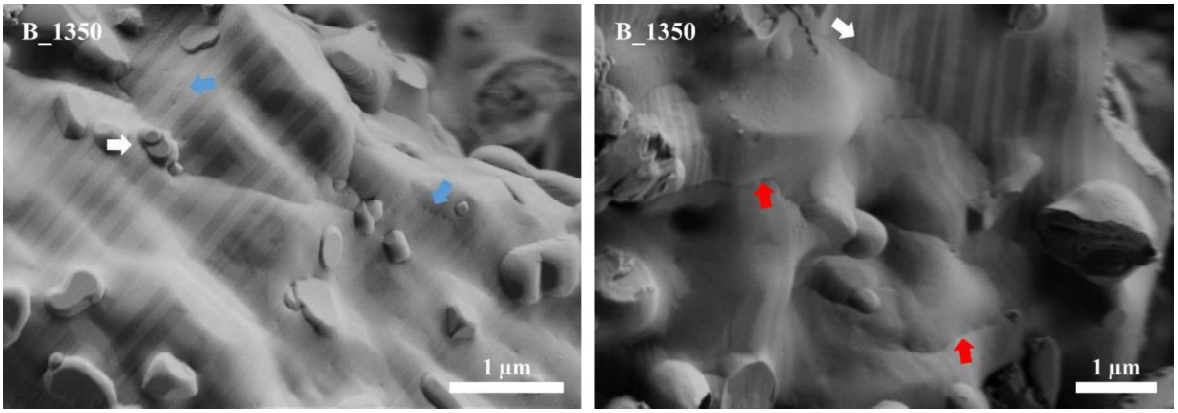



*Figure V.25 : observation MEB de la microstructure de la bélite extraite du clinker CK_1350 montrant la présence des déformations au niveau des JGs (flèches rouges), JMs (flèches blanches) et la formation des défauts de surfaces (flèches bleues).*

5.2.2 Effet du dopage des clinkers (phosphore et bore)

Les observations MEB des bélites extraites des clinkers CK_P1_1300 et CK_B1_1300 ont été comparées à la bélite extraite de l'échantillon référence CK_1300. Les observations MEB des échantillons BP et BB révèlent d'importants changements par rapport à la bélite référence B_1300. En effet, au niveau de l'état de surface, pour les deux bélites, nous pouvons constater une grande densité de creux sur la surface (flèches bleues sur la figure V.26). Ces déformations ont été observées dans le cas de β-$Ca_2SiO_4$ dopé avec du soufre (chapitre 4 – figure IV.16). Elles ont été associées à la mobilité des dislocations dans la structure. Par ailleurs, des ramifications au niveau des domaines de macles donnent une morphologie des macles similaire à celles de β-$Ca_2SiO_4$ dopé comme présenté dans le chapitre 4 (flèches blanches – figure V.27). En examinant la microstructure des JGs, nous avons constaté la présence de déformations similaires à celles observées dans le cas de β-$Ca_2SiO_4$ dopé par le soufre. En effet, contrairement aux résultats obtenus dans le cas de β-$Ca_2SiO_4$ dopé par le bore et le phosphore et présentés dans le chapitre 4, l'ajout de ces deux dopants dans les matières premières qui nous ont servi à confectionner des clinkers conduit à des déformations des JGs similaires à celles observées dans le cas de l'ajout de soufre (flèches rouges - figure V.26).

En présence des dopants (phosphore et bore), nous avons constaté une augmentation de la densité des déformations de la bélite par comparaison aux échantillons références. En effet, nous observons une grande densité de creux sur la surface, ainsi qu'une déformation des JGs. Ces résultats peuvent être expliqués par l'augmentation de la quantité d'impuretés dans la bélite en présence de ces dopants comparativement aux échantillons références comme nous l'indiquent les analyses EDS (tableau V.6). En effet, une présence accrue des dopants dans la structure de β-$Ca_2SiO_4$ induit une densité élevée de défauts, ce qui conduit à des déformations de la microstructure de cette phase.

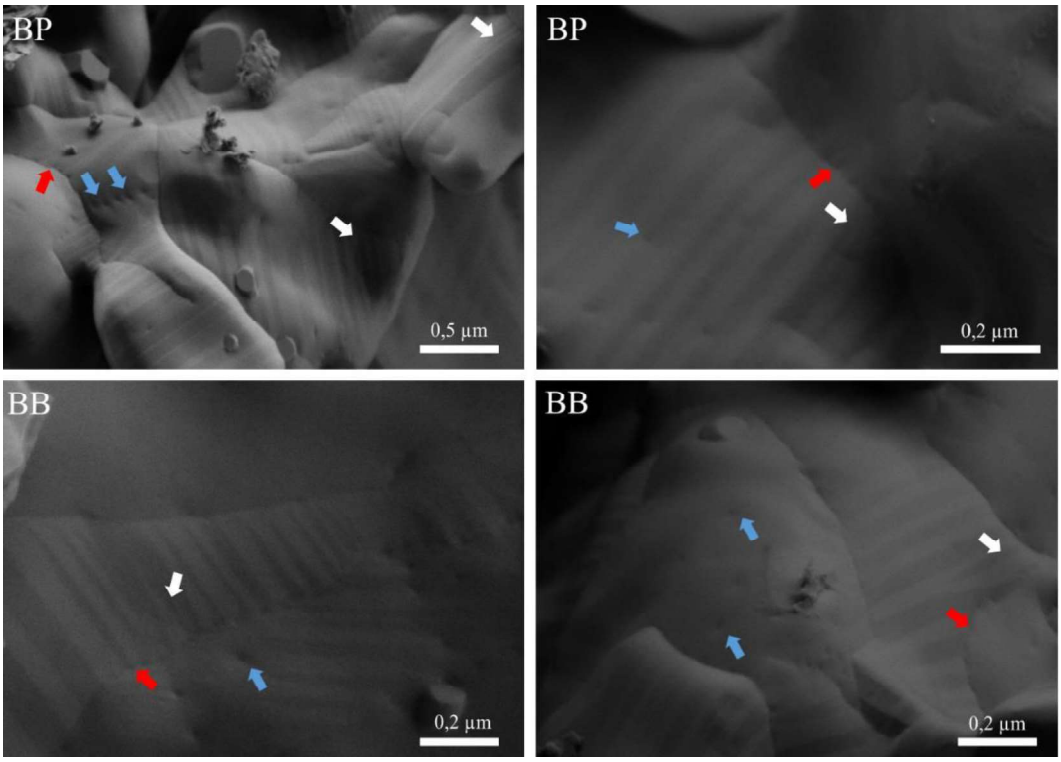



*Figure V.26 : observations MEB de la microstructure des bélites extraites des clinkers dopés (BP : CK_P1_1300 et BB : CK_B1_1300) montrant les différentes déformations de la microstructure (flèches blanches : ramifications des domaines des macles, flèches rouges : déformations des joints des grains et flèches bleues : défauts de surface-creux de dislocation).*

| Echantillon | Ca | Si | Al | S | Mg | K | Fe | Ti | P | % impuretés |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| **B_1300** | 73,18 | 22,28 | 1,57 | 1,31 | 1,27 | 0,49 | - | - | - | 4,64 |
| **BP** | 71,54 | 22,07 | 1,64 | 1,52 | 0,48 | 0,42 | 1,33 | 0,56 | 1,23 | 7,18 |
| **BB** | 71,94 | 20,81 | 3,68 | 1,01 | 0,76 | 0,38 | 0,82 | 0,91 | - | 7,56 |

*Tableau V.6 : compositions chimiques calculées à partir les résultats EDS pour les bélites extraites des clinkers.*

**A retenir :**

- La microstructure de la bélite dépend de la température de clinkérisation. En effet, l'augmentation de cette température induit des déformations au niveau de la microstructure de la bélite.
- Le dopage des clinkers par le phosphore et le bore entraîne une augmentation de la densité des déformations de la surface de la bélite par rapport à celle de l'échantillon référence, ce qui est dû à l'augmentation de la quantité de dopants dans la structure de la bélite.
- La microstructure de la bélite extraite d'un clinker est similaire à celle de la phase β-$Ca_2SiO_4$ issue d'une bélite de synthèse et stabilisée par la présence des dopants.

## 5.3 Réactivité de la bélite

Après l'étape d'extraction de la bélite des clinkers, la réactivité de cette phase avec l'eau a été étudiée et comparée à la bélite de synthèse β-$Ca_2SiO_4$ (résultats présentés dans le chapitre 4). Le mécanisme de dissolution de cette phase en fonction des conditions de clinkérisation a été investigué. L'objectif de cette étude est de comparer la réactivité de la bélite extraite d'un clinker avec la réactivité de β-$Ca_2SiO_4$ dopé telle qu'étudiée dans le chapitre précédent. L'étude de la réactivité revient à l'étude de la dissolution de cette phase. Pour cela, les conditions expérimentales de l'étude de dissolution, utilisées dans le chapitre précédent, sont reproduites dans cette partie.

### 5.3.1 Effet de la température sur le mécanisme de dissolution de la bélite

L'examen de la microstructure des différentes bélites, extraites des clinkers cuits à différentes températures (1250, 1300 et 1350 °C), après dissolution a été réalisée par MEB. La température semble avoir un effet sur le mécanisme de formation des figures d'attaque à la surface de la bélite. Ces résultats ne devraient pas nous surprendre puisque nous avons déjà enregistré des modifications au niveau de la microstructure de surface des échantillons (figure V.27, V.28 et V.29). Pour l'échantillon B_1250, l'examen de la microstructure après dissolution montre le rôle des domaines de macles, avec la formation de figures d'attaque de dissolution plus au moins orientées selon ces domaines et également aux JGs (figure V.27). Le mécanisme de formation des figures d'attaques ressemble à celui de l'échantillon β-$Ca_2SiO_4$ pur (BP4_1200) observé dans le chapitre 4 avec la formation des figures d'attaque de type 1. Concernant l'échantillon B_1300, à partir des observations MEB, la dissolution semble être plus agressive que dans le cas de B_1250, en étant toujours localisée dans les domaines des macles avec en plus des figures d'attaques de type 2 de grande taille (figure V.28). Ce mécanisme ressemble à celui observé dans le cas de β-$Ca_2SiO_4$ dopé par le soufre exploré dans le chapitre 4. Nous avons lié cette différence à la présence de creux sur la surface issue des dislocations structurales. En effet, l'examen de la microstructure de B_1300 avant la dissolution a bien montré aussi la présence de tels défauts de surface. Enfin, l'échantillon B_1350 montre

une dissolution plus agressive que les deux autres échantillons (figure V.29). Ce fait est dû à la plus forte densité de creux sur la surface de la bélite observée avant la dissolution.

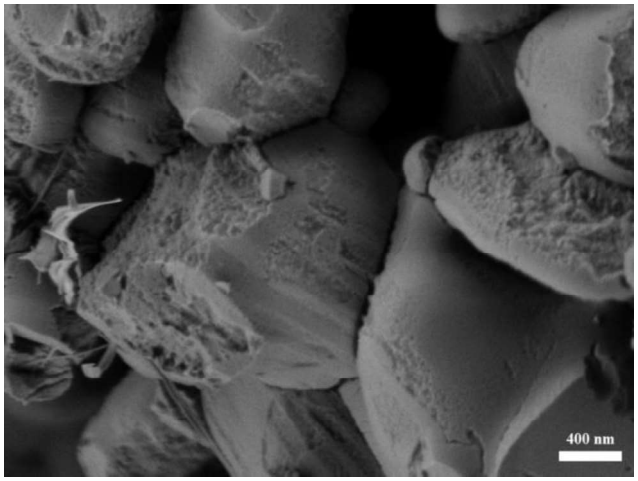



*Figure V.27 : observation MEB de la microstructure de B_1250 après 5 minutes d'immersion dans un milieu où* $\frac{Eau}{Solide} = 10000$ *montrant la formation des figures d'attaque de type 1.*

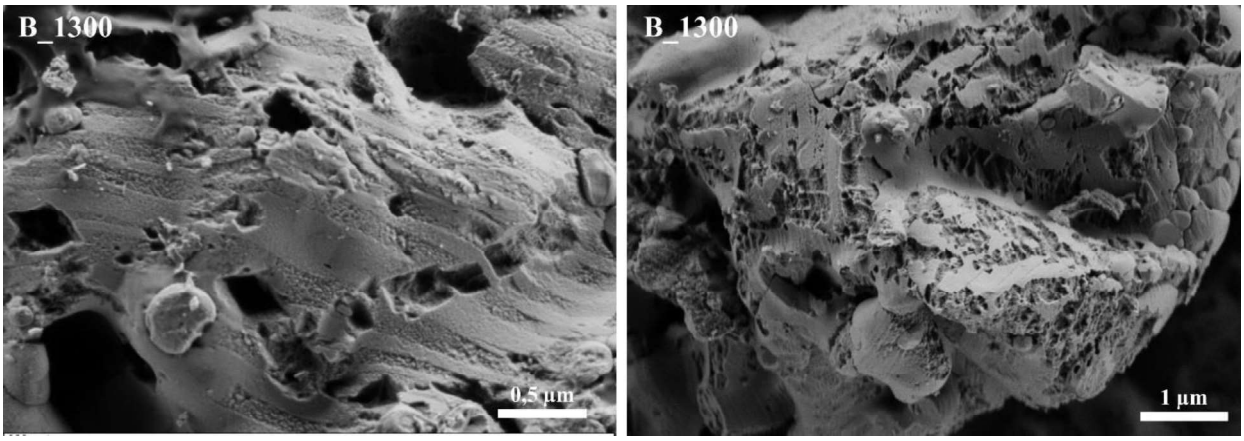



*Figure V.28 : observation MEB de la microstructure de B_1300 après 5 minutes d'immersion dans un milieu où* $\frac{Eau}{Solide} = 10000$ *montrant la formation des figures d'attaquede type 1 et de type 2.*

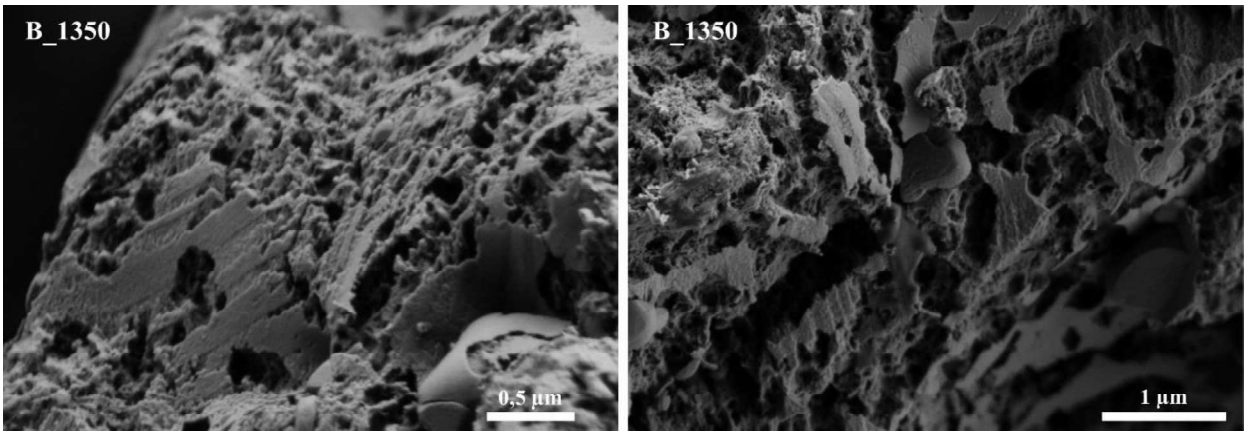



*Figure V.29 : observation MEB de la microstructure de B_1350 après 5 minutes d'immersion dans un milieu où* $\frac{Eau}{Solide} = 10000$.

Par conséquent, nous pouvons conclure que l'augmentation de la température conduit à des mécanismes de dissolution différents. Pour la plus faible température de clinkérisation (1250 °C), le mécanisme est dominé par les domaines des macles. En augmentant la température de clinkérisation, le mécanisme de dissolution change et tend vers une dissolution plutôt homogène du fait de l'augmentation de la densité des creux sur la surface de la bélite issus de la formation des dislocations. Comparativement aux échantillons étudiés dans le chapitre 4, la bélite garde toujours cette caractéristique de la dissolution, à savoir la dépendance aux domaines de macles mais pour la plus faible température de clinkérisation. L'augmentation de la température conduit bien à un mécanisme de dissolution très agressif et plus homogène qui ressemble à celui de β-$Ca_2SiO_4$ dopé par le soufre, en rappelant que la bélite extraite du clinker contient aussi du soufre.

5.3.2 Effet du dopage sur le mécanisme de dissolution de la bélite

L'impact du dopage des clinkers avec 0,5 % en pourcentage massique de $P_2O_5$ et de $B_2O_3$ ne conduit pas à des changements polymorphiques. Cependant, les deux dopants conduisent à une augmentation de la quantité d'impuretés dans la bélite. Ces deux dopants induisent également une densité plus élevée des déformations de la microstructure de la bélite, ce qui peut avoir un effet sur le mécanisme de dissolution. Contrairement à l'échantillon B_1300, qui présente des figures d'attaque de type 1 liées aux macles (figure V.30), la dissolution des échantillons dopés au phosphore ou au bore conduit à la formation de figures d'attaque de type 2. Ceci est à relier à l'augmentation de la densité des déformations de surface (augmentation de la densité des creux sur la surface) qui forment des sites hétérogènes pour la dissolution. Nous pouvons conclure que l'effet obtenu par l'augmentation de la température de clinkérisation (1350 °C, cas de la bélite B_1350 ; figure V.29) peut être atteint par le dopage (bélite contenant du phosphore ou du bore, extraite d'un clinker cuit à 1300 °C).

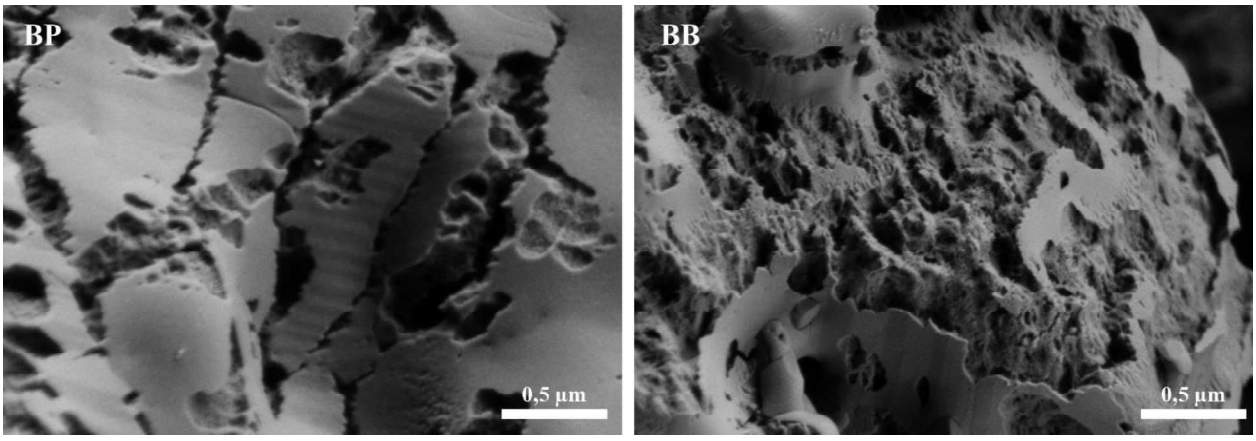



*Figure V.30 : observation MEB de la microstructure de BP et BB après 5 minutes de dissolution dans un milieu où* $\frac{Eau}{Solide} = 10000$.

5.3.3 Effet de la température sur la cinétique de dissolution de la bélite

Le suivi des variations de conductivité isotherme en fonction du temps des différentes bélites cuites entre 1250 et 1350 °C est présenté sur la figure V.31. La variation de la conductivité suit une allure qui peut être ajustée avec le modèle pseudo-second-ordre comme pour le cas de β-$Ca_2SiO_4$ dopé. D'après les paramètres cinétiques du modèle utilisé (tableau V.7), l'augmentation de la température de clinkérisation conduit à l'augmentation de la constante cinétique de dissolution de la bélite, ce que nous justifions par l'augmentation de la densité des dislocations sur la surface de β-$Ca_2SiO_4$, dislocations qui sont propices à la formation des figures d'attaques. En effet, la formation des creux sur la surface conduit à la formation des figures d'attaque de type 2, ce qui était observé dans le chapitre précédent dans

le cas de β-$Ca_2SiO_4$ stabilisé par le soufre. Ainsi, nous pouvons conclure que l'augmentation de la température de clinkérisation conduit à une meilleure cinétique de dissolution de β-$Ca_2SiO_4$, ce qui signifie une meilleure réactivité hydraulique.

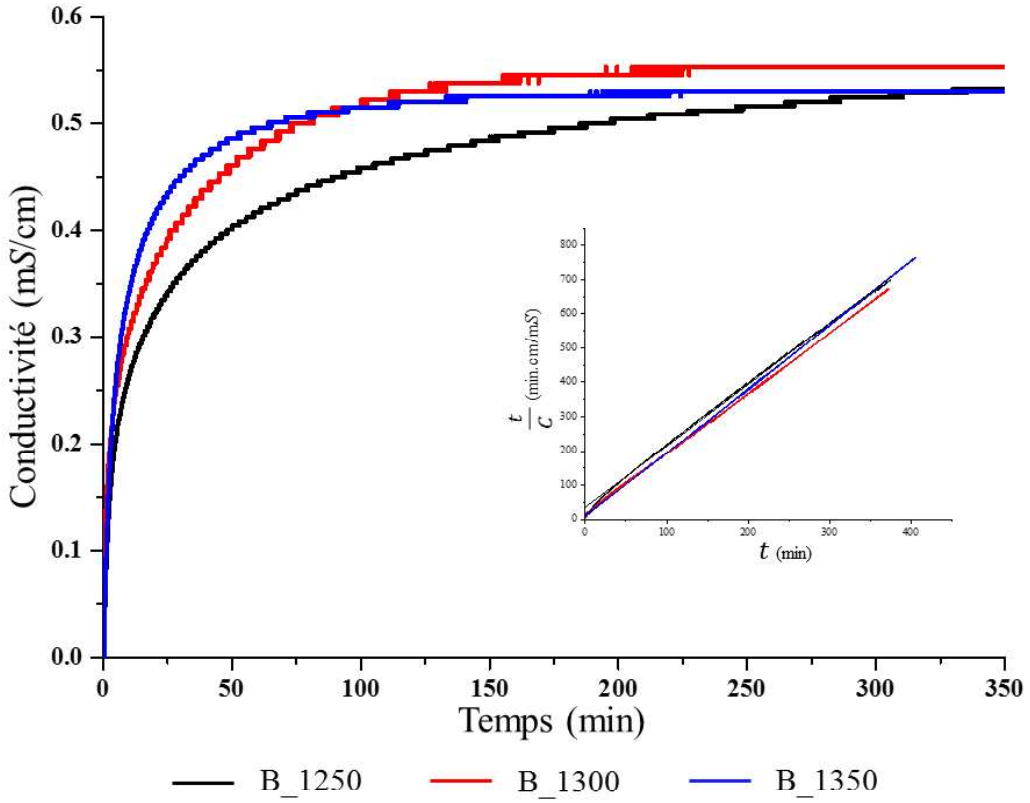



*Figure V.31 : variations de la conductivité en fonction du temps pour les bélites extraites des clinker références et tracés de* $\frac{t}{C}$ *en fonction de* $t$.

| **Echantillon** | $C_e$ **(µS/L)** | $K \times 10^2$ **(L/µS.min)** | $R^2$ |
|---|---|---|---|
| **B_1250** | 0,558 | 8,97 | 0,99 |
| **B_1300** | 0,560 | 18,27 | 0,99 |
| **B_1350** | 0,541 | 39,12 | 0,99 |

*Tableau V.7 : paramètres cinétiques du modèle pseudo-second-ordre décrivant la dissolution de bélites extraites des clinkers référence.*

5.3.4 Effet du dopage sur la cinétique de dissolution de la bélite

D'après les courbes de variation de conductivité ionique (figure V.32), le dopage des clinkers par le phosphore ou le bore influence la cinétique de dissolution de la bélite. Le tableau V.8 présente les paramètres du modèle cinétique utilisé. Les constantes cinétiques des échantillons BP et BB sont bien supérieures à celles de B_1300. Nous notons aussi que dans le cas de l'ajout de bore, la constante cinétique est bien supérieure à celle de la bélite contenant du phosphore. D'après les observations MEB après immersion dans l'eau, le mode de dissolution des échantillons BP et BB est différent de celui de B_1300, ce qui est lié aux déformations de la microstructure de la bélite en présence des dopants. Ces déformations sont la conséquence de l'augmentation de la quantité d'impuretés dans la structure de β-$Ca_2SiO_4$ (tableau V.6). D'autre part, la différence de cinétique de dissolution entre les deux échantillons BP et BB est probablement liée à la différence des quantités et de la nature des impuretés dans la structure de β-$Ca_2SiO_4$ (tableau V.6). Nous avons déjà évoqué dans le chapitre précédent la dépendance entre la nature du dopant et la microstructure de surface.

Enfin, l'ajout de bore conduit à une cinétique de dissolution bien supérieure à celle obtenue en augmentant la température de clinkérisation jusqu'à 1350 °C (comparaison entre les tableaux V.7 et V.8). Par conséquent, deux solutions peuvent être envisagées pour activer le mécanisme de dissolution de β-$Ca_2SiO_4$ : l'augmentation de la température de clinkérisation ou l'augmentation de la quantité de dopants.

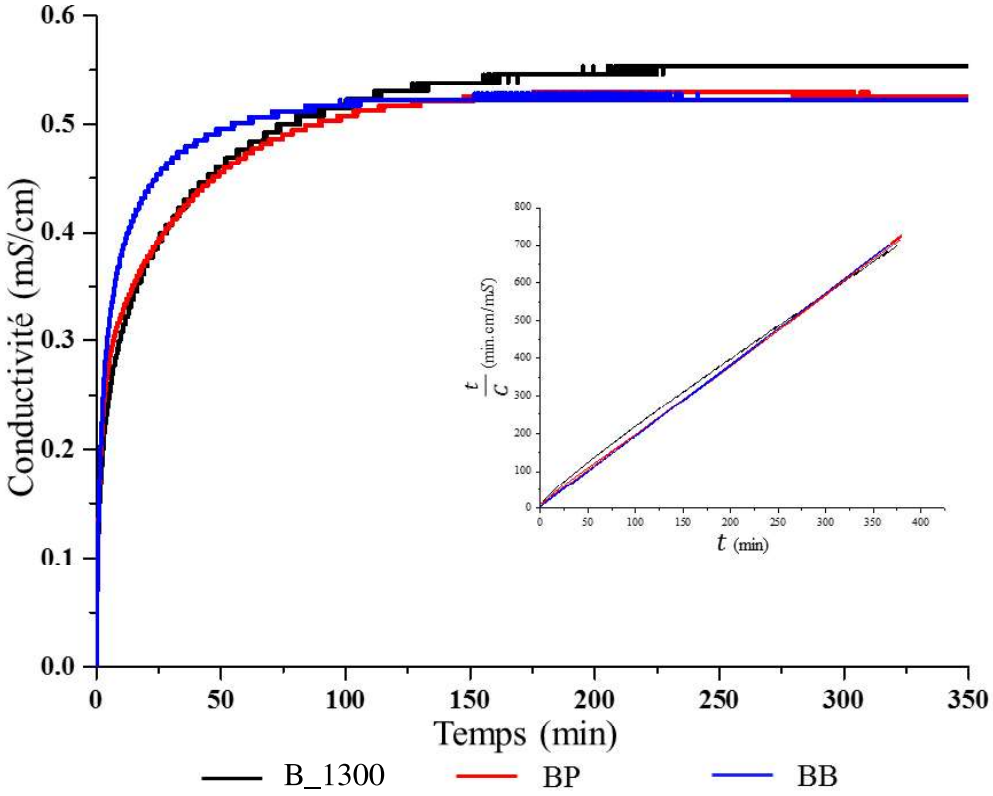



*Figure V.32 : variations de la conductivité en fonction du temps pour les bélites extraites des clinkers dopés comparées avec celle du clinker référence cuit à 1300 °C et tracés de* $\frac{t}{C}$ *en fonction de* $t$.

| **Echantillon** | $C_e$ **(µS/L)** | $K \times 10^2$ **(L/µS.min)** | $R^2$ |
|---|---|---|---|
| **B_1300** | 0,560 | 18,27 | 0,99 |
| **BP** | 0,537 | 30,95 | 0,99 |
| **BB** | 0,527 | 79,11 | 0,99 |

*Tableau V.8 : paramètres cinétiques du modèle pseudo-second-ordre décrivant la dissolution de bélites extraites des clinkers dopés comparées avec celle du clinker référence cuit à 1300°C.*

5.4 Hydratation de la bélite

Après l'étude de la dissolution, nous avons hydraté la bélite extraite du clinker référence avec un rapport $\frac{eau}{solide} = 0{,}5$. Le but de cette étude est d'examiner la microstructure de la bélite après 5 minutes d'hydratation et de la comparer avec celle obtenue après dissolution. Les obseravtions MEB de la surface de la bélite montrent la formation de figures d'attaque de dissolution à la surface de l'anhydre (figure V.33). Nous voyons aussi la formation de germes d'hydrates sur la surface qui sont probablement $Ca(OH)_2$. La microstructure de la bélite après hydratation a été étudiée par Fujii et al. {Citation} pendant différentes périodes (2, 5 et 16 jours ; figure I.10). Ils ont observé la formation d'hydrates ($Ca(OH)_2$ sur la surface de l'anhydre. Dans notre étude, nous nous intéressons à l'hydratation au jeune âge après quelques minutes (5

minutes) d'hydratation. En effet, Le mécanisme d'hydratation comporte bien une étape de dissolution initiée par la formation de figures d'attaque sur la surface des particules de la bélite.

Cependant, dans un ciment sulfoalumineux, comme dans un ciment Portland, l'hydratation de la bélite ne se déclenche qu'après une longue période et on parle ainsi d'une longue période d'induction qui peut atteindre 7 jours. Ce retard d'hydratation dans les ciments Portland a été expliquée par la saturation de la solution par les ions $Ca^{2+}$ et $Si^{4+}$ issus de la dissolution de l'alite, qui se dissout plus vite que la bélite. Dans un ciment sulfoalumineux, il n'existe pas une explication bien claire pour cette lente hydratation. Ainsi, dans la partie suivante, nous allons essayer de comprendre la raison pour laquelle la bélite, dans un clinker, s'hydrate après une longue période d'induction.

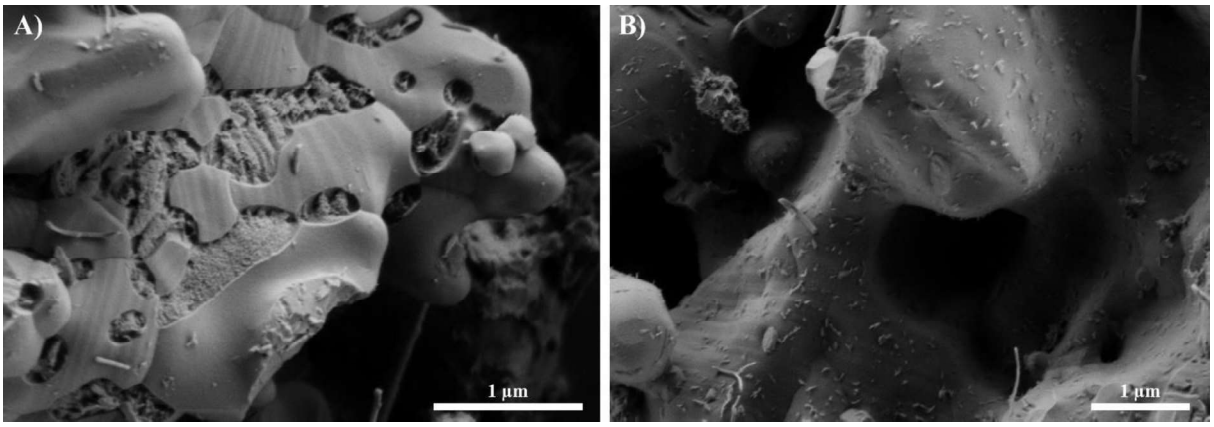



*Figure V.33 : observations MEB de la bélite extraite du clinker CK_1300 hydraté après 5 minutes* avec *un rapport* $\frac{eau}{solide} = 0{,}5$.

**A retenir :**

- Le mécanisme de dissolution de la bélite est influencé par la température de clinkérisation et par le dopage. L'augmentation de la température ou le dopage conduisent à la formation dominante de figures d'attaque de type 2. Ce fait est lié à l'augmentation de la densité des défauts de surface de la bélite.
- La cinétique de dissolution est aussi influencée par ces deux paramètres :
  - L'augmentation de la température de clinkérisation conduit à une dissolution plus rapide.
  - Le dopage par le phosphore ou par le bore améliore considérablement la cinétique de dissolution par comparaison avec l'échantillon référence.
- La bélite extraite du clinker dopé par le bore a la meilleure cinétique de dissolution, ce qui est lié à la quantité et à la nature des impuretés présentes dans la structure qui induisent une meilleure densité des déformations sur la surface de la bélite.

## 6 Réactivité de la bélite dans un ciment

Afin d'étudier la réactivité hydraulique au jeune âge de la bélite contenue dans un ciment bélitique, l'échantillon référence a été choisi pour cette étude. Pour préparer le ciment CEM_1300, 11 % de gypse en pourcentage massique ont été mélangés au clinker et le tout a été broyé dans l'acétone. Ce ciment a été séché et stocké dans un dessiccateur afin d'éviter l'hydratation.

L'hydratation a été suivie au jeune âge (pendant 150 min) en utilisant un microcalorimètre avec un mélangeur *in-situ*, ce qui nous permet de suivre la cinétique d'hydratation en temps réel. Cette méthode a été bien décrite dans le chapitre 2. Nous avons également suivi l'hydratation au jeune âge par DRX et par MEB. Pour ces différentes méthodes, du ciment et de l'eau sont mélangés dans un rapport $\frac{eau}{solide} = 0{,}5$.

La variation du flux de chaleur montre la présence de 3 pics distincts. La courbe de variation de chaleur a été divisée en trois périodes comme présenté dans la figure V.34.

- Période 1 : après 6 minutes d'hydratation.
- Période 2 : après 25 minutes d'hydratation.
- Période 3 : après 75 minutes d'hydratation.

Afin de stopper l'hydratation, les pâtes ont été filtrées et rincées par un mélange d'éthanol et d'acétone puis séchées à l'étuve. Les poudres obtenues ont été analysées par DRX et MEB.

Les diffractogrammes des poudres aux différentes périodes sont présentés dans la figure V.37. Après 6 minutes d'hydratation, nous constatons la formation d'une faible quantité d'AFm (monosulfoaluminate de calcium hydraté). Durant les périodes 2 et 3, l'intensité du pic d'AFm devient de plus en plus intense avec la formation de $AH_3$. Nous constatons également une augmentation de l'intensité des pics du gypse avec une orientation préférentielle. Ainsi, durant l'hydratation, nous avons une croissance de gypse ce qui est contradictoire avec ce qu'on trouve dans la bibliographie. Cette observation nous laisse penser que la dissolution de la ye'elimite conduit à la formation de $AH_3$ et de AFm au lieu de AFt, accompagné de la formation du gypse.

L'examen de la microstructure des ciments avant et après hydratation par MEB est présenté dans les figures V.35, V.36 et V.37. Les observations MEB du ciment avant hydratation montrent une surface lisse des anhydres (figure V.35). Après 6 minutes d'hydratation, La formation de figures d'attaque sur l'anhydre a été enregistrée (figure V.36). En revanche, sur d'autres types de particules, nous constatons, l'absence de figures d'attaque et la formation d'une couche mince sur la surface des particules. En examinant plus attentivement la surface de ces particules, nous avons détecté des domaines de macles à la surface (figure V.36). Comme dans notre clinker la bélite est la seule phase maclée, nous pouvons confirmer que ces particules correspondent à la phase bélite. Après 25 minutes d'hydratation, les observations MEB montrent la formation des germes sur la surface de l'anhydre et des particules avec une morphologie cylindrique et de faible taille $< 1$ µm (figure V.37.1). Ces germes sur la surface peuvent être attribués à la phase $AH_3$. Les particules cylindriques peuvent être attribuées à la formation de gypse. Après 75 minutes, les observations MEB révèlent la formation des particules de grande taille (de l'ordre de 100 µm) avec une morphologie allongée (figure V.37,2a). A partir des résultats de DRX, ces particules peuvent être attribuées au gypse. La morphologie allongée est responsable de l'orientation préférentielle enregistrée en DRX. Enfin, l'observation MEB de la figure V.37,2b montre que les particules d'anhydre sont complètement recouvertes par des hydrates.

D'après les observations de l'évolution de la microstructure des particules de ciment CEM_1300, nous pouvons en conclure que l'hydratation est très différente de ce qui a été observé pour l'hydratation de la bélite seule, qu'il s'agisse d'une bélite de synthèse ou d'une bélite extraite de notre clinker. Nous observons que la formation rapide des hydrates, issue de la dissolution de la ye'elimite et $C_3A$, a lieu préférentiellement sur la surface de la bélite. Ces hydrates constituent une couche mince qui couvre totalement la surface de la bélite, ce qui bloque la dissolution de la bélite et conduit à une longue période d'induction. Ainsi, nous constatons qu'il existe une compétition entre la formation des hydrates au jeune âge et la dissolution de la bélite. En effet, si la formation des hydrates s'opère avant le déclenchement de la dissolution de la bélite, les hydrates vont former une couche protectrice qui bloque la dissolution de la bélite. Dans la littérature, l'hydratation de la bélite dans un ciment bélitique a été activée par l'ajout de bore dans la matière première des clinkers. En examinant les constantes cinétiques de dissolution des bélites extraites (tableau V.8), nous remarquons que l'ajout de bore conduit à une large augmentation de la constante cinétique de dissolution de la bélite. Ainsi, nous pouvons supposer que dans le cas de bore, le mécanisme de dissolution de la bélite, contenue dans un ciment, se déclenchait avant la formation de la couche d'hydrates, ce qui offrait à priori une meilleure réactivité de la bélite dans un ciment sulfoalumineux. C'est une piste qui mérite d'être exploitée.

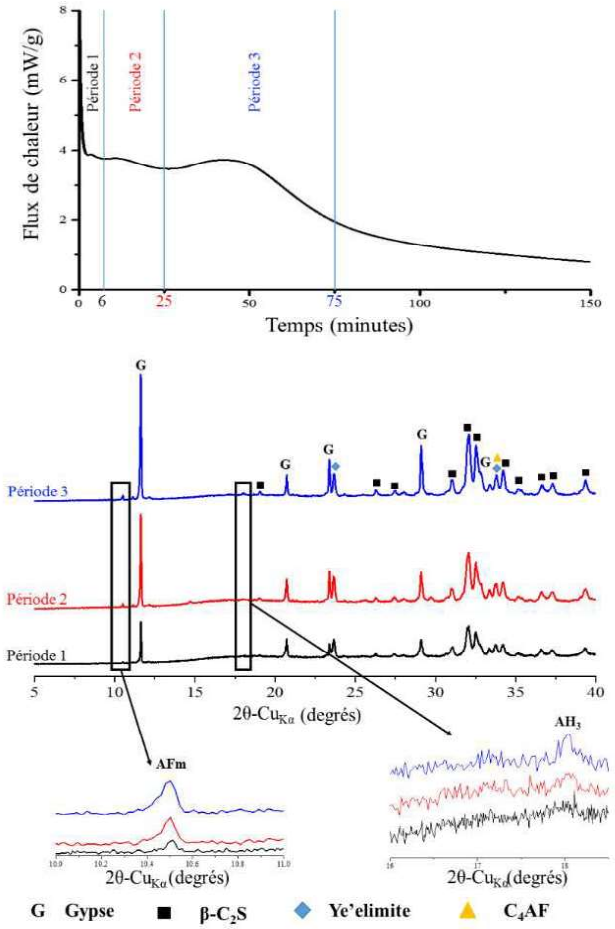



*Figure V.34 : diffractogrammes de rayons X des différentes périodes d'hydratation au jeune âge du ciment CEM_1300.*

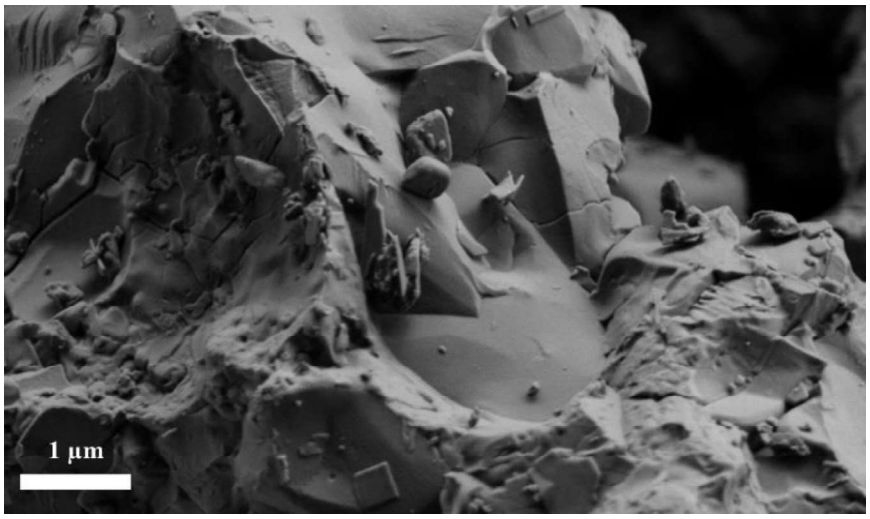



*Figure V.35 : observation MEB du ciment CEM_1300.*

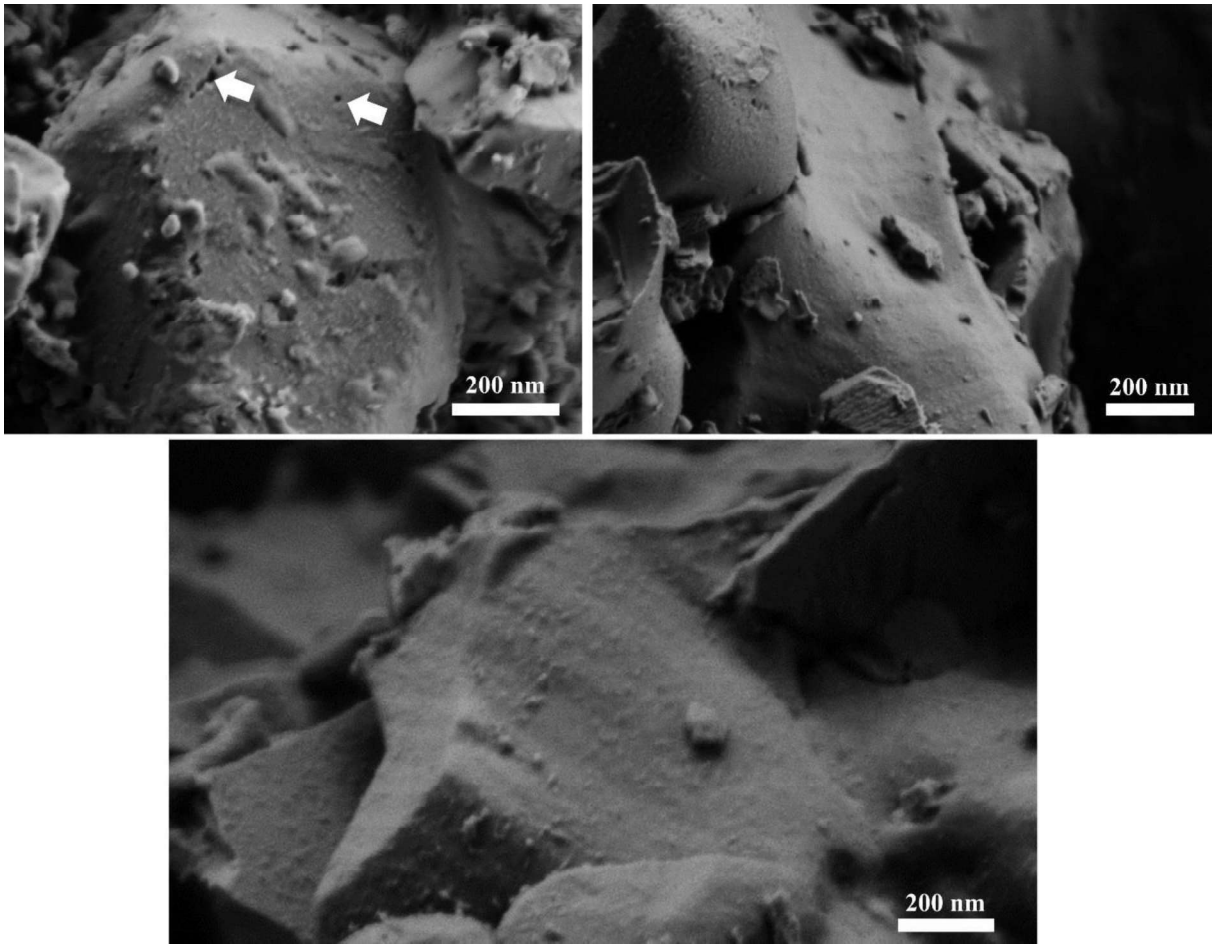



*Figure V.36 : observations MEB du ciment CEM_1300 hydraté après 6 minutes (période 1).*

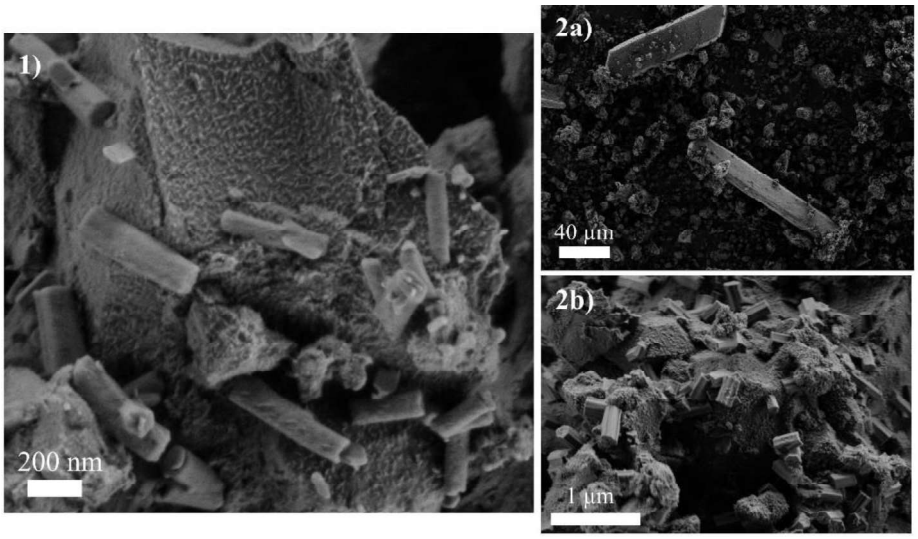



*Figure V.37 : 1) : observation MEB du ciment CEM_1300 hydraté après 25 minutes, 2a) et 2b) : observations MEB du ciment CEM_1300 hydraté après 75 minutes.*

**A retenir :**

- L'hydratation de la bélite conduit à la formation de figures d'attaque sur la surface de l'anhydre accompagnée de la germination des hydrates sur la surface des particules.
- L'hydratation d'un ciment bélitique conduit à la dissolution rapide de la ye'elimite et la formation d'une couche protectrice sur la surface de la bélite qui empêche l'hydratation de cette phase. Ainsi, il existe une compétition entre la précipitation des hydrates au jeune âge et le déclenchement de la dissolution de la bélite.

# 7 Conclusion

Dans cette dernière partie de ce travail, nous avons essayé de nous approcher du modèle industriel en élaborant des clinkers sulfoalumineux bélitiques. Dans le cas de notre clinker, le pourcentage de bélite est très élevé (>60 % en masse) Nous avons étudié l'effet des différentes conditions de synthèse : température de clinkérisation et ajout des dopants. Le phosphore et le bore ont été choisis comme dopants pour cette étude.

Les clinkers ont été caractérisés par différentes techniques expérimentales. A partir des analyses DRX et l'utilisation de la méthode de Rietveld, nous sommes parvenus à quantifier les différentes phases présentes dans les clinkers élaborés. L'ATD/ATG-SM a été utilisée pour étudier les différents phénomènes qui se produisent durant la clinkérisation, plus précisément la désulfurisation à haute température. Afin d'étudier la microstructure des phases, nous avons observé des coupes transversales des différents granules du clinker par MEB. La granulométrie laser a servi à estimer la distribution de la taille des particules après broyage. Les différentes techniques d'analyse ont montré l'impact de la température de clinkérisation et de l'ajout des dopants sur les propriétés des clinkers (stabilité des phases, polymorphisme, microstructure et répartition des impuretés dans les différentes phases).

L'identification des phases dans le clinker référence (sans ajout de bore et de phosphore) montre la présence de la phase bélite sous le polymorphe β-$Ca_2SiO_4$ accompagnée de la ye'elimite cubique et orthorhombique, $C_3A$ et $C_4AF$. L'augmentation de la température conduit à la déstabilisation des phases sulfatées avec une désulfurisation, confirmée par ATD/ATG-SM. L'augmentation de la température conduit également à l'augmentation de la taille des particules, ainsi qu'à une homogénéisation au niveau de la distribution des phases. Les analyses EDS ont montré que la phase β-$Ca_2SiO_4$ dans le clinker est stabilisée par la présence d'impuretés (soufre et aluminium).

L'ajout de phosphore dans la composition initiale des clinkers, avec les différents pourcentages choisis dans notre étude, n'a pas d'effet sur le polymorphisme des phases des clinkers. En revanche, cet élément conduit à des changements significatifs de microstructure des différentes phases. En effet, il induit une augmentation de la taille des particules et la formation de fissures au niveau des particules de β-$Ca_2SiO_4$. Les analyses EDS ont montré que le phosphore se loge dans la structure de β-$Ca_2SiO_4$. Sa présence conduit également à un changement de répartition des impuretés dans les différentes phases, avec une augmentation de la quantité de dopants dans la bélite. La désulfurisation en présence de phosphore semble être différente par comparaison avec l'échantillon référence puisque nous avons enregistré un changement au niveau de la gamme de température de désulfurisation mais en contrepartie une diminution de la quantité de soufre perdue.

Dans le cas de bore, contrairement à l'ajout de phosphore, la présence de cet élément conduit à des changements au niveau du polymorphisme de la phase bélite en stabilisant le polymorphe $\alpha'_H$. Cette stabilisation est accentuée en augmentant la température de clinkérisation. Du fait de la désulfurisation, la quantité de ye'elimite diminue si la température de clinkérisation augmente. Au niveau de la microstructure, nous avons observé une augmentation de la taille des particules. Concernant la répartition des impuretés dans les différentes phases, nous avons constaté des changements par rapport aux clinkers référence et aux clinkers dopés par le phosphore. En effet la quantité d'impuretés dans la bélite est plus importante.

Dans la deuxième partie de ce travail, nous avons extrait la bélite du clinker afin de mener une étude sur la microstructure de cette phase et sur sa réactivité hydraulique. Deux paramètres ont été choisis : la température de clinkérisation et le dopage. Nous avons retenu

cinq clinkers : trois clinkers référence élaborés à différentes températures (1250, 1300 et 1350 °C) ont été choisis pour étudier l'impact de la température de clinkérisation, deux autres dopés par le bore et le phosphore, cuits à 1300 °C, ont été sélectionnés pour examiner l'effet du dopage. L'augmentation de la température a révélé une grande influence sur la microstructure de la bélite en générant plus de déformations sur la surface. Le dopage par le bore ou par le phosphore induit une large densité de déformations de la microstructure de la bélite. Ceci est dû à l'augmentation de la quantité de dopants dans la structure de β-$Ca_2SiO_4$, ce qui peut augmenter les densités des dislocations dans la structure. Ces observations sont similaires à celles faites dans le chapitre précédent en étudiant le comportement de la phase β-$Ca_2SiO_4$ synthétisée seule et stabilisée par différents dopants. Ainsi, nous pouvons conclure que le comportement microstructural de cette phase extraite du clinker est similaire à celle synthétisée seule.

La réactivité en présence d'eau des bélites extraites a été étudiée. Le mécanisme ainsi que la cinétique de dissolution ont été étudiés. Les observations de la microstructure des bélites après dissolution ont montré que le mode de dissolution dépend de la température de clinkérisation et de l'ajout des dopants. En effet l'augmentation de la température de clinkérisation et l'ajout des dopants conduisent à la prédominance de figures d'attaque de type 2, ce qui offre une meilleure cinétique de dissolution. Ainsi, nous avons trouvé que l'ajout de bore conduit à la dissolution la plus rapide, ce qui est lié à l'importante présence de dopants dans la structure de β-$Ca_2SiO_4$.

La lente hydratation de la bélite dans les ciments sulfoalumineux a été expliquée en comparant la microstructure des pâtes au jeune âge avec la microstructure d'une bélite seule hydratée. La microstructure de la bélite hydratée montre la formation de figures d'attaque sur la surface confirmant la dissolution de l'anhydre. Cependant, dans le ciment où la bélite est mélangée à d'autres anhydres, une couche d'hydrates vient envelopper les grains de bélite, formant ainsi une couche protectrice qui inhibe sa dissolution. La dissolution de la ye'elimite, ainsi que la précipitation des hydrates, forment un obstacle majeur à la dissolution et à l'hydratation de la bélite.

## *Références :*


[1] J. H. Sharp, C. D. Lawrence, et R. Yang, « Calcium sulfoaluminate cements-low-energy cements, special cements or what? », *Adv. Cem. Res.*, 11, 3-13, 1999, 3-13.

[2] J. Majling, S. Sahu, M. Vlna, et D. M. Roy, « Relationship between raw mixture and mineralogical composition of sulphoaluminate belite clinkers in the system $CaO-SiO_2-Al_2O_3-Fe_2O_3-SO_3$ », *Cem. Concr. Res.*, 23, 1993, 1351-1356.

[3] Y. Hu, « The preparation and composition analysis of alite-ye'elimite with industrial wastes », *Ceram. - Silik.*, 60, 2016, 1-10.

[4] S. Ma, X. Shen, X. Gong, et B. Zhong, « Influence of CuO on the formation and coexistence of $3CaO\cdot SiO_2$ and $3CaO\cdot 3Al_2O_3\cdot CaSO_4$ minerals », *Cem. Concr. Res.*, 36, 2006, 1784-1787.

[5] B. Ma, X. Li, Y. Mao, et X. Shen, « Synthesis and characterization of high belite sulfoaluminate cement through rich alumina fly ash and desulfurization gypsum », *Ceramics – Silikáty.*, 57, 2013, 7-13.

[6] T. Ifka, M. T. Palou et Z. Bazelová, « The influence of CaO and $P_2O_5$ of bone ash upron the reactivity and the burnability of cement raw mixtures », *Ceramics – Silikáty*, 56, 2012, 76-84.

[7] C. Duée *et al.*, « Phosphorus speciation in dicalcium silicate phases: Application to the basic oxygen furnace (BOF) slag », *Cem. Concr. Res.*, 73, 2015, 207-214.

[8] K. Fukuda, I. Maki, S. Ito, H. Yoshida, et C. Kato, « Effect of Al/Fe Ratio in Belite on the Microtexture Induced by the Remelting Reaction », *J. Am. Ceram. Soc.*, 77, 1994, 3027-3029.

[9] T. Staněk, P. Sulovský, et M. Boháč, « Berlinite substitution in the cement clinker », *Cem. Concr. Res.*, 92, 2017, 21-28.

[10] M. Y. Benarchid, A. Diouri, A. Boukhari, J. Aride, J. Rogez, et R. Castanet, « Elaboration and thermal study of iron–phosphorus-substituted dicalcium silicate phase », *Cem. Concr. Res.*, 34, 2004, 1873-1879.

[11] Y. Huang *et al.*, « Belite-calcium sulfoaluminate cement prepared with phosphogypsum: Influence of $P_2O_5$ and F on the clinker formation and cement performances », *Constr. Build. Mater.*, 203, 2019, 432-442.

[12] A. Cuesta, Á. G. De la Torre, E. R. Losilla, I. Santacruz, et M. A. G. Aranda, « Pseudocubic Crystal Structure and Phase Transition in Doped Ye'elimite », *Cryst. Growth Des.*, 14, 2014, 5158-5163.

# Conclusion générale

Le silicate bicalcique, $Ca_2SiO_4$, ou la bélite, qui est sa dénomination cimentaire, connaît un regain d'intérêt vis-à-vis des politiques environnementales car elle appartient à la famille des ciments 'bas carbone' caractérisés par une moindre demande en calcaire et une température de cuisson plus basse que dans le cas des ciments Portland. En fonction de la température, $Ca_2SiO_4$ présente différents polymorphes cristallographiques : α, $\alpha'_H$, $\alpha'_L$, β et γ, en descendant en température. La phase γ-$Ca_2SiO_4$, qui est en principe la phase stable à température ambiante, ne présente pas de réactivité avec l'eau, ce qui est une première faiblesse. Un autre inconvénient est qu'au cours du refroidissement, le passage de β à γ induit un éclatement de la matière, phénomène de 'dusting' (transformation en poussière) bien connu des cimentiers. L'absence ou la lenteur de la réactivité avec l'eau, qui se traduit par une lente montée en résistance mécanique des ciments bélitiques, et le 'dusting' sont problématiques pour les cimentiers. Les interprétations de ces phénomènes restent, à ce jour, contradictoires car elles reposent bien souvent sur l'analyse de la bélite dans un clinker, avec toute sa complexité. Aussi, nous avons choisi d'entreprendre une étude fondamentale des propriétés de β-$Ca_2SiO_4$. Afin de valoriser notre travail, nous avons essayé d'apporter des explications aux inconvénients majeurs qui bloquent l'exploitation des ciments bélitiques.

Nous avons tout d'abord dressé l'état de l'art sur le sujet au cours du chapitre 1. Nous avons abouti au constat que des inconnues demeurent quant à la compréhension des phénomènes responsables de ce retard, probablement à cause de la grande variabilité des systèmes testés et des conditions expérimentales qui ne sont pas toujours très explicites. Dans ce contexte, plutôt que de partir sur un $n^{ième}$ système bélitique, nous avons choisi de travailler sur le silicate bicalcique le plus pur possible de façon à s'affranchir dans un premier temps des effets de matrice et tenter de décrire, à partir d'un système épuré, la microstructure et l'hydraulicité. Différentes méthodes de synthèse de β-$Ca_2SiO_4$ ont été testées pour s'assurer de la plus grande pureté possible et de la stabilité du polymorphe d'intérêt, à savoir β. Après la description des matières premières et des méthodes mises en œuvre dans le chapitre 2, les travaux sur la phase $Ca_2SiO_4$ pure sont décrits dans le chapitre 3. La voie polycondensation nous a permis de synthétiser β-$Ca_2SiO_4$ pur. Cette méthode a été mise à profit pour étudier les propriétés de β-$Ca_2SiO_4$ et plus particulièrement sa stabilité vis-à-vis de la transformation β→γ. Une étude approfondie par de multiples techniques de cette transformation nous a permis de lever l'ambigüité sur sa nature. Au final, nous avons conclu que cette transformation est de nature semi-constructive. Par ailleurs, la stabilité de ce polymorphe a montré une forte dépendance avec la taille des particules. En effet, l'augmentation de la taille des particules conduit à la formation de la phase γ. Cependant, cette phase n'est pas la bienvenue dans le domaine cimentier puisqu'elle ne réagit pas avec l'eau. Or, la clinkérisation est généralement faite à haute température et la taille des particules est difficile à contrôler. Une façon de stabiliser la phase β-$Ca_2SiO_4$ est d'ajouter des éléments, considérés comme des impuretés dans le cas d'un clinker. De notre point de vue, d'après la littérature, le mécanisme de stabilisation, ainsi que l'effet des impuretés sur la microstructure de cette phase n'étaient pas assez développés. Ainsi, dans ce présent travail, nous nous sommes intéressés à l'influence de dopants choisis sur la stabilité de la phase β-$Ca_2SiO_4$.

Le chapitre 4 est consacré à la phase β-$Ca_2SiO_4$ stabilisée par l'ajout de différents dopants : phosphore, bore et soufre. Le choix de ces dopants est basé sur deux aspects : leur présence dans la matière première (phosphore et soufre) ou leur capacité à stabiliser les polymorphes hautes températures (bore). Afin d'investiguer le mécanisme de stabilisation de cette phase, nous avons étudié le comportement de la maille en fonction de la température. Même si les résultats ont montré des différences en fonction de la nature du dopant, la contraction thermique au refroidissement est dans tous les cas anisotrope, comme pour l'échantillon pur. D'autre part, l'augmentation de la température de cuisson permet une meilleure stabilité de la phase β après refroidissement. Ainsi, la stabilité de cette phase est également influencée par la nature du traitement thermique. Ce comportement a été relié à la présence de deux types de β-$Ca_2SiO_4$ issus de deux types de transformation : α→β (haute température) et α'→β (basse température). Afin de confirmer l'existence des différentes transformations allotropiques, nous avons étudié les échantillons par analyses thermiques, ce qui a bien montré les différences entre les deux types de transformation. En deuxième partie de ce chapitre, la microstructure de β-$Ca_2SiO_4$ a été analysée par microscopie électronique à balayage et nous avons mis en évidence une dépendance entre la microstructure et la nature du traitement thermique. Contrairement au cas de l'échantillon pur, l'augmentation du traitement thermique conduit à des déformations au niveau des joints de grains, des joints de macles et de la surface. Nous avons relié ces observations aux transformations qui donnent naissance à la phase β durant le refroidissement. Ces déformations dépendent aussi de la nature du dopant. Concernant l'état de surface, nous avons enregistré différentes déformations, que nous avons expliquées par la présence de dislocations et de défauts. Lors du refroidissement, le mouvement de ces dislocations vers la surface induit une déformation de surface. Les dislocations ont été étudiées par microscopie électronique à haute résolution. Les joints des grains sont aussi le siège de modifications structurales. En présence de phosphore, nous avons constaté la formation de sillons thermiques. En présence de bore, une interphase a été formée au niveau des joints de grains. Nous expliquons ces observations par la migration des dopants vers les joints de grains durant le refroidissement, migration que nous relions à la faible solubilité des dopants dans la structure β par comparaison aux autres polymorphes. Dans le cas du soufre, des déformations ont été constatées. Ces déformations sont dues à la mobilité des dislocations dans la structure, ce qui a été confirmé par MET-HR. Enfin, la structure β-$Ca_2SiO_4$ est largement maclée. Nous avons trouvé dans la littérature des travaux qui traitent cette propriété d'un point de vue cristallographique. Cependant, les études de la microstructure se limitent au niveau de la taille des domaines des macles. Dans notre étude, nous avons voulu pousser plus loin la compréhension de l'impact de la présence des dopants sur leur morphologie. Les observations par MET-HR ont montré qu'en présence des dopants, une incohérence entre le joint de macles et le domaine de macle est formée. Cette incohérence augmente significativement l'énergie des macles et influence la morphologie. Ce résultat a aussi été relié à la mobilité des dislocations vers les joints de macles.

Toutes ces déformations observées sont générées lors d'un traitement thermique et nous avons voulu évaluer l'impact des microstructures formées sur la dissolution. Les résultats ont montré que les joints de grains et les macles gouvernent le mécanisme de dissolution. En effet, ils forment des sites préférentiels pour la formation des figures d'attaque. Nous avons aussi constaté que les échantillons préparés à haute température réagissent plus rapidement. Le mode de dissolution est également influencé par la nature du dopant qui stabilise des morphologies différentes de la phase β. Ainsi, la réactivité de cette phase est étroitement liée à la densité des dislocations et des déformations qui forment des sites hétérogènes pour le déclenchement de la dissolution en solution. Nous arrivons donc à la conclusion qu'il faut cuire la bélite à haute température (> 1300 °C) pour s'assurer que la transformation ait lieu est α→β afin d'augmenter l'hydraulicité de β-$Ca_2SiO_4$. Par conséquent, la diminution de la température de cuisson des

clinkers bélitiques ne semble pas une bonne idée car le silicate bicalcique formé ne contiendrait pas suffisamment de défauts pour réagir rapidement en présence d'eau. La bonne démarche serait d'examiner l'impact de la température de cuisson sur la réactivité de la bélite.

Dans la troisième et dernière partie de notre travail, nous avons étudié la bélite issue d'une matrice de clinker et nous l'avons comparée à la phase de synthèse en termes de microstructure et de réactivité avec l'eau. Pour cela, des clinkers sulfoalumineux bélitiques ont été élaborés suivant un protocole expérimental qui est proche de celui adopté dans l'industrie. Nous avons alors extrait la bélite. L'étude de sa microstructure a montré que la phase formée dans le clinker a une microstructure similaire à celle de la bélite synthétisée seule, caractérisée par la présence de domaines de macles. Tout comme dans le cas de la bélite de synthèse, l'augmentation de la température de clinkérisation conduit à un accroissement de la densité des déformations surfaciques, ce qui améliore la cinétique de dissolution. Concernant les dopants, nous avons remarqué que l'ajout de dopants produit les mêmes effets que l'augmentation de température. Mieux encore, l'ajout de bore donne une meilleure cinétique de dissolution par comparaison aux bélites élaborées à hautes températures (1350 °C). Au vu de tous ces résultats, nous avons ainsi montré que la bélite seule, de synthèse ou extraite d'un clinker, a la capacité de réagir avec l'eau si elle possède une microstructure adaptée. Fort de ce résultat, nous avons cherché à identifier les causes de l'hydratation lente de la bélite dans les ciments sulfoalumineux. Il s'avère que les autres hydrates produits précipitent sur la surface de la bélite et forment une couche protectrice qui bloque ou ralentit fortement sa dissolution.

En termes de pistes, si nous voulons activer la dissolution de la bélite dans un clinker, différents leviers s'offrent à nous : augmenter la densité de défauts à la surface des grains de bélite soit par une augmentation de la température de cuisson, soit par l'ajout de dopants, ou mettre quelques ajouts qui joueraient le rôle de sites préférentiels de germination des hydrates, laissant ainsi le champ libre à la bélite pour s'hydrater.

# Annexe 1

Journal of the European Ceramic Society 38 (2018) 4756–4767

Contents lists available at ScienceDirect

Journal of the European Ceramic Society

journal homepage: www.elsevier.com/locate/jeurceramsoc

Original Article

# Re-examination of the β→γ transformation of $Ca_2SiO_4$

Sofien Saidani[a,b,c], Agnès Smith[a,*], Youssef El Hafiane[a], Lotfi Ben Tahar[b,c,d]

[a] Institute of Research on Ceramics, IRCER - UMR 7315, Université de Limoges, Centre Européen de la Céramique, 12 rue Atlantis, 87068, Limoges cedex, France
[b] Carthage University, Faculty of Sciences of Bizerte - UR 11ES30, Jarzouna, 7021, Tunisia
[c] Tunis El Manar University, Faculty of Sciences of Tunis, 2092, Tunis, Tunisia
[d] Northern Border University, Faculty of Science of Arar, P.O. Box 1231, Arar, 91431, Saudi Arabia

ARTICLE INFO

*Keywords:*
Dicalcium silicate
Chemical synthesis
Sintering
Role of particle size
Mechanism of β to γ transformation

ABSTRACT

Dicalcium silicate finds applications in different fields (cement, bio-ceramics, refractories). In the case of Portland cement, its interest is its lower sintering temperature compared to tricalcium silicate and therefore an interesting compound for low $CO_2$ cements. Dicalcium silicate goes through different polymorphic forms, namely α, $\alpha'_H$, $\alpha'_L$, β and γ, as the temperature decreases. In theory, only the γ-phase is stable at room temperature. In a polycrystalline material, the different polymorphs can co-exist depending on several factors (sintering conditions, presence of impurities, grain size) and the interpretations given in the literature are sometimes contradictory. For cement applications, only the α, α' or β polymorphs react with water to give hydrates while γ does not. Therefore, this paper focuses specifically on the effect of grain size on the β to γ transformation. We also propose that the transformation is semi-reconstructive and not martensitic as suggested by some authors.

## 1. Introduction

Dicalcium silicate finds applications in different fields (cement [1,2], bio-ceramic [3], biomedical engineering [4], composite refractories [5]). It is considered as a major component of Portland cement [6]. The interest in dicalcium silicate is its lower sintering temperature compared to tricalcium silicate [7–9].

Dicalcium silicate ($Ca_2SiO_4$) belongs to orthosilicate family [10]. The structural changes in $Ca_2SiO_4$ crystals have been reported by different researchers [11–14]. $Ca_2SiO_4$ crystals presents five polymorphic forms, namely α, $\alpha'_H$, $\alpha'_L$, β and γ, as the temperature decreases [12]. In theory, only the γ-phase is stable at room temperature. However, in a polycrystalline material, the different polymorphs have been reported in the literature. Indeed, the most widely known polymorphs α, β, α' and γ were first reported by Bredig [15]. Transitions between the different polymorphs in polycrystalline $Ca_2SiO_4$ depend on different factors: grain size [16], presence of foreign ions [1,17–19] or synthesis conditions (cooling kinetics [20], pressure sintering [13]). Some of the transformations between the polymorphic forms have been described in the literature.

The $\alpha'_L$→β transformation corresponds to a change from orthorhombic to monoclinic symmetry and a decrease in the lattice volume [21]. The structures observed in both $\alpha'_L$ and β may be due to an arrangement of calcium and $SiO_4$ within the structure in order to minimize electrostatic repulsions [14]. The $\alpha'_L$→β and β→$\alpha'_L$ transformations were reported to be martensitic [22]. This transformation was also reported as a ferro-elastic transformation [23], belonging to mmmF2/m space group. The spontaneous strain, $\varepsilon_s$, generated by $\alpha'_L$→β transformation is simply expressed as (Eq. (1)):

$$\varepsilon_s = \sqrt{2}\ |\varepsilon_{13}| \quad (1)$$

where $\varepsilon_{13}$ corresponds to shear strain component.

According to the literature, $\varepsilon_s \approx 0.044$, which is a large value [23]. Consequently, the β-structure can be strongly stressed on cooling due to the spontaneous strain generated during the ferro-elastic $\alpha'_L$→β transformation. The product (β-structure) is a heavily twinned structure as reported by different authors [16,23–25]. The presence of impurities, such as Ba, S or Na, does not modify the twinning characteristics of the β-structure [23,26]. Twin formation arises from the lattice shear strain in the $\alpha'_L$→β transformation in order to reduce long range stresses [23]. Groves [21] suggested that twin domains in the β-structure could come from the loss of {100} and {001} mirror planes during the $\alpha'_L$→β transformation (mmm→1 $2_1$/m 1). Kim et al. [23] reported the presence of two types of twinning and the predominant population of {100} twins over {001} twins was due to energy differences. They also recorded a variation of twin widths as a function of grain size.

The β→γ transformation occurs with a symmetry change from β-monoclinic to γ-orthorhombic together with a reduction in coordination

* Corresponding author.
*E-mail address:* agnes.smith@unilim.fr (A. Smith).

https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2018.06.011
Received 29 March 2018; Received in revised form 1 June 2018; Accepted 4 June 2018
Available online 06 June 2018
0955-2219/ © 2018 Elsevier Ltd. All rights reserved.

number of calcium atoms and with rotation possibilities for $SiO_4$ tetrahedra [27]. This transformation is associated with a large increase of lattice volume by 14 vol% during the transformation [15] creating micro-cracks [16], commonly named "*dusting*". Description of the mechanism of this transformation has been the topic of different studies [16,21,23,27,28] and the main conclusions are given below.

Smith et al. [28] suggested that the β→γ transformation in impure $Ca_2SiO_4$ is essentially controlled by three parameters; namely the presence of foreign ions, the particle size and the thermal history. The question of coexistence of the two structures (β and γ) was discussed and the transformation was qualified as *'reconstructive'* (it corresponds to a change in chemical structure in which Calcium-Oxygen bonds are broken and reformed). To justify the coexistence of β and γ, different activation energies were suggested for the transformation of impure $Ca_2SiO_4$, related to the grain size, the concentration of dislocations and the distribution of impurities. To our knowledge, no study on the influence of grain size on the transformation was carried out on pure $Ca_2SiO_4$. On the other hand, single-crystal data on γ-structure, obtained by Smith et al. [27], showed that the β→γ transformation involved a change in Ca-coordination accompanied by a rotation of the $SiO_4$ tetrahedra. Due to the close structural similarity between the two structures, Smith et al. preferred to define this transformation as "*semi-reconstructive*" instead of "*reconstructive*".

Groves [21] discussed the effect of the large expansion (14 vol%) induced by the transformation. This study was carried out by hot stage TEM. He showed that the obtained product from the transformation was an elongated γ particle along the [001] axis, parallel to [010] axis in the β particle, given the good match of lattice parameters along these two axes. Despite this result, Groves said it was hardly possible for the particle to nucleate in a rod-like shape due to the very large strain energy requirement for such a morphology (estimated to be equal to $25\,KJ.\,mol^{-1}$). Actually, according to a thermodynamic approach of the temperature dependence of the free energy of transformation:

$$\frac{d\Delta G}{dT} \sim \frac{-\Delta H}{T_e} \quad (2)$$

where the transformation enthalpy, $\Delta H$, is equal to $-4.9\,KJ.\,mol^{-1}$, and $T_e = 920\,°C$ the equilibrium temperature, this author claimed that a super-cooling of the order of 6300 °C would be required for the nucleation of a rod-like morphology, which is impossible. Groves suggested that the nucleation occurred in the form of plates and the perfection of the β matrix would regulate γ-particle growth.

Kim et al. [23] proposed that the β→γ transformation could be instantaneous, athermal and displacive, which is characteristic of a martensitic transformation, provided a nucleation energy barrier is overcome. This energy is required to break oxygen bonds in the β structure. On the other hand, these authors detected strong repulsive forces between silicon and calcium, which could explain why the β→γ transformation could occur instantaneously without the necessity to overcome a nucleation barrier. Therefore, they questioned the classification of the transformation as being martensitic and suggested that it could be reconstructive.

Chan et al. [16] reviewed the effect of particle size on β stabilization versus β→γ transformation. They synthesized γ particles, sonicated and separated them into discrete size fractions to study the size effect on the $\alpha'_L$→β→γ transformation sequence. They found that the β particles had to be greater than 10 μm to transform into γ during cooling. They also suggested that the $\alpha'_L$→γ transformation was reversible and could be qualified as martensitic. In this context, the β phase was an intermediate phase that could absorb easily the strain energy generated by the transformation.

Belite ($Ca_2SiO_4$ + impurities) is a promoted clinker phase for low $CO_2$ emission for new type of cements [29]. The stability of β-$Ca_2SiO_4$, which is relatively more reactive with water than γ-$Ca_2SiO_4$, is in question to improve clinker reactivity [30]. All results showed a dependence on particle size to stabilize β-$Ca_2SiO_4$ but none proposed a final mechanism of β→γ transformation. In this study, the β→γ transformation for pure $Ca_2SiO_4$ is investigated with respect to the effect of particle size on the transformation during cooling. A detailed protocol for preparing pure $Ca_2SiO_4$ is also described.

## 2. Materials and methods

### 2.1. Sample preparation

A process was developed to produce pure $Ca_2SiO_4$ through a polycondensation reaction. The principle is the following: the calcium and the silicon precursors dissolved in water were mixed in an organic matrix composed of an organic acid and an organic base. Through heating, the acid and the base reacted chemically to produce water and a polyester matrix, called 'resin', in which the calcium and silicon precursors were nicely dissolved [25]. For the polycondensation reaction, the reactants were citric acid (*Alfa Aesar CAS: 77-92-9; molar mass: 192.124* $g.mol^{-1}$) and ethylene glycol (*Fisher Bioreagents CAS: 107-21-1; molar mass: 62.07* $g.mol^{-1}$). The calcium precursor was $Ca(NO_3)_2{\cdot}4H_2O$ (*Alfa Aesar CAS: 13477-34-4; molar mass: 236.15* $g.mol^{-1}$). The silicon precursor was colloidal Ludox$^R$ AS-40 (*Aldrich CAS: 7631-86-9. Molar mass of $SiO_2$: 60.08* $g.mol^{-1}$, *40 vol% in water*). 4.6 g of citric acid was mixed with 3.1 g of ethylene glycol. 2.361 g of the calcium precursor was dissolved in 1.4 g water and then added to 0.75 g of colloidal silica. In order to prevent the flocculation of silica, small amounts (3 drops) of concentrated nitric acid (*Alfa Aesar CAS: 77-92-9; concentration: 15.8* $mol.L^{-1}$) was added to the colloidal silica prior to its mixing with calcium nitrate. Once the calcium nitrate solution and colloidal silica were mixed together, they were added to the organic matrix and heated at 90 °C for 3 h. The obtained gel was cured at 100 °C for 24 h to evaporate the water and transformed into a foam, which was treated at 400 °C for 3 h. The obtained mix is called B4 (B as for 'Belite' treated at 400 °C, and symbolized by 4, see Table 1). The resulting product was annealed with different conditions of temperature and duration in order to change the crystal size and structure; Table 1 summarizes the different treatments. The firing cycle was the following: heating ramp 5 °C/min up to the selected firing temperature (between 1000 and 1400 °C), dwell time between 0–2 h, cooling ramp 5 °C/min.

Furthermore, an experimental protocol was developed to obtain $Ca_2SiO_4$ particles of different sizes in order to study the effect of particle size upon the β→γ transformation. 2.91 g of B4_12(1) (B4 powder heated at 1200 °C for 1 h) was dissolved into 232.8 g of ethylene glycol. 58.2 g of oleic acid (Alfa Aesar CAS: 77-92-9; *molar mass: 282.47* $g.mol^{-1}$) was added as a surfactant that could adsorb on $Ca_2SiO_4$ particles. The solution was placed in a three-neck round-bottom flask and treated at 80 °C under continuous stirring for 3 h and finally poured into a beaker. After 24 h, the solution was separated with a separating funnel into two solutions, namely the supernatant solution, B4_12(1)_S, and the decanted solution, B4_12(1)_D. Each lot was centrifuged at 10,000 rpm for 10 min, washed three times with ethanol and dried at 90 °C. Each powder was treated at 500 °C to eliminate oleic acid.

**Table 1**
Experimental conditions for sample preparation.

| Sample | Annealing temperature (°C) | Firing Duration (Hours) |
|---|---|---|
| B4 | – | – |
| B4_8(1) | 800 | 1 |
| B4_10(1) | 1000 | 1 |
| B4_12(1) | 1200 | 1 |
| B4_14(0) | 1400 | 0 |
| B4_14(0.5) | 1400 | 0.5 |
| B4_14(1) | 1400 | 1 |
| B4_14(1.5) | 1400 | 1.5 |
| B4_14(2) | 1400 | 2 |

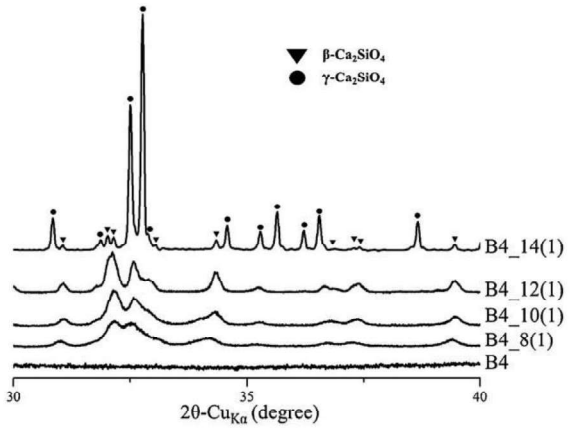



**Fig. 1.** X-ray diffraction patterns of B4 samples fired for 1 h at different temperatures: 800 °C for B4_8(1), 1000 °C for B4_10(1), 1200 °C for B4_12(1) and 1400 °C for B4_14(1).

### 2.2. Characterization techniques

X-Ray diffraction (XRD) data were collected at room temperature on a Bruker D8 Advance X-ray diffractometer with $Cu_{K\alpha}$ radiation ($\lambda_{Cu}$ = 1.54056 Å) at a step scan of 0.01 operated at a voltage of 40 KV with an electric current of 40 mA. Phase identification was carried out using the EVA program. Powder diffraction ICSD codes, used in this study, are 81096 and 81095 for β and γ structures [31], respectively. In order to evaluate the particle size, the full width at half maximum (FWHM) was evaluated using X'Pert Highscore software. In order to quantify β and γ structures, X-ray data were refined by the Rietveld method using TOPASS software. For each refinement, the Pseudo-Voight II profile shape function was used. Instrumental parameters (background, zero), scale factor and cell parameters were refined. Atomic coordination numbers were not modified. Lastly, high temperature X-ray diffraction was carried out on a Bruker D8 advance X-ray diffractometer equipped with a high temperature chamber: Anton Paar HTK1200 N.

Transmission electron microscopy was used to study the morphology and the crystallography of different samples. TEM experiments were carried out on a JEOL 2100F-LM microscope operating at 200 KV. Since $Ca_2SiO_4$ particles react under the electron beam, the observations were carried out at 173 K. Fast Fourier transforms (FFT) were performed and high resolution (HR) images were recorded to investigate crystalline characteristics of $Ca_2SiO_4$ nanoparticles. Selected area electron diffraction (SAED) was performed on $Ca_2SiO_4$ particle to identify the crystalline structure. Specimens were prepared by dispersing the selected powders in acetone and dropping the suspensions on copper grids coated with carbon support films.

The scanning electron microscope (SEM) used for this study was a FEI Quanta 450 instrument. The microscope was operating at different accelerating voltages (1–10 kV). For the morphology observation, a 15 nm Au-Pd layer was deposited in order to ensure suitable electronic conduction at the surface of powders. For twin observation, no layer was deposited to present the original surface for specific analysis. The specimens were stored in desiccators filled with silica gel before and after examinations to prevent hydration.

The particle size distribution of the powder was obtained using a Mastersizer 2000 laser size analyzer (Malvern). Prior to measurements, the powder was mixed in ethanol and the suspension was sonicated in order to break up any coarse agglomerates.

Differential scanning calorimetry (DSC) was performed on two samples with the same weight in order to compare signal intensity. The DSC scans were taken with Thermo-balance TG-DSC Setsys Setaram 24 apparatus. The firing cycle was the following: heating ramp 5 °C/min up to 1400 °C, dwell time 1 h, cooling ramp 5 °C.min$^{-1}$.

Infrared spectra were taken with a FTIR Perklin-Elmer spectrometer after pelleting the fine powder with KBr.

## 3. Results and discussion

### 3.1. β and γ phases formation

The phase distribution of the powders fired at different temperatures was studied by X-ray diffraction (Fig. 1). β-$Ca_2SiO_4$ appears after a treatment at 800 °C, which is in accordance with the results of Nettleship et al. [25]. Large FWHMs were recorded for the diffraction lines, which suggests the existence of fine particles. According to the identification using EVA software, the β-structure remains stable without formation of γ-structure for B4_8(1), B4_10(1) and B4_12(1) products.

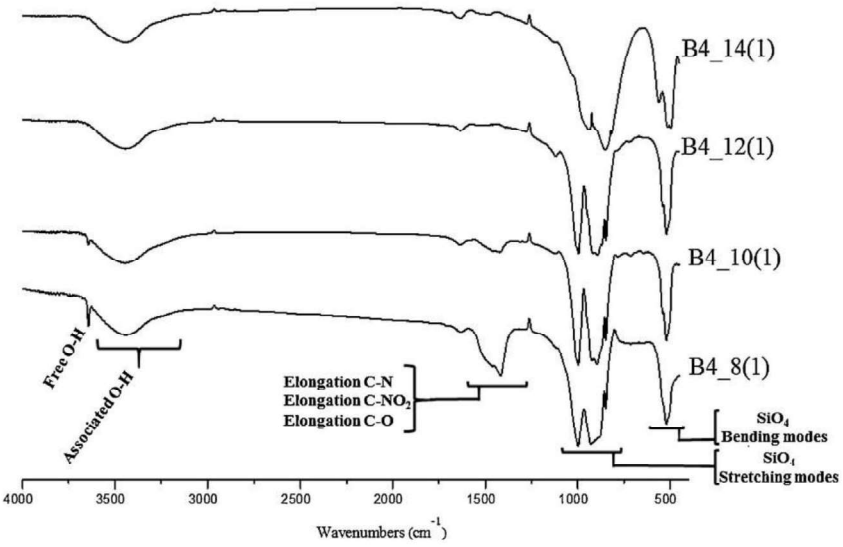



**Fig. 2.** FT-IR spectra of different B4 samples fired at different temperatures for 1 h (800 °C: B4_8(1), 1000 °C: B4_10(1), 1200 °C: B4_12(1), 1400 °C: B4_14(1)).

**Table 2**
IR frequencies of $SiO_4$ vibration modes in the B4 samples fired at different temperatures.

| Sample | Phase determined by XRD | Band of absorption | Wavenumber ($Cm^{-1}$) | Temperature (°C)/ Firing Duration (hours) |
|---|---|---|---|---|
| B4_8(1) | β | Si-O Stretching Mode<br>Si-O bending mode | 1000, 927, 903,883 ($F_2$)<br>850 ($A_1$)<br>503, 521, 542 ($F_2$) | 800/1 |
| B4_10(1) | β | Si-O Stretching Mode<br>Si-O- bending mode | 997, 925, 900, 869 ($F_2$)<br>845 ($A_1$)<br>505, 520, 539 ($F_2$) | 1000/1 |
| B4_12(1) | β | Si-O Stretching Mode<br>Si-O bending mode | 998, 920, 893, 864 ($F_2$)<br>840($A_1$)<br>503, 521, 540 ($F_2$) | 1200/1 |
| B4_14(1) | β/γ | Si-O Stretching Mode<br>Si-O- bending mode | 982, 943, 907, 850 ($F_2$)<br>808($A_1$)<br>494,514, 562 ($F_2$) | 1400/1 |

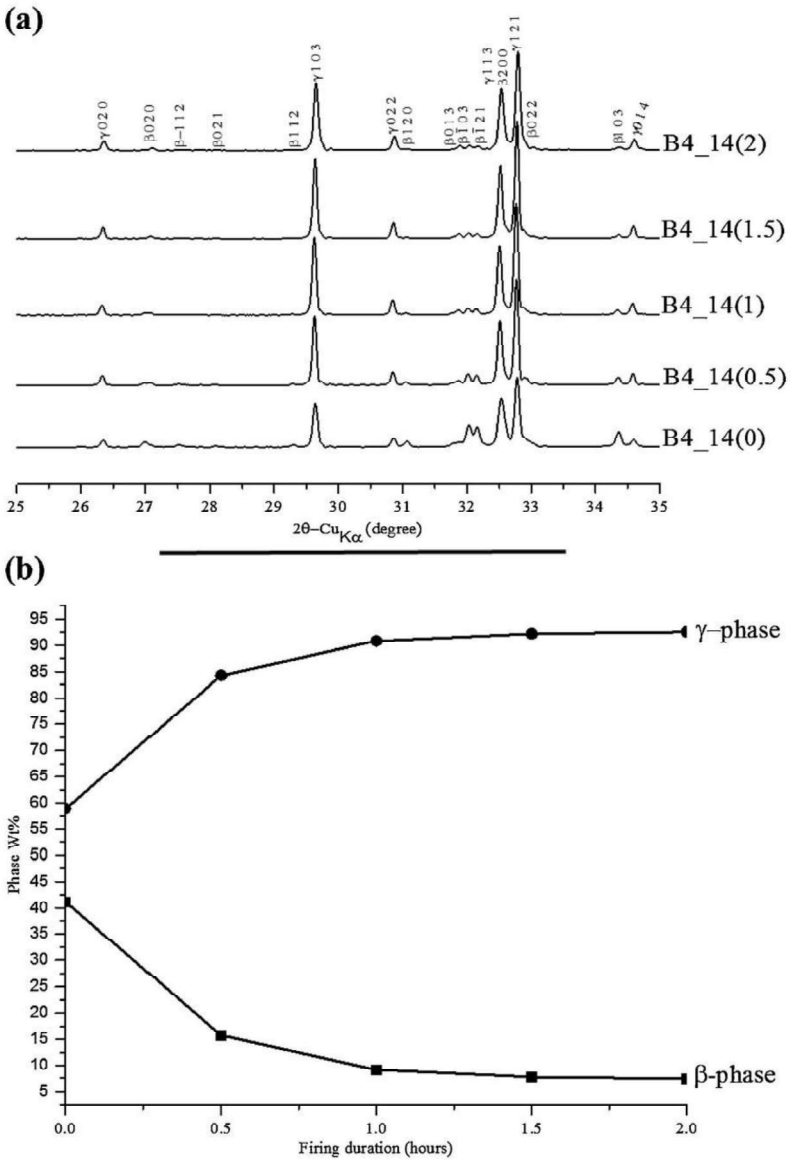



**Fig. 3.** (a) X-ray diffraction patterns of B4_14 samples B4 fired at 1400 °C for increasing durations (0 up to 2 h) showing the formation of β- and γ-phases and (b) plot of β- and γ-$Ca_2SiO_4$ mass percentages as a function of the firing duration of B4_14 (B4 fired at 1400 °C for 0, 0.5, 1, 1.5 and 2 h).

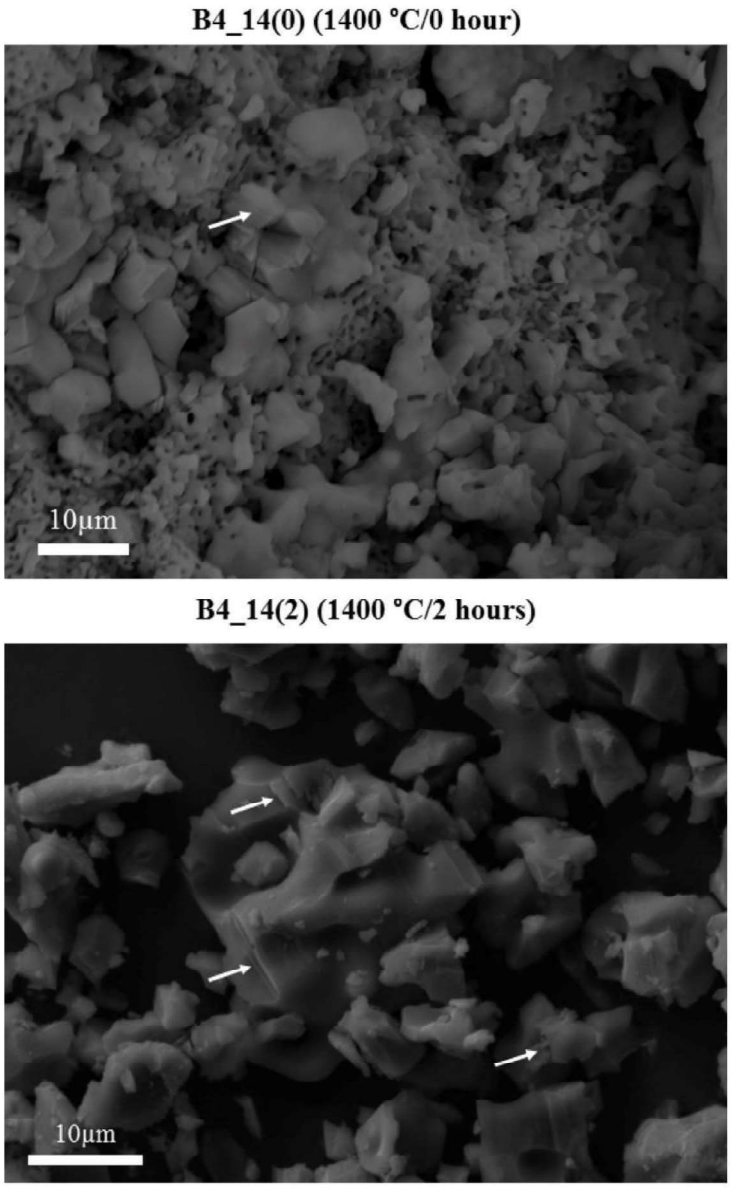
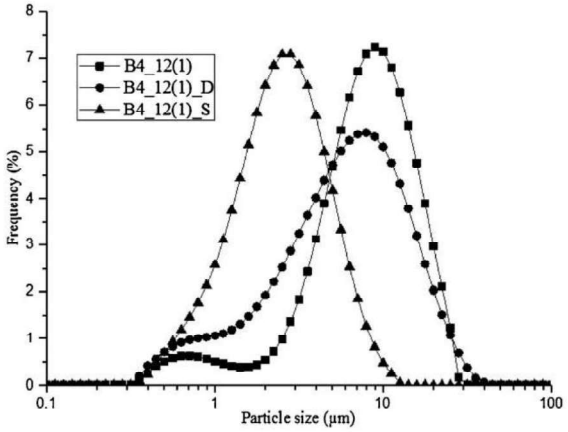



**Fig. 4.** SEM observation showing B4 sample fired at 1400 °C during different durations (0 and 2 h). Cracks are indicated by a white arrow.

When the firing temperature increases to 1400 °C, small amounts of γ phase are detected.

In order to complete the XRD results, the products were analyzed by the FT-IR technique. Transmittance patterns of the different samples as a function of firing temperature are plotted in Fig. 2. Large and fine bands appear respectively at 3400 and 3600 $cm^{-1}$. They correspond to the associated (O—H) mode and the free (O—H) mode. This last mode exists in samples treated at 800 °C and 1000 °C. After a thermal treatment at 1200 °C and 1400 °C, the free (O—H) band disappears but the large one persists. This can be related to the reactive $Ca_2SiO_4$ surfaces, which can adsorb water molecules. In the 1400-1500 $cm^{-1}$ range, bands related to C—N, C—$NO_2$ and C—O elongation appear. Increasing the sintering temperature decreases their intensity so that they completely disappear at 1200 °C. These bands are related to the organic phase (resin). Several bands are present around 1000 $cm^{-1}$ and below. These correspond to vibration modes of Si-O in $SiO_4$. Handke et al. [32] identified isolated $SiO_4$ vibrations in the crystalline orthosilicate IR-spectra. Three vibration modes were observed for $Ca_2SiO_4$ with a similarity between β and γ polymorphs. All wavenumbers and vibration modes are summarized in Table 2. $SiO_4$ vibration modes of β-$Ca_2SiO_4$ are recorded for B4_8(1), B4_10(1) and B4_12(1). The wavenumbers of these vibrations shift for B4_14(1), which can be related to the formation of γ-$Ca_2SiO_4$ at 1400 °C. This shift indicates a change in the required amount of energy for the vibration of $SiO_4$ tetrahedra. This difference can be related to the change of symmetry between the two structures. However, this shift is not important, which confirms the great similarity between the two structures with a rotation of $SiO_4$ tetrahedra. A model for the β→γ transformation of $Ca_2SiO_4$ based on




| Sample | $d_{10}$ (µm) | $D_{50}$ (µm) | $D_{90}$ (µm) |
|---|---|---|---|
| B4_12(1) | 3.06 | 8.67 | 18.00 |
| B4_12(1)_D | 1.42 | 6.46 | 16.83 |
| B4_12(1)_S | 1.05 | 2.64 | 5.73 |

**Fig. 5.** Particle size distribution of B4_12(1), B4_12(1)_S and B4_12(1)_D samples.

IR-Raman results was established by M. Handke et al. [33]. This model suggested that the β-domains, created during $\alpha'_L \rightarrow \beta$ transformation, should be small enough to prevent the formation of nuclei of the γ-phase. It was deduced that the domains might be dislocations or twins. To make these transformations possible, these authors suggested that boundaries between domains should be removed by a rotation of the $SiO_4$ tetrahedra. According to this statement, crystallographic properties of the twinned β-structure plays an important role in the possible $\beta \rightarrow \gamma$ transformation. The width and the number of twins per particle may have an important effect on the stability of the β-phase.

In conclusion, the XRD and FTIR data show that β particles are predominant up to a firing temperature of 1200 °C. After firing at 1400 °C, γ particles can persist at room temperature, which is not desirable for instance in a Portland clinker. The next paragraph will discuss the effect of particle size on the stabilization of the β phase.

### 3.2. Effect of particle size on the β-form stabilization

In order to establish the relation between particle sizes and the $\beta \rightarrow \gamma$ transformation, samples were prepared by firing the B4 product at 1400 °C for different durations. We assumed that the increase of firing duration would lead to the growth of particles. The products, after cooling, were analyzed by XRD and phases were quantified using Rietveld method. X-ray Diffraction patterns of different products are presented in Fig. 3a. The weight percentages of the two phases, γ and β, are plotted as a function of firing duration at 1400 °C in Fig. 3b. The percentage of γ-$Ca_2SiO_4$ increases for longer firing durations. This evolution may be related to the increase of particle size, which destabilizes β-$Ca_2SiO_4$ during cooling and leads to the formation of γ-$Ca_2SiO_4$. The next paragraph goes into detail of the particle size observation.

The effect of increasing the firing duration upon the microstructure of products was studied using SEM. Fig. 4 presents two powders heated up to 1400 °C and left at this temperature for 0 or 2 h. Cracks were recorded in both samples (white arrows). These cracks can be related to the $\beta \rightarrow \gamma$ transformation ("known as dusting"), which is accompanied by a large volume increase. B4_14(0) shows the simultaneous presence of large (5–10 µm) and finer particles (1–5 µm). Cracks are present in large particles. On increasing the firing duration, we observe very large fractured particles (5–10 µm) for B4_14(2).

The $\beta \rightarrow \gamma$ transformation was also studied by DSC in order to figure out the relation between particle size and the temperature of transformation. The two samples were prepared by the emulsion separation method (B4_12(1)_S and B4_12(1)_D) as presented in the experimental section. To evaluate the difference of average particle size between samples, they were dispersed into ethanol via sonication and characterized by Laser Granulometry (LG). Fig. 5 shows results for B4_12(1)_S, B4_12(1)_D and B4_12(1). The median, $D_{50}$, of B4_12(1)_S, which is

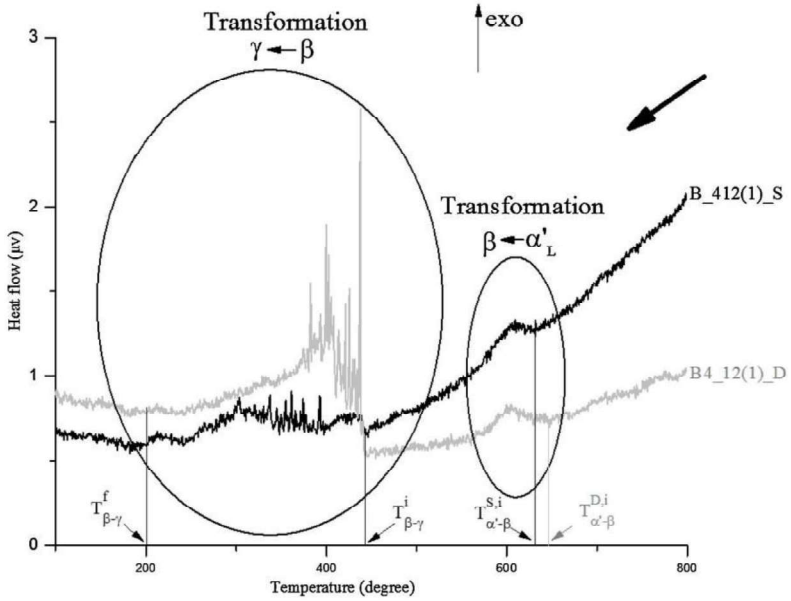



**Fig. 6.** Evolution of the heat flow of B4_12(1)_S (dark line) and B4_12(1)_D (grey line) samples as a function of temperature during cooling from 800 °C to room temperature. The different allotropic transformations and their characteristic temperatures are marked.

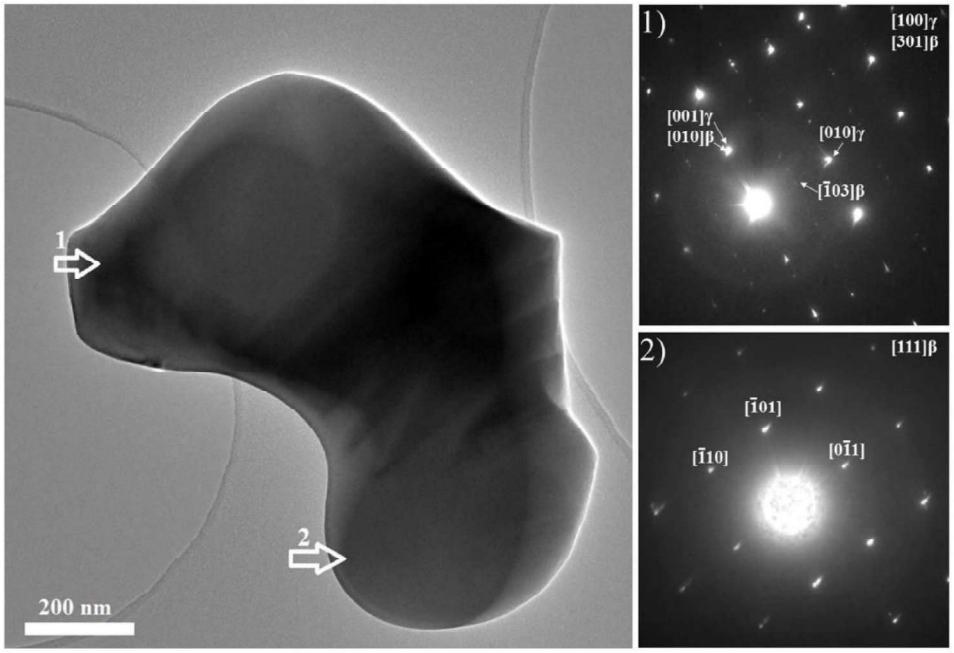



**Fig. 7.** TEM observation of partially transformed particle with the SAED patterns in two different zones showing the crystallographic orientation-relationship between β- and γ-structure, $[010]_{\beta}||[001]_{\gamma}$.

**Table 3**
Cell parameters of β-$Ca_2SiO_4$ as a function of temperature.

| T (°C) | a (Å) | b (Å) | c (Å) | β (deg) | V (Å$^3$) |
|---|---|---|---|---|---|
| 25 | 5.5212 | 6.7685 | 9.3322 | 94.4385 | 347.7090 |
| 100 | 5.5216 | 6.7686 | 9.3329 | 94.4399 | 347.7668 |
| 200 | 5.5221 | 6.7697 | 9.3404 | 94.2734 | 348.2094 |
| 300 | 5.5275 | 6.7787 | 9.3569 | 94.0980 | 349.7074 |
| 400 | 5.5363 | 6.7897 | 9.3784 | 93.9214 | 351.7149 |
| 500 | 5.5421 | 6.7977 | 9.3944 | 93.7184 | 353.1805 |

2.6 µm, is lower than BP_412(1)_D, which is 6.4 µm. The decanted powder presents larger particles than the powder contained in the supernatant. The two powders were analyzed using DSC. The variation of heat flow as function of temperature of B4_12(1)_S and B4_12(1)_D samples during cooling from 800 °C to room temperature are plotted in Fig. 6. Exothermic peaks appear around 600 °C for the two samples. It can be attributed to $\alpha'_L \rightarrow \beta$ transformation and the position depends on the particle size as suggested by Chan et al. [16]. The temperatures of the start of the transformation are higher for B4_12(1)_D ($T^{D,i}_{\alpha'-\beta} \sim 641\,°C$) than for B4_12(1)_S ($T^{S,i}_{\alpha'-\beta} \sim 629\,°C$). It can be related to the LG results: the greater the particle size, the higher is the

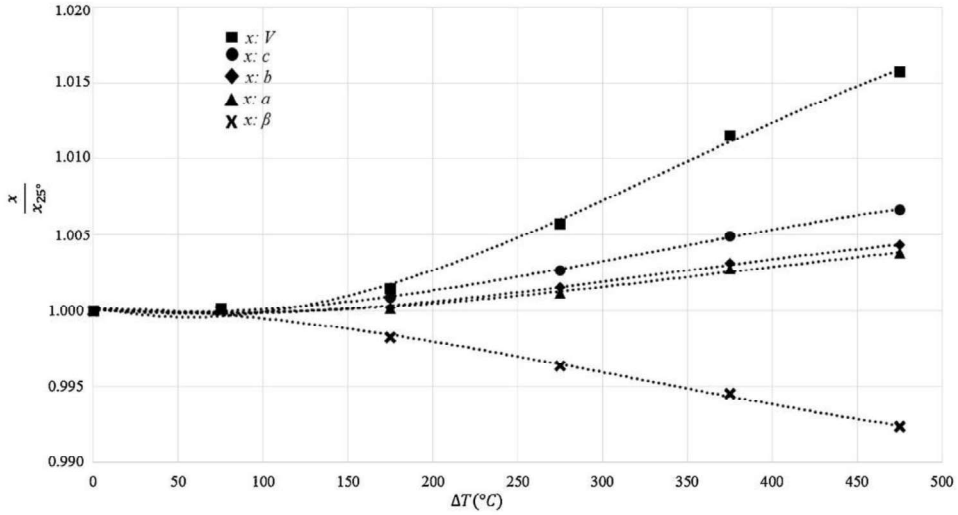



**Fig. 8.** Results of the least squares method applied to the normalized cell parameters of β-$Ca_2SiO_4$.

**Table 4**
Least-squares method for fitting results of the normalized cell parameters.

| Normalized unit-cell parameter | $A \times 10^5$ | $B \times 10^7$ | $C \times 10^{10}$ | $R^2$ |
|---|---|---|---|---|
| $\frac{a}{a_{25°}}$ | −0.7 | 0.5 | −0.5 | 0.99 |
| $\frac{b}{b_{25°}}$ | −0.9 | 0.5 | −0.7 | 0.99 |
| $\frac{c}{c_{25°}}$ | −0.7 | 0.9 | −0.9 | 0.99 |
| $\frac{\beta}{\beta_{25°}}$ | −0.009 | −0.7 | 0.7 | 0.99 |
| $\frac{V}{V_{25°}}$ | −2 | 2 | −2 | 0.99 |

**Table 5**
Lattice constants and space groups of the β- and γ-form of di-calcium silicate.

| | β | γ | γ* |
|---|---|---|---|
| a (Å) | 5.5121 | 5.0821 | 11.2240 |
| b (Å) | **6.7575** | 11.2237 | **6.7780** |
| c (Å) | 9.3138 | **6.7638** | 5.0820 |
| β (°) | 94.581 | 90 | 90 |
| S.G. | $P2_1/n$ | $P_{bnm}$ | $P_{nma}$ |
| *Refer.* | Mumme et al. [31] | Mumme et al. [31] | Czaya [39] |

The bold values correspond to the permutation of b into c when there is a permutation of indexing.

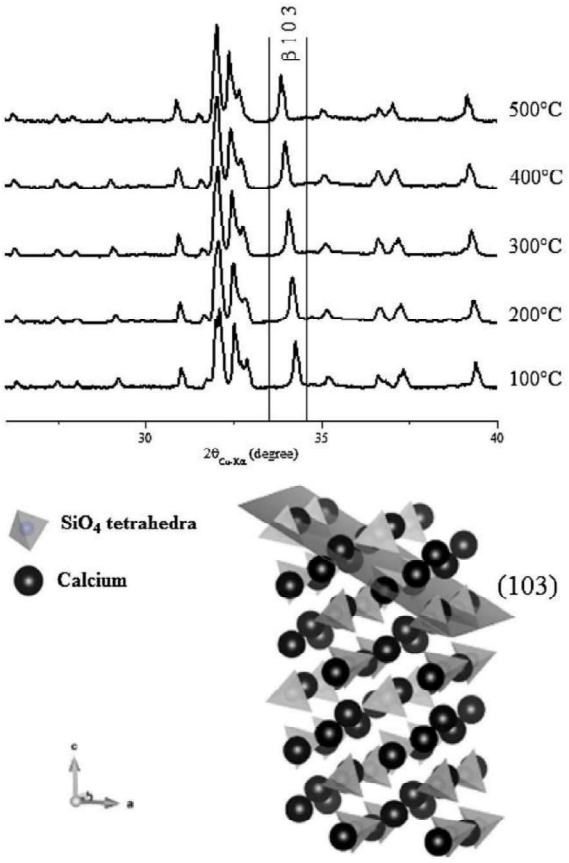



**Fig. 9.** HT X-ray diffraction patterns recorded on the B4_12(0) sample cooled from 500 to 100 °C, showing the important displacement of (103) line. It is related to the (103) plane containing $SiO_4$ tetrahedra and adjacent calcium as presented in the 3D plot of $Ca_2SiO_4$ structure.

temperature of transformation. The signal recorded from $T^i_{\beta-\gamma}$ and below presents a saw-tooth shape. This could be the result of the presence of individual abrupt events, such as particle cracks due to the β→γ transformation. Differences between the two samples are observed in the signal intensity and in the intensity distribution as a function of temperature. These differences can be related to the difference in particle size distribution between the two samples. B4_12(1)_D sample, which has the largest size distribution (between 8.30 and 1.42 µm, Fig. 5), presents more intense peaks than BP_412(1)_S (particle size distribution between 5.73 and 1.05 µm, Fig. 5). Moreover, the distribution of the peak intensities differs from one sample to the other. For B4_12(1)_D, intense peaks are observed at the beginning of the temperature range for transformation but for B4_12(1)_S, intense peaks – still less intense than for B4_12(1)_D - are recorded in the middle of the transformation temperature range. This observation leads us to suggest a relation between particle size and transformation temperature; increasing particle size increases the temperature of transformation. A last piece of information can be extracted; the temperature limit for the transformation $T^f_{\beta-\gamma}$ is about 200 °C.

To conclude on this part, the increase of particle size promotes the β→γ transformation. Therefore, this transformation presents at first sight similarities with a martensitic type transformation; however, it is irreversible, which is not the case of a martensitic transformation in metals. Therefore, the mechanism of transformation will be investigated in the next paragraphs in order to define an appropriate nature of transformation.

### 3.3. Mechanism of β→γ transformation

The crystallographic orientation relationship between the two structures was investigated in this work. Partially transformed particle was studied using SAED technique in different zone as shown in Fig. 7. The SAED pattern of Zone-1 shows the simultaneous presence of the monoclinic and the orthorhombic structure along $[301]_\beta$ and $[001]_\gamma$, respectively. Therefore, we claim the presence of an epitaxial growth between the two structures with the orientation relationship $[010]_\beta \| [001]_\gamma$ due to the great parameter matching. The SAED pattern of the zone-2 shows pure monoclinic structure along $[111]_\beta$. This orientation relationship was claimed by Groves et al. [21] before being studied using HRTEM by Eberhard et al. [34], who found it to be $[010]_\beta \| [010]_{\gamma^*}$. We would like to point out that it is the same orientation relationship; there is a permutation of indexing between γ [31] and γ* [34] as presented in Table 5.

The uncertainty in the literature about the nature of β→γ transformation led us to re-examine the mechanism of this transformation. FT-IR study shows that the transformation occurs with a change in the arrangement of $SiO_4$ tetrahedra, which is in accordance with Eberhard E. et al. [34] interpretation. They claimed that the transformation from orthorhombic to monoclinic system occurs by the movement of $SiO_4$ tetrahedra, which can be separated into a rotational and a translational part. In order to pursue the crystallographic change of $Ca_2SiO_4$ as a function of temperature, high-temperature X-ray diffraction was used to study the evolution of β-structure under cooling. Fukuda et al. [35] studied β-$Ca_2SiO_4$ by HT-XRD; these authors confirmed the presence of an anisotropic thermal expansion of β-$Ca_2SiO_4$ and suggested that the expansion expresses itself mostly along the [302] direction. In the present study, cell parameters were calculated using HT-XRD when cooling the sample B4_12(0) from 500 °C to room temperature. Cell parameters are presented in Table 3. Volume contraction was detected during cooling. The volumetric contraction due to a decrease in temperature from 500 °C to 25 °C was-1.57% ($\frac{\Delta a}{a} = -0.37\%$, $\frac{\Delta b}{b} = -0.43\%$, $\frac{\Delta c}{c} = -0.68\%$ and $\frac{\Delta \beta}{\beta} = 0.77\%$). The variation of each lattice parameter as a function of temperature was fitted by a third-order polynomial, using a similar approach to *Fukuda et al.* [35]. Our general equation is given by:

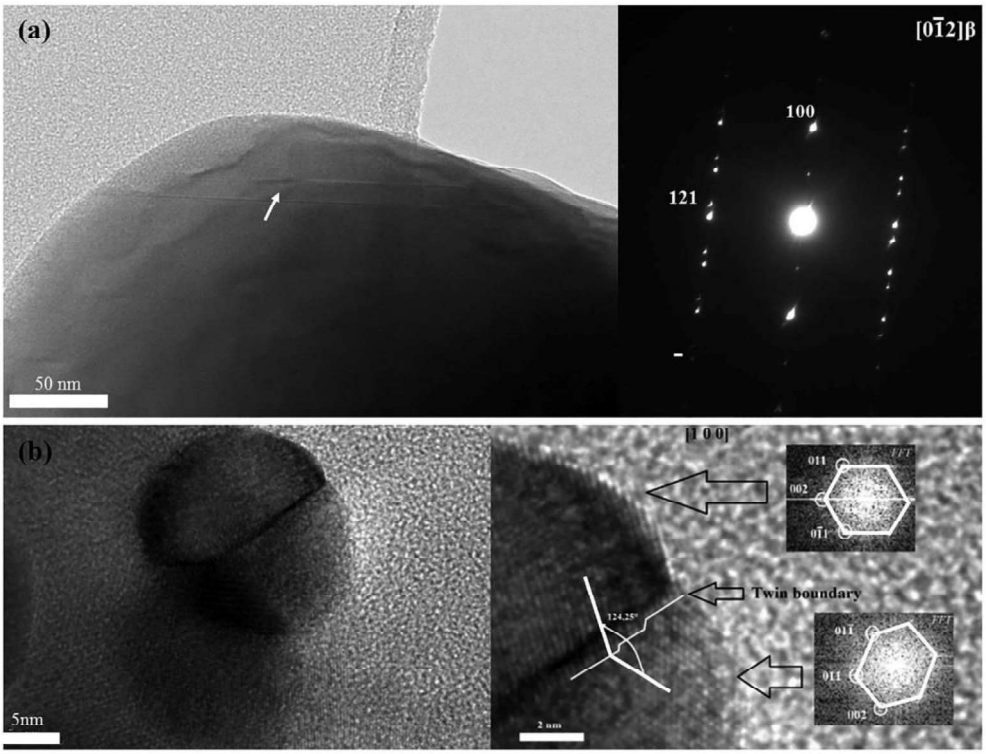



**Fig. 10.** (a) TEM image of a twinned micrometric β-particle (sample: B4_14(1); twin indicated by a white arrow) with the SAED (Selected Area Electron Diffraction) pattern along [0–12]β affirming the presence of {100} type twin. (b) HR-TEM of twinned β-nanoparticle and FFT patterns affirming the presence of {100} type twin with the presence of two domains related by a rotation of 124.25° around the [100] axis (sample: B4_12(1)).

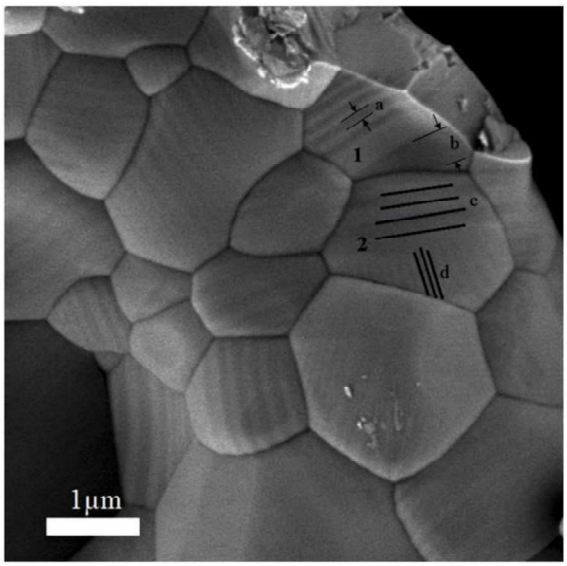



**Fig. 11.** SEM image of $Ca_2SiO_4$ grains of B4_14(1) showing twinned β-particles with different twin spacing (a and b in grain 1), and the co-existence of two types of twins within the same grain (c and d in grain 2).

$$\frac{x}{x_{25°}} = 1 + A \times \Delta T + B \times (\Delta T)^2 + C \times (\Delta T)^3 \quad (3)$$

where $\Delta T = T(°C) - 25$ and $x$ is one of the unit-cell parameters (a, b, c, V and β).

The variations of the normalized cell parameters as a function of temperature are plotted in Fig. 8. The fitted parameters of the polynomial equations are given in Table 4. XRD patterns as a function of temperature are plotted in Fig. 9. The evolution of the β-$Ca_2SiO_4$ lines shows that the displacement of the 103 line. is more important than for the other lines, which suggests that this plane can be the major one responsible for the anisotropic thermal behavior. The 103 plane is related to the arrangement of $SiO_4$ tetrahedra and adjacent calcium. This observation suggests the presence of strong electrostatic charge repulsions between silicon and calcium in the β-structure, which creates strains. Therefore, the β→γ transformation occurs in order to minimize repulsion between cationic charges by changing the arrangement of $SiO_4$ tetrahedra in order to increase the Si-Ca distance. These observations allow us to confirm FTIR results and can be an important additional argument in the favor of the hypothesis of Eberhard et al. [34]. For this crystallographic rearrangement, some Ca-O bonds must be broken, which leads to consider this transformation as "*semi-reconstructive*" as presented by Smith et al. [28]. Thus, the qualification of this transformation as "*martensitic*" is in question.

### 3.4. Relation between particle size and twin characteristics

β-$Ca_2SiO_4$ is known as a heavily twinned structure while γ-$Ca_2SiO_4$ is reported as an un-twinned structure. Two types of twin planes are defined for the monoclinic β-$Ca_2SiO_4$ in micrometric particles [23]; {100} and {001}. Twins domains of β-$Ca_2SiO_4$ was recorded by several researchers [21,23,36]. TEM techniques was the only experimental techniques used to study the properties and the microstructure of β-$Ca_2SiO_4$ twins. Appropriate experimental conditions during TEM

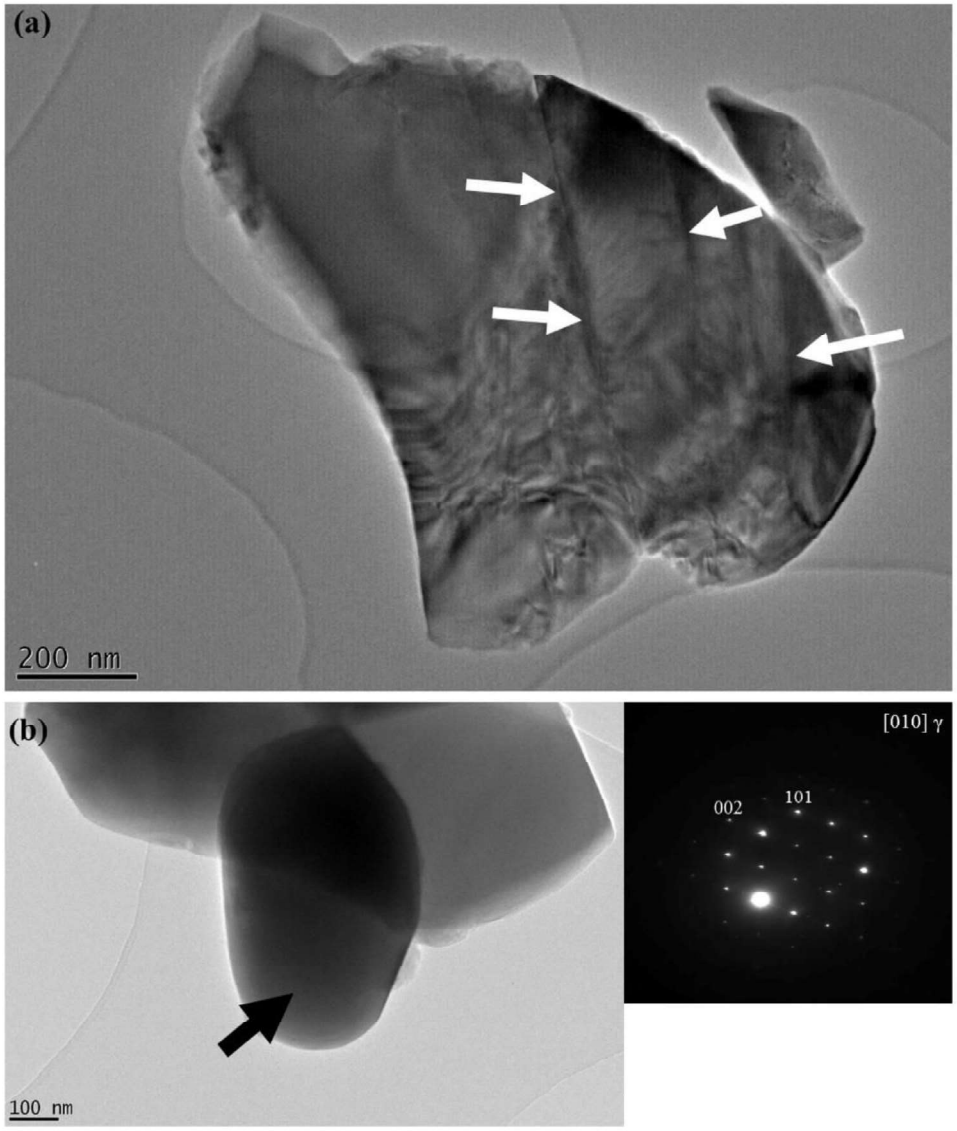



**Fig. 12.** TEM observation of γ-particles coming from the transformation of β-particle (a) with the appearance of cracks along the particle (white arrows, sample B4_14(1)), and (b) without the appearance of cracks (sample: B4_12(1) with the corresponding SAED pattern along [010]γ of the particle pointed out by the black arrow).

analysis must be ensured to prevent the destabilization and the transformation of twinned β-$Ca_2SiO_4$ into un-twinned β-$Ca_2SiO_4$ [23]. In the case of Eberhard et al.'s work [34], un-twinned β particles were observed by High Resolution (HR)-TEM technique. It could be due to the powerful electron beam which can transform twinned into un-twinned particles. In the present work, TEM was operated at 173 K to prevent the reaction of twin domains with electron beam. Micrometric and nanometric particles are formed after the polycondensation synthesis. Particles were studied by TEM to identify which twins are present. Fig. 10 shows twinned micrometric (Fig. 10a) and nanometric (Fig. 10b) grains of B4_14(1) sample. For the micrometric grains, the SAED pattern indicates the presence of {100} type twining on a β-particle along the $[0\bar{1}2]_\beta$ axis (Fig. 10a). High Resolution (HR)-TEM characterization of B4_12(1) nanoparticles with a particle size of 20 nm shows the presence of two domains (Fig. 10b). The FFT patterns of these two domains indicate that $[100]_\beta$ is the zone axis. TEM of a twinned β-nanoparticle and FFT patterns confirm the presence of {100} type twins with the presence of two domains related by a rotation of 124.25° around the $[100]_\beta$ axis. Wen mention that it is the first time to our knowledge that twinned nanoparticles of β-$Ca_2SiO_4$ were observed.

In this present work, an additional technique was used to study twin properties. Scanning Microscope Electron (SEM) is used for the first time to study twin domains of β-$Ca_2SiO_4$. The latter were revealed by SEM for B4_14(1) samples. Fig. 11 shows twinned particles with different sizes in the range of 1–5 μm. Twin width does not seem to be related with particle size, leading us to think that it can be affected by grain morphology and boundaries. In addition, twin widths change within the same particle. Particle- 1 in Fig. 11 has large and fine width twins of the order of 400 nm and 100 nm respectively. The formation of twins occurs during the $\alpha'_L \rightarrow \beta$ transformation by consuming the strain

### 3.6. Nature of the β→γ transformation

The transformation occurs with $SiO_4$ tetrahedra re-arrangement as shown by different researchers and in accordance with experimental results of this work. The mechanism of transformation requires a rupture of some Ca-O bonds. Therefore, This transformation involves a high-energy barrier [23]. In this context, we think that the stored strain during the $\alpha'_L \rightarrow \beta$ transformation might be the major driving force for the β→γ transformation. Moreover, since the strain distribution in the β-structure can be different between the inside of the grains and their surface due to the presence of twins, we propose that the nucleation of γ-structure occurs inside β-particles. In principle, according to the literature, the martensitic transformation occurs on the surface of parent particles [37,38]. For instance, in iron alloys, martensite nucleates on the surface of austenite to form plates which grow from the surface into the crystal. This situation is not the case for the β→γ transformation since the γ-phase forms inside the β particles. Thus, the hypothesis of a martensitic transformation should be abandoned and we propose that the transformation is "*semi-reconstructive*".

The relation between particle size and β→γ transformation can be explained by the fact that the stored strain energy in β particles might have a relation with particle size. By increasing the particle size, the strain energy gradient increases and stimulates the transformation inside β-particles.

## 4. Conclusion

The relation between $Ca_2SiO_4$ β-structure stabilization during cooling and particle size was studied. Pure $Ca_2SiO_4$ was prepared through a polycondensation reaction. The particle growth was promoted by increasing the firing duration at high temperature. The β→γ transformation can be promoted by increasing the particle size, as shown by Rietveld quantification of β and γ phases. The vibrations of $SiO_4$ tetrahedra were studied using FT-IR. The β→γ transformation shifts the vibration bands of different $SiO_4$ modes, which confirms that the transformation occurs with structural changes while maintaining some structural similarities. SEM observations highlight the formation of fractured particles on increasing the duration of the firing temperature, which is in accordance with XRD results. The evolution of the β-structure during cooling was studied using HT-XRD, which confirm FT-IR results on the mechanism of transformation. Internal strain created during cooling and due to repulsions between cation charges could be the major factor responsible for the destabilization of β-structure.

Thermal analysis of the β→γ transformation shows different signals with a saw-tooth profile, which can be related to crack formation. The temperature limit for transformation was recorded at 200 °C.

On the other hand, twins with different orientations appear at the surface confirming the presence of β-particles. The relation between particle size and twin properties seems to be complicated. We suggest that twin properties might be related to the particle morphology and grain boundaries. $Ca_2SiO_4$ particles were studied by TEM coupled with FFT and SAED. Nanoparticle of β-structure can be twinned also. Twins appear even in fractured particles suggesting the presence of partially transformed particles. In agreement with this observation, the formation of the γ phase might occur within the β-particles. Finally, the nature of this transformation was put into question according to our experimental results. We propose a "*semi-reconstructive*" transformation. These different structural and microstructural characteristics can open the door to the study of hydraulic properties of partially transformed β-particles which present different surface properties and heterogeneous sites for hydrate nucleation.

## References


[1] H.F.W. Taylor, Cement Chemistry, Thomas Telford, 1997.
[2] L. Hjorth, K.G. Laurén, Belite in portland cement, Cem. Concr. Res. 1 (1) (1974) 27–40.
[3] I.M. Martinez, P. Velasquez, P.N. De Aza, The sub-system α-$TCP_{ss}$-silicocarnotite within the binary system $Ca_3(PO_4)_2$–$Ca_2SiO_4$, J. Am. Ceram. Soc. 95 (3) (2012) 1112–1117.
[4] A. El-Ghannam, P. Ducheyne, I.M. Shapiro, Porous bioactive glass and hydroxyapatite ceramic affect bone cell function *in vitro* along different time lines, J. Biomed. Mater. Res. Banner 36 (22) (1997) 167–180.
[5] A.G.M. Othman, W.M.N. Nour, M.M.S. Wahsh, H. Eldidamony, MgO-$CaZrO_3$-β-$Ca_2SiO_4$ based composite refractories for application in firing zone of rotary cement kilns, InterCeram. Int. Ceram. Rev. 5 (5) (2009) 287–295.
[6] W.A. Gutteridge, Dissolution of the interstitial phases in Portland cement, Cem. Concr. Res. 9 (3) (1979) 319–324.
[7] E. Gartner, Industrially interesting approaches to 'low-$CO_2$' cements, Cem. Concr. Res. 34 (9) (2004) 1489–1498.
[8] F.P. Glasser, L. Zhang, High-performance cement matrices based on calcium sulfoaluminate–belite compositions, Cem. Concr. Res. 31 (12) (2001) 1881–1886.
[9] P. Arjunan, M.R. Silsbee, D.M. Roy, Sulfoaluminate-belite cement from low-calcium fly ash and sulfur-rich and other industrial by-products, Cem. Concr. Res. 29 (8) (1999) 1305–1311.
[10] T. Joseph, M.T. Sebastian, Microwave dielectric properties of alkaline earth orthosilicates $M_2SiO_4$ (M = Ba, Sr, Ca), Mater. Lett. 65 (5) (2011) 891–893.
[11] K. Fukuda, I. Maki, Transitional phase of $Ca_2SiO_4$ solid solution with incommensurate superstructure, J. Am. Ceram. Soc. 72 (11) (1989) 2204–2207.
[12] S.N. Ghosh, P. Bhaskara Rao, A.K. Paul, K. Raina, Chemistry of dicalcium silicate mineral, J. Mater. Sci. 14 (7) (1979) 1554–1566.
[13] C. Remy, F. Guyot, M. Madon, High pressure polymorphism of dicalcium silicate $Ca_2SiO^4$. A transmission electron microscopy study, Phys. Chem. Min. 22 (7) (1995) 419–427.
[14] P. Barnes, C.H. Fentiman, J.W. Jeffery, Structurally related dicalcium silicate phases, Acta Crystallogr. A 36 (3) (1980) 353–356.
[15] M.A. Bredig, Polymorphism of calcium orthosilicate, J. Am. Ceram. Soc. 33 (6) (1950) 188–192.
[16] C.J. Chan, W.M. Kriven, J.F. Young, Physical stabilization of the β→γ transformation in dicalcium silicate, J. Am. Ceram. Soc. 75 (6) (1992) 1621–1627.
[17] G.C. Lai, T. Nojiri, K. Nakano, Studies of the stability of β-$Ca_2SiO_4$ doped by minor ions, Cem. Concr. Res. 22 (5) (1992) 743–754.
[18] I.M. Pritts, K.E. Daugherty, The effect of stabilizing agents on the hydration rate of β-$C_2S$, Cem. Concr. Res. 6 (6) (1976) 783–795.
[19] A. Cuesta, M.A.G. Aranda, J. Sanz, A.G. de la Torre, E.R. Losilla, Mechanism of stabilization of dicalcium silicate solid solution with aluminium, Dalton Trans. 43 (5) (2014) 2176–2182.
[20] F. von Lampe, R. Seydel, On a new form of β-belite, Cem. Concr. Res. 19 (4) (1989) 509–518.
[21] G.W. Groves, Phase transformations in dicalcium silicate, J. Mater. Sci. 18 (6) (1983) 1615–1624.
[22] K. Fukuda, I. Maki, S. Ito, Thermoelastic behavior in $Ca_2SiO_4$ solid solutions, J. Am. Ceram. Soc. 79 (11) (1996) 2925–2928.
[23] Y.J. Kim, I. Nettleship, W.M. Kriven, Phase transformations in dicalcium silicate: II, TEM studies of crystallography, microstructure, and mechanisms, J. Am. Ceram. Soc. 75 (9) (1992) 2407–2419.
[24] Y.G. Wang, B.S. Zou, K.H. Kuo, X.J. Feng, L. Wang, S.Z. Long, High-resolution electron microscopy study of belite, J. Mater. Sci. 24 (3) (1989) 877–880.
[25] I. Nettleship, J.L. Shull, W.M. Kriven, Chemical preparation and phase stability of $Ca_2SiO_4$ and $Sr_2SiO_4$ powders, J. Eur. Ceram. Soc. 11 (4) (1993) 291–298.
[26] F. Xiuji, W. Lan, L. Shizong, W. Yanguo, Investigation of β-C2S twins, Cem. Concr. Res. 18 (5) (1988) 753–757.
[27] D.K. Smith, A. Majumdar, F. Ordway, The crystal structure of γ-dicalcium silicate, Acta Cryst. 18 (4) (1965) 787–795.
[28] D.K. Smith, A.J. Majumdar, F. Ordway, Re-Examination of the polymorphism of dicalcium silicate, J. Am. Ceram. Soc. 44 (8) (1961) 405–411.
[29] K. Quillin, Performance of belite–sulfoaluminate cements, Cem. Concr. Res. 31 (9) (2001) 1341–1349.
[30] D. Londono-Zuluaga, J.I. Tobón, M.A.G. Aranda, I. Santacruz, A.G. De la Torre, Clinkering and hydration of belite-alite-ye´elimite cement, Cem. Concr. Compos. 80 (2017) 333–341.
[31] W.G. Mumme, R.J. Hill, G. Bushnell-Wye, E.R. Segnit, Rietveld crystal structure refinements, crystal chemistry and calculated powder diffraction data for the polymorphs of dicalcium silicate and related phases, Neues Jahrbuch fuer Mineralogie - Abhandlungen 169 (1) (1995) 35–68.
[32] M. Handke, M. Urban, IR and raman spectra of alkaline earth metals orthosilicates, J. Mol. Struct. 79 (1-4) (1982) 353–356.
[33] M. Handke, W. Ptak, Ir and Raman studies of the stabilization of β-Ca2SiO4, Ceramurg. Int. 4 (2) (1978) 75–78.
[34] E. Eberhard, A. Frohich, S.H. Rahman, The crystallographic orientation-relationship between β- and γ-$Ca_2SiO_4$ determined by HRTEM, Neues Jahrb Min. Abh 163 (1) (1991) 87–92.
[35] K. Fukuda, I. Maki, S. Ito, Anisotropic thermal expansion of β-$Ca_2SiO_4$ monoclinic crystal, J. Am. Ceram. Soc. 80 (6) (1997) 1595–1598.
[36] G.W. Groves, Twinning in β-dicalcium silicate, Cem. Concr. Res. 12 (5) (1982) 619–624.
[37] K.E. Easterling, P.R. Swann, Nucleation of martensite in small particles, Acta Metall. 19 (2) (1971) 117–121.
[38] Z. Nishiyama, M.E. Fine, M. Meshii, C.D. Weyman (Eds.), Martensitic Transformation, 1st edition, Academic Press, London, 978-0-12-519850-9, 1978.
[39] R. Czaya, Refinement of the structure of γ-$Ca_2SiO_4$, Acta Cryst. B 27 (1971) 848–849.




View publication stats

# Annexe 2

# Role of dopants (P, B and S) on the stabilization of β-$Ca_2SiO_4$

Sofien SAIDANI[1,2,3], Agnès SMITH[1], Youssef EL HAFIANE[1] and Lotfi BEN TAHAR[2,3,4]

*[1]) Université de Limoges, Institute of Research on Ceramics, IRCER - UMR 7315 , Centre Européen de la Céramique, 12 rue Atlantis, 87068 Limoges cedex, France*

*[2]) University of Carthage, Laboratoire des composés hétéro-organiques et des matériaux nanostructurés-LR18 ES11, Faculty of Sciences of Bizerte, Jarzouna 7021, Tunisia*

*[3]) University of Tunis El Manar, Faculty of Sciences of Tunis, 2092 Tunis, Tunisia*

*[4]) University of Northern Border, College of Science of Arar, P.O. Box 1231, Arar 91431, Kingdom of Saudi Arabia*

[1]: corresponding author (agnes.smith@unilim.fr)

**Abstract**

The interest in belite ($Ca_2SiO_4$ + impurities or dopants) phase increases significantly since new types of clinkers based essentially on this phase become promising alternatives to Portland clinker for reducing $CO_2$ emission. Five polymorphs can be obtained as a function of temperature and β is of most interest in the cement field due to its hydraulic activity. Since the γ-polymorph stable at room temperature has no hydraulic activity, the stabilization of β-polymorph becomes essential. This paper explores the addition of three dopants, namely P, B and S for stabilizing the β form. It turns out that these dopants can modify the lattice parameters of $Ca_2SiO_4$ and induce specific twinning morphologies and surface relief.