

Quatorzième édition des Journées scientifiques
du Regroupement francophone pour la recherche et la formation sur le béton
(RF)²B

Sherbrooke, Québec, Canada
22-23 août 2013

IMPACT DE LA PROPORTION D'ANHYDRITE DANS UN MELANGE DE CIMENT PORTLAND ET DE CIMENT SULFOALUMINEUX

R. Trauchessec^A, J-M. Mechling^A, A. Lecomte^A, A. Roux^B, B. Lerolland^B

A Institut Jean Lamour, équipe 207 : Matériaux pour le Génie Civil, Université de Lorraine, France

B CTG, Italcementi Group, Technodes, Guerville, France

RÉSUMÉ : Comparés au ciment Portland, les mélanges de ciments sulfoalumineux et Portland sont des liants hydrauliques innovants, tant du point de vue de leur impact environnemental que de leurs propriétés.

Cet article étudie l'effet de la proportion de sulfate de calcium (anhydrite) sur les produits d'hydratation, sur les résistances ainsi que sur la stabilité dimensionnelle d'un liant contenant 40 % de ciment Portland et 60 % d'un mélange composé de clinker sulfoalumineux et d'anhydrite en proportions variables.

Dans ces liants, la quantité de sulfate de calcium est un paramètre essentiel qui détermine la résistance et la stabilité dimensionnelle.

1. INTRODUCTION

Le ciment Portland est le liant hydraulique traditionnellement utilisé depuis plus d'un siècle pour la construction des ouvrages qui façonnent notre environnement. Cependant, dans l'Union européenne, près de 3% des émissions de dioxyde de carbone (CO₂) sont liées à la production de ce liant (Price, 2009). Dans le cadre de la lutte contre le réchauffement climatique, la réduction des émissions de CO₂ constitue aujourd'hui un enjeu majeur pour notre société. La mise en œuvre de cet objectif écologique se traduit par le remplacement d'une partie du clinker Portland par du calcaire ou par des matériaux pouzzolaniques, tels les laitiers de hauts-fourneaux, les cendres volantes, etc. Il importe en revanche de limiter la proportion de ces ajouts, au risque d'altérer la résistance des liants, du moins à court terme pour les additions pouzzolaniques mais également à plus long terme pour les additions calcaires.

Une alternative intéressante permettant de réduire l'impact environnemental sans pour autant limiter les résistances à court terme consiste en l'utilisation de ciment sulfoalumineux seul (Liu et *al.*, 2011) ou mélangé avec du ciment Portland. Il existe une variété importante de ciments sulfoalumineux (principalement produits en Chine) contenant tous de la ye'elinite (C₄A₃\$) et selon les matières premières utilisées, une proportion variable de bélite (C₂S), de brownmillerite (C₄AF) ou de mayenite (C₁₂A₇) (Quillin, 2007). Le clinker sulfoalumineux utilisé dans le cadre de cette étude contient (tableau 1) majoritairement de la ye'elinite (65%) et de la bélite (10%). L'hydratation de la ye'elinite (réaction 1) en l'absence de sulfate de calcium (anhydrite (C\$), gypse (C\$H_{0,5}) ou hémihydrate(C\$H₂)), conduit à la

formation de monosulfoaluminate de calcium ($C_4A\$H_{12}$) et de gibbsite (AH_3). L'addition de sulfate de calcium (réaction 2) entraîne la formation d'ettringite ($C_6A\$_3H_{32}$) et de gibbsite (AH_3) (Winnefeld et Barlag, 2009). Cet ajout a l'avantage de réduire le coût du liant ainsi que l'impact environnemental car l'anhydrite est un produit naturel qui ne nécessite pas de traitement thermique. Selon la stœchiométrie de la réaction 2, la masse d'anhydrite peut représenter jusqu'à la moitié de la masse de ye'elimite (masse d'anhydrite/masse de ye'elimite = 0,45).



Dans les mélanges de ciment sulfoalumineux et de ciment Portland (Pelletier et *al.*, 2010), l'hydratation (réaction 3) des silicates de calcium issus du Portland (alite (C_3S) et bélite) induit, en présence de gibbsite, la formation de la strätlingite (C_2ASH_8) et de la Portlandite (CH). En l'absence de gibbsite, des CSH et de la Portlandite sont formés, comme lors de l'hydratation d'un ciment Portland seul.



L'hydratation de la phase Portland conduit donc à la libération de chaux. Celle-ci a pour effet de modifier la réactivité de la ye'elimite (réaction 4) et de conduire à la formation d'ettringite, sans apparition de gibbsite (Hanic *et al.*, 1989, Gastaldi *et al.*, 2011). La formation optimale d'ettringite requière alors l'ajout d'une quantité d'anhydrite quatre fois plus importante et d'une quantité d'eau de près de deux fois supérieure. Selon la stœchiométrie de la réaction 4, la masse d'anhydrite peut alors être supérieure à la masse de la ye'elimite (masse d'anhydrite/ masse de ye'elimite = 1,34).



Si l'hydratation des silicates de calcium est postérieure à celle de la ye'elimite, la chaux libérée est instable et peut réagir avec de la gibbsite (Pelletier et *al.*, 2010). En présence d'anhydrite, la formation d'ettringite est alors possible (réaction 5). En l'absence de sulfate de calcium, la chaux peut par exemple former avec de l'ettringite et de la gibbsite du monosulfoaluminate (réaction 6).



La combinaison des réactions 2 et 5 équivaut à la réaction 4. En conclusion, quand bien même la ye'elimite (réaction 2) s'hydraterait avant les silicates de calcium, la quantité d'anhydrite devrait être ajustée en prenant en compte la réaction 4 car le ciment Portland libère ultérieurement de la chaux. Dans un mélange de ciment sulfoalumineux et Portland, la masse d'anhydrite que l'on peut ajouter est donc potentiellement supérieure à 1,34 fois celle de la ye'elimite (réaction 4).

Cependant, il n'est pas possible de prédire avec certitude la cinétique d'hydratation de la ye'elimite par rapport à celle de l'alite (finesse, impuretés, adjuvants, etc.), ni de quantifier la chaux qui sera libérée. Il en résulte l'impossibilité de prédire les prépondérances respectives de ces six réactions et l'impact sur les performances. Dans un ciment sulfoalumineux, une trop forte proportion de sulfate de calcium peut par exemple induire de l'expansion (Desbois *et al.*, 2010). Le choix de la quantité d'anhydrite n'est donc pas aisé alors que ce constituant influe directement sur la composition des produits d'hydratation et sur les propriétés physiques de tels mélanges.

Dans ce but, différents mélanges contenant entre 0 et 27 % d'anhydrite ont été étudiés. Cet article présente les mécanismes d'hydratation observés sur pâtes, ainsi que les résistances et stabilités dimensionnelles mesurées sur mortiers.

2. MATÉRIAUX ET MÉTHODES

La caractérisation du ciment Portland, du clinker sulfoalumineux et de l'anhydrite a été effectuée par diffraction des rayons X et affinement Rietveld (tableau 1) ainsi que par analyse de fluorescence X (tableau 2).

La proportion du ciment Portland est maintenue constante à 40 % pour tous les mélanges. Celle de l'anhydrite varie entre 0 et 27 % (7 formulations) alors que celle du clinker sulfoalumineux varie complémentirement de 60 à 33 % (tableau 3). Dans la suite de cet article, le nom de l'échantillon correspond à son pourcentage d'anhydrite.

Tableau 1. Composition minéralogique (pourcentage massique)

Matériaux	Ciment Portland	Clinker sulfoalumineux	Anhydrite naturelle
Ye'elinite (C ₄ A ₃ S)	-	64	-
Alite (C ₃ S)	71	-	-
Bélite (C ₂ S)	6	10	-
C ₃ A	7	-	-
Brownmillerite (C ₄ AF)	11	-	-
Périclase (M)	1	5	-
Gypse (C\$H ₂)	-	-	1
Bassanite (C\$H _{0,5})	-	-	-
Anhydrite (C\$)	4	4	87
Quartz (S)	1	-	3
Dolomite (CMC ₂)	-	-	8
Fluorellestadite (C ₁₀ S ₃ f ₂)	-	12	-
CFT-CT	-	3	-
Mayenite (C ₁₂ A ₇)	-	2	-

Tableau 2. Analyse par fluorescence X (pourcentage massique)

Matériaux	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	SO ₃	K ₂ O	MgO	Na ₂ O	Autre
Ciment Portland	20,2	4,5	3,0	64,9	2,8	0,6	1,5	0,2	2,4
Clinker sulfoalumineux	6,2	31,5	1,2	39,7	13,9	0,4	3,9	0,7	2,5
Anhydrite naturelle	2,7	0,8	0,3	38,4	51,6	0,2	1,8	0,2	4,1

Tableau 3. Pourcentage massique des différents composés dans les sept mélanges utilisés

Nom du mélange	0%	6,5%	10%	13,5%	17%	20,5%	27%
Ciment Portland	40	40	40	40	40	40	40
Ciment Anhydrite	0	6,5	10	13,5	17	20,5	27
sulfoalumineux Clinker	60	53,5	50	46,5	43	39,5	33

La quantité de ye'elinite dans 100g de ces mélanges peut être calculée à partir de la proportion de ye'elinite dans le clinker sulfoalumineux et de la proportion de clinker sulfoalumineux dans le mélange. La quantité d'anhydrite devant être ajoutée pour satisfaire les conditions stœchiométriques des réactions conduisant à la formation d'ettringite (réactions 2 et 4) peut alors être calculée (tableau 4).

Dans le cas de la réaction 2 (absence de chaux), le mélange contenant 13,5% d'anhydrite est proche de la stœchiométrie. Ce mélange devrait essentiellement conduire à la formation de gibbsite et d'ettringite. Les mélanges contenant plus de 13,5 % d'anhydrite contiendront alors de l'anhydrite qui n'a pas réagi ou du gypse (C\$H₂).

Dans le cas de la réaction 4 (présence de chaux), même le mélange contenant 27 % d'anhydrite ne satisfait pas la stœchiométrie. La proportion de monosulfoaluminat produit sera donc importante, quel que soit le mélange.

Tableau 4. Quantité de ye'elimite dans 100g de mélange et quantité d'anhydrite devant être ajoutée pour respecter la stœchiométrie des réactions 2 ou 4

		0%	6,5%	10%	13,5%	17%	20,5%	27%
Ye'elimite (g) dans 100g		38	34	32	30	28	25	21
Anhydrite (g)	réaction 2	17	15	14	13	12	11	10
	réaction 4	58	52	48	45	42	38	32

Les essais sur mortiers et pâtes ont été réalisés avec un rapport Eau/Ciment de 0,5 et sans adjuvant.

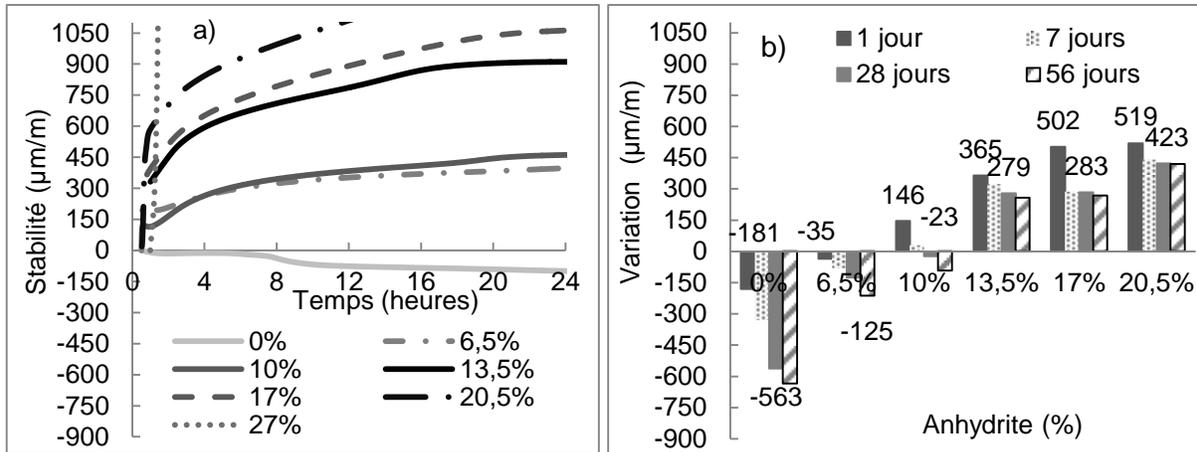
Des essais sur banc de retrait ont permis d'étudier les variations dimensionnelles en continu à court terme, à température ambiante. Les mesures ont été réalisées entre 30 minutes et 24h. Les mortiers ont été protégés de la dessiccation par un film plastique après coulage dans l'appareil. Les résistances mécaniques et la stabilité dimensionnelle ont également été évaluées sur des éprouvettes de 4x4x16 cm³ de mortiers préparés avec 450 g de liant, 225 g d'eau et 1350 g de sable normalisé (EN-196-1). Les moules ont été conservés à 20 °C dans un sac plastique durant 4 heures, échéance à laquelle les éprouvettes ont été démoulées. Pour les mesures de résistances mécaniques et d'expansion, les mortiers ont été immergés dans l'eau. Les essais de résistance en flexion et en compression ont été réalisés à 1, 3, 7 et 28 jours. La longueur des éprouvettes a été mesurée initialement après 4 heures d'hydratation puis régulièrement jusqu'à 95 jours, échéance à laquelle les éprouvettes ont été cassées en flexion et compression. Pour l'étude du retrait endogène, les éprouvettes ont été emballées dans de l'aluminium et conservées à 20 °C, mesurées régulièrement pendant 3 mois puis cassées en flexion et compression. Pour l'étude du retrait total, les éprouvettes ont été conservées de 4 heures à 24 heures dans une enceinte à 90 % d'humidité relative afin de réaliser une cure convenable des mortiers. Ensuite, elles ont été placées dans une enceinte régulée à 50 % d'humidité relative, à 20°C. Leur dimension a été relevée régulièrement jusqu'à 3 mois, échéance à laquelle les éprouvettes ont été cassées en flexion et compression.

Sur pâte de ciment, les essais de calorimétrie isotherme ont été réalisés à partir de 3 g de ciment et 1,5 g d'eau. La mesure des flux de chaleur a été effectuée pendant plus de 4 jours. Afin d'étudier les produits d'hydratation, des analyses thermogravimétriques et de diffraction des rayons X ont été effectuées à partir de 10 g de ciment et 5 g d'eau, mélangés mécaniquement durant 3 minutes, puis conservés dans un pilulier jusqu'à 1, 7 ou 28 jours. À échéance, la pâte a été broyée et tamisée à 80 microns. Immédiatement après avoir préparé les échantillons et sans procéder à un arrêt de l'hydratation, l'analyse thermogravimétrique est réalisée de 20 °C à 1000 °C sur environ 42 mg de pâte et la diffraction des rayons X a été effectuée de 5° à 70° en 2θ.

3. RÉSULTATS ET DISCUSSIONS

3.1 Stabilité dimensionnelle

Les variations dimensionnelles des mortiers au jeune âge (banc de retrait) sont présentées figure 1a. Celles mesurées à plus long terme sur éprouvettes 4x4x16 conservées dans l'aluminium sont présentées figure 1b. Les figures 2a et 2b présentent respectivement les mesures sur les éprouvettes conservées dans l'eau et dans l'air à 50 % d'humidité relative.



Figures 1. Stabilité dimensionnelle durant les premières heures sur banc de retrait (a) et jusqu'à 56 jours sur éprouvettes 4x4x16 conservées dans l'aluminium à 20 °C (b).

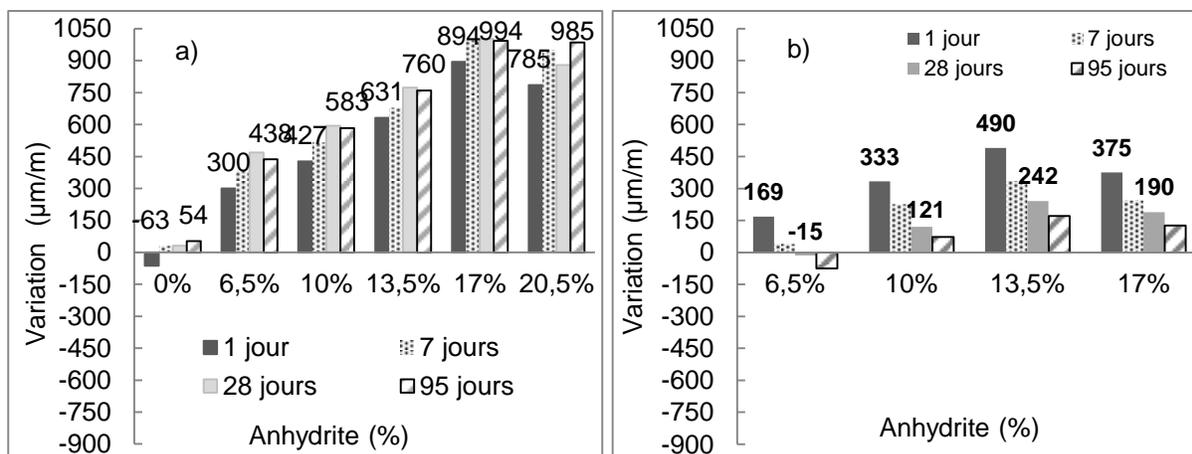
Durant la première heure d'hydratation, plus le mélange contient d'anhydrite, plus l'expansion (endogène, le matériau étant protégé de la dessiccation par le film plastique) est marquée (figure 1a). Le mélange à 27 % présente une expansion de plus de 1500 µm/m (hors échelle) conduisant à une fissuration et à la déstructuration du matériau. Les essais pour ce mélange n'ont donc pas été poursuivis aux échéances suivantes. Les éprouvettes 4x4x16 conservées dans l'aluminium confirment le rôle de l'anhydrite (figure 1b). En effet, lorsque son dosage augmente, les variations dimensionnelles entre 4 heures et 1 jour évoluent de -180 à +519 µm/m.

On notera à ce stade l'importance de la mesure de la longueur initiale. Si elle est faite à 4 heures, les déformations antérieures qui peuvent déjà être conséquentes (figure 1a) ne sont pas considérées. Si elle est faite à 24 heures, comme pour un ciment Portland, on occulte alors la quasi-intégralité des déformations...

Entre 1 jour et 2 mois (figure 1b), les échantillons contenant de 6,5% à 20,5% d'anhydrite ont un faible retrait endogène, inférieur à 200µm/m. Sans anhydrite, ce retrait est très important (plus de 500µm/m).

Dans l'eau (figure 2a), les mortiers présentent un gonflement important, sauf celui sans anhydrite. L'essentiel de l'expansion apparaît le premier jour. Ensuite, les échantillons sont plus stables (évolution de moins de 200µm/m).

Dans l'air (figure 2b), seules les mesures sur les éprouvettes contenant de 6,5 à 17% d'anhydrite ont pu être exploitées. Pour celles-ci, l'expansion initiale est suivie d'un faible retrait (200 à 300 µm/m).



Figures 2. Variations dimensionnelles des éprouvettes conservées dans l'eau à 20 °C (a) et dans l'air à 20°C et 50 % d'humidité relative (b).

L'ajout d'anhydrite provoque une expansion durant les premières heures et jusqu'à un jour. Par la suite, les variations dimensionnelles sont faibles, aussi bien en conservant le matériau dans l'eau que dans l'aluminium. Le mélange ne contenant pas d'anhydrite subit un retrait endogène marqué alors que celui à 27% d'anhydrite induit la déstructuration des éprouvettes. Entre 1 jour et 3 mois, les autres mélanges (6,5 à 20,5% d'anhydrite) subissent de très faibles variations dimensionnelles, quel que soit le milieu de conservation.

3.2 Résistance

L'évolution des résistances en compression de 1 jour à 3 mois est très différente d'un mélange à l'autre (figure 3). Selon la quantité d'anhydrite, les résistances sont comprises entre 6 et 34 MPa à 1 jour et entre 33 et 74MPa à 28 jours. La tendance générale est une augmentation de la résistance à la compression avec la quantité d'anhydrite.

On note cependant que pour l'ensemble des échantillons, l'évolution des résistances entre 3 et 7 jours est très faible, voire quasiment nulle. Pour le mélange contenant 6,5 % d'anhydrite, cette stagnation perdure jusqu'à 3 mois (à environ 45MPa). Pour les autres mélanges, la montée en résistance reprend après 7 jours.

La conservation dans l'air affecte en particulier la résistance en compression des mélanges contenant une faible proportion de sulfate de calcium (figure 4a).

Les résistances en flexion atteignent leur maximum à 3 jours (figure 4b).

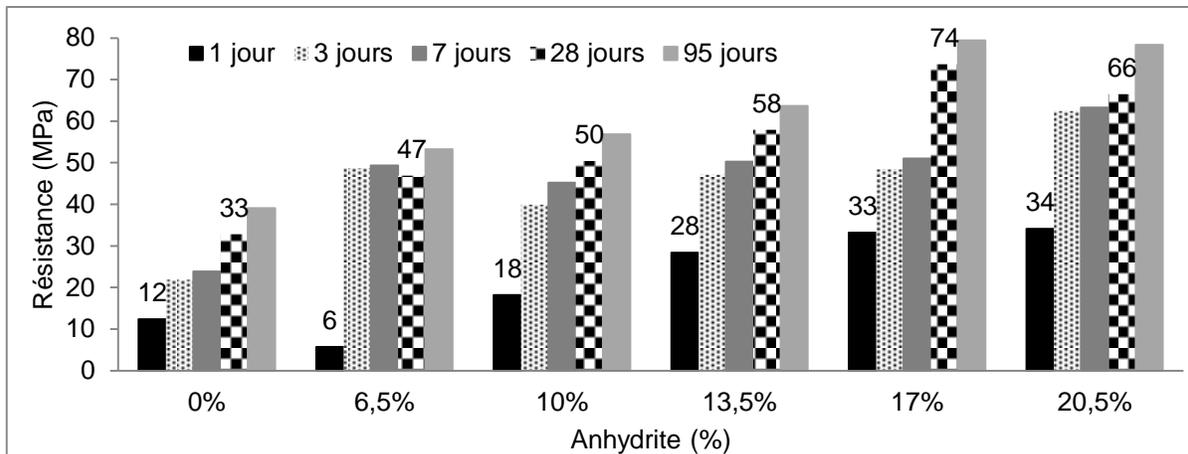
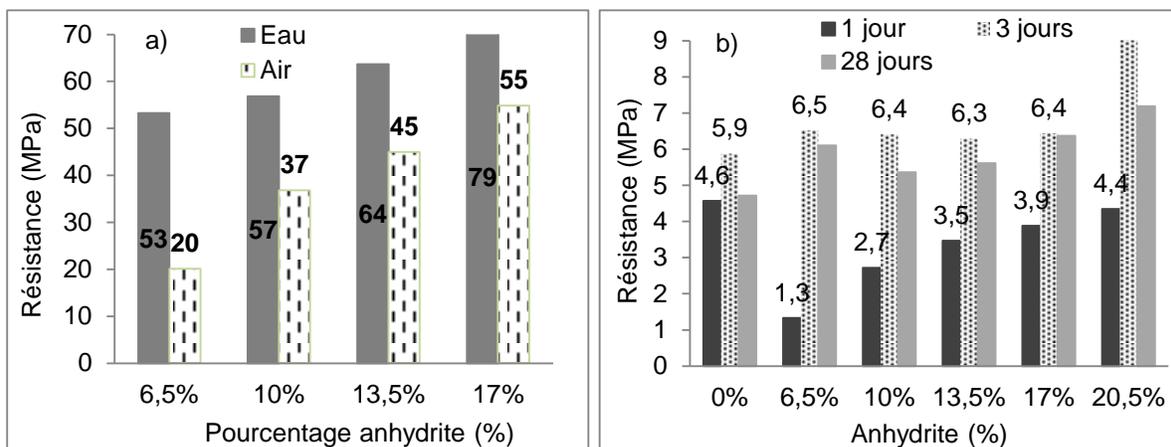


Figure 3. Résistance en compression des différents mélanges à 1, 3, 7, 28 et 95 jours



Figures 4. Résistances en compression à 95 jours pour les éprouvettes conservées dans l'eau et dans l'air (b) et résistances en flexion à 1, 3 et 28 jours celles conservées dans l'eau (a)

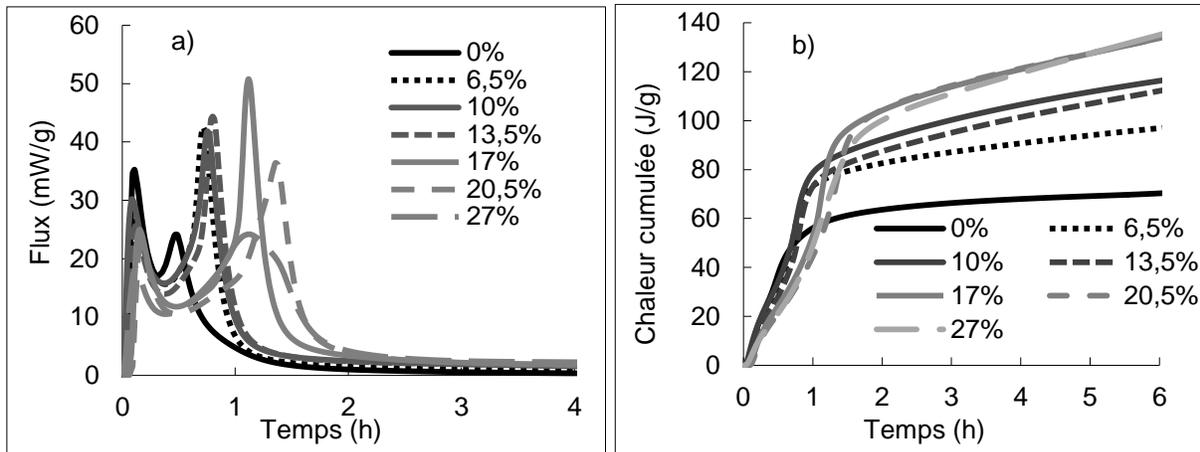
On constate que l'ajout d'anhydrite, jusqu'à 20,5 %, favorise l'expansion durant le premier jour. Elle accroît aussi les résistances mécaniques à court terme et à long terme, mais n'évite pas la stagnation entre 3 et 7 jours.

3.3 Calorimétrie isotherme

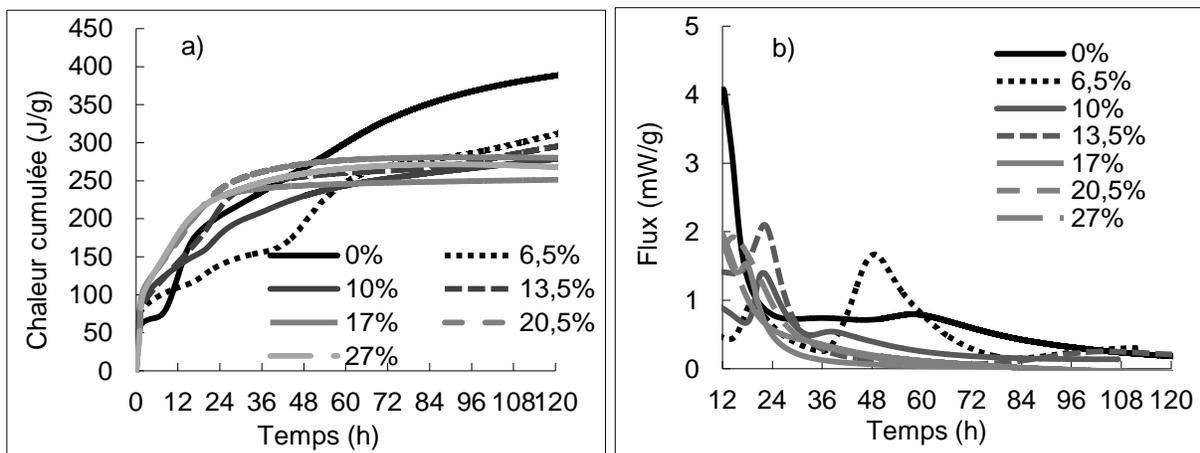
Après gâchage, les mélanges dégagent un flux de chaleur important (figure 5a) entre 30 minutes (0%) et 1h30 (20,5%). Ceux contenant une forte proportion d'anhydrite libèrent une quantité de chaleur supérieure aux autres, du moins sur les six premières heures (figure 5b).

Après 60h d'hydratation, une quantité de chaleur cumulée comparable est enregistrée pour les différents taux d'anhydrite (de l'ordre de 230 et 280 J/g de ciment anhydre) (figure 6a), alors que les flux durant cette période ont été différents (figure 6b).

Les cinétiques d'hydratation sont manifestement influencées par la teneur en anhydrite, aussi bien à très court terme qu'à plus long terme.



Figures 5. Flux de chaleur (a) et chaleur cumulée (b) durant les premières heures d'hydratation



Figures 6. Flux de chaleur (a) et chaleur cumulée (b) durant les 5 premiers jours d'hydratation

Les flux thermiques indiquent qu'au-delà des propriétés physiques, la proportion de sulfate de calcium influence sur la nature et/ou la cinétique des réactions d'hydratation. On observe notamment un décalage dans le temps du deuxième pic d'autant plus grand que la quantité d'anhydrite augmente.

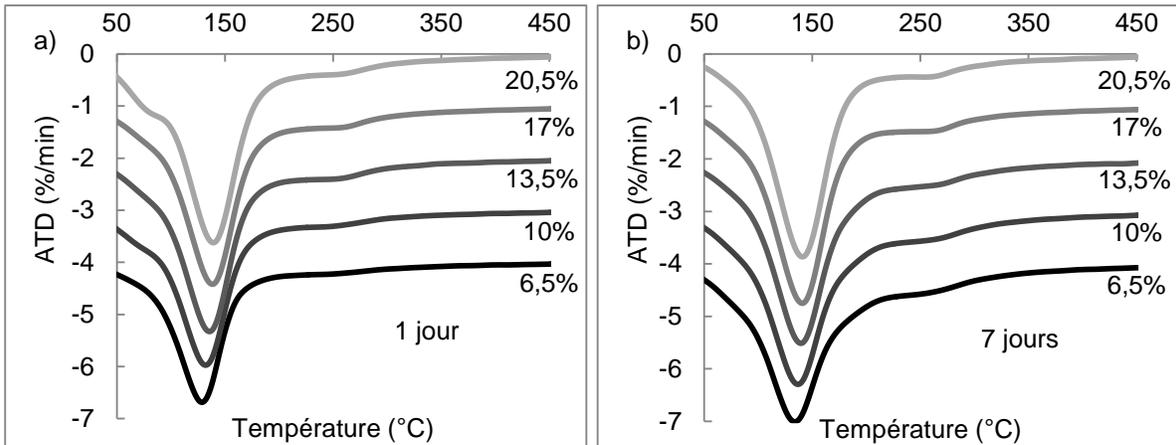
Les mélanges contenant entre 6,5% et 20,5% d'anhydrite ayant des comportements plutôt réguliers (variations dimensionnelles stabilisées, résistances mécaniques élevées), l'évolution de leur composition durant l'hydratation a été plus amplement étudiée par analyse thermique et diffraction des rayons X.

3.4 Analyse thermique

Les analyses thermogravimétriques des échantillons contenant de 6,5% à 20,5% d'anhydrite à 1 jour (figure 7a) et à 7 jours (figure 7b) montrent que l'ettringite (perte de masse vers 135°C) est le principal produit d'hydratation à ces échéances. Plus la proportion d'anhydrite augmente, plus la perte de masse associée à l'ettringite augmente (20,5%: -3,6%/min et 6,5% : -2,7%/min). L'inflexion des courbes entre 240 et 280°C est attribuée à la gibbsite.

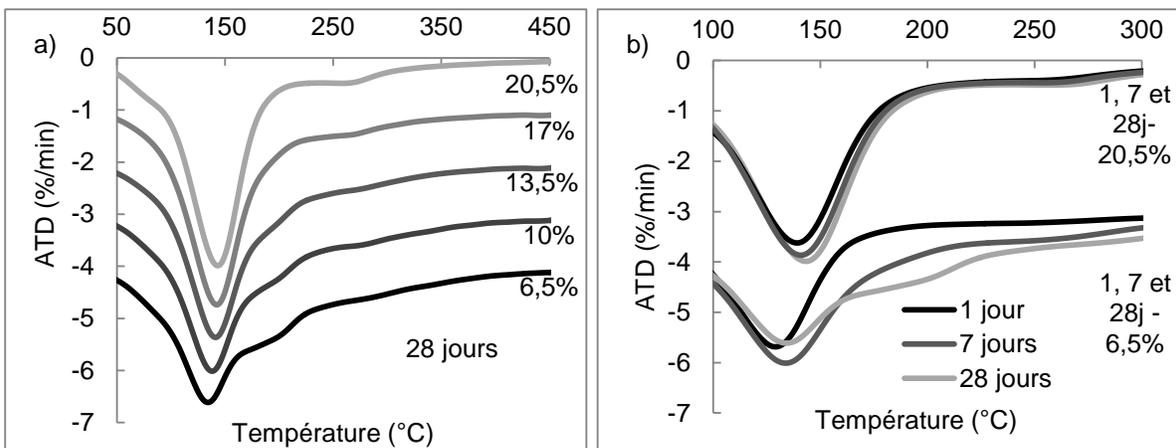
Cette perte de masse est moins prononcée à 28 jours (figure 8a) pour les mélanges contenant une faible proportion d'anhydrite. La comparaison des courbes de deux échantillons (6,5% et 20,5%) à 28 jours (figure 8b) permet de souligner la faible proportion d'ettringite (pic à 135°C) pour le mélange à 6,5%, alors que la perte de masse entre 160 et 220°C est particulièrement marquée. Cette perte est liée à la formation de monosulfoaluminat identifiable à 28 jours pour les échantillons contenant 6,5, 10 et 13,5% de sulfate de calcium (figure 8a). Dans ces mélanges, la quantité d'ettringite à 7 jours (perte à 140°C) est

inférieure à celle à 28 jours. Une partie de l'ettringite formée durant les premiers jours est donc instable et se convertit en monosulfaluminate.



La ligne de base est progressivement décalée de 1%/min afin d'assurer une meilleure lisibilité.

Figures 7. Analyses thermiques différentielles des échantillons contenant de 6,5 à 20,5% d'anhydrite à 1 jour (a) et à 7 jours (b) d'hydratation.



La ligne de base est progressivement décalée de 1%/min (a) et de 4%/min (b) afin d'assurer une meilleure lisibilité

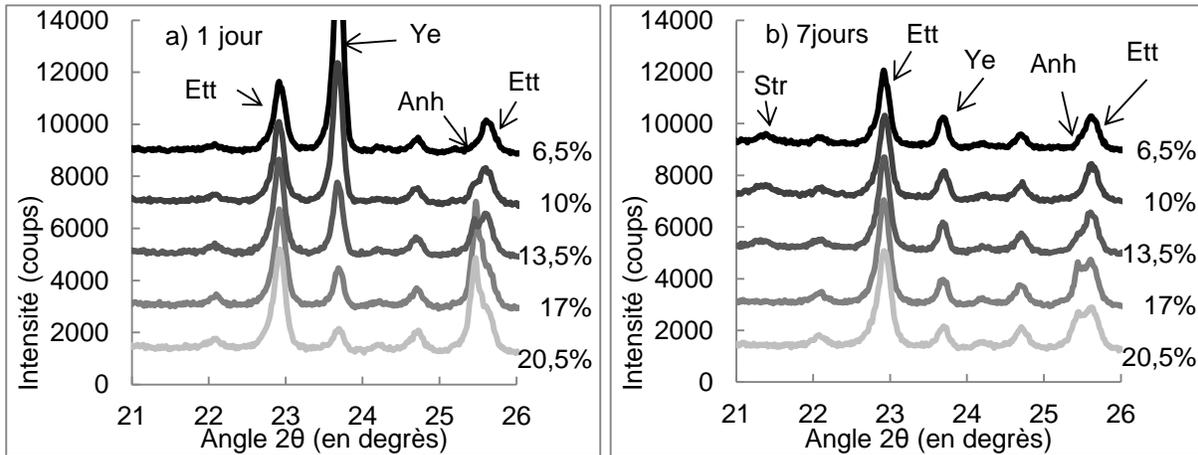
Figures 8. Analyses thermiques différentielles des échantillons contenant de 6,5 à 20,5% d'anhydrite à 28 jours d'hydratation (a) et comparaison de deux formulations (6,5 et 20,5%) à 1 jour, 7 jours et 28 jours (b).

La présence de gibbsite et d'ettringite durant les premiers jours indique que la réaction 2 est prépondérante. L'utilisation d'une faible quantité de sulfate de calcium favorise la formation de monosulfoaluminate à long terme, et non pas d'ettringite. Il faut donc au moins 13,5% d'anhydrite dans le mélange sulfoalumineux-Portland pour éviter la formation de monosulfoaluminate durant le premier mois d'hydratation. La portlandite (perte entre de 420 à 480°C) n'est pas observée durant le premier mois. Elle réagit donc selon les réactions 4, 5 ou 6 pour former du monosulfoaluminate ou de l'ettringite.

3.5 Diffraction des rayons X

Les diffractogrammes des échantillons contenant de 6,5% à 20,5% d'anhydrite à 1 jour (figure 9a) et 7 jours (figure 9b) révèlent que l'anhydrite (raie à 25,4° en 2θ) est entièrement (6,5%) ou presque entièrement (10%) consommée après 1 jour d'hydratation. Le sulfate de calcium est épuisé alors que la ye'elinite n'a pas encore complètement réagi à ces échéances. Après le premier jour, la ye'elinite formera donc du monosulfoaluminate (réaction 1). A 28 jours (figure 9a), la ye'elinite a quasiment disparu de l'ensemble des mélanges.

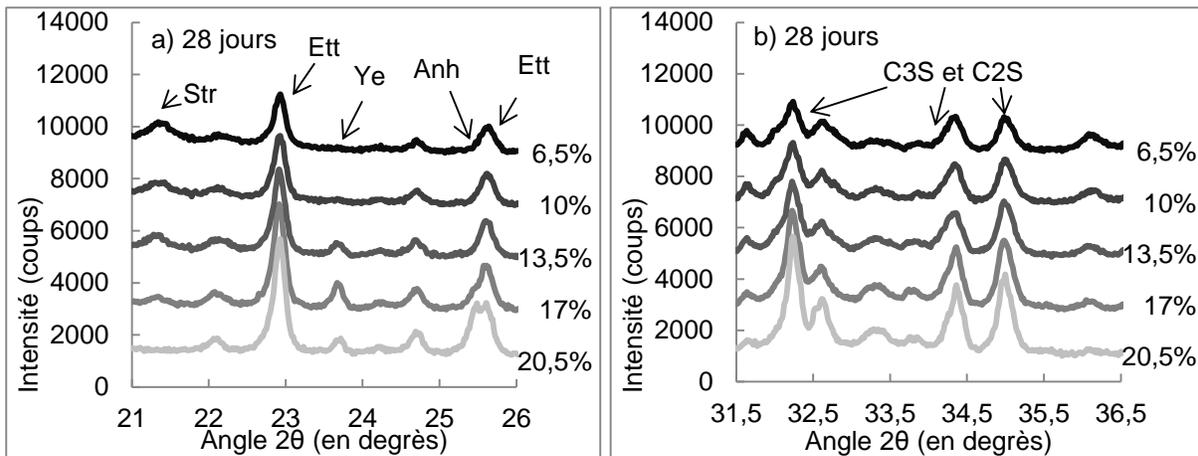
Dans les mélanges contenant respectivement 6,5%, 10% et 13% d'anhydrite, de la strätlingite cristallisée apparaît dès 7 jours d'hydratation (réaction 5). Sa présence est confirmée pour les mélanges contenant de 6,5% à 17% d'anhydrite (figure 10a) à 28 jours. Le mélange avec 20,5% d'anhydrite contient encore de l'anhydrite qui n'a pas réagi (figure 10a).



La ligne de base est progressivement décalée de 1000 coups afin d'assurer une meilleure lisibilité

Figures 9. Diffractogrammes des échantillons contenant de 6,5 à 20,5% d'anhydrite à 1 jour (a) et à 7 jours (b) d'hydratation (Ett : ettringite, Ye : ye'elimite, Anhy : anhydrite et Str : strätlingite).

Les diffractogrammes montrent également que la proportion de silicates de calcium diminue davantage dans les mélanges contenant une faible proportion d'anhydrite (Figures 10b), ce qui corrobore la plus grande proportion de strätlingite observée (réaction 5). La différence de taux d'hydratation des silicates peut être attribuée au manque d'eau car la formation d'ettringite dans les formulations contenant 17 et 20,5% d'anhydrite nécessite un rapport E/C légèrement supérieur à 0,5. La présence de sulfate pourrait également ralentir la nucléation de la strätlingite, et donc ralentir incidemment l'hydratation des silicates de calcium (Wang, 2010).



Figures 10. Diffractogrammes des échantillons contenant de 6,5 à 20,5% d'anhydrite à 28 jours de 21° à 26° en 2θ (a) et de 31,5° à 36,5° en 2θ (b) (Ett : ettringite, Ye : ye'elimite, Anhy : Anhydrite et Str : strätlingite, C₃S et C₂S : alite et bélite).

Les analyses par diffraction des rayons X et les analyses thermogravimétriques montrent que durant le premier mois d'hydratation, la proportion de 13,5% d'anhydrite est la mieux adaptée car elle conduit à une faible proportion de monosulfoaluminat, à la consommation de l'anhydrite en une semaine, à une montée en résistance progressive et à une bonne stabilité dimensionnelle. Pour 6,5% ou 10%, l'expansion à 1 jour est plus faible, mais les résistances sont moindres et stagnent entre 3 et 28 jours,

probablement en liaison avec la formation observée de monosulfoaluminate, au détriment de l'ettringite. Pour les formulations à plus de 13,5% d'anhydrite, celle-ci n'est pas consommée en 7 jours, ce qui garantit la stabilité de l'ettringite. En revanche, pour ces proportions, le taux de réaction des silicates est limité durant le premier mois. De l'anhydrite n'a toujours pas réagi, ce qui peut induire la formation tardive d'ettringite potentiellement expansive.

4. CONCLUSION - PERSPECTIVES

Un mélange de ciment Portland et de ciment sulfoalumineux peut potentiellement contenir une très forte proportion de sulfate de calcium, réduisant ainsi l'impact environnemental et le coût de ce type de mélange. Cependant, le choix de la proportion d'anhydrite est complexe puisque l'ajout d'une trop forte quantité d'anhydrite peut induire une expansion importante, alors qu'une faible proportion provoque un accroissement lent des résistances au-delà de 3 jours. Cette stagnation est attribuée à la conversion en monosulfoaluminate d'une partie de l'ettringite formée durant les premiers jours. L'utilisation de plus de 13,5 % d'anhydrite permet la stabilisation de l'ettringite mais limite la réactivité du ciment Portland. Ce phénomène pourrait être lié à l'importante quantité d'eau nécessaire à la formation d'ettringite, nécessitant alors un rapport E/C supérieur à celui utilisé ici (0,5). L'utilisation de près de 13,5% d'anhydrite permet une montée en résistance progressive ainsi qu'une expansion et un retrait modérés. Le changement de la nature du sulfate de calcium (gypse ou hémihydrate) pourrait sensiblement modifier ces mécanismes. De plus, pour une faible proportion de sulfate, la stabilité de l'ettringite à plus long terme pourrait être améliorée par l'ajout de carbonate de calcium (calcite) favorisant la formation de monocarboaluminate au détriment du monosulfoaluminate.

5. REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- Desbois, T., Le Roy, R., Pavoine, A., Platret, G., Féraille-Fresnet, A., et Alaoui, A. (2010). Effect of gypsum content on sulfoaluminate mortars stability. *European Journal of Environmental and Civil Engineering*, 14(5), 579-597.
- Gastaldi, D., Canonico, F., Capelli, L., Bianchi, M., Place, M. ., Telesca, A., et Valenti, G. L. (2011). Hydraulic behaviour of calcium sulfoaluminate cement alone and in mixture with Portland cement. Proceedings of 13th International Congress on the Chemistry of Cement, Madrid, Spain.
- Hanic, F., Kaprálik, I., et Gabrisová, A. (1989). Mechanism of hydration reactions in the system $C_4A_3\bar{S}-C\bar{S}-CaO-H_2O$ referred to hydration of sulphoaluminate cements. *Cement and Concrete Research*, 19(5), 671-682.
- Liu, Y. J., Xu, Y. M., et Geng, C. L. (2011). Sulfoaluminate Cement: An Alternative to Portland Cement. *Advanced Materials Research*, 368-373, 478-484.
- Pelletier, L., Winnefeld, F., et Lothenbach, B. (2010). The ternary system Portland cement–calcium sulphoaluminate clinker–anhydrite: Hydration mechanism and mortar properties. *Cement and Concrete Composites*, 32(7), 497-507.
- Price, W. (2009). Cementitious materials for the twenty-first century. *Proceedings of the ICE - Civil Engineering*, 162(2), 64-69.
- Quillin, K. (2007). *Calcium Sulfoaluminate Cements: Reduced CO₂, Concrete Properties and Applications*, BRE, Braknell, England.
- Wang, J. (2010). Hydration mechanism of cements based on low-CO₂ clinkers containing belite, ye'elimite and calcium alumino-ferrite. Université de Lille.
- Winnefeld, F., et Barlag, S. (2009). Calorimetric and thermogravimetric study on the influence of calcium sulfate on the hydration of ye'elimite. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 101, 949-957.