

# La spectrométrie infrarouge à transformée de Fourier (IRTF)

## Une méthode intéressante pour la caractérisation des ciments

**Fabienne FARCAS**

Chargée de recherche  
Section Analyse et expertise des matériaux

**Philippe TOUZÉ**

Ingénieur des Travaux publics de l'État  
Chef de la section Analyse et expertise des matériaux  
Service Physico-chimie des matériaux  
Laboratoire Central des Ponts et Chaussées

### RÉSUMÉ

La spectrométrie infrarouge, couramment employée pour l'analyse des composés organiques, reste encore très peu utilisée dans le domaine de la caractérisation des produits minéraux, ce, malgré les progrès techniques qui ont permis d'améliorer considérablement la qualité des spectres infrarouges, notamment l'utilisation de la transformée de Fourier pour le traitement du signal. L'article montre que l'infrarouge à transformée de Fourier (IRTF) peut s'avérer une technique intéressante pour caractériser des ciments, notamment dans le cas d'expertises ; cependant, quelques difficultés à identifier certains composants subsistent.

Les auteurs ont établi une bibliothèque de spectres IRTF en mode transmission, spécifique aux constituants et aux différentes phases des ciments anhydres et hydratés, et utilisent ces données pour caractériser des ciments synthétiques et des ciments industriels. Ils décrivent comment la spectrométrie IRTF peut être utilisée pour suivre l'hydratation des ciments.

L'article montre que l'analyse par IRTF est un outil analytique intéressant pour répondre aux exigences d'un diagnostic rapide et pertinent. Par exemple, cette technique est employée pour caractériser les différents produits formés lors du phénomène de ressuage observé au cours de l'injection de coulis dans les gaines de précontrainte.

**MOTS CLÉS :** 32 - Ciment - Éprouvette - Spectre - Infrarouge - Hydratation - Ressuage - Coulis - Injection (matér.) - Armature - Précontrainte.

### Introduction

La spectrométrie infrarouge est une technique couramment utilisée dans les laboratoires d'analyses pour la caractérisation physico-chimique de matériaux organiques.

Cette technique permet de reconstituer la nature chimique d'un produit par identification de certaines bandes d'absorption présentes sur un spectre ; chaque bande d'absorption correspond à un mode de vibration d'une liaison chimique entre deux atomes, et si une liaison chimique est caractéristique d'un constituant, elle peut être considérée comme un traceur de celui-ci. En pratique, les interprétations s'appuient essentiellement sur des bibliothèques de spectres qui sont particulièrement bien fournies et actualisées dans le domaine des produits organiques. Mais dès qu'il s'agit d'élucider la structure d'une espèce minérale, nous avons peu de spectres de référence à notre disposition. De ce fait, d'autres techniques (diffractométrie des rayons X, analyse thermique, etc.) apportent davantage d'informations. Pourtant, des études réalisées dans les années 1960 [1, 2, 3, 4, 5, 6] ont abordé l'analyse des ciments et de leurs composés par spectrométrie infrarouge, mais la mauvaise qualité des spectres obtenus à cette époque (sensibilité et résolution médiocres, etc.) a rapidement limité son intérêt et son développement à d'autres matériaux minéraux. Depuis lors, malgré les progrès techniques qui ont progressivement permis de pallier l'ensemble de ces défauts (notamment l'utilisation de la transformée de Fourier dans la conception du détecteur), l'analyse par IRTF reste peu appliquée à la caractérisation des produits minéraux. Quelques études portant sur l'identification des minéraux [7, 8, 9, 10] et l'étude de leur structure [11, 12] ont été menées. Certains travaux décrivent l'utilisation de l'IRTF en mode transmission (mode traditionnel de l'analyse infrarouge) appliquée à l'analyse des ciments [10, 12], seule une étude assez complète, réalisée en mode réflexion diffuse dans le moyen infrarouge, traite de l'ana-

lyse qualitative et quantitative des ciments [13]. Plus récemment, l'analyse par IRTF semble être utilisée pour suivre le comportement des ciments dans des conditions particulières [14, 15, 16, 17].

Nous avons donc décidé d'actualiser et de compléter les études déjà réalisées sur l'analyse des ciments par IRTF en mode transmission. Nous avons également cherché à cerner le champ d'action de cette technique pour la caractérisation des matériaux minéraux couramment utilisés dans le génie civil [18].

Après avoir créé une bibliothèque de spectres, la plus exhaustive possible dans le domaine considéré, nous avons examiné la problématique de dépouillement des spectres IRTF des ciments anhydres et hydratés. Cette démarche analytique présentant des perspectives intéressantes, nous avons mené une étude de cas sur des échantillons de coulis d'injection pour conduits de précontrainte ayant subi un phénomène de ressuage.

## Procédure expérimentale

### Matériel

Les échantillons sont analysés par spectrométrie infrarouge à transformée de Fourier (IRTF) en mode transmission avec un spectromètre Nicolet Impact 410.

Les spectres sont enregistrés avec une résolution de  $2 \text{ cm}^{-1}$  et 32 scans sont réalisés.

### Échantillonnage

Les ciments et les autres composés sont broyés à une granulométrie de  $315 \mu\text{m}$ . Les poudres sont analysées en pastille KBr à une concentration de 1 %.

## Analyse par spectrométrie IRTF des constituants des ciments

Le ciment Portland artificiel contient principalement du clinker, du gypse et souvent des traces de constituants secondaires [19]. Afin de mieux répondre aux exigences des utilisateurs (ajuster les résistances mécaniques aux sollicitations de l'ouvrage, améliorer la durabilité d'un béton, réduire le coût des matériaux, etc.), les industriels peuvent également ajouter à ce type de liant hydraulique d'autres espèces minérales telles que :

- la calcite ( $\text{CaCO}_3$ ),
- les laitiers (contenant :  $\text{CaO}$ ,  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{MgO}$ ),
- les pouzzolanes (contenant :  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{CaSO}_4$ ,  $\text{CaCO}_3$ ),
- les cendres volantes siliceuses sous forme de silice amorphe ( $\text{SiO}_2$ ),
- les cendres volantes sulfocalciques (contenant :  $\text{CaSO}_4$ ,  $\text{CaCO}_3$ ,  $\text{Ca(OH)}_2$ ),
- les fumées de silice ( $\text{SiO}_2$ ),
- les schistes calcinés.

Le dépouillement du spectre IRTF d'un ciment anhydre peut donc devenir rapidement complexe si l'échantillon correspond à un mélange de plusieurs de ces constituants. De plus, comme la norme de définition des liants hydrauliques tolère la présence d'un pourcentage de constituants secondaires inférieures à 3 % sans complément d'information sur leurs natures minéralogiques, le spectre IRTF d'un ciment Portland artificiel industriel peut s'avérer plus complexe que celui d'un ciment Portland artificiel synthétique.

Dans une première étape, afin de créer une banque de spectres IRTF la plus exhaustive possible, contenant un grand nombre d'espèces minérales pures, nous avons analysé un large échantillonnage de composés de référence (purs ou supposés tels).

Dans une seconde étape, à partir des données précédentes, nous avons :

- repéré les bandes d'absorption caractéristiques de chaque constituant,
- et attribué ces bandes à des liaisons chimiques.

### Analyse des constituants des ciments anhydres

Les ciments courants conformes à la norme NF P 15-301 [20] sont subdivisés en cinq classes principales selon la nature et la proportion des constituants principaux ajoutés au mélange initial de clinker et de gypse.

Les spectres IRTF du clinker, du gypse et des principaux constituants des ciments sont représentés sur la figure 1 et les principales bandes d'absorption présentes sur ces spectres sont répertoriées dans le tableau I.

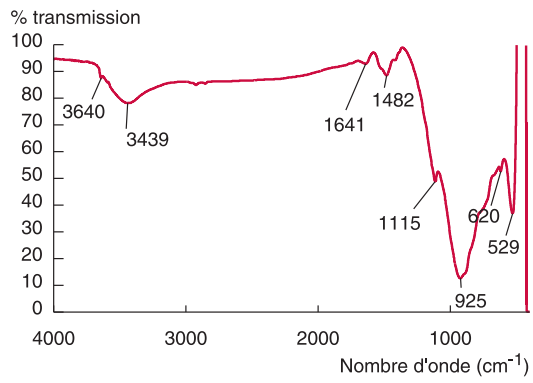
### Analyse du clinker

Le clinker est le résultat d'un procédé industriel appliqué à un mélange de calcaire et d'argile dans des proportions respectives voisines de 80 %-20 %. Après une cuisson à  $1450^\circ\text{C}$ , le clinker subit une trempe qui fige sa structure à quatre composés stables :

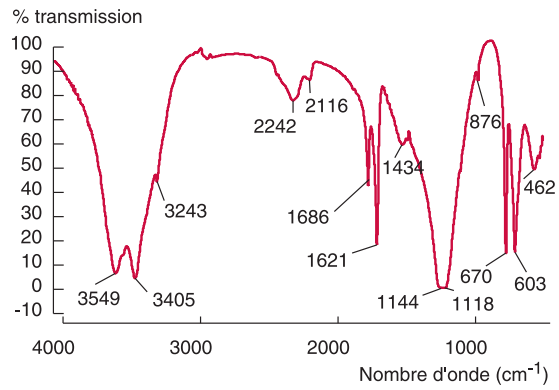
- deux phases silicates : silicate bicalcique ( $\text{C}_2\text{S}$ ) et silicate tricalcique ( $\text{C}_3\text{S}$ ),
- deux phases aluminates : aluminate tricalcique ( $\text{C}_3\text{A}$ ) et alumino ferrite tétracalcique ( $\text{C}_4\text{AF}$ ).

Ces quatre phases préparées synthétiquement ont fait l'objet de nombreuses études par spectrométrie infrarouge [1, 4, 6, 13]. Mais, lors de la clinkerisation, des interactions entre ces quatre phases conduisent également à des composés très différents des phases pures. Ce phénomène complique singulièrement l'identification des phases effectivement présentes dans le clinker.

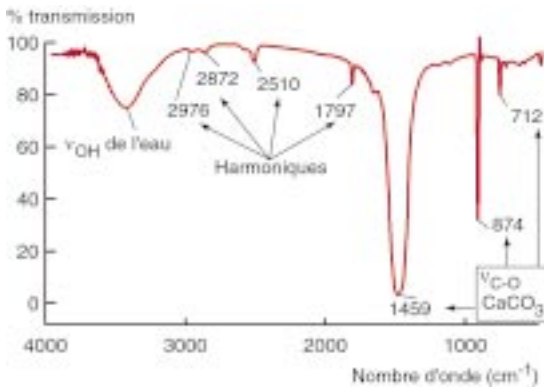
Cependant, notre objectif n'est pas de reconstituer la structure précise des clinkers mais de savoir interpréter les bandes d'absorption infrarouge les plus fréquemment observées. Dans ces conditions, le spectre IRTF du clinker, présenté dans la figure 1a, est parfaitement représentatif des nombreuses analyses que nous avons



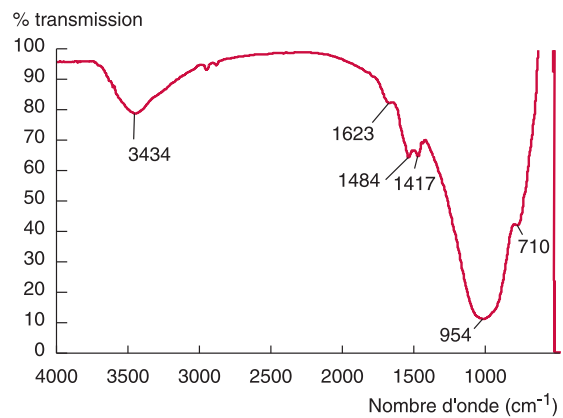
a. Clinker anhydre.



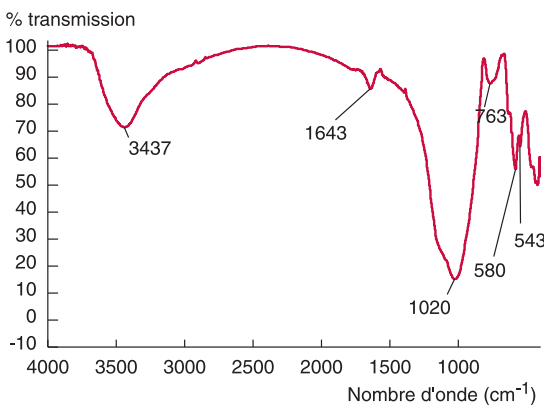
b. Gypse.



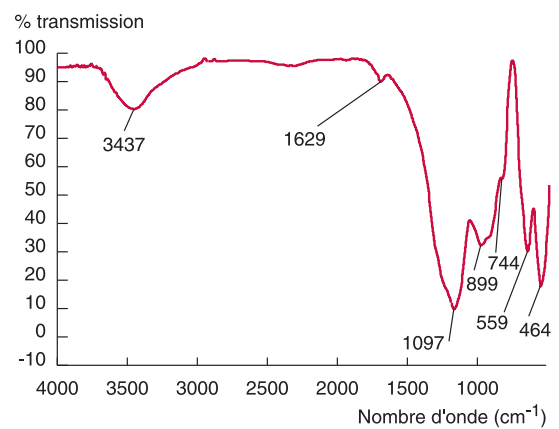
c. Calcite.



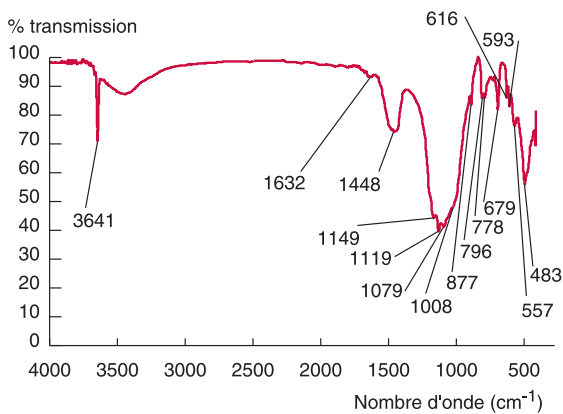
d. Laitier.



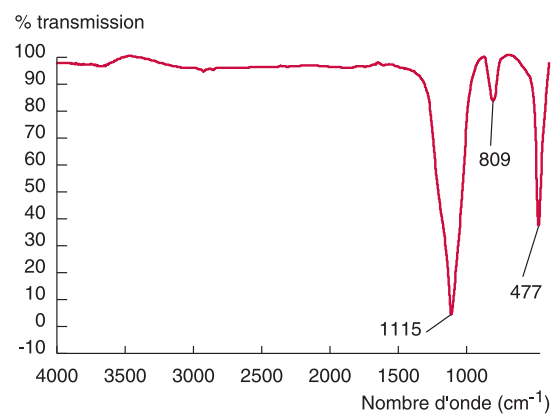
e. Pouzzolanes.



f. Cendres siliceuses.



g. Cendres sulfocalciques.



h. Fumée de silice.

Fig. 1 - Spectres IRTF de quelques constituants des ciments.

TABLEAU I  
Bandes d'absorption infrarouge caractéristiques des composants des ciments anhydres

Constituants	Bandes IRTF caractéristiques (cm <sup>-1</sup> )	Liaisons interatomiques	Forme des bandes	Constituants	
Clinker	925 520	ν Si-O δ Si-O-Si	Large et intense Moyenne	Silicates (C <sub>2</sub> S et C <sub>3</sub> S)	
	1 459 875	ν C-O ν C-O	Variable Epaulement	Carbonates de calcium (CaCO <sub>3</sub> )	
Gypse	1 145-1 120 670-600	ν S-O δ S-O	Doublet Doublet	Sulfates de calcium (CaSO <sub>4</sub> )	
	3 540-3 400 1 685-1 620	ν OH δ OH	Doublet ou triplet Doublet	Eau (H <sub>2</sub> O)	
Calcite	1 460 875 710	ν C-O ν C-O ν C-O	Intense Fine et moyenne Faible	Carbonate de calcium (CaCO <sub>3</sub> )	
	Laitier	950	ν Si-O	Large et intense	Silice (SiO <sub>2</sub> )
	Pouzzolanes	1 030	ν Si-O	Large et intense	Silice (SiO <sub>2</sub> )
Cendres siliceuses	1 080 780 470	ν Si-O ν Si-O ν Si-O	Large et intense Faible Moyenne	Silice (SiO <sub>2</sub> )	
	Cendres Sulfocalciques	3 642 1 633	ν OH ν OH	Fine Moyenne	Ca(OH) <sub>2</sub>
		1 155-1 115 680-613-600	δ S-O δ S-O		Sulfates de calcium (CaSO <sub>4</sub> )
1 080		ν Si-O		Argile calcinée	
1 007		ν Si-O		Argile non calcinée	
800-715 560-484		ν Al-O δ Si-O-Si		Argiles	
1 448-1 418 878		ν C-O δ C-O		Carbonate de calcium (CaCO <sub>3</sub> )	
Fumée de silice	1 140 810 480	ν Si-O ν Si-O ν Si-O	Large et intense Moyenne Intense	Silice amorphe (SiO <sub>2</sub> )	

réalisées sur des clinkers industriels. Ces spectres présentent systématiquement une large bande d'absorption à 925 cm<sup>-1</sup> accompagnée d'une bande à 520 cm<sup>-1</sup> qui correspondent respectivement aux modes de vibrations de valence et de déformation de la liaison Si-O des phases siliceuses. Par contre, les phases aluminates n'apparaissent pas sur les spectres infrarouges. En effet, comme les phases silicates représentent 80 % du clinker et les phases aluminates seulement 20 %, la bande d'absorption de la liaison Si-O des silicates se détache nettement. De plus, cette bande d'absorption, large et intense, tend à masquer l'absorption de toutes les autres liaisons interatomiques.

Parfois, nous pouvons lire un épaulement à 875 cm<sup>-1</sup> accompagné d'une bande de faible intensité à 1 459 cm<sup>-1</sup>, caractéristiques des modes de vibration d'élongation des liaisons C-O. Ces bandes d'absorption sont révélatrices de la présence de carbonate de calcium, qui est certainement due à une légère carbonatation du clinker.

### Analyse du sulfate de calcium

En vue de réguler la prise lors de la phase d'hydratation, du sulfate de calcium (CaSO<sub>4</sub>) est ajouté en faible quantité aux autres constituants du ciment au cours de la fabrication. Le sulfate de calcium existe soit sous forme de gypse (CaSO<sub>4</sub>.2H<sub>2</sub>O), soit sous forme de semi-hydrate. Ainsi, quel que soit le taux d'hydratation du sulfate de calcium, leurs spectres infrarouges présentent les mêmes bandes d'absorption. Seules les intensités des bandes caractéristiques de l'eau sont plus ou moins intenses.

Comme on peut le voir sur le spectre IRTF représenté sur la figure 1b, le gypse peut être identifié :

- > d'une part, par les trois modes de vibration d'élongation de la liaison S-O des sulfates (SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>), qui apparaissent sous forme de deux doublets à 1 145 cm<sup>-1</sup>-1 120 cm<sup>-1</sup> et 670 cm<sup>-1</sup>-600 cm<sup>-1</sup>,
- > et d'autre part, par les bandes caractéristiques de l'eau constitutive, qui apparaissent sous forme d'un

doublet ou d'un triplet large et intense au dessus de  $3\,000\text{ cm}^{-1}$  et d'un doublet à  $1\,686\text{ cm}^{-1}$ - $1\,621\text{ cm}^{-1}$  qui correspondent à des modes de vibrations d'élongation de la liaison O-H.

Un examen détaillé des spectres IRTF des clinkers met en évidence un épaulement systématique à  $1\,115\text{ cm}^{-1}$  et parfois un léger pic à  $620\text{ cm}^{-1}$ . Ces bandes correspondent au gypse, ajouté en usine entre la phase de refroidissement du clinker et son stockage en silos.

### Analyse de la calcite

La calcite ou carbonate de calcium ( $\text{CaCO}_3$ ) est caractérisée par les trois modes de délongation C-O du groupement carbonate, qui apparaissent sous forme d'un triplet constitué :

- d'une bande d'absorption large et intense à  $1\,459\text{ cm}^{-1}$ ,
- d'une bande fine et intense à  $874\text{ cm}^{-1}$ ,
- et d'une bande fine et faible à  $712\text{ cm}^{-1}$ .

Ces trois bandes sont accompagnées d'harmoniques à  $2\,976\text{ cm}^{-1}$ ,  $2\,872\text{ cm}^{-1}$ ,  $2\,510\text{ cm}^{-1}$  et  $1\,797\text{ cm}^{-1}$ .

### Analyse de laitiers

Les laitiers, sous-produits de la fabrication de la fonte dans les hauts fourneaux des industries sidérurgiques, sont constitués essentiellement d'oxyde de calcium ( $\text{CaO}$ ), d'oxyde de silicium ( $\text{SiO}_2$ ), d'oxyde d'aluminium ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) et d'oxyde de magnésium ( $\text{MgO}$ ). Si la teneur de ces composés varie en fonction des matières premières, les spectres IRTF des laitiers sont toujours caractérisés par la bande de vibration Si-O de la silice à  $954\text{ cm}^{-1}$ . En fonction de la teneur en alumine, les nombreuses bandes dans la région de  $500\text{ cm}^{-1}$ , qui caractérisent les liaisons Al-O sont difficilement identifiables. Sur le spectre de la figure 1d, seule la vibration à  $710\text{ cm}^{-1}$  est visible sous forme d'un épaulement de la bande large et intense de la silice à  $954\text{ cm}^{-1}$ .

Dans notre étude, nous ne retenons que la bande intense à  $954\text{ cm}^{-1}$  pour détecter la présence de laitier. Cependant, ils sont très difficiles à caractériser, car cette bande est souvent masquée par l'absorption des autres constituants du ciment anhydre.

### Analyse de pouzzolanes

Les pouzzolanes sont des substances naturelles siliceuses et silico-alumineuses. Leurs spectres IRTF sont donc essentiellement caractérisés par le triplet des vibrations Si-O de la silice, constitué :

- d'une bande large et intense à  $1\,030\text{ cm}^{-1}$ ,
- d'une bande de faible intensité à  $780\text{ cm}^{-1}$ ,
- et d'une bande d'intensité moyenne à  $470\text{ cm}^{-1}$ .

La présence d'alumine est mise en évidence par des bandes autour de  $580\text{ cm}^{-1}$ . Comme les pouzzolanes sont souvent introduites en faible quantité dans les ciments, elles ne sont identifiées que par la bande intense à  $1\,030\text{ cm}^{-1}$ .

### Analyse de cendres siliceuses

Les cendres siliceuses sont fortement dosées en silice. Leurs spectres IRTF sont donc essentiellement caractérisés par le triplet des vibrations Si-O de la silice, constitué :

- d'une bande large et intense à  $1\,080\text{ cm}^{-1}$ ,
- d'une bande de faible intensité à  $780\text{ cm}^{-1}$ ,
- et d'une bande d'intensité moyenne à  $470\text{ cm}^{-1}$ .

Les autres constituants, présents en plus ou moins grande quantité, ont des bandes d'absorption d'intensité variables selon l'origine de l'échantillon. Dans le cas des cendres siliceuses représentées sur la figure 1f, les bandes à  $744\text{ cm}^{-1}$  et  $559\text{ cm}^{-1}$  révèlent la présence d'alumine. Cependant, du fait de leur introduction en faible quantité dans les ciments, les cendres siliceuses ne peuvent être identifiées que par les bandes caractéristiques de la silice.

### Analyse de cendres sulfocalciques

Les cendres sulfocalciques sont des mélanges complexes de chaux, de sulfates de calcium, d'argiles calcinés et de carbonate de calcium dans des proportions variables selon l'origine des cendres. Ainsi, quelles que soient les cendres sulfocalciques analysées, nous observons sur leurs spectres IRTF les bandes d'absorption caractéristiques de chacun de ces composés, décrites dans le tableau I ; seules les intensités relatives des bandes varient en fonction de leurs teneurs respectives.

### Analyse de fumées de silice

La fumée de silice est caractérisée par les trois modes de délongation Si-O qui apparaissent sous forme d'un triplet constitué :

- d'une bande d'absorption large et intense à  $1\,140\text{ cm}^{-1}$ ,
- d'une bande fine et intense à  $810\text{ cm}^{-1}$ ,
- et d'une bande fine et faible à  $480\text{ cm}^{-1}$ .

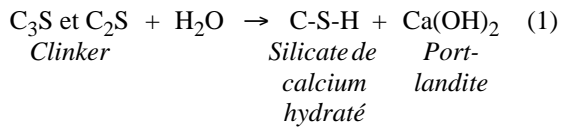
Quelle que soit leur origine (Laudun, Angletfort, Monttucker, etc.), les fumées de silice présentent les mêmes spectres IRTF.

### Analyse des constituants des ciments hydratés

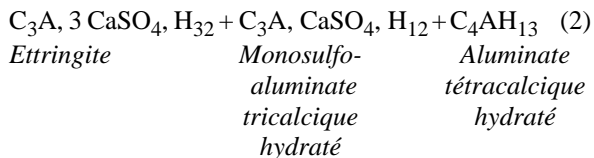
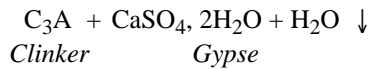
Au contact de l'eau, les liants hydrauliques forment une pâte qui acquiert une certaine résistance et une certaine stabilité même sous l'eau [21]. Le mécanisme d'hydratation des ciments est un phénomène extrêmement complexe qui agit principalement sur les quatre composés du clinker pour former de nouveaux produits stables. Les réactions chimiques simplifiées, exprimées avec l'aide de la notation cimentière, sont les suivantes :

- l'hydratation des deux phases silicates qui conduit à la formation de silicates de calcium hydratés (C-S-H) et de portlandite ( $\text{Ca(OH)}_2$ ) ;





- l'hydratation des deux phases aluminates qui réagissent avec le gypse (régulateur de prise) pour former de l'ettringite, du monosulfoaluminate tricalcique hydraté et de l'aluminate tétracalcique hydraté.



Afin de reconnaître les produits d'hydratation du clinker, nous avons établi les spectres IRTF de ces produits purs, représentés sur la figure 2, et répertoriés les bandes d'absorption dans le tableau II. Le mode de préparation des produits purs (CSH et ettringite) est décrit dans l'article de L. Divet [22].

Après avoir réalisé une banque de spectres spécifiques aux constituants des ciments, nous l'avons utilisée pour caractériser des ciments synthétiques et industriels.

## Application de la spectrométrie IRTF à la caractérisation des ciments anhydres

Dans un premier temps, l'analyse de ciments synthétiques, préparés en laboratoire, nous a permis, d'une part, de retrouver les bandes caractéristiques de chacun des constituants, introduits dans des proportions connues et, d'autre part, de tenir compte des interférences qui sont à l'origine de chevauchements ou de superpositions de bandes d'absorption. Cette étape de l'étude nous a également permis de cerner les limites de l'analyse par IRTF appliquée à la caractérisation des liants hydrauliques et de connaître plus précisément le domaine d'application de cette technique.

Dans un second temps, nous avons élargi notre étude à l'analyse de différents ciments industriels. La composition des ciments étant partiellement définie dans la norme NF P 15-301, nous avons comparé les informa-

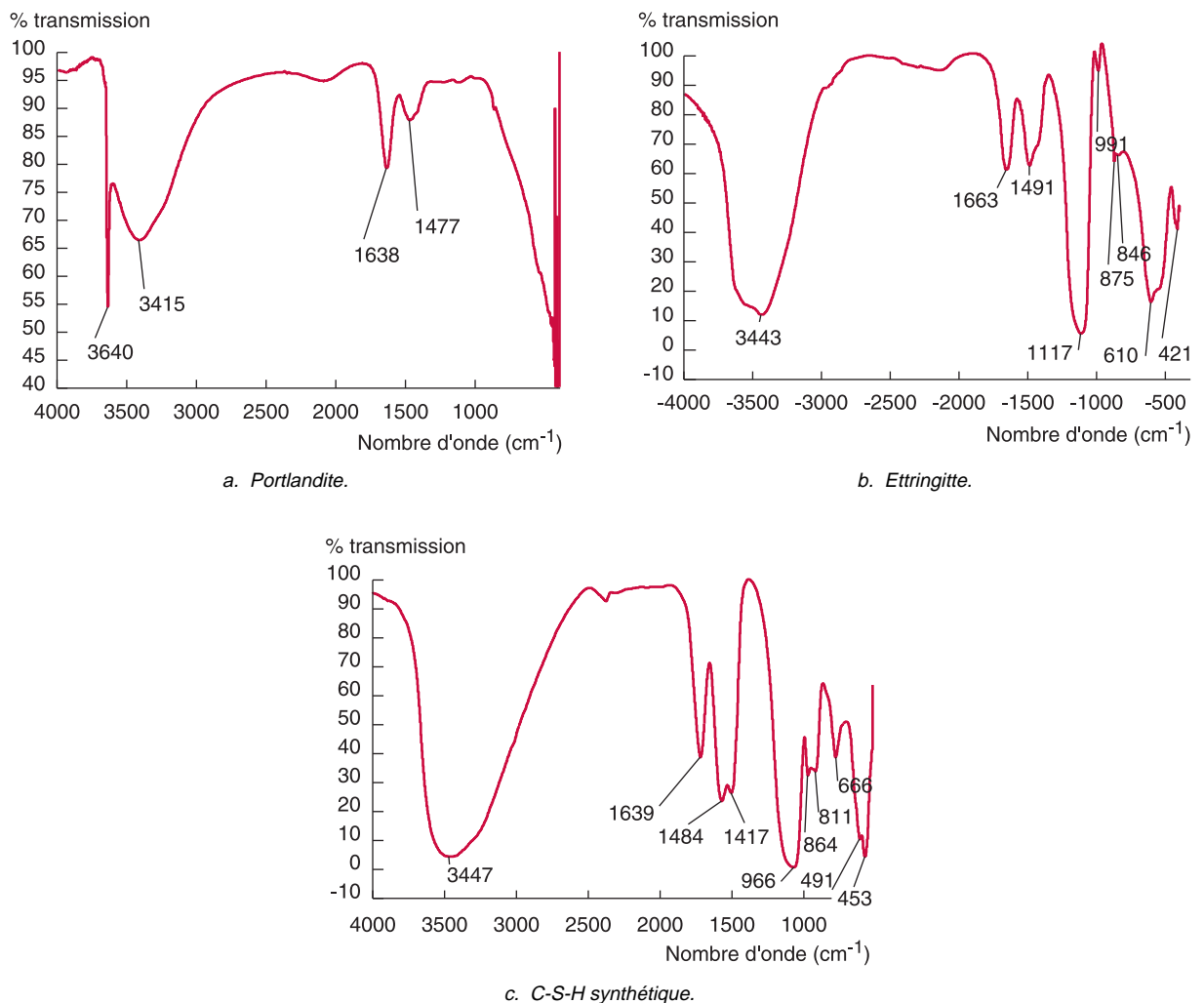


Fig. 2 - Spectres IRTF des produits d'hydratation du clinker.

TABLEAU II  
Bandes d'absorption infrarouge caractéristiques des composants des ciments hydratés

Constituants	Bandes IRTF caractéristiques (cm <sup>-1</sup> )	Liaisons interatomiques	Forme des bandes	Constituants
Portlandite	3 640	ν OH	Fine	Ca(OH) <sub>2</sub>
	3 415	ν OH	Large et intense	Eau
	1 638	ν OH	Moyenne	
	1 477	ν OH	Moyenne	
Ettringite	1 100	δ S-O		Sulfates
	610	δ S-O		
C-S-H synthétique	970	ν Si-O	Large et intense	Silicates

tions issues de la désignation cimentière avec les résultats obtenus par spectrométrie IRTF.

Nous ne présentons que le cas du ciment synthétique CPJ-CEM II/B qui résume parfaitement la problématique de dépouillement des spectres IRTF des liants hydrauliques. Ainsi, nous avons cherché à identifier sur le spectre IRTF de ce ciment, représenté sur la figure 3, tous les constituants introduits dans les proportions reportées dans le tableau III.

TABLEAU III  
Composition du ciment synthétique CPJ-CEM II/B

Constituants	Proportions (%)
Clinker	70
Gypse	1
Calcaire	8
Laitier de haut fourneau	9
Cendres volantes sulfoalcaliques	12

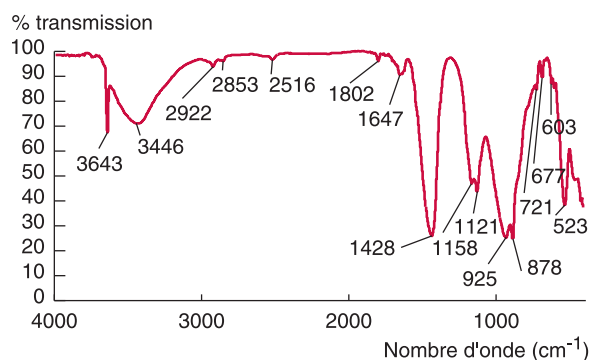


Fig. 3 - Spectre IRTF d'un ciment synthétique CPJ-CEM II/B anhydre.

### Détection du clinker anhydre

Une large bande à 925 cm<sup>-1</sup>, une bande à 878 cm<sup>-1</sup> et une bande à 523 cm<sup>-1</sup>, respectivement caractéristiques des vibrations d'élongation et de déformation de la liaison Si-O (tableau I) ainsi que des harmoniques à

2 922 cm<sup>-1</sup> et 2 853 cm<sup>-1</sup>, sont significatives de la présence de clinker. De plus, la forte intensité de la bande à 925 cm<sup>-1</sup> révèle un fort taux de clinker.

### Détection du gypse

Deux doublets à 1 158 cm<sup>-1</sup>-1 121 cm<sup>-1</sup> et 670 cm<sup>-1</sup>-603 cm<sup>-1</sup> qui correspondent aux élongations de la liaison S-O du sulfate de calcium (CaSO<sub>4</sub>) (tableau I) sont caractéristiques de la présence de gypse.

### Détection de la calcite

Un triplet à 1 428 cm<sup>-1</sup>, 878 cm<sup>-1</sup>, et 721 cm<sup>-1</sup> caractérise les vibrations d'élongation de la liaison C-O présente dans le carbonate de calcium (CaCO<sub>3</sub>) (tableau I).

### Détection du laitier

Du fait que le laitier est présent en faible quantité dans le ciment analysé et qu'il est caractérisé par la vibration de la liaison Si-O à 950 cm<sup>-1</sup> (tableau I), ce constituant est totalement masqué par le clinker. Dans ce cas, nous pouvons affirmer que, pour les ciments de type CPA-CEM I et CPJ-CEM II, où le clinker est majoritaire (de 65 à 100 %), il est impossible de mettre en évidence la présence de laitier par IRTF. À l'inverse, dans le cas des ciments de haut fourneau et des ciments pouzzolaniques où les proportions sont inversées, la détection du clinker peut devenir difficile.

### Détection des cendres volantes

Comme nous l'avons vu précédemment, l'analyse par IRTF ne permet pas de détecter la présence de cendres sulfo-calciques dans un échantillon inconnu sans que des informations complémentaires ne soient fournies.

L'exemple du ciment synthétique CPJ-CEM II est significatif des observations faites sur l'ensemble des ciments analysés lors de nos études [18]. En effet, les spectres IRTF d'un ciment CPA-CEM I (clinker et

gypse) et celui d'un ciment CPJ-CEM II au filler calcaire (clinker, gypse et calcite) sont faciles à interpréter : toutes les bandes caractéristiques de leurs constituants présentes sur les spectres infrarouges sont distinctes les unes des autres et restent visibles dans la fourchette de dosage imposée par la norme NF P 15-301. Par contre, le dépouillement se complique rapidement lorsque les ciments contiennent d'autres constituants secondaires. Par exemple, dans le cas des ciments CPJ-CEM II où le clinker reste toujours majoritaire, la bande d'absorption à  $925\text{ cm}^{-1}$  est très large et très intense et masque alors tous les autres constituants éventuellement présents dans le prélèvement à analyser, tels que les laitiers, les pouzzolanes, les cendres volantes et la fumée de silice. Sans information complémentaire sur la nature du liant hydraulique, il est très difficile de faire la différence entre le spectre IRTF d'un ciment Portland et celui d'un ciment Portland composé.

Dans le cas des ciments CEM III ou CEM V, où le taux de clinker est plus faible, la superposition des bandes n'affecte pas le constituant majoritaire mais occulte complètement ceux présents en faible proportion. Le spectre IRTF est donc privé de quelques bandes caractéristiques pertinentes, limitant ainsi la portée du dépouillement.

Ces observations tendent à réduire le champ d'action de la technique à la caractérisation d'une catégorie limitée de ciments anhydres. Pour les autres ciments, un doute persiste sur la validité des interprétations car il est impossible d'identifier simultanément la totalité des constituants dans un mélange. Cependant, la spectroscopie IRTF couplée à d'autres techniques analytiques (analyse chimique élémentaire, analyse thermique, diffractométrie des rayons X, etc.) peut s'avérer une technique adaptée à l'ensemble des liants hydrauliques pour :

- reconnaître des ciments lors de livraisons,
- confirmer la nature des liants hydrauliques par rapport à la désignation cimentière.

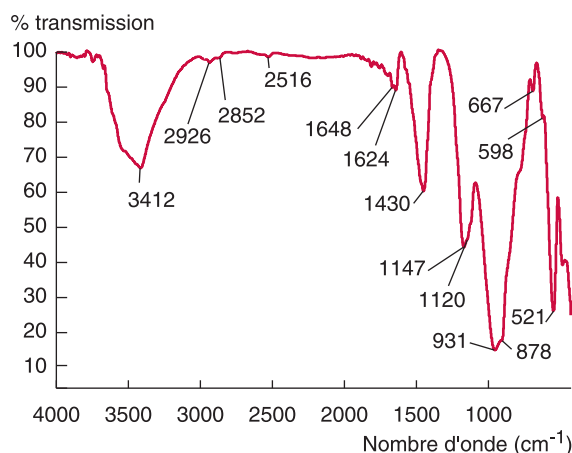
## Application de la spectrométrie IRTF au suivi de l'hydratation des ciments

Dans un premier temps, nous avons suivi l'hydratation d'un ciment synthétique CPA-CEM I par comparaison des spectres IRTF avant et après gâchage avec de l'eau (fig. 4). Le spectre IRTF d'un ciment Portland anhydre (fig. 4a) se distingue par la présence des bandes caractéristiques des phases silicates ( $931\text{ cm}^{-1}$  et  $521\text{ cm}^{-1}$ ) et du gypse (doublets  $1\,147\text{ cm}^{-1}$  -  $1\,120\text{ cm}^{-1}$  et  $667\text{ cm}^{-1}$ - $598\text{ cm}^{-1}$ ). Après hydratation, le spectre IRTF d'un ciment Portland hydraté (fig. 4b) présente les évolutions suivantes :

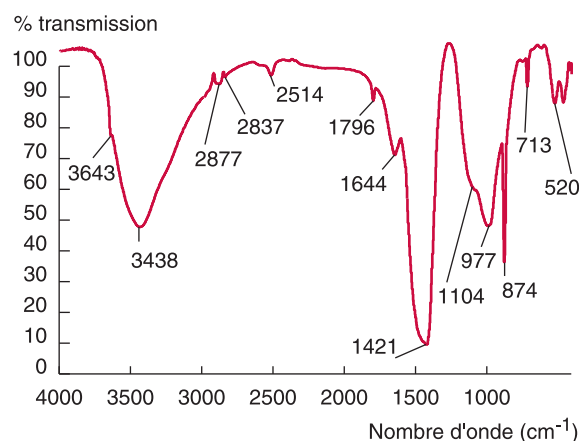
- ❶ augmentation significative de la bande de l'eau à  $3\,438\text{ cm}^{-1}$  liée à la présence de produits hydratés,
- ❷ présence d'un pic à  $3\,643\text{ cm}^{-1}$  caractéristique de la formation de portlandite,
- ❸ disparition des doublets du gypse avec apparition d'une bande à  $1\,104\text{ cm}^{-1}$  attribuée à de l'ettringite,
- ❹ déplacement de la bande de  $931\text{ cm}^{-1}$  à  $977\text{ cm}^{-1}$  lié au changement d'environnement de la liaison chimique Si-O ( $\text{C}_3\text{S}$  en C-S-H),
- ❺ apparition du triplet caractéristique de la calcite ( $1\,421\text{ cm}^{-1}$ - $874\text{ cm}^{-1}$ - $713\text{ cm}^{-1}$ ) attribuées à la carbonatation naturelle du liant.

Malgré la carbonatation de la pâte de ciment durcie qui perturbe légèrement le dépouillement du spectre IRTF, nous observons nettement le réarrangement de la structure cristalline qui a lieu lors de l'hydratation des ciments : les bandes d'absorption caractéristiques du clinker anhydre sont remplacées par celles des produits d'hydratation, en accord avec les réactions chimiques décrites ci-dessus (paragraphe « Analyse des constituants des ciments anhydres »). Ces observations offrent donc de nouvelles opportunités d'application de l'analyse IRTF sur les ciments, par exemple :

- contrôle de qualité sur des sacs de ciment suspects (mottage, etc.),
- identification de la nature du liant entre du clinker ou de la chaux.



a. Ciment Portland anhydre.



b. Ciment Portland hydraté.

Fig. 4 - Spectres IRTF d'un ciment CPA-CEM I synthétique, avant et après gâchage.



Dans un second temps, nous avons adopté la même démarche pour suivre l'hydratation de ciments industriels.

Concernant les ciments où le clinker est majoritaire (CEM I et CEM II), nous observons les mêmes indicateurs d'hydratation que précédemment. Comme nous pouvons l'observer sur le spectre d'un ciment CPJ-CEM II/B S20 L10 (fig. 5), les constituants masqués par le clinker anhydre (laitiers, pouzzolanes, etc.) restent invisibles sur les spectres IRTF des liants hydratés. Par contre, nous constatons que le triplet de la calcite apparaît systématiquement sur les spectres IRTF des liants anhydres comme des liants hydratés. Ce phénomène s'explique par la carbonatation rapide de la pâte de ciment durcie. Ainsi, sans information préalable, il est difficile de savoir si la calcite est un constituant du ciment ou si elle résulte de la carbonatation du liant. Finalement, après hydratation, cette catégorie de ciment présente des spectres IRTF comparables à ceux des CPJ-CEM II au filler calcaire.

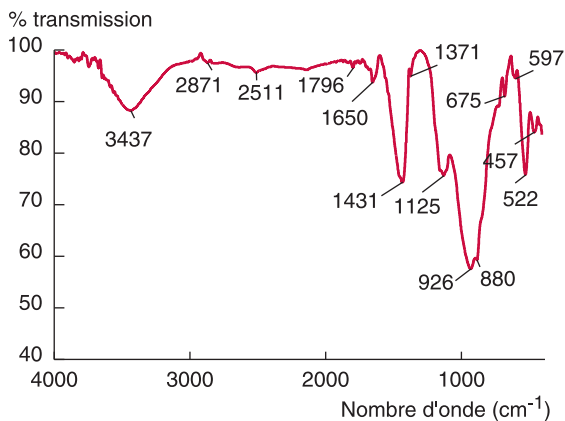
Pour les autres ciments (CEM III à CEM V) où le clinker se distingue très difficilement des autres composés,

nous n'observons pas de différences significatives entre les spectres IRTF du produit avant et après gâchage avec de l'eau. Comme nous pouvons l'observer sur les spectres d'un ciment CLC-CEM V/A S23 V23 (fig. 6), l'hydratation de cette catégorie de ciment n'est donc pas clairement mise en évidence par IRTF, ce qui rend difficile la distinction entre les ciments anhydres et hydratés par cette technique.

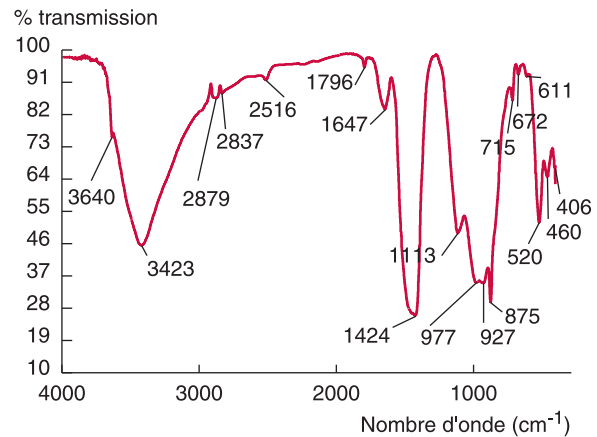
### Application de la spectrométrie IRTF à la caractérisation des produits d'un coulis d'injection pour gaines de précontrainte

L'injection de coulis à base de ciment dans les gaines est le procédé de protection contre la corrosion des armatures le plus couramment utilisé en précontrainte par post-tension, qu'elle soit ou non extérieure au béton [23]. Ces coulis sont constitués de ciment, d'adjuvant, d'eau et parfois d'additions minérales.

Cependant, des incidents rencontrés lors de l'utilisation de cette technique ont mis en évidence une ségrégation

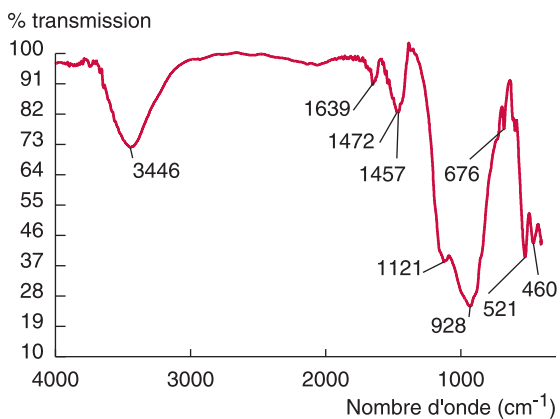


a. Anhydre.

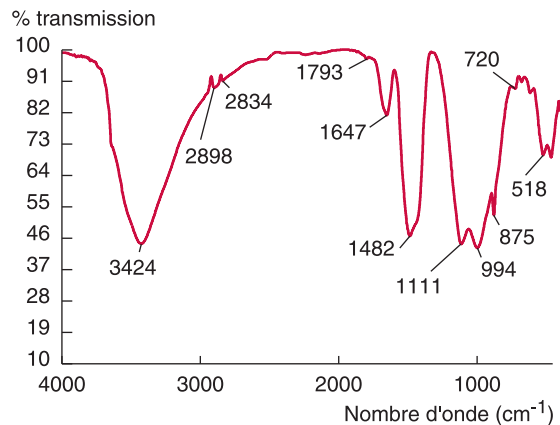


b Hydraté.

Fig. 5 - Spectres IRTF du CPJ-CEM II/B S20 L10 en pastille KBr 1 %.



a. Anhydre.



b. Hydraté.

Fig. 6 - Spectres IRTF du CLC-CEM V/A S23 V23 en pastille KBr 1 %.

importante de quelques coulis. Ce phénomène se traduit par un manque de remplissage aux points hauts du tracé des câbles avec présence, au-dessus du coulis sain, d'un produit de consistance pâteuse surmonté d'une couche d'eau et d'une poche d'air. Des expérimentations en laboratoire sur des tubes inclinés transparents ont permis de reproduire ces anomalies. On observe alors une migration spectaculaire d'un produit blanchâtre accompagnée par une remontée de bulles d'air. L'ensemble de ces remontées est concentré sur la génératrice supérieure et sur des lignes en « arête de poisson » réparties sur toute la longueur du tube et figurant des lignes de plus grande pente. Les analyses chimiques et minéralogiques effectuées au LCPC [24] ont montré qu'il s'agit d'un phénomène de ressuage amplifié par la présence de certains types d'adjuvants. Les espèces minérales formées pendant la prise du coulis se séparent simplement par différence de densité.

Lors de ces investigations physico-chimiques, nous n'avons pas examiné ces différents produits formés. Grâce aux informations disponibles actuellement dans notre banque de spectres IRTF des espèces minérales, nous avons complété la caractérisation de ces produits, dont les spectres IRTF sont reportés sur la figure 7.

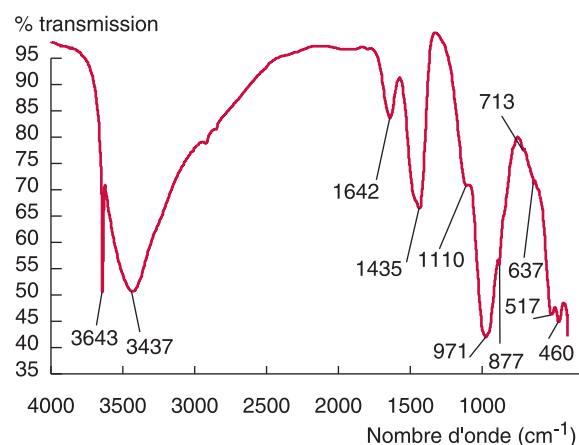
### Analyse infrarouge de la pâte grise située dans la partie haute du tube

Le spectre IRTF de la pâte grise, située en partie haute du tube (fig. 7a), comporte rigoureusement toutes les bandes caractéristiques d'un ciment hydraté. Cet échantillon est donc représentatif du coulis sain parfaitement hydraté. À titre d'information, l'adjuvant, dont le spectre IRTF est représenté sur la figure 7b, n'est pas détecté. En effet, sa concentration se situe en dessous du seuil de détection de la méthode.

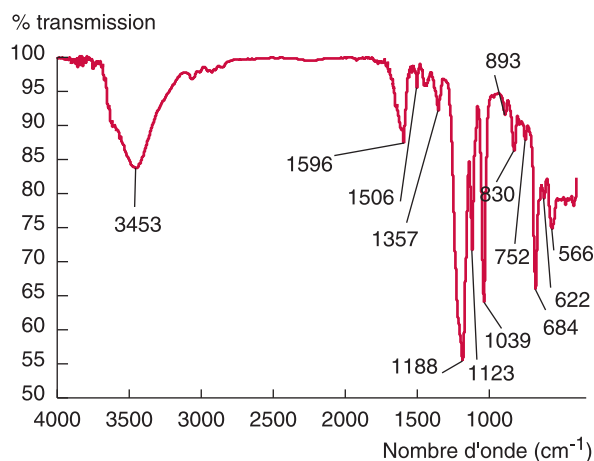
### Analyse infrarouge de la pâte blanchâtre

Le dépouillement du spectre IRTF (fig. 7c) révèle la présence de trois espèces majoritaires : l'ettringite, la calcite et la portlandite. Nous observons également des traces de ciment hydraté considérablement enrichi en adjuvant. Les caractéristiques des bandes lues sur le spectre IRTF de la pâte blanche (fig. 7c) sont reportées dans le tableau IV.

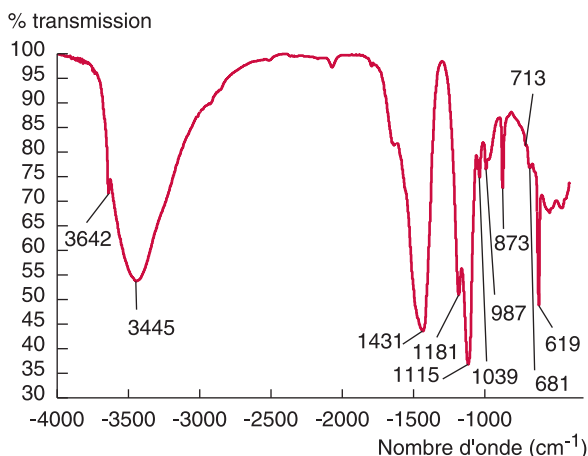
Nous pouvons donc dire que cette pâte blanche contient préférentiellement les produits d'hydratation des ciments les moins denses. Comme ce produit, ayant



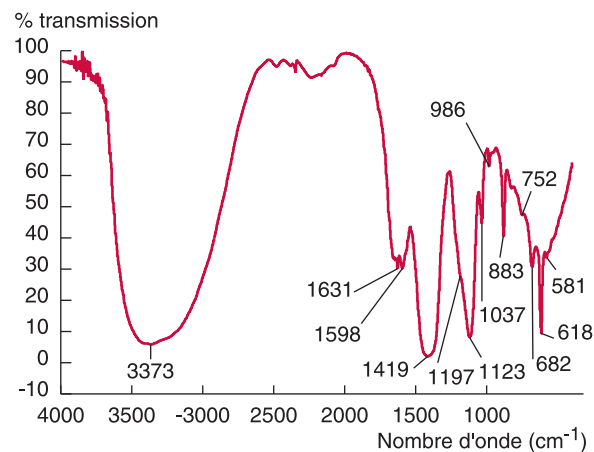
a. Pâte grise.



b. Adjuvant.



c. Pâte blanche.



d. Liquide jaune.

Fig. 7 - Spectres IRTF des produits formés lors des injections de coulis.

TABLEAU IV  
Espèces détectées sur le spectre IRTF de la pâte blanchâtre

Produits détectés	Estimation	Bandes caractéristiques (cm <sup>-1</sup> )
Ettringite	+++	1 115, 619
Calcite	+++	1 431, 873, 710
Portlandite	++	3 642
Ciment hydraté	+	987
Adjuvant	+	1 181, 1 039, 686

initialement la consistance d'une pâte humide et molle, durcit rapidement au contact de l'air après ouverture du tube incliné, la calcite doit vraisemblablement provenir de la carbonatation de la portlandite.

### Analyse infrarouge du liquide jaune surnageant

D'après le spectre IRTF de l'extrait sec de ce liquide (fig. 7d), réalisé selon la norme EN 480-8, ce produit est constitué d'eau de gâchage polluée par quelques traces de minéraux (extrait sec ≈ 4 %) et des mêmes constituants que la pâte blanchâtre. En effet, comme on peut le lire sur le tableau V, outre les bandes caractéristiques de l'eau, on retrouve sur le spectre IRTF du liquide jaune (fig. 7d) les mêmes bandes d'absorption que dans le cas précédent. Cette constatation n'est pas surprenante compte tenu du fait que le liquide considéré est directement en contact avec la pâte blanchâtre.

TABLEAU V  
Espèces détectées sur le spectre IRTF de l'extrait sec du liquide jaune

Produits détectés	Estimation	Bandes caractéristiques (cm <sup>-1</sup> )
Eau	++++	Large bande : 3 373
Ettringite	+++	1 123, 618
Calcite	+++	1 419, 883, 752
Adjuvant	++	1 197, 1 037, 682
Ciment hydraté	+	986

L'analyse infrarouge nous permet donc de dire que ce liquide jaune correspond à un ressuage de l'eau de gâchage, colorée par la présence d'adjuvant et conte-

nant des particules en suspension dont la composition est proche de celle de la pâte blanche.

L'analyse par spectrométrie IRTF des trois produits formés lors de l'injection d'un coulis à base de ciment est en accord avec les résultats des expertises minéralogiques réalisées au cours des études précédentes. Si nos investigations aboutissent aux mêmes conclusions, notre démarche reste cependant originale par son approche et sa rapidité d'exécution. Cette étude montre que la spectrométrie IRTF est un outil analytique à ne pas négliger dans un processus d'identification de produits minéraux plus ou moins complexes, notamment si on peut disposer d'une bibliothèque de spectres suffisante.

### Conclusion

La spectrométrie infrarouge est une méthode intéressante pour la reconnaissance des matériaux minéraux répertoriés dans une bibliothèque de spectres, la caractérisation partielle des liants hydrauliques et parfois le suivi de leurs hydratations.

Si la spectrométrie IRTF présente quelques limites (identification difficile du laitier et des pouzzolanes dans un mélange avec du clinker, perturbation due à la carbonatation, etc.), cette technique permet toutefois d'obtenir rapidement de nombreuses informations sur la composition des ciments. La rapidité d'exécution de la technique nous permet de disposer d'un spectre IRTF, quelques minutes après le prélèvement du matériau. La difficulté repose alors sur l'interprétation des bandes d'absorption et sur la portée du dépouillement final. Cependant, cette étape laborieuse est facilitée par la consultation d'une bibliothèque de spectres spécifiques aux matériaux couramment utilisés en génie civil. Même si le champ d'action de l'analyse IRTF s'avère parfois limité, les diverses applications de notre étude ont montré combien cette technique peut être intéressante pour la caractérisation physico-chimique de matériaux minéraux.

La spectrométrie IRTF est une méthode d'essai qui répond parfaitement aux exigences d'un diagnostic rapide et pertinent mais elle doit être impérativement complétée par d'autres investigations. Dans le cadre d'une première approche d'expertise sur un matériau inconnu, elle peut fournir une multitude d'informations intéressantes qui seront ensuite confirmées par des moyens analytiques mieux adaptés aux cas à traiter.

### RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- |                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                     |                                                                                                                                                                                                                                                                                                                     |
|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| <p>[1] BARON A., Application de la spectrométrie infrarouge à l'étude des ciments, <i>Bulletin de la société française de céramique</i>, <b>L 32/D 553</b>, pp. 73-83.</p> <p>[2] FIERENS P., VERHAEGEN A., VERHAEGEN J.-P. (1974), Étude de la formation de l'hydrocarboaluminate de calcium, <i>Cement and concrete research</i>, <b>vol. 4</b>, pp. 695-707.</p> | <p>[3] ROY D.M. (1958), <i>J. Amer. Ceram. Soc.</i>, <b>vol. 41</b>, pp. 479-491.</p> <p>[4] ROY D.M. (1958), <i>J. Amer. Ceram. Soc.</i>, <b>vol. 41</b>, pp. 293-299.</p> <p>[5] MIDGKLEY H.G. (1964), <i>The chemistry of cement</i>, ed. H.F.W. Taylor, Academic Press, <b>vol. 1</b>, pp. 117, 118 et 122.</p> |
|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|

- [6] TARTE P. (1966), *Silicates Industriels*, pp. 425-438.
- [7] BENSTED J. (1988), Thaumasite – a deterioration product of hardened cement structures, *Cemento*, **85** (1), pp. 3-10.
- [8] GHOSH S.N., HANDOO S.K. (1980), Infrared and raman spectral studies in cement and concrete (review), *Cement and concrete Research*, **10**, pp. 771-782
- [9] HANDOO S.K., GHOSH S.N. (1992), *Progress in Cement and Concret.*, **1**, pp. 222-252.
- [10] BENSTED J. (1990), Characterisation of sulfate wavebands in the infrared spectra of cement minerals, *Cemento*, **87**, pp. 137-146.
- [11] BELL G.M.M., BENSTED J., GLASSER F.P., LACHOWKI E.E., ROBERTS D.R., RODGERS S.A. (1993), *Instrumental investigations of hydration of class J oilwell cement*, *Advances in cement research*, **5**, n° 18, 71-79.
- [12] HENNING O. (1974), *An Infrared spectra of minerals*, Farmer, V. C, ED., Mineralogical Society, London.
- [13] HUGHES T.L., METHUEN C.M., JONES T.G.J., PELHMAN S.E., FLECHER P., HALL C. (1995), *Determining cement composition by fourier transform infrared spectroscopy*, Ed. Elsevier science Inc., **2**, pp. 91-104.
- [14] DUTTA D.K., BORDOLIO D., BORTHAKUR P. (1995), Hydration of portland cement clinker in the presence of carbonaceous materials, *Cement and concrete research*, **vol. 25**, Issue 5, pp. 1095-1102.
- [15] MARTINEZ-RAMIREZ S. (1999), Influence of SO<sub>2</sub> deposition on cement mortar hydration, *Cement and concrete research*, **vol. 29**, Issue 1, pp. 107-111.
- [16] GAO X.F., LO Y., TAM C.M., CHUNG C.Y. (1999), Analysis of the infrared spectrum and microstructure of hardened cement paste, *Cement and concrete Research*, **vol. 29**, Issue 6, pp. 805-812.
- [17] MOLLAH M.Y.A., WENHONG W., SCHENNACH R., COCKE D.L.(2000), A Fourier transform infrared spectroscopic investigation of the early hydration of Portland cement and the influence of sodium lignosulfonate, *Cement and concrete Research*, **vol. 30**, Issue 2, pp. 267-273.
- [18] FARCAS F., TOUZÉ Ph. (1999), *Étude par spectrométrie IRTF des ciments anhydres et hydratés*, Rapport de travail interne LCPC, 24 pages.
- [19] CIMbéton (1997), *Ciments et bétons : l'essentiel*, Collection technique.
- [20] AFNOR, *Ciments courants ; composition, spécifications et critères de conformité*, **NF P 15-301**, juillet 1996
- [21] BARON J., SAUTEREY R. (1982), *Le béton hydraulique*, Presses de l'École nationale des Ponts et Chaussées, 560 pages.
- [22] DIVET L., RANDRIAMBOLOLONA R. (1998), Delayed ettringite formation : The effect of temperature and basicity on the interaction of sulfate ans C-S-H phase, *Cement and Concrete Research*, **vol. 28**, pp. 357-363.
- [23] Fascicule spécial n° 99-11 : Additif n° 2 au fascicule n° 65A, Circulaire n° 99-54 du 20 août 1999 instituant un avis technique des coulis d'injection pour conduits de précontrainte, délivré par la commission interministérielle de la précontrainte.
- [24] SETRA-CTOA (1996), Coulis de précontrainte adjutés (suite...), *Bulletin des ouvrages d'art*, **23**, mars.

## ABSTRACT

### Infrared Fourier Transform (IRFT) spectrometry. A valuable technique for characterizing cement

F. FARCAS, Ph. TOUZÉ

Infrared spectrometry, which is frequently applied to analyze organic compounds, is still very little used for the characterization of mineral products, in spite of technical advances that have considerably improved the quality of infrared spectra, in particular the use of the Fourier transform in signal processing. This paper shows that infrared Fourier transform spectrometry can be a valuable technique for characterizing cement, in particular in the context of structural surveys ; however, the identification of some constituents remains problematic.

The authors have built up a specific library of IRFT spectra (in transmission mode) for the constituents and the different phases of anhydrous and hydrated cement and use this data to characterize synthetic and industrial concrete. They describe how IRFT spectrometry can be used to monitor the cement hydration process.

The paper shows that IRFT analysis constitutes a valuable analytical tool providing rapid and accurate diagnosis. For example, this technique is used to characterize the products formed during the bleeding that occurs when grout is injected into prestressing ducts.