



**Les phénomènes de  
remplacement isomorphe  
dans l'aluminate tricalcique**

**Recherches structurales sur les constituants  
des ciments**

**II**

**Les phénomènes de remplacement isomorphe  
dans l'aluminate tricalcique**

**P. TARTE,**

Docteur en Sciences  
Institut de Chimie à Liège

# Recherches structurales sur les constituants des ciments

## II. Les phénomènes de remplacement isomorphe dans l'aluminate tricalcique

par P. TARTE

Université de Liège, Institut de Chimie,  
Liège, Belgique

### INTRODUCTION.

Dans le calcul de la composition chimique potentielle des clinkers, l'aluminate tricalcique  $3\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3$  est généralement considéré comme une phase pure, et l'on néglige les différents constituants qui pourraient s'y trouver en solution solide. Il est cependant bien établi maintenant que certains constituants — essentiels ou accessoires — du clinker peuvent se substituer partiellement, soit au calcium, soit à l'aluminium, mais il n'existe pas encore d'étude vraiment systématique de ces solutions solides et de leurs domaines d'existence. Nous discuterons dans cet article les résultats d'un tel travail, entrepris dans un double but :

a) déterminer dans quelle mesure les constituants d'un clinker peuvent entrer en solution solide dans la structure de l'aluminate tricalcique ;

b) étudier les solutions solides formées avec certains oxydes non présents dans les clinkers, mais dont le comportement peut nous renseigner sur la structure de l'aluminate tricalcique, structure qui n'a pas encore été élucidée actuellement.

Nous comparerons nos résultats avec des données récemment publiées par Moore, d'une part (1), par Burdick et Day, d'autre part (2).

### TECHNIQUES EXPERIMENTALES.

Les méthodes de synthèse et d'investigation physico-chimiques (essentiellement diffraction des rayons X et spectrométrie d'absorption infrarouge) ont été indiquées dans un travail antérieur (3). Comme précédemment, la limite de composition des solutions solides a été déduite des angles de diffraction correspondant aux raies 8.8.0, 12.4.0 et 12.8.4.

### RESULTATS.

#### A. Etude diffractométrique. - Limite de composition des solutions solides.

##### 1° *REPLACEMENT ISOMORPHE DE L'ALUMINIUM PAR UN ELEMENT TRIVALENT.*

Les éléments trivalents considérés dans cette étude sont les suivants : Fe, Cr et Ga.

Parmi ces substituants, seul le fer présente un intérêt pratique en chimie des ciments ; mais comme nous le montrerons plus loin, le comportement du chrome et du gallium peut nous donner des renseignements importants sur la coordinence de l'aluminium. D'autre part, ces remplacements ont été étudiés, aussi bien pour l'aluminate tricalcique  $\text{C}_3\text{A}$  que pour son homologue  $3\text{SrO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3$  ( $\text{Sr}_3\text{A}$ ), ceci en vue de mettre en évidence une éventuelle influence des dimensions de maille ( $a_0 = 15,26$ , Å pour  $\text{C}_3\text{A}$  ;  $15,83$ , Å pour  $\text{Sr}_3\text{A}$ ) sur la composition limite des solutions solides obtenues.

Nous avons rassemblé dans la figure 1 les résultats des mesures de position de la raie 12.8.4 en fonction de la composition des systèmes  $3\text{CaO}\cdot(\text{Al}_{1-x}\text{M}_x)_2\text{O}_3$ , pour  $\text{M} = \text{Fe}, \text{Cr}$  et  $\text{Ga}$ . La figure 2 est relative aux composés analogues de strontium. On peut en tirer immédiatement les conclusions suivantes :

1° dans les deux cas ( $\text{C}_3\text{A}$  ou  $\text{Sr}_3\text{A}$ ), on n'observe aucune variation significative de l'angle de diffraction lorsque l'on tente de remplacer Al par Cr.

2° Dans le cas de  $\text{C}_3\text{A}$ , le remplacement isomorphe Al-Ga est possible dans un domaine de compositions beaucoup plus étendu que celui du remplacement Al-Fe (30 atomes % dans le premier cas, contre 10 atomes % dans le second).

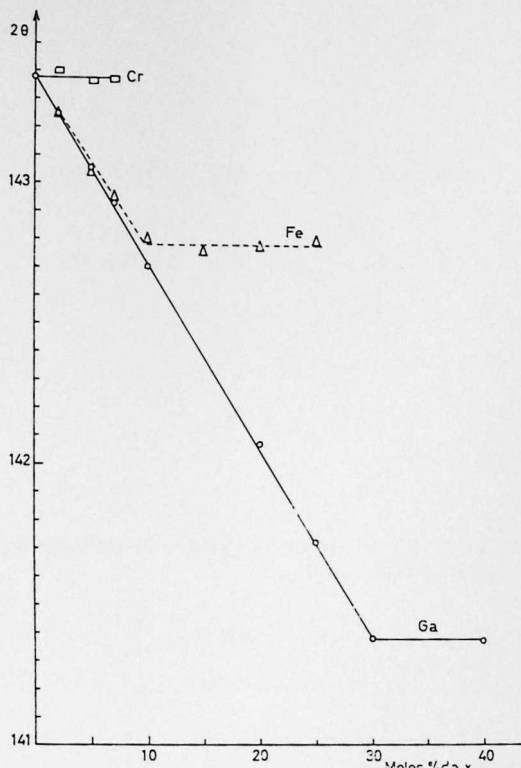


Fig. 1. — Angle de diffraction  $2\theta$  (pour la radiation  $K\alpha_1$  du fer et la raie 12.8.4) de solutions solides  $C_3(A,X)$  en fonction de la teneur en X (exprimée en moles %). X = Cr, Fe ou Ga.

*Diffractiehoeken  $2\theta$  (voor de straling  $K\alpha_1$  van ijzer en lijn 12.8.4.) van de vaste oplossingen  $C_3(A,X)$  in functie van het gehalte in X (uitgedrukt in mol %). X = Cr, Fe of Ga.*

3° Si l'on compare les possibilités de substitution pour  $C_3A$  et  $Sr_3A$  (fig. 1 et 2), il apparaît immédiatement que ces possibilités sont considérablement plus étendues dans le cas du composé de strontium : la limite du remplacement Al-Ga passe de 30 à plus de 80 atomes % (\*); quant au système  $3SrO \cdot (Al,Fe)_2O_3$ , la relation entre la composition et l'angle de diffraction présente une allure anormale (fig. 2), et nous n'avons pas poussé nos investigations au-delà d'une composition à 40 moles % de  $Fe_2O_3$ ; mais la partie linéaire (ou quasi-linéaire) de la relation s'étend bien

(\*) La dernière composition actuellement étudiée (80 % de Ga) paraît en-deçà de la limite de formation des solutions solides. Quelques expériences seront encore nécessaires pour résoudre définitivement ce point. Notons cependant qu'il correspond à la composition globale  $3 SrO \cdot Ga_2O_3$ , un diagramme de diffraction différent des précédents. Si cette composition correspond effectivement à un composé défini (ce qui n'est pas établi), ce composé ne serait donc pas isomorphe de  $3 SrO \cdot Al_2O_3$ .

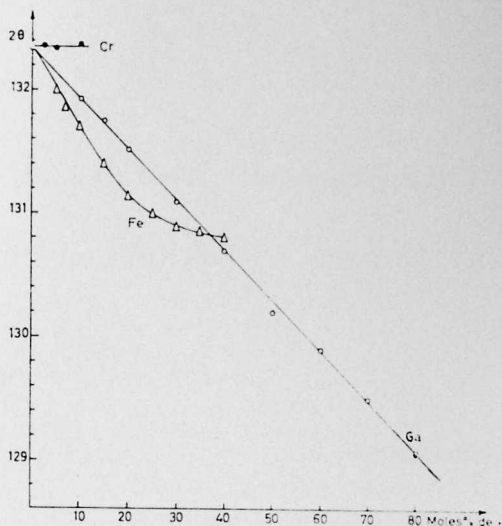


Fig. 2. — Résultats correspondant à ceux de la fig. 1, pour les solutions solides  $Sr_3(A,X)$ . Uitslagen overeenkomend met deze van fig. 1, voor de vaste oplossingen  $Sr_3(A,X)$ .

au-delà des 10 moles % de  $Fe_2O_3$ , qui constituaient la limite du système  $3CaO \cdot (Al,Fe)_2O_3$ . Il est vraisemblable que l'allure anormale de la relation est due à la présence d'une certaine proportion de fer tétravalent : en effet, cet état d'oxydation est fréquemment représenté dans les composés suffisamment basiques du système  $SrO \cdot Fe_2O_3$  (voir par exemple l'article (4), où l'on trouvera un ensemble de références à des travaux plus anciens); il existe d'ailleurs dans ce système un composé  $3SrO \cdot Fe_2O_3$  capable de former une série continue de solutions solides  $Sr_3Fe_2O_6 - Sr_3Fe_2O_{6.5}$  suivant les proportions de  $Fe^{III}$  et de  $Fe^{IV}$ . Notons également que la structure de ce composé est tétragonale (4); il n'y a donc pas isomorphisme entre  $3SrO \cdot Fe_2O_3$  et  $3SrO \cdot Al_2O_3$ .

Ce premier ensemble de résultats appelle les commentaires suivants :

a) *Comportement particulier du chrome.*

Les rayons ioniques de Ga, Cr et Fe étant voisins, leur influence sur les dimensions de maille de  $C_3A$  (ou de  $Sr_3A$ ) doit être approximativement la même. Effectivement, les droites relatives à l'introduction dans la structure de Ga ou de Fe, possèdent approximativement la même pente.

Dans le cas du chrome, l'absence d'une variation mesurable doit donc être interprétée comme indiquant (dans les limites de précision de l'expérience) l'absence de remplacement isomorphe de Al par Cr. Or, ce remplacement est généralement possible lorsque la coordinence de Al est octaédrique, tandis qu'il est

impossible lorsque cette coordinence est tétraédrique (on ne connaît actuellement aucun cas de coordinence tétraédrique de  $\text{Cr}^{III}$ ). Nous avons donc là un premier argument suggérant que, dans  $\text{C}_3\text{A}$ , l'entourage de l'aluminium est tétraédrique.

b) *Comportements comparés de Ga et Fe dans  $\text{C}_3\text{A}$  et  $\text{Sr}_3\text{A}$ .*

Ce comportement indique clairement une corrélation entre les dimensions de maille du composé de départ ( $\text{C}_3\text{A}$  ou  $\text{Sr}_3\text{A}$ ), le rayon ionique du substituant et la composition limite des solutions solides : les possibilités du remplacement isomorphe de l'aluminium par un cation plus volumineux (qu'il s'agisse de Ga ou Fe) sont considérablement étendues lorsque l'on passe de  $\text{C}_3\text{A}$  à  $\text{Sr}_3\text{A}$ , dont la maille est plus grande. Ce phénomène est évidemment normal, mais il se présente ici avec une importance qui mérite d'être notée.

2° *REMPACEMENT ISOMORPHE DU CALCIUM PAR UN CATION BIVALENT.*

Nous avons étudié le remplacement de Ca, soit par Mg, soit par Sr. Il semble bien que le remplacement progressif de Ca par Sr conduise à la formation d'une série continue de solutions solides. Ceci est en accord avec les résultats de Burdick et Day (2), et avec le fait que  $\text{C}_3\text{A}$  et  $\text{Sr}_3\text{A}$  sont isotopes. Nos résultats actuels présentent cependant des particularités qui pourraient se révéler intéressantes d'un point de vue structural, mais dont la réalité même demande confirmation. Nous nous réservons de revenir ultérieurement sur cette question.

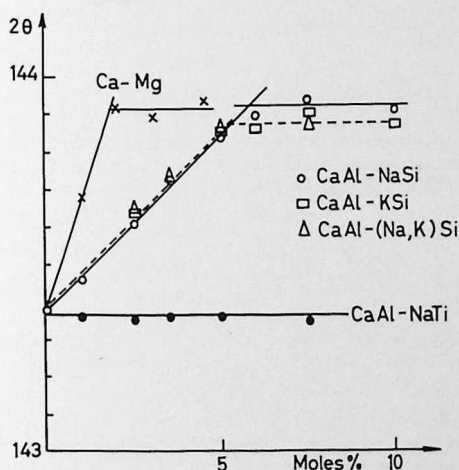


Fig. 3. — Résultats des substitutions isomorphes Ca-Mg et des substitutions doubles.

*Uitslagen van de isomorphe Ca-Mg substituties en van de dubbele substituties.*

Les possibilités de remplacement isomorphe Ca-Mg sont très réduites, la limite de composition des solutions solides étant proche de  $(\text{Ca}_{0,98}\text{Mg}_{0,02})_3\text{Al}_2\text{O}_6$ ; mais l'influence sur la dimension de la maille est très grande (fig. 3). Ces résultats sont normaux si l'on considère la grande différence de rayons ioniques entre le calcium (0.99 Å) et le magnésium (0.65 Å).

Les tentatives de remplacement Sr-Mg dans  $\text{Sr}_3\text{A}$  conduisent à des variations à peine significatives des dimensions de maille. Cette possibilité de remplacement est donc, soit inexistante, soit extrêmement réduite. Ici encore, ce résultat apparaît tout à fait normal.

3° *REMPACEMENTS ISOMORPHES DOUBLES.*

La substitution isomorphe Al-Si a été étudiée par Moore (1) : la solution solide limite correspondrait à une valeur de 5 à 6 % du rapport  $\text{Si}/(\text{Al}+\text{Si})$ . Ce type de substitution se heurte cependant à certaines difficultés d'interprétation par suite de la différence de valence des cations considérés : si l'on remplace les atomes d'Al par un nombre égal d'atomes de Si, il faut introduire dans la structure des atomes d'oxygène supplémentaires (1 oxygène pour le remplacement 2 Al - 2 Si) ; ou bien, si l'on maintient constant le nombre d'atomes d'oxygène, il faut remplacer 4 Al par 3 Si, c'est-à-dire introduire des lacunes dans le réseau.

Le cas de la substitution isomorphe Ca-Na ou Ca-K est plus compliqué encore (1) : non seulement l'équilibre des charges exige que l'on remplace 1 Ca par 2 Na ou 2 K (donc que l'on introduise des ions supplémentaires dans le réseau) ; mais, en outre, le remplacement Ca - 2 Na s'accompagne d'une contraction — et non d'une expansion — du réseau cristallin ; enfin, l'introduction d'une quantité suffisante d'ions Na provoque un changement de la structure : cette dernière reste cubique jusqu'à une teneur en  $\text{Na}_2\text{O}$  voisine de 3 moles %, teneur à partir de laquelle la structure devient orthorhombique. En ce qui concerne les ions K, il semble que les possibilités de remplacement Ca - 2 K soient négligeables (1).

Ceci étant, il est curieux que l'on n'ait pas encore étudié le double remplacement CaAl — NaSi, ou CaAl — KSi : non seulement cette double substitution respecte l'équilibre des valences et supprime donc la nécessité d'introduire soit des lacunes, soit des ions supplémentaires dans le réseau, mais, en outre, et surtout, elle correspond à une possibilité qui existe réellement dans les ciments.

Nous avons rassemblé dans la figure 3 l'essentiel de nos résultats relatifs aux substitutions suivantes : CaAl - NaSi ; - KSi ; -(Na, K)Si ; -NaTi (en d'autres termes, nous considérons la formation de solutions



solides entre  $\text{Ca}_3\text{Al}_2\text{O}_6$  et un composé extrême hypothétique  $\text{CaNa}_2\text{Si}_2\text{O}_6$ ,  $\text{CaK}_2\text{Si}_2\text{O}_6$  ou  $\text{CaNa}_2\text{Ti}_2\text{O}_6$ ).

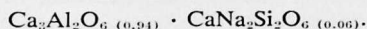
Il ressort de ces résultats que la double substitution  $\text{CaAl-NaSi}$  est possible jusqu'à une limite voisine de 6 moles % ; cette substitution s'accompagne d'une contraction de la maille cristalline, essentiellement due à la différence entre les rayons ioniques de Si et Al (tandis que les rayons ioniques de Na et Ca sont semblables).

La substitution  $\text{CaAl-KSi}$  conduit à des résultats presque identiques : le domaine de formation de solutions solides est à peine plus étroit (de l'ordre de 5 moles %), et la pente de la droite reste la même : ce résultat est tout à fait inattendu, étant donné l'importance de la différence entre les rayons ioniques de Na (0.95 Å) et de K (1.33 Å) ; sa réalité est cependant confirmée par l'étude du remplacement  $\text{CaAl-(Na}_2\text{K}_1\text{)Si}$  : la droite obtenue dans ce cas se confond pratiquement avec les précédentes. Nous reviendrons plus loin sur une interprétation possible de ce résultat.

Enfin, un essai d'introduction de titane dans la structure ( $\text{CaAl-NaTi}$ ) paraît se solder par un résultat négatif : on n'observe pas de variation significative de la maille cristalline. Il importe cependant de noter que la similitude des rayons ioniques de Al et Ti est suffisante pour qu'une faible quantité de titane puisse remplacer Al sans modification significative des dimensions de la maille.

#### 4° REMPLACEMENTS ISOMORPHES COMPLEXES.

Il est évidemment possible — au moins en principe — de cumuler les différents types de remplacements isomorphes étudiés jusqu'à présent. Nous n'envisagerons pour l'instant qu'un seul cas de ce genre, celui du cumul des substitutions  $\text{CaAl-NaSi}$  et  $\text{Al-Fe}$ , qui est susceptible de se présenter dans les clinkers ordinaires. De plus, dans le système considéré, nous n'avons étudié qu'une seule série de solutions solides, celle qui se rapporte à l'introduction du fer dans une solution solide saturée



La figure 4 indique que, non seulement la formation d'une telle solution solide complexe est possible, mais qu'en outre, la possibilité de substitution  $\text{Al-Fe}$  paraît plus étendue encore que dans le système simple  $\text{C}_3\text{A-C}_2\text{F}$ .

Cette extension du domaine de formation des solutions solides est peut-être en relation avec les influences antagonistes de Fe et Si sur les dimensions de maille : on remarquera (fig. 4) que l'angle de diffraction (c'est-à-dire le côté de la maille) est pratiquement le même pour  $\text{C}_3\text{A}$  pur et pour la solution solide complexe contenant 6 % de Si et 10 % de Fe.

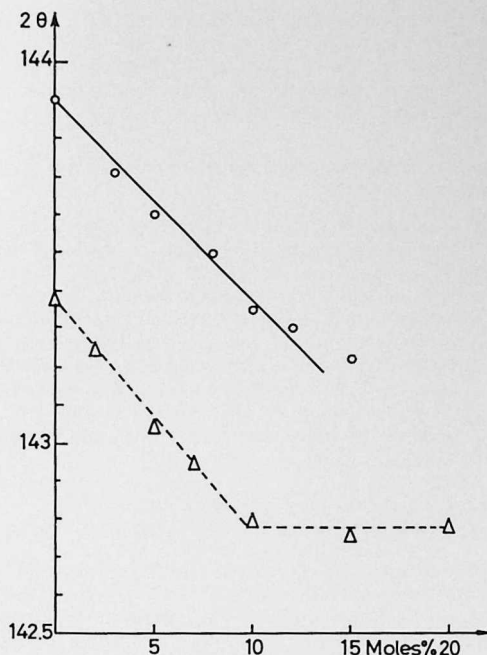


Fig. 4. — Résultats comparés de l'introduction du fer (a) : dans  $\text{C}_3\text{A}$  (traits interrompus) et (b) dans la solution solide  $\text{Ca}_3\text{Al}_2\text{O}_6_{0.94} \cdot \text{CaNa}_2\text{Si}_2\text{O}_6_{0.06}$  (traits pleins).

Vergelijkende uitslagen van de inbrenging van ijzer (a) : in  $\text{C}_3\text{A}$  (onderbroken lijnen) en (b) in de vaste oplossing  $\text{Ca}_3\text{Al}_2\text{O}_6_{0.94} \cdot \text{CaNa}_2\text{Si}_2\text{O}_6_{0.06}$  (volle lijnen).

#### B. Spectres d'absorption infrarouge.

Comme nous l'avons déjà indiqué (3), le spectre infrarouge ne permet généralement pas de déterminer correctement la composition limite des solutions solides, et, dans les cas étudiés ici, les renseignements que l'on peut en tirer sont souvent d'un intérêt très limité.

Les phénomènes observés sont similaires à ceux que nous avons déjà signalés dans le cas des solutions solides  $\text{C}_3\text{A, F}$  (3) : élargissement plus ou moins important de certaines bandes, et, dans certains cas, du moins, apparition de bandes nouvelles qui sont spécifiques de l'élément introduit en solution solide.

Nous nous bornerons à exposer le cas des solutions solides  $\text{C}_3\text{A/CaNa}_2\text{Si}_2\text{O}_6$ , parce que ces spectres fournissent de sérieux arguments en faveur de la coordination tétraédrique de l'aluminium dans  $\text{C}_3\text{A}$ .

Nous avons repris dans la figure 5 le domaine d'absorption des hautes fréquences de ces solutions

solides : le remplacement isomorphe CaAl-NaSi se manifeste par un certain élargissement des bandes Al-O, et surtout par l'apparition, vers 1000  $\text{cm}^{-1}$ , de

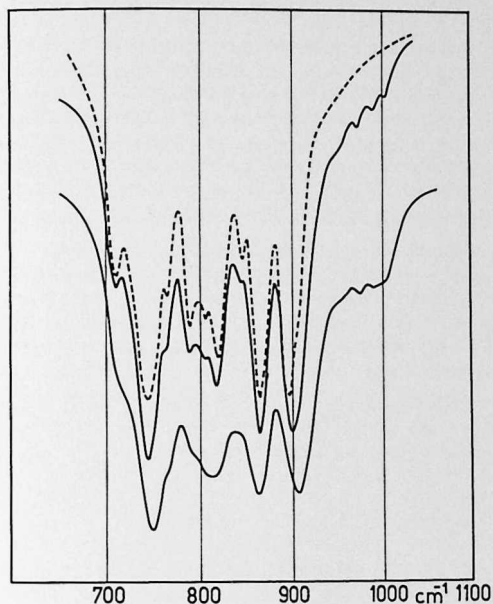


Fig. 5. — Fragments du spectre IR de  $\text{CaAl}_2\text{O}_6$  et de solutions solides avec  $\text{CaNa}_2\text{Si}_2\text{O}_6$ . Les 3 courbes correspondent, de haut en bas à  $\text{CaAl}_2\text{O}_6$  pur (traits interrompus) et aux solutions solides comportant 1 et 5 % de substitution CaAl-NaSi.

Fragmenten van het IR spectrum van  $\text{CaAl}_2\text{O}_6$  en van de vaste oplossingen met  $\text{CaNa}_2\text{Si}_2\text{O}_6$ . De 3 krommen komen overeen, van boven naar onder, met zuiver  $\text{CaAl}_2\text{O}_6$  (onderbroken lijnen) en met de vaste oplossingen bevattend 1 en 5 % substitutie  $\text{CaAl-NaSi}$ .

3 bandes dont l'intensité relative croît en fonction du pourcentage de remplacement isomorphe. L'interprétation de ces bandes est immédiate : elles sont dues à des tétraèdres  $\text{SiO}_4$ , déformés. Comme il s'agit d'une solution solide où Si remplace Al, il s'ensuit qu'une partie au moins des cations Al occupe des sites tétraédriques déformés.

## DISCUSSION.

Nous avons rassemblé dans le tableau I l'ensemble des résultats relatifs à la composition limite des solutions solides.

### a) Comparaison avec les résultats d'autres auteurs.

1° Substitution Al-Fe. Nous avons discuté dans un article précédent (3) les divergences relatives à la limite de substitution Al-Fe, et nous n'y reviendrons pas ici. Rappelons simplement que les divergences observées sont relativement importantes et peuvent s'interpréter, en partie par l'utilisation de températures différentes, en partie par le fait que certaines compositions n'avaient vraisemblablement pas atteint leur état d'équilibre.

2° Substitution Al-Ga. Burdick et Day (2) indiquent une limite de 35 moles % pour la solution solide  $\text{C}_3(\text{A}, \text{Ga})$  préparée à 1350-1400°. La concordance avec notre résultat (30 moles % à 1300°) peut être considérée comme satisfaisante, l'écart étant explicable par la différence de température de préparation des solutions solides.

TABLEAU I

Type de substitution	Solution solide	Moles % de substituant correspondant à la composition limite	Dimension de maille correspondante (Å)
Al-Fe	$\text{Ca}_3\text{Al}_2\text{O}_6\text{-Ca}_3\text{Fe}_2\text{O}_6$	10	15.287
Al-Fe	$\text{Sr}_2\text{Al}_2\text{O}_6\text{-Sr}_2\text{Fe}_2\text{O}_6$	> 20	
Al-Ga	$\text{Ca}_3\text{Al}_2\text{O}_6\text{-Ca}_3\text{Ga}_2\text{O}_6$	30	15.351
Al-Ga	$\text{Sr}_2\text{Al}_2\text{O}_6\text{-Sr}_2\text{Ga}_2\text{O}_6$	> 80	
Al-Cr	$\text{Ca}_3\text{Al}_2\text{O}_6\text{-Ca}_3\text{Cr}_2\text{O}_6$	0	15.260
Al-Cr	$\text{Sr}_2\text{Al}_2\text{O}_6\text{-Sr}_2\text{Cr}_2\text{O}_6$	0	15.838
Ca-Mg	$\text{Ca}_3\text{Al}_2\text{O}_6\text{-Mg}_3\text{Al}_2\text{O}_6$	1,5 - 2	15.237
Ca-Sr	$\text{Ca}_3\text{Al}_2\text{O}_6\text{-Sr}_2\text{Al}_2\text{O}_6$	100	15.838
CaAl-NaSi	$\text{Ca}_3\text{Al}_2\text{O}_6\text{-CaNa}_2\text{Si}_2\text{O}_6$	~ 6	15.236
CaAl-KSi	$\text{Ca}_3\text{Al}_2\text{O}_6\text{-CaK}_2\text{Si}_2\text{O}_6$	~ 5	15.239
CaAl-NaKSi	$\text{Ca}_3\text{Al}_2\text{O}_6\text{-CaNaKSi}_2\text{O}_6$	~ 5	15.239

3° Substitution Ca-Mg. Selon Muller-Hesse et Schwiete (5), la solution solide limite contient 2,5 % en poids de MgO, ce qui correspond à plus de 5 % en moles. Ce chiffre est environ 3 fois plus élevé que la limite déterminée par nos propres expériences (1,5 à 2 moles %). Il est actuellement impossible de décider si de pareils écarts sont dus uniquement aux différences dans les températures utilisées (1450° dans le travail cité, 1300° dans nos expériences).

En effet, la méthode utilisée par Muller-Hesse et Schwiete pour déterminer la limite de composition de la solution solide est très différente de la nôtre : elle consiste simplement à mettre en évidence, dans le diagramme de diffraction X, l'apparition de MgO non combiné. Ceci présuppose que le MgO en excès apparaît effectivement à l'état libre, ce qui n'est pas démontré d'une manière irréfutable.

A première vue, il semble que la limite proposée par Muller-Hesse et Schwiete soit confirmée par les résultats de Sanada et Miyazawa (6) et par ceux de Egold (7).

Le résumé de l'article des auteurs japonais ne cite pas la température, ce qui rend la comparaison malaisée.

Quant aux résultats de Egold, ils présentent des particularités inattendues : la limite de composition des solutions solides est déduite, comme dans notre travail, des variations des distances réticulaires en fonction de la composition. Normalement, cette relation se compose de 2 segments de droite dont l'un est parallèle à l'axe des compositions (fig. 3). Les résultats de Egold montrent, pour la moitié des raies étudiées, 3 segments de droite et, pour certaines raies, aucun de ces 3 segments n'est parallèle à l'axe des compositions : ceci laisse subsister un certain doute sur l'état d'équilibre des phases étudiées. Mais en outre, certains des changements de pente observés se produisent pour des compositions différentes lorsque l'on s'adresse à différentes raies : ce type de résultat paraît inexplicable.

Manifestement, il existe trop de lacunes (voire d'incohérences) dans les résultats actuels pour qu'il soit possible de discuter plus avant le problème des solutions solides (Ca, Mg)<sub>3</sub>A. C'est une question que nous nous proposons de reprendre sous ses différents aspects (influence de la température sur la limite de composition, nature des phases qui apparaissent lorsque l'on dépasse cette limite).

L'étude de clinkers par la microsonde électronique indique, selon Moore (8), que le MgO se concentre préférentiellement dans C<sub>3</sub>A ; une mesure suggérerait une teneur en MgO de 13 %, ce qui paraît extrêmement élevé ; mais selon l'auteur même, l'aspect quantitatif de ces mesures est sujet à caution.

## QUELQUES CONSIDERATIONS SUR LA STRUCTURE DE C<sub>3</sub>A.

### a) Coordination tétraédrique de l'aluminium.

La structure proposée par Bussem et Eitel (9) d'abord, par Ordway (10) ensuite n'a pas été confirmée (ni d'ailleurs totalement infirmée) par les travaux récents, et ce problème structural n'est pas encore résolu. Cependant, si l'on ne dispose pas encore d'une description complète de la structure, il est cependant possible d'en discuter certains aspects, et en particulier la coordinence de l'aluminium.

D'après les premiers travaux cités, l'entourage de l'aluminium serait assez particulier : soit 4 atomes d'oxygène formant un carré plan, soit 6 atomes d'oxygène formant un octaèdre très fortement étiré (4 distances Al-O courtes, et 2 distances beaucoup plus longues).

Selon Burdick et Day (2), l'entourage de l'aluminium est tétraédrique. Cette conclusion résulte de l'étude de trois propriétés physiques de C<sub>3</sub>A : le calcul de la réfractivité molaire, la mesure précise de la position de la raie d'émission K $\alpha$  de l'aluminium, et l'interprétation du spectre infrarouge. Les auteurs proposent d'ailleurs du spectre infrarouge de C<sub>3</sub>A une interprétation très détaillée qui, selon nos propres données, ne peut être correcte. Une discussion approfondie de cette question ne peut trouver place ici ; un examen général des problèmes posés par l'interprétation du spectre infrarouge des aluminates a d'ailleurs été exposé dans un autre article (11). Nous nous bornerons simplement à signaler que le raisonnement sur lequel se basent Burdick et Day est applicable à des tétraèdres « isolés », ce qui n'est pas le cas de C<sub>3</sub>A. D'autre part, la présence de bandes d'absorption dans le domaine 700-900 cm<sup>-1</sup> ne constitue pas en soi une preuve définitive de la présence de tétraèdres AlO<sub>4</sub> : ces fréquences élevées indiquent seulement l'existence de distances Al-O relativement courtes. De telles distances correspondent généralement à une coordination tétraédrique de l'aluminium, mais pourraient également exister dans des octaèdres AlO<sub>6</sub> fortement déformés. Les seules données IR ne permettent donc pas de réfuter définitivement la présence d'octaèdres AlO<sub>6</sub> étirés tels qu'ils existent dans les structures précédemment proposées.

En fait, et en l'absence d'une description détaillée de la structure, la coordination tétraédrique de l'aluminium dans C<sub>3</sub>A ne peut être justifiée que par un ensemble d'arguments qui, pris isolément, n'apportent pas de preuve irréfutable, mais dont la réunion constitue une présomption extrêmement forte.

Ces arguments sont les suivants :

1° La réfractivité moléculaire de C<sub>3</sub>A et la position de la raie d'émission K $\alpha$  de l'aluminium (2).



2° La possibilité de substitution isomorphe Al-Si : on sait que la coordination du silicium est toujours tétraédrique (sauf dans quelques cas exceptionnels de phases obtenues sous très hautes pressions). La coordination tétraédrique du silicium dans les solutions solides  $C_3A-CaNa_2Si_2O_6$  est d'ailleurs établie par la position des bandes Si-O dans le spectre infrarouge (voir plus haut fig. 5 et la discussion correspondante). Ce résultat établit qu'une partie au moins de l'aluminium forme des tétraèdres  $AlO_4$ .

3° L'impossibilité de remplacer, même partiellement, l'aluminium par du chrome a été discutée plus haut. Ce résultat suggère fortement qu'il n'existe pas de groupes octaédriques  $AlO_6$  dans la structure.

Il résulte de cet ensemble de données que la structure de  $C_3A$  ne contient vraisemblablement pas de groupes octaédriques  $AlO_6$ . D'autre part, il est pratiquement certain qu'une partie au moins de l'aluminium forme des groupes tétraédriques  $AlO_4$ . Enfin, il est possible que la totalité de l'aluminium forme des tétraèdres  $AlO_4$ , mais cette hypothèse résulte simplement de l'absence probable d'octaèdres  $AlO_6$ , et serait en défaut si la coordinence 5 de l'aluminium était également représentée dans la structure ; cette coordinence particulière a déjà été mise en évidence dans quelques composés, et les résultats expérimentaux actuels sont insuffisants pour établir ou infirmer sa présence dans  $C_3A$ .

Rappelons que Moore (1) a proposé un type de structure ne comportant que des tétraèdres  $AlO_4$  ; toutefois, il s'agit plus d'une hypothèse de travail que d'une structure bien établie.

#### b) Coordination du calcium.

On ne dispose à ce sujet que d'hypothèses extrêmement fragmentaires. La plupart des auteurs considèrent qu'il existe au moins deux types d'ions Ca cristallographiquement différents. Cette hypothèse permettrait d'interpréter — qualitativement du moins — un fait expérimental que nous avons exposé plus haut : le fait que les substitutions isomorphes  $CaAl-NaSi$  et  $CaAl-KSi$  provoquent des variations de maille qui sont pratiquement les mêmes, en dépit de la grande différence entre les rayons ioniques de Na et de K. En effet, ce résultat ne paraît plus anormal si l'on admet que les ions Na et K se substituent à des ions Ca cristallographiquement différents et occupent sélectivement des sites correspondant à des volumes disponibles différents.

Enfin, les résultats que nous avons obtenus jusqu'à présent sur le comportement des solutions soli-

des  $3(Ca, Sr)O \cdot Al_2O_3$  présentent des particularités qui suggèrent également que le cation alcalino-terreux occupe deux types de sites. Cependant, ces résultats demandent à être confirmés et étendus pour qu'une interprétation rationnelle en soit possible.

#### REMERCIEMENTS.

Nous remercions sincèrement les organismes suivants pour l'aide financière accordée à notre laboratoire : l'Institut pour l'Encouragement de la Recherche Scientifique dans l'Industrie et l'Agriculture (IRSIA) ; le Centre National de Recherches Scientifiques et Techniques pour l'Industrie Cimentière (CRIC) et le Fonds National de la Recherche Scientifique (FNRS). Nous remercions également Monsieur M. Richoux pour sa collaboration technique dévouée, ainsi que MM. Van Bemst et Tenoutasse pour leurs commentaires sur les solutions solides (Ca, Mg)A.

#### SAMENVATTING

De auteur bestudeert door diffractie de verschillende mogelijkheden van isomorfe substitutie in de structuur van tricalciumalumiinaat  $C_3A$  en van de homologe verbinding van strontium. Voor  $C_3A$  zijn de samenstellingsgrenzen (in atomen %) der vaste oplossingen rond 1300° de volgende : substitutie Al-Fe 10 % ; Al-Ga 30 % ; Al-Cr 0 % ; Ca-Mg ~ 2 % ; CaAl-NaSi ~ 6 % ; CaAl-KSi ~ 5 % . Sommige vaste oplossingen werden eveneens door infrarood-spectrometrie bestudeerd.

Men bespreekt eveneens de resultaten wat de structuur betreft : men merkt op, dat aluminium niet in octaëdrische vorm voorkomt maar dat tenminste een deel (misschien het geheel) van het aluminium vervormde  $AlO_4$ -tetraëders oplevert.

#### BIBLIOGRAPHIE.

- (1) A. E. MOORE : Silicates Industriels, 32, 87, 1967.
- (2) V. L. BURDICK et D. E. DAY : J. Amer. Ceram. Soc. 50, 97, 1967.
- (3) P. TARTE : Silicates Industriels, 31, 343, 1966.
- (4) P. K. GALLAGHER, J. B. MAC CHESNEY et D. N. E. BUCHANAN : J. Chem. Phys. 45, 2466, 1966.
- (5) M. MULLER-HESSE et H. E. SCHWIETE : Zement-Kalk-Gips, 9, 386, 1956.
- (6) SANADA et MIYAZAWA : Semento Gijutsu Nenpo 10, 55, 1956 ; 11, 41, 1957. Ceramic Abstracts 1958, 30c et 226d.
- (7) J. EGOLD : Tonind. Ztg 79, 230, 1955.
- (8) A. E. MOORE : Silicates Industriels, 30, 445, 1965.
- (9) W. BUESSEM et A. EITEL : Zts. Kristall. 95, 175, 1936.
- (10) F. ORDWAY : Proc. 3rd Intern. Symp. Chem. Cements. London 1952, p. 91.
- (11) P. TARTE : Spectrochim. Acta 23A, 2127, 1967.

## Les phénomènes de remplacement isomorphe dans l'aluminate tricalcique

L'auteur a étudié par diffractométrie les différentes possibilités de remplacement isomorphe dans la structure de l'aluminate tricalcique  $C_3A$  et du composé homologue de strontium. Pour  $C_3A$ , les limites de composition (en atomes %) des solutions solides obtenues vers  $1300^\circ$  sont les suivantes : substitution Al-Fe : 10 % ; Al-Ga : 30 % ; Al-Cr : 0 % ; Ca-Mg  $\sim$  2 % ; CaAl-NaSi  $\sim$  6 % ; CaAl - KSi  $\sim$  5 %.

Certaines solutions solides ont également été étudiées par spectrométrie infrarouge.

Les résultats sont également discutés du point de vue structural : ils indiquent que l'entourage de l'aluminium n'est pas octaédrique, et qu'une partie au moins (peut-être la totalité) de l'aluminium forme des tétraèdres  $AlO_4$  déformés.

## Isomorphic substitution phenomena in tricalcium aluminates

The author has studied by means of diffractometry the various possibilities of isomorphic substitution in the structure of tricalcium aluminates  $C_3A$  and of the homologous strontium components. In the case of  $C_3A$  the limits of composition (in atoms %) of the solid solutions obtained at about  $1300^\circ$  are as follows : substitution Al-Fe : 10 % ; Al-Ga : 30 % ; Al-Cr : 0 % ; Ca-Mg  $\sim$  2 % ; CaAl-NaSi  $\sim$  6 % ; CaAl-KSi  $\sim$  5 %.

Certain solid solutions were also investigated by infrared spectrometry.

The results are also discussed from the structural point of view : they indicate that the environment of the aluminium is not octahedral and that one part at least (perhaps all) of the aluminium forms deformed  $AlO_4$  tetrahedra.

## Die Phänomene der isomorphen Umwandlung in Tricalciumaluminat

Röntgenographisch untersuchte der Autor die verschiedenen Möglichkeiten der isomorphen Umwandlung in der Struktur des Tricalciumaluminates  $C_3A$  und der homologen Strontiumverbindungen. Für  $C_3A$  sind die Zusammensetzungsgrenzen (in Atomprozenten) einer festen Lösung bei  $1300^\circ$  für folgende Substitutionen : Al-Fe : 10 % ; Al-Ga : 30 % ; Al-Cr : 0 % ; Ca-Mg  $\sim$  2 % ; CaAl-NaSi  $\sim$  6 % ; CaAl-KSi  $\sim$  5 %.

Verschiedene feste Lösungen sind gleichzeitig infrarotspektroskopisch untersucht worden.

Die Resultate werden gleichzeitig aus struktureller Sicht heraus diskutiert. Es zeigt sich, daß der Einbau von Aluminium nicht oktaedrisch erfolgt und mindestens ein Teil (vielleicht alles) des Aluminiums deformierte  $AlO_4$  Tetraeder bildet.

**CENTRE NATIONAL DE RECHERCHES SCIENTIFIQUES ET TECHNIQUES  
POUR L'INDUSTRIE CIMENTIERE**

Etablissement reconnu par application de l'arrêté-loi  
du 30 janvier 1947

Siège social : 96, rue de Trèves, Bruxelles 4. Tél. : 12.81.49

Bureaux et correspondance : 127, av. Adolphe Buyl, Bruxelles 5  
Tél. : 48.19.82 - 48.61.29

Documentation : 119, avenue Adolphe Buyl, Bruxelles 5  
Tél. : 48.36.02

Laboratoire : 87, avenue Adolphe Buyl, Bruxelles 5. Tél. : 49.51.07