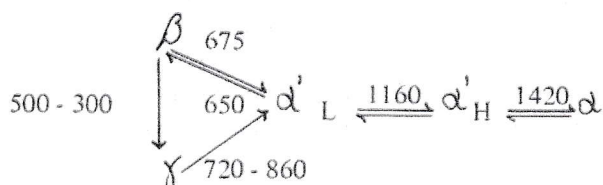


POLYMORPHISME DU SILICATE BICALCIQUE Ca_2SiO_4

Mme M. REGOURD
Faculté des Sciences d'Orsay France

Cinq formes du silicate bicalcique existent entre la température ambiante et 1500°C . Ces phases sont différentes. De plus, comme le montre le schéma suivant, la séquence des transformations au chauffage diffère de celle du refroidissement.



L'identification de la transition $\alpha'_H \rightleftharpoons \alpha'_L$ à 1160°C est récente. Toutes les transformations allotropiques sont observées, à la fois, en analyse thermique différentielle et en diffraction X à haute température.

ETUDE DU POLYMORPHISME DE Ca_2SiO_4 EN DIFFRACTION X

Nous avons étudié le polymorphisme du silicate bicalcique, en diffraction X à haute température à l'aide d'une chambre à focalisation, présentée en 1962 (1), mise au point par M. BIGARE (2).

a) Chambre de diffraction X à haute température

La chambre, de 120 mm de diamètre (fig. 1), est associée à un monochromateur à cristal de quartz taillé et courbé, réglé sur la composante α_1 de la radiation $K\alpha$ du cuivre. Cette combinaison offre une bonne dispersion ($2\text{ mm}/1^\circ$, 2θ) et supprime la résolution des composantes α_1 , α_2 en dehors de la zone d'achromatisation.

Le porte-échantillon (fig. 2) est une grille de platine rhodié qui sert également de corps chauffant (l'intensité maximale est de 25 ampères sous une tension de 5 volts). L'épaisseur de la couche étalée sur la toile ($1025\text{ mailles}/\text{cm}^2$, fil de Pt-Rh 10 % de 60μ) est inférieure à 0,1 mm et doit être aussi uniforme que possible. Afin de corriger l'effet de la dilatation ther-

mique, on exerce une légère traction de la grille à l'aide de la vis V.

La température de la grille n'est pas uniforme. Cependant, si on protège le ruban contre les courants de convection, les pertes par les bords sont réduites et une région centrale de température maximale peut être définie approximativement. Le faisceau de rayons X passe par le centre de rotation du porte-échantillon. Ainsi, la région irradiée est celle dont la température peut être considérée comme la plus constante.

Les raies Debye-Scherrer sont, à haute température, aussi fines qu'à l'ambiante. La température est donc assez bien définie mais elle est difficile à mesurer. Nous nous sommes contentés d'une évaluation indirecte. Nous avons établi une courbe de correspondance entre l'intensité du courant de chauffage et la température de la grille porte-échantillon pour des points de transition connus.

L'influence de la croissance des cristaux aux points de transformation n'est pas sensible. Il n'apparaît aucune ponctuation des raies parce que les normales à un plan réticulaire en position de réflexion, font toujours un grand angle ($\theta + 60^\circ$) avec l'axe d'oscillation de l'échantillon. Cette disposition assure le passage, dans le faisceau incident, d'un grand nombre de cristaux en position de Bragg et réalise la continuité des raies à toute température.

Nous pouvons, ainsi, obtenir en température croissante ou décroissante, une suite discrète de diagrammes de haute résolution. Dans la région de 30° (2θ), les composantes d'un doublet dont les distances réticulaires diffèrent de $2 \times 10^{-3}\text{ \AA}$ sont séparées et facilement pointables.

b) Structure cristalline des différentes formes de Ca_2SiO_4

Les structures des cinq formes du silicate bicalcique sont construites à partir de tétraèdres SiO_4 reliés par des atomes de Ca. L'arrangement des motifs structuraux

change d'une forme à l'autre, les diagrammes Debye-Scherrer sont différents (fig. 3).

1.) De toutes les formes de Ca_2SiO_4 , la variété α qui existe entre 1420 et 2130 °C (son point de fusion) est la moins bien étudiée. Les paramètres hexagonaux $a = 5.526$, $c = 7.307$ Å ont été calculés à l'aide d'un diagramme de poudre à 1500 °C. La structure serait analogue à celle de la glasérite $\text{Na K}_3(\text{SO}_4)_2$, trigonale, de groupe spatial $P\bar{3}m1$.

2.) Il existe deux formes α' dont les domaines de stabilité sont respectivement 1420-1160 ° et 1160-650 °. La transformation $\alpha'_H \longrightarrow \alpha'_L$ a été observée par NIESEL et THORMANN (3) en ATD et nous-mêmes en diffraction X (4).

- α'_H ou forme haute est orthorhombique de paramètres $a = 5.595$, $b = 9.538$, $c = 6.859$ Å, à 1250 °C, groupe spatial Pmcn. La structure serait analogue à celle de β K_2SO_4 ,

- α'_L ou forme basse est également orthorhombique mais les paramètres a et b sont doublés. Nous avons, dans un diagramme à 1000 °C, décelé cinq raies de surstructure (fig. 4). La maille élémentaire est définie par $a = 11.186$, $b = 18.939$, $c = 6.838$ Å, groupe spatial Pmcn.

Une maille équivalente $a = 11.07$, $b = 18.80$, $c = 6.85$ Å a été obtenue simultanément par SUZUKI et YAMAGUCHI (5) à partir de monocristaux de α'_L stabilisés, à la température ambiante, par une addition de 11.2 % (en poids) de BaO.

3.) Le réseau de la forme β de Ca_2SiO_4 pur, métastable à la température ambiante, est monoclinique de paramètres $a = 5.506$, $b = 6.749$, $c = 9.304$ Å, $\beta = 94,62^\circ$, groupe spatial $P2_1/n$. La structure déterminée à l'aide de monocristaux stabilisés, à la température ambiante, par 0,5 % de B_2O_3 (6) est formée de tétraèdres SiO_4 indépendants reliés par deux sortes d'atomes Ca_I et Ca_{II} . La coordination de Ca_I et Ca_{II} est irrégulière, elle varie de 6 à 9.

4.) La forme γ , stable à la température ambiante est orthorhombique de paramètres $a = 5.087$, $b = 6.769$, $c = 11.234$ Å, groupe spatial Pmcn. La structure est du type olivine Mg_2SiO_4 (7). Tous les ions Ca sont coordonnés octaédriquement.

NATURE DES TRANSFORMATIONS DE Ca_2SiO_4

Pour décrire le processus de passage d'une phase à l'autre, nous devons considérer successivement les transformations observées en température décroissante puis en température croissante (8).

1.) en température décroissante

Nous partons de la phase α stable à haute température ($t > 1420^\circ$).

- $\alpha \longrightarrow \alpha'_H$: La transformation est réversible sans hystérèse, le signal ATD est important. On ne peut caractériser les changements de structure de l'inversion $\alpha \longrightarrow \alpha'_H$ avec certitude. SMITH, MAJUMDAR et ORDWAY (7) suggèrent que certains tétraèdres SiO_4 tournent autour de leur sommet. La rapidité de la transformation est certainement facilitée

par la température élevée bien qu'il y ait un réarrangement structural.

- $\alpha'_H \longrightarrow \alpha'_L$: A cette transition correspond un signal ATD, de très faible amplitude, réversible sans hystérèse (3). La transformation est "de déplacement" (9). C'est probablement une transition ordre-désordre (3). Les diagrammes Debye-Scherrer assez semblables ne se distinguent que par les raies faibles de surstructure (fig. 5).

- $\alpha'_L \longrightarrow \beta$ à 650 °. La transformation, réversible, présente une hystérèse de 25 °. Elle entraînerait une rotation du tétraèdre SiO_4 , un changement dans la coordination des ions Ca (7).

- $\beta \longrightarrow \gamma$: La phase γ se forme, à partir de la variété β , suivant le processus $\alpha'_L \rightleftharpoons \beta \longrightarrow \gamma$. La transition, monotrope, entraîne une variation de volume de 12 %, provoquant un effusément. Du point de vue structural, la transition $\beta \longrightarrow \gamma$ est une transformation de première coordination (10). D'après SMITH, MAJUMDAR et ORDWAY (7) elle doit être considérée comme "semi-reconstructive" (9) à cause du déplacement important de certains atomes de Ca. La nature lente de la transformation est peut-être due à la complexité des réajustements de liaison. La transformation $\beta \longrightarrow \gamma$ a des caractères bien particuliers. On observe qu'elle se produit à des températures variées suivant les échantillons 525 ° (11), 450 ° (12), 400 ° (13), 375 ° (14), 300 ° (15, 16). De plus, elle n'est pas complète. On obtient généralement un mélange $\beta + \gamma$, mais en proportion variable.

2.) en température croissante

A la température ambiante, on peut partir de la forme β ou de la forme γ .

- β Ca_2SiO_4 . Les transformations $\beta \longrightarrow \alpha'_L$ à 675 °, $\alpha'_L \longrightarrow \alpha'_H$ à 1160 °, $\alpha'_H \longrightarrow \alpha$ à 1420 °, visibles en ATD sont confirmées par les rayons X.

- γ Ca_2SiO_4 . A partir de la phase γ , α'_L se forme lentement entre 720 et 860 °. Le pic ATD est étalé. Les diagrammes de diffraction X réalisés à 750 et 850 ° montrent la coexistence des deux formes γ et α'_L (fig. 6).

On peut expliquer les différents caractères des transformations $\beta \longrightarrow \alpha'_L$ et $\gamma \longrightarrow \alpha'_L$ par des considérations structurales. Si la structure de α'_L est peu différente de β , elle est très différente de γ . La transformation $\gamma \longrightarrow \alpha'_L$ est "semi-reconstructive" (9), elle implique une rotation des tétraèdres SiO_4 , le changement de coordination de Ca et un déplacement appréciable de certains atomes de Ca (7). Comme dans la transformation $\beta \longrightarrow \gamma$, sa nature lente est peut-être due à la complexité des réajustements de liaison.

TRANSFORMATION $\beta \longrightarrow \gamma$

Les problèmes les plus intéressants du polymorphisme du silicate bicalcique sont ceux de la transformation $\beta \longrightarrow \gamma$ et les conditions de stabilisation des formes β et γ .

1.) influence de la germination

Les cristaux de γ sont formés à partir des cristaux de β par germination et croissance : la germination de γ dans β est difficile à cause des arrangements complexes nécessaires pour créer le germe de la nouvelle phase mais dès que le germe est formé, sa croissance est rapide. Ainsi il est possible d'expliquer le rôle de la taille des grains dans la stabilité de la phase β (17). La forme α' en petits grains donne des petits cristaux de β qui ne contiendront pas de germe γ (la probabilité d'avoir un germe dans un grain est proportionnelle au volume du grain) et ne se transformeront pas (fig. 7). On peut donc préparer la forme β par réaction à l'état solide entre CaO et SiO₂ à 1100°C. Dans le domaine de stabilité de la phase α'_L , le rapport vitesse de croissance/vitesse de germination est faible ou pratiquement nul.

Par contre, la phase γ sera préparée à 1500°C puis refroidie lentement jusqu'à 1400°. Le passage lent de la transformation $\alpha \longrightarrow \alpha'_H$ permet la croissance des cristaux et favorise la transformation $\beta \longrightarrow \gamma$.

2.) influence de la pression

Il est possible de provoquer à froid, une transformation $\beta \longrightarrow \gamma$ partielle (18) par percussion de pastilles ou par écrasement entre les plateaux d'une presse hydraulique (10 tonnes/cm²). La transformation est déclenchée par la naissance de germes de γ lors du cisaillement du cristal sous l'effet de la compression.

3.) stabilisation par écart à la stoechiométrie et addition d'ions étrangers

- CaO en excès (< 1 %) stabilise la forme β . L'effet spécifique de la chaux est indépendant de celui de la taille. Un excès de SiO₂ (< 1,5 %) modifie la distribution des vitesses de croissance dans le cristal et favorise la transformation $\beta \longrightarrow \gamma$ (10).
- B₂O₃ est le stabilisant classique de β C₂S (6). Pour une proportion inférieure à 0,5 % (en poids) de β B₂O₃, le réseau de β C₂S n'est pas modifié de manière sensible (fig. 8). D'autres oxydes étrangers tels que Na₂O, K₂O, Al₂O₃, MgO, Fe₂O₃ stabilisent la forme β .

CONCLUSION

Il existe des relations entre les structures cristallines et les propriétés hydrauliques des différentes variétés de Ca₂SiO₄.

L'activité hydraulique est liée principalement à la coordination irrégulière des ions Ca. Dans la forme β , le polyèdre de coordination est irrégulier, les liaisons les plus longues facilitent l'hydratation. Par contre, la forme γ est reconnue inerte (11) ou peu hydraulique (19). Cette inertie est liée à la coordination symétrique des ions Ca (20) et à la grande force des liaisons Ca-O due à la coordination basse de Ca (7). Le silicate bicalcique est un des quatre constituants anhydres du ciment portland. La bélite correspond généralement à une forme β de réseau légèrement mo-

difié (4) par l'addition d'ions étrangers. Elle possède de bonnes propriétés hydrauliques.

Parce qu'elle est inerte hydrauliquement et qu'elle provoque un effusement lors de sa formation à partir de la variété β , la forme γ diminue les propriétés du ciment (hydratation, résistances mécaniques). D'où l'importance pratique des études sur la transformation $\beta \longrightarrow \gamma$ et la stabilisation de la forme β . Ces recherches effectuées dans le laboratoire de Physique des Solides de la Faculté des Sciences d'Orsay sous la direction du Professeur A. GUINIER sont réalisées en collaboration avec le C.E.R.I.L.H. (CENTRE D'ETUDES ET DE RECHERCHES DE L'INDUSTRIE DES LIANTS HYDRAULIQUES).

BIBLIOGRAPHIE

- 1) N. YANNAQUIS, M. REGOURD, Ch. MAZIERES et A. GUINIER. Sur le polymorphisme du silicate dicalcique. *Bull. Soc. Franç. Minéral. Crist.*, 85, 271-281 (1962).
- 2) M. BIGARE. Mise au point d'une chambre de diffusion X à haute température sous atmosphère contrôlée. Etude d'une série de solutions solides d'alumine dans le silicate tricalcique. *Rev. Matér. Constr.* n° 598-599, 325-344, n° 600, 394-404, (1965). *Publ. Techn.* n° 166 CERILH.
- 3) K. NIESEL et P. THORMANN. Die Stabilitätsbereiche der Modifikationen des Dicalciumsilikats. *T. Tonind. Ztg. Dtsch.*, 91, 9 ; 362-369 (1967).
- 4) M. REGOURD, M. BIGARE, J. FOREST and A. GUINIER. Synthesis and crystallographic investigations of some belites. *Supplementary Paper n° I-10 Fifth International Symposium on the chemistry of cement, Tokyo (6-12 oct. 1968).*
- 5) K. SUZUKI and G. YAMAGUCHI. A structural study on α' Ca₂SiO₄. *Supplementary Paper n° I-92, Fifth International Symposium on the chemistry of cement, Tokyo (6-12 oct. 1968).*
- 6) C.M. MIDGLEY. Crystal structure of β Dicalcium Silicate. *Brit. J. Appl. Phys.* 3, 277-282 (1951) *Acta Cryst.* 5, Part 3, 307-312 (1952).
- 7) D.K. SMITH, A.J. MAJUMDAR and F. ORDWAY. The crystal structure of γ dicalcium silicate. *Acta Cryst.* 18, 787-795 (1965).
- 8) A. GUINIER and M. REGOURD. Structure of Portland Cement Minerals. *Principal Paper. Part I. Session 1. Fifth International Symposium on the chemistry of cement, Tokyo (6-12 oct. 1968).*
- 9) M.J. BUERGER. Crystallographic aspects of phase transformations. *Symposium on the Phase Transformations in Solids. Cornell. University, 1948, 183-211 (John WILEY and Sons Inc. New-York, 1951).*
- 10) N. YANNAQUIS et A. GUINIER. La transformation polymorphique $\beta \longrightarrow \gamma$ de l'orthosilicate de calcium. *Bull. Soc. Franç. Minéral. et Cristal.* 82, 126-136 (1959).
- 11) R.W. NURSE. The dicalcium Silicate Phase. *Third International on the chemistry of cement, London (1952). Cement and Concrete Association, London*

- (1954), p. 56-77.
- 12) F.I. VASENIN. Transformations polymorphiques de l'orthosilicate de calcium (en russe). Zh. Priklad. Khim. S.S.S.R. 21, 10-17 (1948).
 - 13) W. KURDOWSKI. Polymorphic Transformation of Dicalcium Silicate at Low Temperatures. Proceedings of the 6th conference on the Silicate Industry. Budapest, 1961. Akademiai Kiado, Budapest. Ed. B. BEKE and F. TAMAS, 263-272 (1963).
 - 14) H. FUNK. Über die Stabilisierarbeit der Hochtemperatur modifikationen des Dikalziumsilikates α , α' und β Ca_2SiO_4 . Silikattechnik, Dtsch. 6, 186-189 (1955).
 - 15) F. WOLF und J. HILLE. Über die Stabilisierung des β Dikalziumsilikates durch elementaren Kohlenstoff. Silikattechnik, Dtsch. 10, 530-536 (1959).
 - 16) T. SASAKI und Y. SUZUKAWA. Über den Einfluss von Eisenoxyd auf die $\beta \longrightarrow \gamma$ Umwandlungstempertur von Dicalcium-Silikat. Zement Kalk Gips, Dtsch. 17, 5, 196-198 (1964).
 - 17) A. GUINIER et N. YANNAQUIS. Polymorphisme du silicate bicalcique. C.R. Acad. Sci. 244, 2623-2625 (1967).
 - 18) N. YANNAQUIS and A. GUINIER. Discussion of NURSE'S Paper. Phase Equilibria and Constitution of Portland Cement Clinker. Fourth Symposium on the Chemistry of Cement, Washington 1960. National of Standards. Monograph 43, Vol 1, p. 21-23.
 - 19) G.D. URYVAEVA. Sur les propriétés hydrauliques de γ C_2S (en russe). Izvest. Sibirsh. Akad. Nauk. S.S.S.R. Series Khim no 7, 2, 113-118 (1965).
 - 20) J.W. JEFFERY. The tricalcium Silicate Phase. Third International Symposium on the Chemistry of Cement, London, 1952. Cement and Concrete Association, London, 1954, p. 30-48.

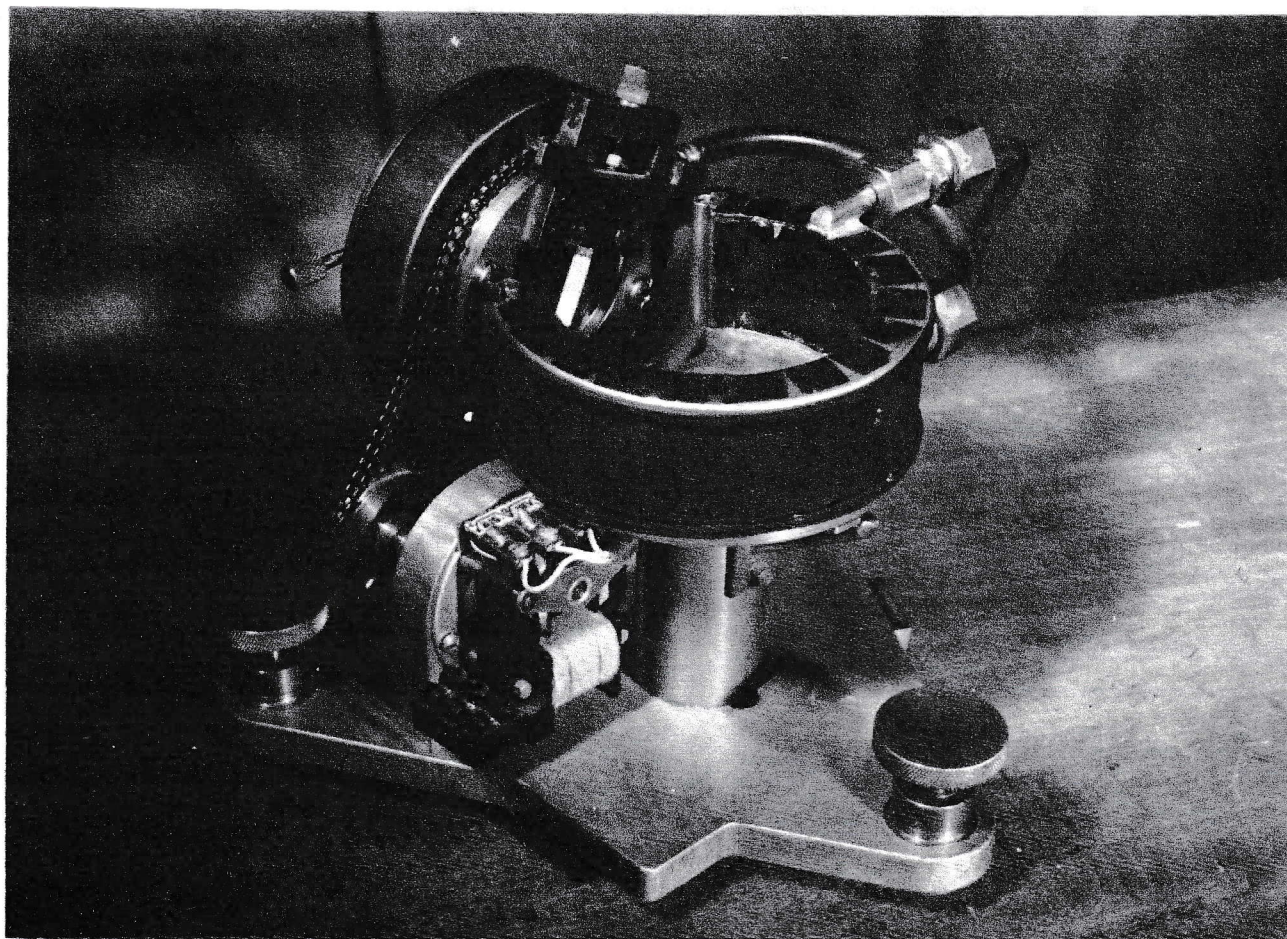


Fig. 1 - Vue d'ensemble de la chambre GUINIER à haute température.

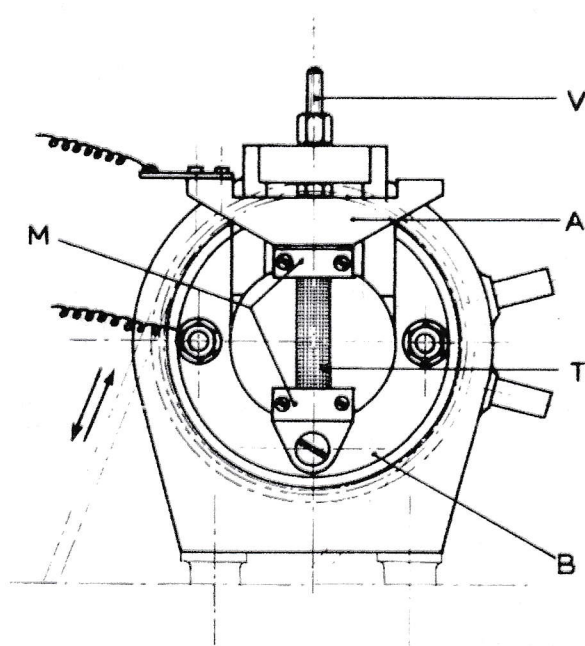


Fig. 2 - Détail du porte-échantillon :

A : électrode mobile, B : électrode fixe,
M : bornes de connexion, T : toile Pt-Rh 10,
V : vis de traction de la grille Pt-Rh.

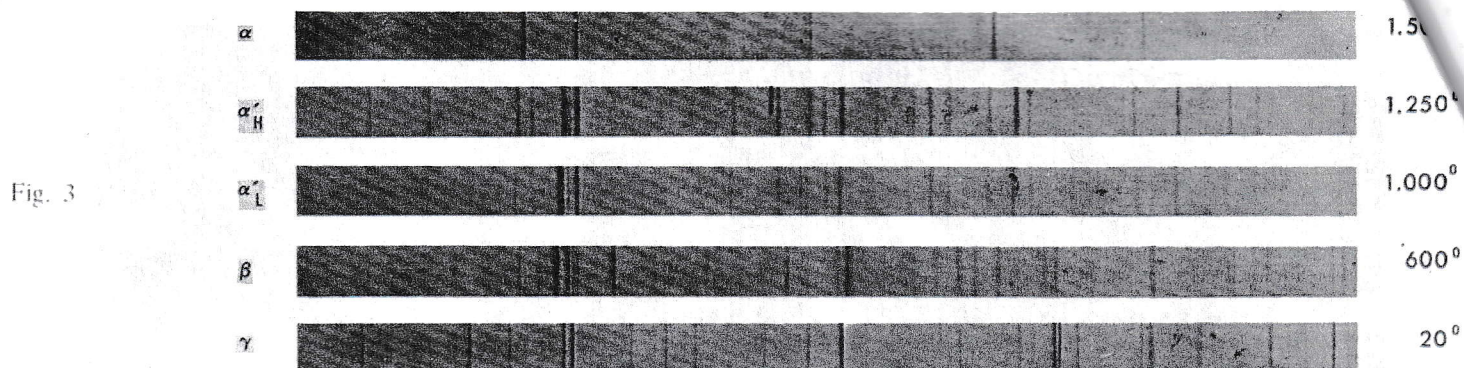


Fig. 3

Fig. 3 - Diagrammes de poudre des cinq formes du silicate bicalcique stables entre la température ambiante et 1500°C.

Fig. 4

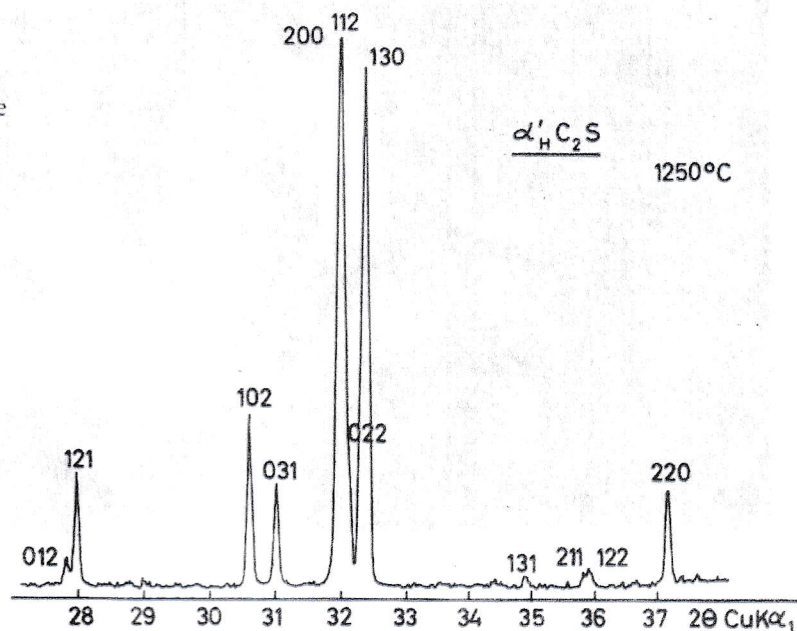


Fig. 4 - Enregistrements microdensitométrés des diagrammes photographiques de α'_H à 1250°C et α'_L à 1000°C. Les raies 122, 341, 350, dans la forme α'_L , sont des raies de surstructure : les paramètres a et b sont doublés. C_2S est une formule abrégée, C correspond à CaO et S à SiO_2 .

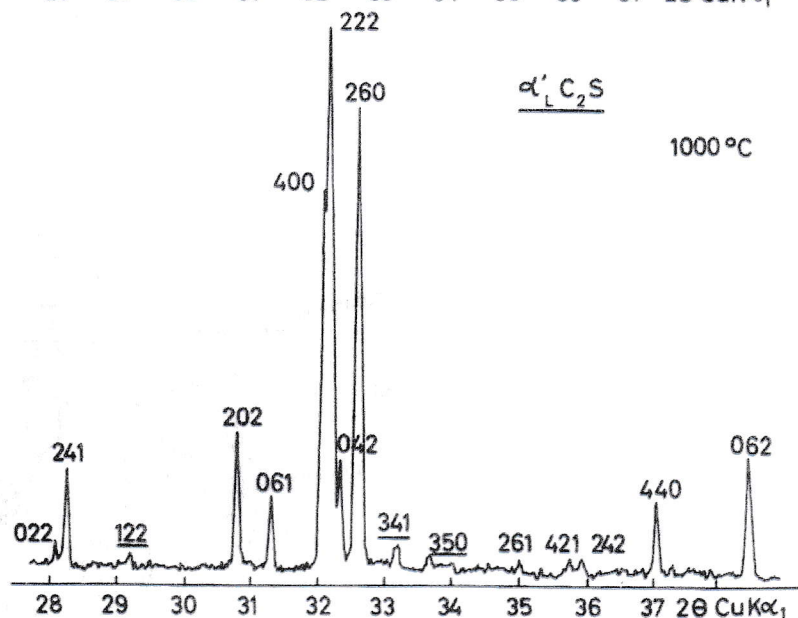


Fig. 5 - Transformation $\alpha'_H \rightarrow \alpha'_L$. Les deux diagrammes pris sur un même film grâce à un cache mobile sont peu différents. Les raies de surstructure de la forme α'_L , visibles sur la figure 4, ont été obtenues après une surexposition du diagramme.

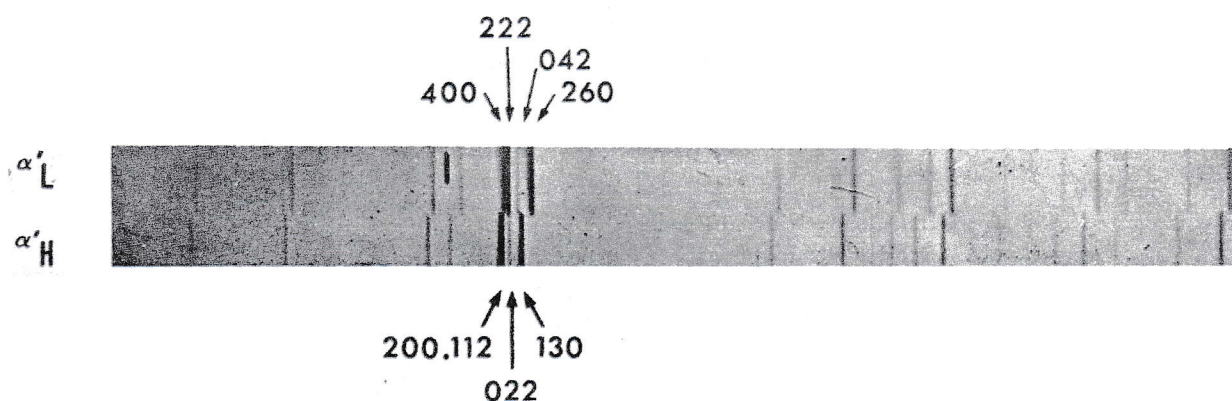


Fig. 5

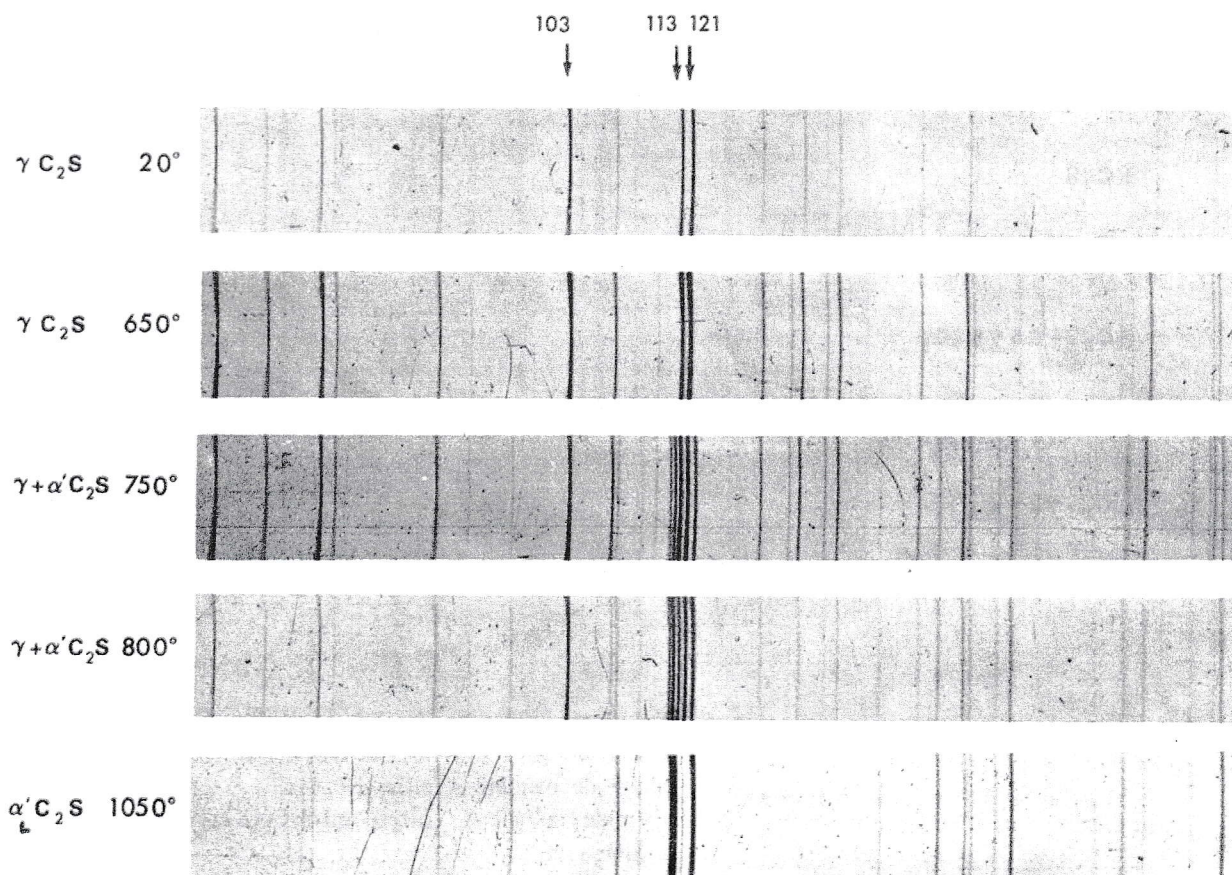


Fig. 6 - Transformation $\gamma \longrightarrow \alpha'_L$: la transition est lente. A 750° et 800°C . les formes γ et α'_L coexistent.

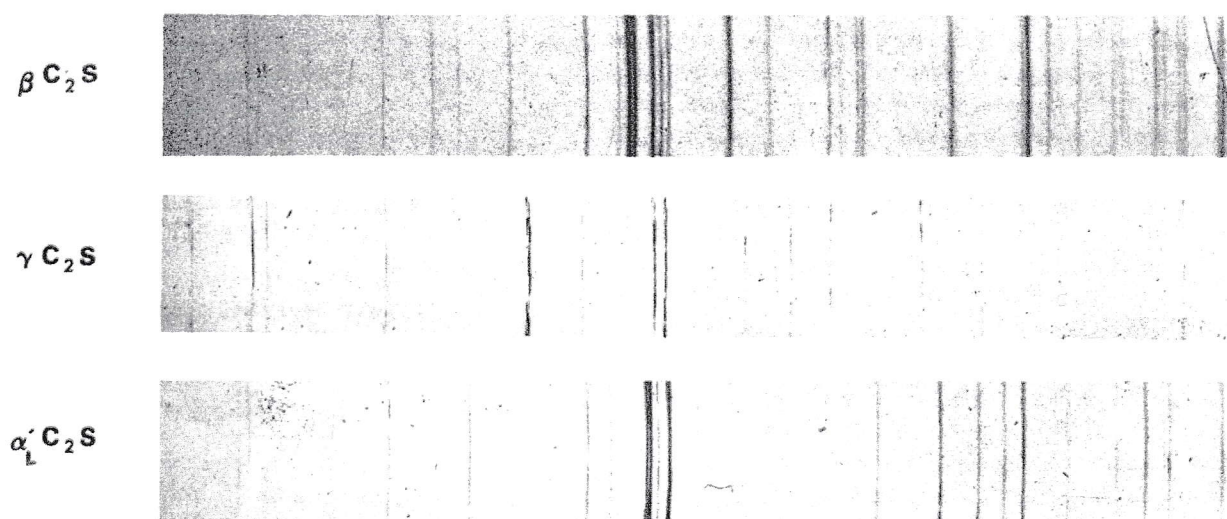


Fig. 7 - Diagrammes Debye-Scherrer d'échantillons immobiles. Les raies de la forme γ sont ponctuéées, tandis que, dans les mêmes conditions, celles de la forme β sont continues. Les cristaux de la forme β , inférieurs à 5μ , ont été obtenus à partir de petits cristaux de α'_L . Les cristaux de la forme γ (de 10 à 100μ) proviennent de gros cristaux de α' qui ont grossi au passage de la transition $\alpha \longrightarrow \alpha'_H$.

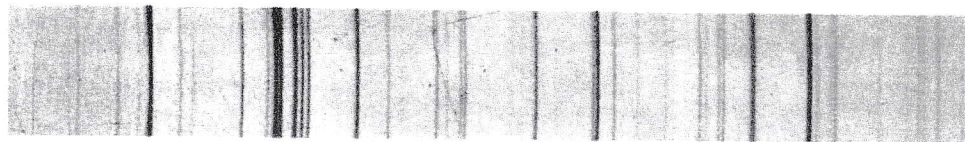
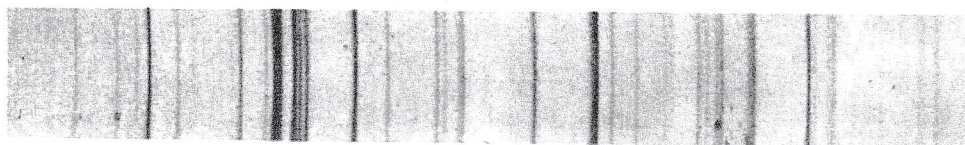
$\beta \text{C}_2\text{S}$

 $\beta \text{C}_2\text{S} + 0.5\% \text{B}_2\text{O}_3$

 $\beta \text{C}_2\text{S} + 2\% \text{B}_2\text{O}_3$


Fig. 8 - Solutions solides de $\text{Ca}_2\text{SiO}_4 + \text{B}_2\text{O}_3$. Le réseau de $\beta \text{C}_2\text{S} + 0,5\% \text{B}_2\text{O}_3$ n'est pas altéré de manière significative. C_2S est une formule abrégée, C correspond à CaO et S à SiO_2 .