

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

---

Sherbrooke, Québec, Canada  
22-23 août 2013

## **ETUDE SPECTROSCOPIQUE INFRAROUGE DE LA STRUCTURATION A JEUNE AGE D'UN COMPOSITE A MATRICE MINERALE**

Elodie Prud'homme, Jean-François Geogin, Jean Ambroise  
Laboratoire de Génie Civil et d'Ingénierie Environnementale, INSA LYON, Lyon, France

**RÉSUMÉ** : Le développement de composite CCV sur la base d'un liant minéral ettringitique est une piste envisagée pour le développement de matériaux de faible épaisseur s'inscrivant dans un contexte du développement durable. Dans cette étude, la spectroscopie infrarouge est utilisée dans le but de suivre à jeune âge, en continu et in-situ l'hydratation d'un liant ettringitique. Les cinétiques de formation et de disparition des hydrates principaux que sont l'ettringite et l'hydroxyde d'aluminium sont clairement mises en évidence. De même, l'influence du ratio CAC/sulfate sur les quantités respectives des hydrates formés est observée. Ces résultats obtenus par spectroscopie infrarouge sont validés sur la base de résultats complémentaires issus de la thermogravimétrie.

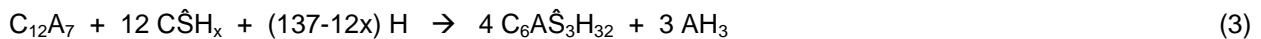
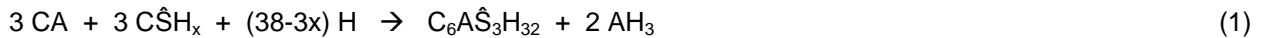
### **1. INTRODUCTION**

Dans le cadre de la politique de développement durable, la diminution des consommations énergétiques et des émissions de gaz à effet de serre est un réel enjeu. En France, le secteur du bâtiment est le plus important consommateur d'énergie et représente plus de 40% de l'énergie finale totale et près de 25% des émissions de gaz à effet de serre (RT 2012). Il constitue donc un levier majeur sur plusieurs aspects dans l'objectif de respecter les critères environnementaux fixés. Dans le domaine de la construction, l'utilisation de Composites Ciment Verre (CCV) moins énergivores est une piste envisagée permettant d'optimiser la consommation de matières premières en réduisant les épaisseurs tout en préservant les fonctions mécaniques. L'accélération du durcissement de la matrice par des techniques faiblement énergivores permet de travailler sur des cycles de fabrication très courts, ce qui diminue l'empreinte carbone du produit final. Le laboratoire LGCIE développe un CCV (Michel et al, 2012) dont la matrice est constituée d'un liant ettringitique renforcé par un textile de verre de type alcali-résistant (AR). L'innovation apportée par ce produit réside dans le type de renfort textile, l'utilisation d'un liant ettringitique, l'hyperfluidité de la matrice permettant une bonne imprégnation du renfort et un temps de durcissement permettant un démoulage à 20°C entre 40 et 60 minutes.

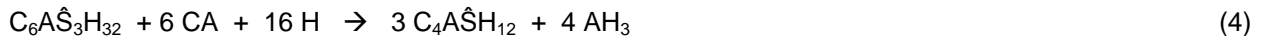
Les performances mécaniques, ainsi que la durabilité de ce type de matériaux, sont principalement dépendantes de la microstructure de la matrice et de son développement à jeune âge. En effet, la nature

et la qualité des hydrates conditionnent la sensibilité du produit vis-à-vis de la carbonatation et de la fissuration. Un liant ettringitique repose essentiellement sur la composition d'un ciment alumineux (CAC) et d'un sulfate de calcium qui conduit à la formation des hydrates principaux que sont l'ettringite ( $C_6A\hat{S}_3H_{32}$ ), l'hydroxyde d'aluminium ( $AH_3$ ) et le monosulfoaluminate de calcium ( $C_4A\hat{S}H_{12}$ ).

La nature minéralogique et cristalochimique des ciments alumineux est multiple. Trois phases différentes sont présentes en proportions variables selon le type de ciment alumineux; le monoaluminate de calcium (CA), le di-aluminate de calcium ( $CA_2$ ) et la mayenite ( $C_{12}A_7$ ). Les réactions d'hydratations respectives sont :



Lorsque le sulfate de calcium est épuisé, l'ettringite évolue vers le monosulfoaluminate de calcium dont l'équation chimique est dans le cas du monoaluminate de calcium :



Selon le rapport CAC/sulfate de calcium, le ratio entre la quantité d'ettringite, d'hydroxyde d'aluminium et de monosulfoaluminate de calcium formés est donc modifié. Ces différentes espèces ne présentant pas la même stabilité vis à vis des carbonates par exemple, leur part dans le matériau conditionnera l'évolution des propriétés dans le temps (Matschei et al, 2007). Ainsi, évaluer la durabilité du CCV passe par la connaissance de la structuration à jeune âge de la matrice. Les techniques pour suivre en continu la structuration d'un liant minéral de manière sélective sur les hydrates formés ne sont pas nombreuses et sont difficiles d'accès; MEB environnemental (Craig, 2013), tomographie (Gastaldi, 2012) et DRX (Hesse, 2011; Klaus, 213).

Le but de ces travaux est donc de développer une nouvelle méthodologie d'étude des liants ettringitique à très jeune âge par suivi in-situ en spectroscopie infrarouge. L'identification des hydrates, ainsi que leur cinétique de formation, sont étudiés par cette méthode, ainsi que par analyse thermique différentielle et gravimétrique. L'influence du rapport massique entre le ciment alumineux et le sulfate de calcium sur les développements de la microstructure des matériaux est étudiée en considérant deux compositions dont les ratios CAC/Sulfate sont différents.

## 2. COMPOSITION DU LIANT ETTRINGITIQUE

La matrice (Tableau 1) est composée d'un squelette granulaire, d'un liant minéral et d'un système d'adjuvantation. La particularité du liant réside dans la nature du ciment utilisé qui est un ciment alumineux. Celui-ci réagit avec le sulfate de calcium (plâtre  $\alpha$ ) pour former les hydrates. Le ciment alumineux utilisé est principalement constitué de CA (58% en masse) et de  $CA_2$  (38% en masse). Une faible quantité de ciment Portland est ajouté pour avoir une valeur initiale de pH >10.5 qui assure la précipitation d'ettringites stables (Havlica, 1993). Des additifs modificateurs de prise sont associés pour ajuster la durée pratique d'utilisation du liant et son temps de durcissement : un retardateur (acide carboxylique) et un accélérateur (sel de lithium). Les charges utilisées sont une combinaison de silice broyée et de filler calcaire. La taille maximale du squelette granulaire est fixée à 300  $\mu m$ . pour faciliter l'imprégnation dans les mailles du textile lors de la réalisation de composite CCV. Deux agents de rhéologie sont couplés pour optimiser la fluidité et la stabilité du mélange frais; un superplastifiant et un agent de viscosité.

**Tableau 1. Composition de la matrice**

Liant	Ciment alumineux
	Sulfate calcium
	Ciment Portland
Squelette granulaire	Silice broyée
	Filler calcaire
Adjuvantation	Agents de rhéologie
	Modificateurs de prise

Les matériaux sont préparés avec un rapport eau/liant de 0.33. Le rapport massique entre le ciment alumineux et le sulfate de calcium hydraté est un paramètre fondamental dans l'hydratation du matériau. Deux compositions ont donc été étudiées, l'une présentant un rapport de 3 entre ces deux constituants, et l'autre présentant un rapport de 9, notées respectivement  $C_{75/25}$  et  $C_{90/10}$  pour faire référence aux proportions respectives de CAC et de sulfate.

### 3. TECHNIQUES EXPERIMENTALES

#### 3.1. Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier (IRTF)

La spectroscopie infrarouge est basée sur le phénomène d'absorption qui se produit lorsqu'un rayonnement infrarouge traverse le matériau à étudier. Celui-ci est alors absorbé sélectivement, en fonction des vibrations excitées dans l'échantillon. En effet, chaque molécule ou groupement constituant le matériau possède un niveau de vibration correspondant à une énergie précise. Lorsque la molécule est excitée à son énergie de vibration propre, elle absorbe l'énergie incidente, permettant ainsi l'étude des différentes liaisons présentes dans le matériau. Les liaisons évoluant au cours du temps lors de la formation d'un matériau, le suivi par spectroscopie infrarouge permet d'accéder à un nombre important d'informations, et ce dès les premières minutes de formation du mélange (Prud'homme et al., 2011).

Les mesures par spectroscopie infrarouge ont été réalisées sur un appareil ThermoFischer Scientific IS50 utilisé en mode ATR (Attenuated Total Reflectance). Afin d'étudier la structuration de la pâte cimentaire, le mélange à étudier est simplement déposé dans un cylindre fixé autour du le cristal diamant avec un joint étanche (Figure 2). Afin d'obtenir des mesures représentatives du comportement du matériau, le cylindre est rempli au maximum ( $12 \text{ cm}^3$ ) et un couvercle est placé à sa surface. Les échanges d'eau avec l'extérieur sont donc nuls, ce qui permet l'étude du matériau dans des conditions endogènes.

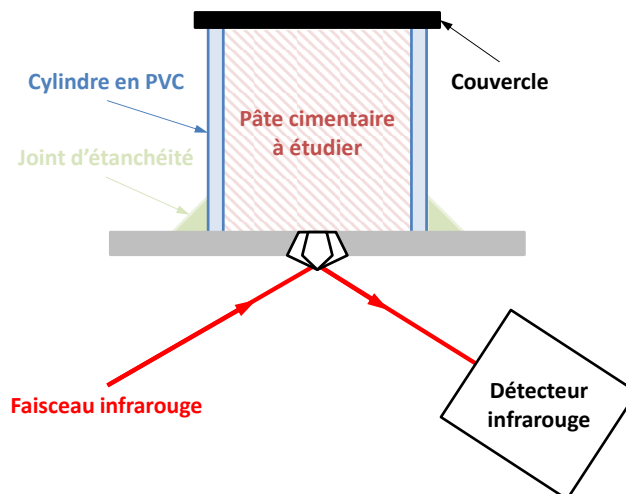


Figure 1. Dispositif d'étude du suivi in-situ par spectroscopie infrarouge.

Les spectres sont ensuite enregistrés toutes les minutes pendant 7h. Les acquisitions sont réalisées entre 450 et 4000  $\text{cm}^{-1}$ , le nombre de scans est de 32 et la résolution de 4  $\text{cm}^{-1}$ . Le logiciel « OMNIC series » (Nicolet instrument) est utilisé pour l'acquisition et le traitement des données. Afin d'éliminer la contribution du  $\text{CO}_2$  de l'air présente sur chaque spectre, ces derniers sont corrigés par une ligne droite entre 2400 et 2000  $\text{cm}^{-1}$ . Les spectres sont ensuite corrigés en établissant une ligne de base en correction automatique. Le résultat de ces essais est une évolution temporelle des spectres (Figure 2). Ce suivi permet de mettre en évidence la formation d'ettringite et la formation d' $\text{AH}_3$  grâce aux variations d'absorbance des bandes à 1110  $\text{cm}^{-1}$  et 1020  $\text{cm}^{-1}$  (Perkins et Palmer, 1999; Bensted et Varma, 1971; Frost et al, 1999). Ce type d'observation permet de mettre en évidence des variations de cinétiques entre les différents échantillons par le suivi de l'évolution dans le temps de l'absorbance des bandes.

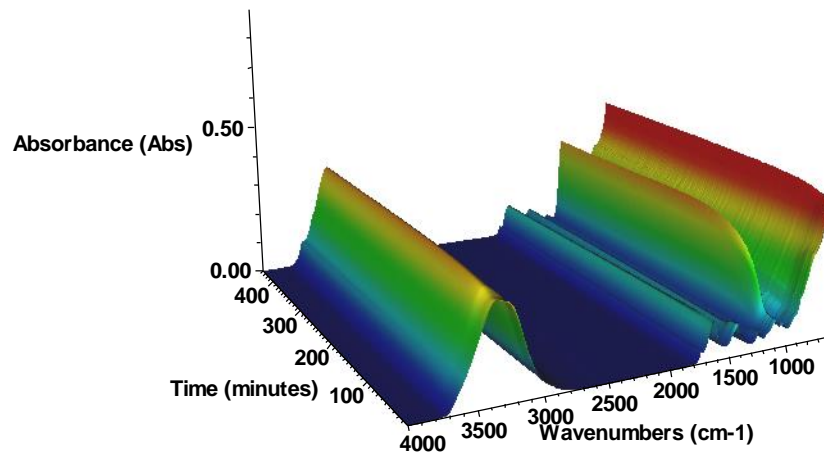


Figure 2. Représentation 3D du résultat d'un suivi in-situ par spectroscopie infrarouge sur le liant ettringitique.

### 3.2. Analyse thermique différentielle et thermogravimétrie

L'analyse thermique différentielle (ATD), couplée à l'analyse thermogravimétrie (ATG), met en évidence les changements d'états physicochimiques des composés soumis à des variations de température. Ces changements se manifestent par des phénomènes exothermiques ou endothermiques. L'analyse thermique différentielle mesure l'évolution de la différence de température entre l'échantillon et un corps témoin inerte, indiquant ainsi les différents phénomènes thermiques. Le couplage avec l'analyse thermogravimétrie, mesurant les pertes de masses en fonction de la température, permet de déterminer la contribution des différents pics.

Les ATD-ATG ont été réalisées sur 50 mg d'échantillon dans des creusets en alumine entre 30 et 1000 °C sur un appareil Setaram Setsys evolution. La montée en température est effectuée à 10°C/min sous air sec. Les essais sont fait sur des échantillons ayant subis un arrêt à l'acétone à 24h. Les données sont traitées à l'aide du logiciel setsoft.

#### 4. RESULTATS EXPERIMENTAUX

La matrice cimentaire est un liant ettringitique composé majoritairement d'un ciment alumineux et de sulfate de calcium hydraté. Sa structuration résulte donc de réactions d'hydratation conduisant à la formation d'ettringite ( $C_6A\bar{S}_3H_{32}$ ) et de gibbsite ( $AH_3$ ). Le ciment alumineux utilisé étant majoritairement constitué d'aluminate de calcium (CA) et de di-aluminate de calcium ( $CA_2$ ), l'hydratation se produit principalement suivant les équations chimiques (1) et (2). Ces réactions reposent sur des mécanismes de dissolution / précipitation. Des espèces sont donc consommées par altération ou rupture de leurs liaisons chimiques pour participer à la formation de nouvelles phases. Ce type d'évolution peut donc être suivi par spectroscopie infrarouge, puisque cette technique s'attache à l'étude des liaisons dans les matériaux.

L'utilisation de la spectroscopie infrarouge en suivi in-situ conduit à une analyse fine des hydrates formés. Le matériau est étudié dès l'ajout d'eau dans le mélange de poudre et ce durant 7h par suivi in-situ continu. A l'état initial le matériau est une pâte, et il est consolidé à l'état final. La comparaison entre le spectre initial et le spectre final pour les deux compositions  $C_{72/25}$  et  $C_{90/10}$  est présentée Figure 3. La variation du rapport massique entre le CAC et le plâtre  $\alpha$  n'entraîne pas de modifications importantes des spectres initiaux pour les deux mélanges. Les principales matières premières qui les composent sont observables. Les bandes à  $3300$  et  $1650\text{ cm}^{-1}$  sont attribuées à la présence d'eau et de groupement  $-OH$  (Eisenberg et Kauzmann, 1969). La présence de sulfate de calcium est détectable par la présence des bandes de vibrations entre  $1120$  et  $1090\text{ cm}^{-1}$  (Murat et Foucault, 1977). Le squelette granulaire entraîne la présence de bandes à  $1430$  et  $874\text{ cm}^{-1}$ , associées aux liaisons  $=CO_3$  des filler calcaires (van Olphen et Fripiat, 1979). Enfin, la présence d'additifs dans le mélange (agent de viscosité et modificateur de prise) est mise en évidence par la présence de bandes à  $1740$ ,  $1375$  et  $1241\text{ cm}^{-1}$  associées respectivement aux liaisons  $C=O$ ,  $C-H$  et  $C-O$  contenues dans ces matières premières organiques (Lide, 1994).

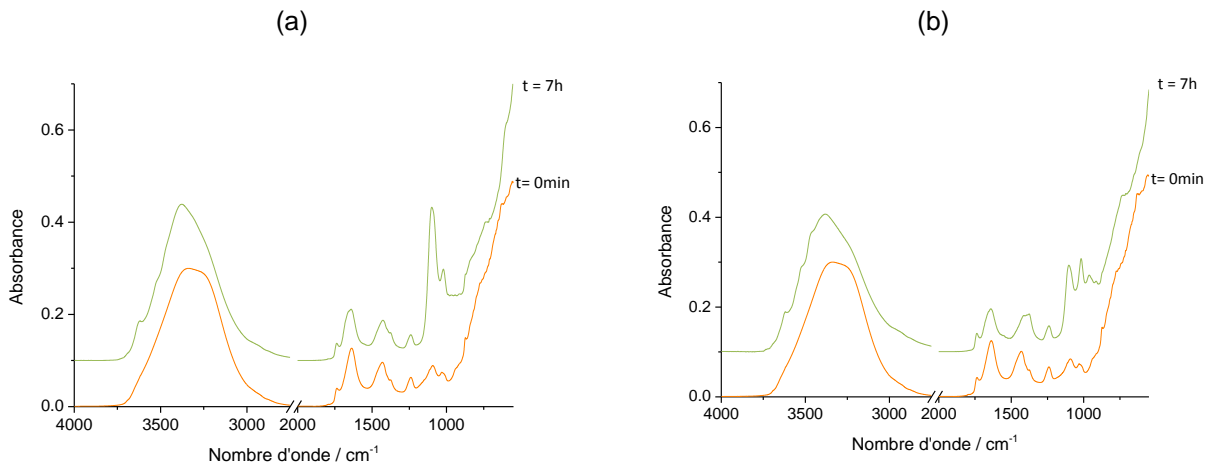


Figure 3. Spectres infrarouges à l'état initial et final pour les compositions (a)  $C_{75/25}$  et (b)  $C_{90/10}$ .

L'hydratation du mélange entraîne la consommation, la dissolution et la précipitation d'espèces, ce qui conduit à des modifications des spectres. Pour les deux compositions étudiées, la comparaison entre les spectres initiaux et finaux montre une évolution au cours du temps (Figure 3). Absorbance mise à part, les bandes dont on peut noter une évolution sont identiques dans le cas des deux compositions. Les modifications les plus importantes ont lieu dans la région  $3750-3400\text{ cm}^{-1}$  relatives aux liaisons  $-OH$ , représentative des phénomènes d'hydratation, et dans la région  $1150-950\text{ cm}^{-1}$  relatives aux liaisons  $=SO_4$  et  $Al-O$ . La première région est uniquement constituée d'une bande large au début du suivi et trois bandes apparaissent au cours du temps à  $3621$ ,  $3520$  et  $3460\text{ cm}^{-1}$  dues à la vibration de la liaison  $-OH$  dans des octaèdres de types  $Al(OH)_6$ . La première est attribuable à la formation à la fois de gibbsite et d'ettringite alors que les deux autres concernent exclusivement la formation de gibbsite (Frost et al, 1999 ; Trezza et Lavat, 2001). La formation de ces deux hydrates est confirmée par l'apparition de trois bandes de vibration à  $1100\text{ cm}^{-1}$ , relatives à la formation d'ettringite (Gastaldi et al, 2009) et à  $1020$  et  $965\text{ cm}^{-1}$  relative à la formation d' $AH_3$  (Frost et al, 1999).

Les structures de ces deux compositions ne sont cependant pas similaires, ce qui se traduit principalement par des variations d'absorbances, aussi bien en termes d'intensité que de cinétique (Figure 4). L'évolution de l'ettringite (bande à  $1100\text{ cm}^{-1}$ ) est fortement touchée par la modification du rapport CAC/Sulfate. La bande relative à cette phase présente à l'état final une absorbance de 0.33 pour la composition  $C_{75/25}$  contre 0.19 pour la composition  $C_{90/10}$ . Cependant, dans les deux cas de figures, l'intensité de l'absorbance finale de la bande relative à l' $AH_3$  ( $1020\text{ cm}^{-1}$ ) est quasiment identique. La composition  $C_{75/25}$  développerait donc plus d'ettringite que de  $AH_3$ , ce qui est en accord avec la quantité de sulfate plus importante dans le mélange.

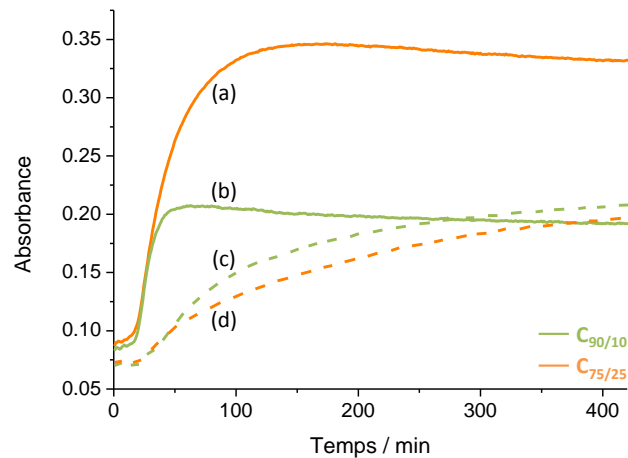


Figure 4. Evolution de l'absorbance des bandes à  $1100\text{ cm}^{-1}$  (a et b) et à  $1020\text{ cm}^{-1}$  (c et d) pour les deux compositions.

L'étude du rapport d'absorbance entre les bandes relatives à ces deux phases met en évidence ces différences de répartition et de cinétiques (Figure 5). Quel que soit le rapport CAC/Sulfate considéré, deux périodes distinctes sont à identifier dans l'évolution du rapport entre les bandes à  $1020$  et  $1100\text{ cm}^{-1}$ . Dans un premier temps, le rapport diminue traduisant une augmentation rapide du signal de l'ettringite au regard d'une évolution beaucoup plus lente de l'absorbance liée à l' $AH_3$ . L'ettringite est le premier hydrate majoritairement formé et domine durant les premières minutes du matériau. Durant le second temps, le rapport augmente mettant en évidence une cinétique de formation d' $AH_3$  supérieure à celle de l'ettringite, dont l'absorbance diminue légèrement (Figure 4). Cette diminution pourrait être due à la formation de monosulfoaluminate de calcium par conversion de l'ettringite. Cependant, la détection du monosulfoaluminate de calcium par spectroscopie infrarouge reste complexe en raison de sa constitution en liaisons  $=SO_4$  qui sont également référencées aux environs de  $1100\text{ cm}^{-1}$  (Horgnies et al, 2013). Ces informations mettent en évidence des compétitions importantes de formation au sein du mélange entre les différentes espèces. La priorité entre les équations (1) et (2) dans ce type de système sera un point important à étudier pour la compréhension de ces différentes cinétiques.

Le rapport CAC/Sulfate influe de manière importante sur les cinétiques de formation. En effet, la première période de temps identifiée ne présente pas la même étendue pour les deux compositions; 37 minutes pour la composition  $C_{90/10}$  contre 70 minutes pour la composition  $C_{75/25}$ . Il est cependant important de souligner que durant ces 37 premières minutes les deux évolutions sont confondues. En considérant que le rapport CAC/Sulfate n'influe pas sur les cinétiques de passage en solution initiales, les deux compositions suivraient donc initialement le même chemin, le plâtre présent réagissant avec le CA et le  $CA_2$  présent dans le CAC pour former principalement de l'ettringite. Le plâtre étant en quantité moins importante dans la composition  $C_{90/10}$ , la conversion de l'ettringite apparaît plus tôt entraînant la formation d' $AH_3$  et de monosulfoaluminate de calcium. De plus, moins de CAC étant consommé par formation d'ettringite dans la composition  $C_{90/10}$ , il peut donc s'hydrater par la suite conduisant à la formation de  $C_2AH_8$  et d' $AH_3$  (Klauss et al, 2013). Ces différentes réactions d'hydratation font que le rapport des deux

bandes devient supérieur à 1 après 280 minutes d'essai dans le cas de la composition  $C_{90/10}$ , ce qui implique que le signal de l' $AH_3$  devient supérieur à celui de l'ettringite. Ce phénomène n'est pas observable dans l'étude de la composition  $C_{75/25}$ . Le fait d'introduire plus de plâtre et moins de ciment alumineux dans la composition  $C_{75/25}$  permet de former une quantité plus grande d'ettringite et d'avoir moins de CAC disponible pour former du  $C_2AH_8$  et de l' $AH_3$ .

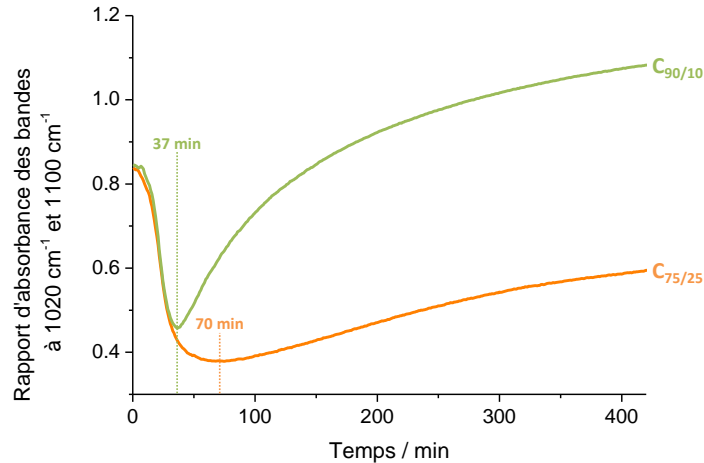


Figure 5. Evolution du rapport d'absorbance  $AH_3/AFt$  en fonction du temps pour les deux compositions.

Afin de confirmer les éléments mis en évidence par spectroscopie infrarouge, des analyses thermiques ATD-ATG ont été réalisées à 24h sur les deux compositions (Figure 6). Ces analyses permettent d'identifier les différents produits d'hydratations. Les quatre phénomènes endothermiques sont attribuables à la deshydroxylation de l'ettringite ( $150^\circ C$ ), du monosulfoaluminate de calcium ( $195^\circ C$  et  $284^\circ C$ ) et de l'hydroxyde d'aluminium ( $264^\circ C$ ) (Berger et al, 2011).

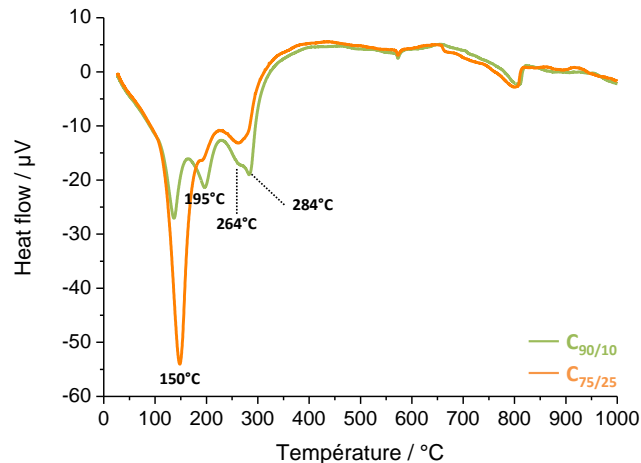


Figure 6. ATD-ATG des deux compositions à 24h.

D'un point de vue structural, les mêmes différences de répartition des phases entre les deux compositions sont observées. La composition  $C_{75/25}$  est majoritairement constituée au niveau des hydrates d'ettringite et d'une faible quantité de monosulfoaluminate et de gibbsite. A l'inverse, dans la composition  $C_{90/10}$ , les phénomènes endothermiques liés à l' $AH_3$  et au monosulfoaluminate de calcium sont beaucoup plus intenses que celui de l'ettringite.

La comparaison des deux techniques d'analyses valide l'utilisation de la technique de suivi in-situ par spectroscopie infrarouge des cinétiques de formation dans un liant ettringitique, des différents hydrates principaux que sont l'ettringite et l' $AH_3$ .

## 6. CONCLUSIONS

Le développement de composite CCV sur la base d'un liant minéral ettringitique est une piste envisagée pour le développement de matériaux de faible épaisseur s'inscrivant dans un contexte du développement durable. La caractérisation de leur microstructure est fondamentale pour comprendre les différences d'évolutions de leurs propriétés dans le temps.

L'étude menée par spectroscopie infrarouge in-situ a permis de mettre en évidence la formation des principaux hydrates de ce type de liant et leurs différentes cinétiques d'apparition ou de disparition dans deux compositions dont les ratios CAC/Sulfate diffèrent. Un fort ratio entraîne principalement la formation et dans des proportions non négligeables, de gibbsite et de monosulfoaluminate de calcium, alors qu'un faible ratio amène principalement à la formation d'ettringite.

La mise en évidence des différentes cinétiques d'apparition des différents hydrates par spectroscopie infrarouge in-situ soulève la question des phénomènes de compétitions réactionnelles pouvant avoir lieu lors de la structuration des matériaux.

## 7. REFERENCES

- Bensted, J., Varma, S.P. (1971) Studies of ettringite and its derivatives. *Cement Technology* 3: 73–76.
- Berger S., Cau Dit Coumes C., Le Bescop P., Damidot D. (2011) Influence of a thermal cycle at early age on the hydration of calcium sulfoaluminate cements with variable gypsum contents, *Cement and Concrete Research* 41 (2): 149–160.
- Craig W. Hargis , Ana Paula Kirchheim , Paulo J.M. Monteiro, Ellis M. Gartner (2013) Early age hydration of calcium sulfoaluminate (synthetic ye'elinite,  $C_4A_3\bar{S}$ ) in the presence of gypsum and varying amounts of calcium hydroxide. *Cement and Concrete Research*, 48:105-115.
- Eisenberg D., Kauzmann W., *The structure and properties of water*, Oxford, New York, 1969.
- Frost R.L., Klopogge J., Russell S.C., Szetu J.L. (1999) Dehydroxylation and structure of alumina gels prepared from trisecbutoxyaluminium, *Thermochemica Acta* 329 (1): 47–56.
- Gastaldi D., Canonico F., Capelli L., Boccaleri E., Milanesio M., Palin L., Croce G., Marone F., Mader K., Stampanoni M. (2012) In situ tomographic investigation on the early hydration behaviors of cementing systems. *Construction and Building Materials*, 29:284-290.
- Gastaldi D., Canonico F., Boccaleri E. (2009) Ettringite and calcium sulfoaluminate cement: investigation of water content by near-infrared spectroscopy. *Journal of Materials Science* 44 (21): 5788-5794.
- Hesse C., Goetz-Neunhoeffer F., Neubauer J. (2011) A new approach in quantitative in-situ XRD of cement pastes: Correlation of heat flow curves with early hydration reactions. *Cement and Concrete Research*, 41:123-128.
- Havlica, J., Rotzoka, D. (1993) Hydration kinetics of calciumaluminate phases in the presence of various ratio  $Ca^{2+}$  and  $SO_4^{2-}$  ions in liquide phase, *Cement and Concrete Research* 23: 294–300.
- Horgnies M., Chen J.J., Bouillon C. (2013) *Section 5 : Cementitious materials overview about the use of Fourier Transform Infrared spectroscopy to study cementitious materials*, in "Materials Characterisation VI: Computational Methods and Experiments Volume 77", Brebbia C.A., Klemm A., *Transactions on Engineering Sciences*, WIT Press, 2013.



- Klaus S.R., Neubauer J., Goetz-Neunhoeffler F. (2013) Hydration kinetics of CA2 and CA—Investigations performed on a synthetic calcium aluminat cement. *Cement and Concrete Research* 43: 62-69.
- Lide D. R., ed., *CRC Handbook of Chemistry and Physics*, 75<sup>th</sup> ed. (Boca Raton, FL: CRC Press, 1994: 9–79).
- Matschei T., Lothenbach B., Glasser F.P. (2007) Thermodynamic properties of Portland cement hydrates in the system CaO–Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>–SiO<sub>2</sub>–CaSO<sub>4</sub>–CaCO<sub>3</sub>–H<sub>2</sub>O, *Cement and Concrete Research* 37 (10): 1379-1410.
- Michel M., Ambroise J., Hamelin P. (2012) Développement de composites à matrice minérale et à renfort textile, *Treizième édition des Journées Scientifiques du (RF)<sup>2</sup>B*, INSA LYON, France, 57-66.
- Murat M., Foucault M., Sulfates de calcium et matériaux dérivés, 1977, Rilem.
- Paulini, P. (1990), «Reaction mechanism of concrete admixtures», *Cement and Concrete Research*, **20**, pp.910- 918.
- Perkins, R.B., Palmer, C.D. (1999) Solubility of ettringite Ca<sub>6</sub>[Al(OH)<sub>6</sub>]<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> · 26H<sub>2</sub>O at 5–75°C. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 63: 1969–1980.
- Prud'homme E., Michaud P., Joussein E., Clacens J.M., Rossignol S. (2011) Role of alkaline cations and water content on geomaterial foams: Monitoring during formation, *Journal of Non-Crystalline Solids* 357: 1270–1278.
- RT 2012, Réglementation thermique 2012, ISBN 978-2-35838-066-9, avril 2011.
- Trezza M.A, Lavat A.E (2001) Analysis of the system 3CaO·Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>–CaSO<sub>4</sub>·2H<sub>2</sub>O–CaCO<sub>3</sub>–H<sub>2</sub>O by FT-IR spectroscopy. *Cement and Concrete Research* 31 (6) :869–872.
- Van Olphen H., Fripiat J.J., *Data handbook for clay materials and other non-metallic minerals*, 1<sup>st</sup> Edition, Pergamon Press, 1979.