

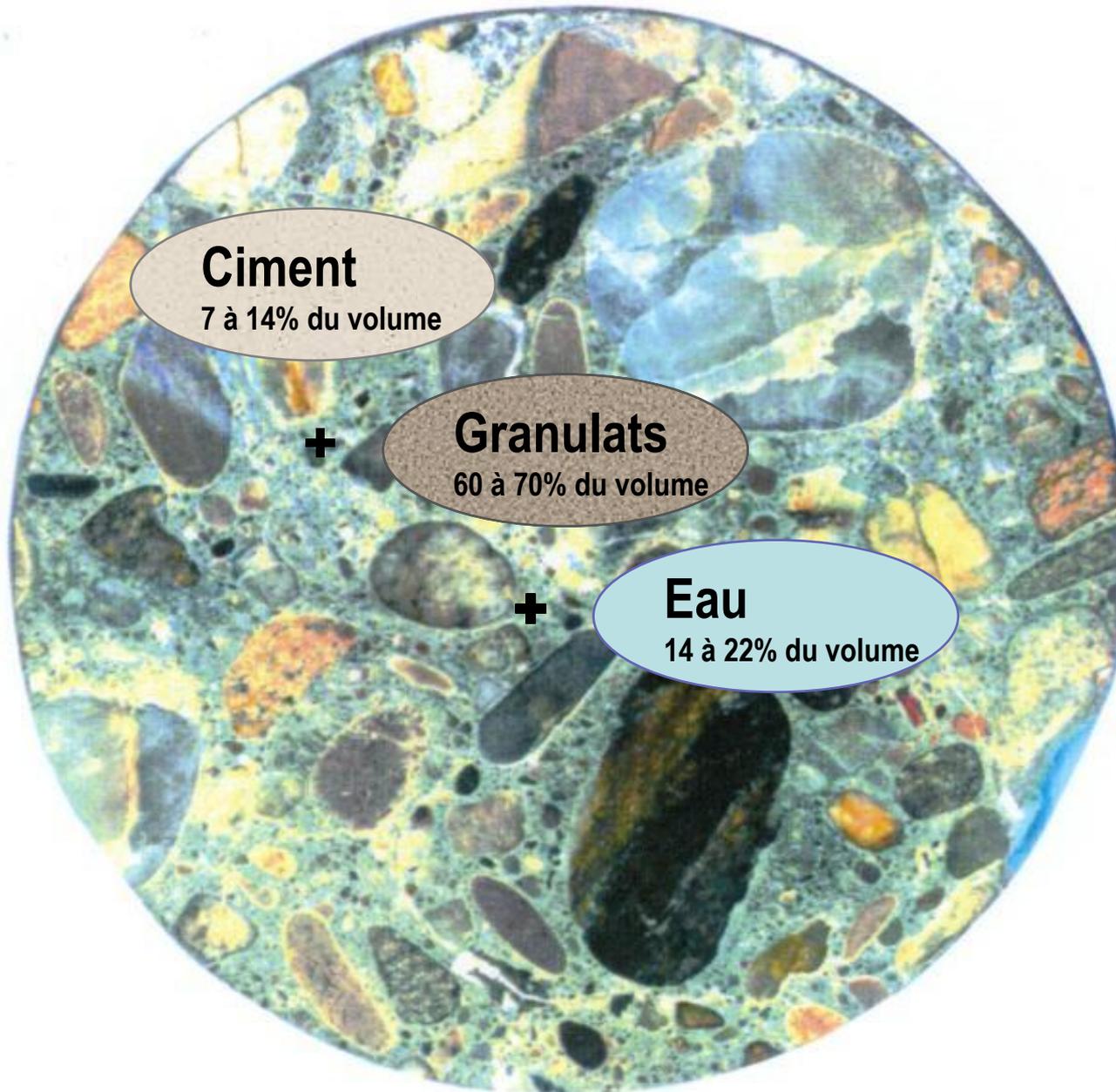
*Voyage physico-chimique
au cœur d'une pâte de
ciment*

Sandrine Gauffinet

ICB DIJON - FRANCE

UDPPC- octobre 2016

Matières premières du béton



Ciment

7 à 14% du volume

+

Granulats

60 à 70% du volume

+

Eau

14 à 22% du volume

Le béton

**Le béton est le matériau le plus utilisé au monde
(1 m³ par an par habitant)**

- **Pas cher**
- **Facile à mettre en œuvre**
- **Façonnable**
- **Durable**
- **Disponible partout**



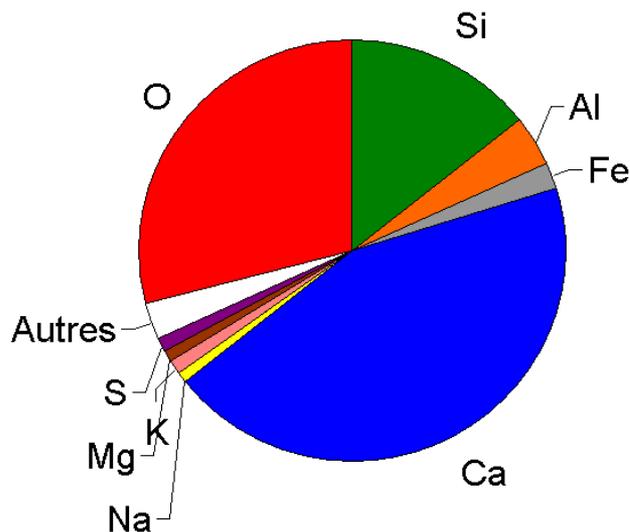
Matières premières du ciment

Calcaire : CaCO_3

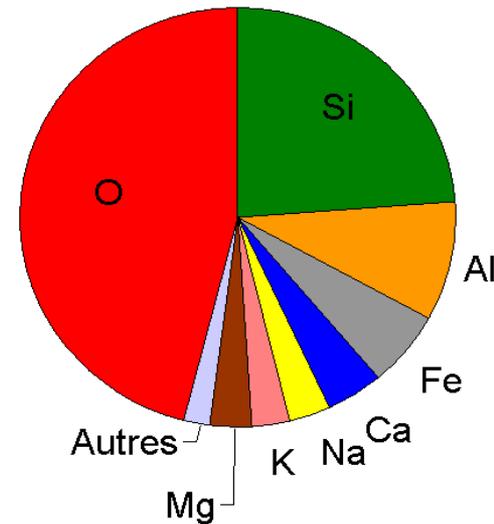
Argile : SiO_2 , Al_2O_3 , Fe_2O_3

Composants principaux
de l'écorce terrestre

Ciment



Écorce terrestre



Définitions

↳ Le liant

poudre minérale + eau → matériau dur

Les différents liants dans les matériaux de construction: ciments, plâtres.....

Ce sont tous des matériaux dont les matières premières sont issues de gisements naturels (carrières.....)

↳ L'Hydratation

solide 1 + eau → solide 2 (+ solide 3)



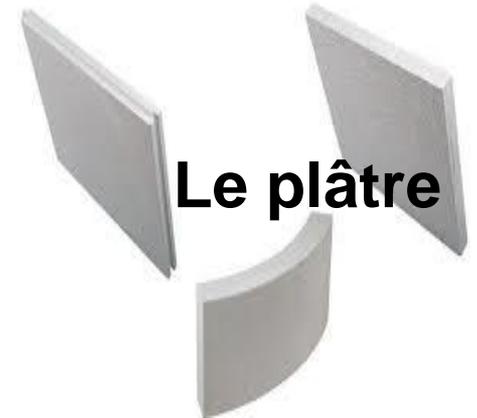
Définitions

↳ **La prise**

pâte → matériau dur

↳ **Liant hydrique**

Liant dont la prise
accompagne l'hydratation



↳ **Liant hydraulique**

Liant hydrique
qui fait prise **SOUS** l'eau

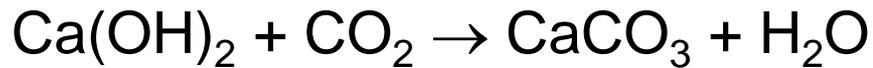
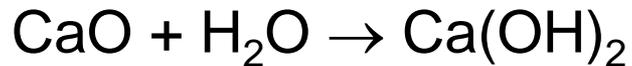


La chaux

La chaux (oxyde de calcium, CaO) est un liant aérien

- C'est le liant le plus ancien
- Elle est issue de la décarbonatation du calcaire :
 $\text{CaCO}_3 \rightarrow \text{CaO} + \text{CO}_2$
- Sa prise n'accompagne pas son hydratation

↳ la prise de la chaux



Fait prise et durcit



Le ciment

Historique

Le ciment romain était un mélange de chaux (oxyde de calcium, CaO) et de cendres volcaniques (riches en silice, SiO_2) qui présentait des propriétés hydrauliques.

Chute de l'empire romain : le savoir-faire se perd
(Moyen Âge = retour des mortiers de chaux)



Le ciment

Historique

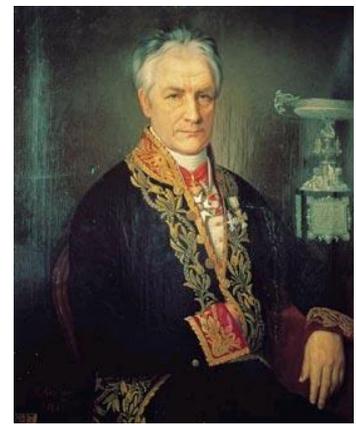
1756 : L'Anglais **John Smeaton** montre qu'une bonne chaux, donnant une prise rapide, de bonnes résistances à l'écrasement et utilisable sous l'eau – d'où son nom futur de chaux hydraulique – ne s'obtient pas à partir de calcaires purs mais au contraire de calcaires contenant 10 à 20% d'argiles.

Il compare les boules durcies qu'il obtient à la pierre de Portland (localité du Dorset) mais ne prend pas de brevet.

Le ciment

Historique

1818 : **Louis Vicat** réunit et approfondit les connaissances fragmentaires de l'époque et démontre qu'un mélange artificiel de calcaire et de roches argileuses permet d'aboutir à un produit hydraulique. Il parvient à des performances variables en fonction du dosage de chaux ou de calcaire avec les argiles.



Le pont du Jardin des plantes de Grenoble, premier ouvrage au monde en béton coulé, construit en 1855 par Joseph et Louis Vicat

Le ciment

Historique



1824 : **Joseph Aspdin**, un briquetier de Leeds, brevète le premier un « ciment ou pierre artificielle » qu'il nomme ciment Portland, terme universellement utilisé aujourd'hui, car il « égalait en solidité et durabilité la meilleure pierre de Portland ». Mais il garde jalousement pour lui ses secrets de fabrication.

1845 : **L.C.Johnson** reproduit puis améliore les proportions de matières premières et les conditions de cuisson énoncées par Aspdin et amorce ainsi le véritable début de l'industrie du ciment Portland telle qu'elle existe aujourd'hui.

1840-55 : Les premières fabrications artificielles et contrôlées de ciment Portland se développent en Grande-Bretagne puis en Belgique, en Allemagne et en France et **David Saylor**, fermier de Pennsylvanie, crée la 1ère fabrique outre-Atlantique en 1850.

Ces découvertes préparèrent l'avènement du béton dont le plein essor eu lieu au XXème siècle.

La fabrication du ciment



**Calcaire
Argile**

+



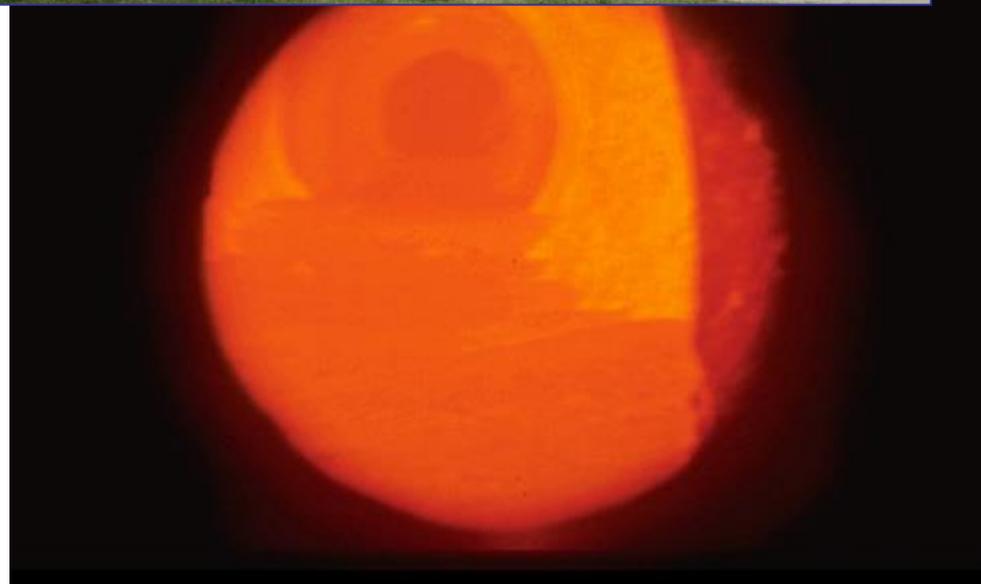
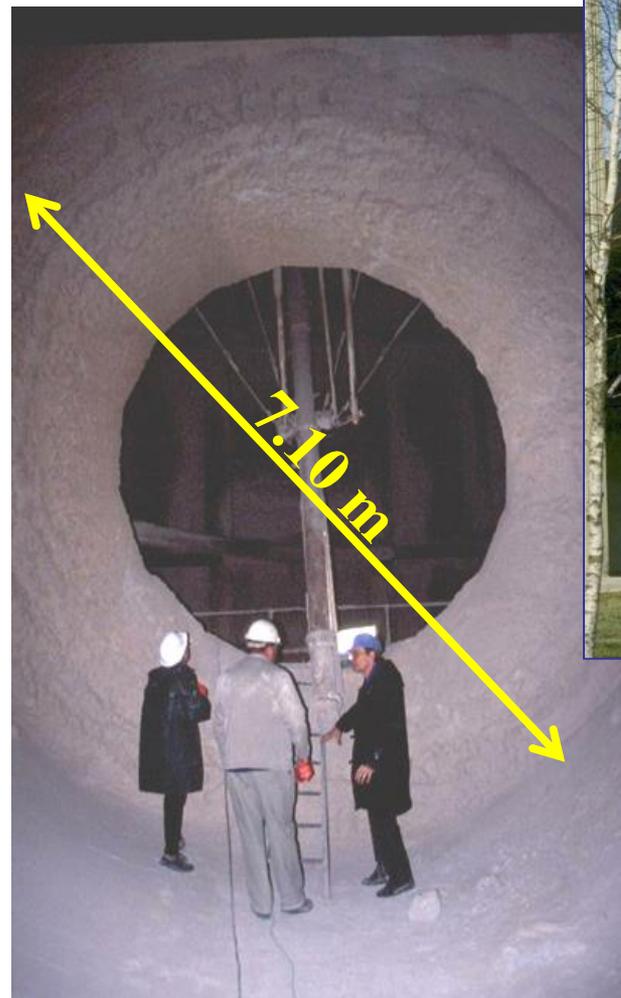
Cuisson (1450°C)

=

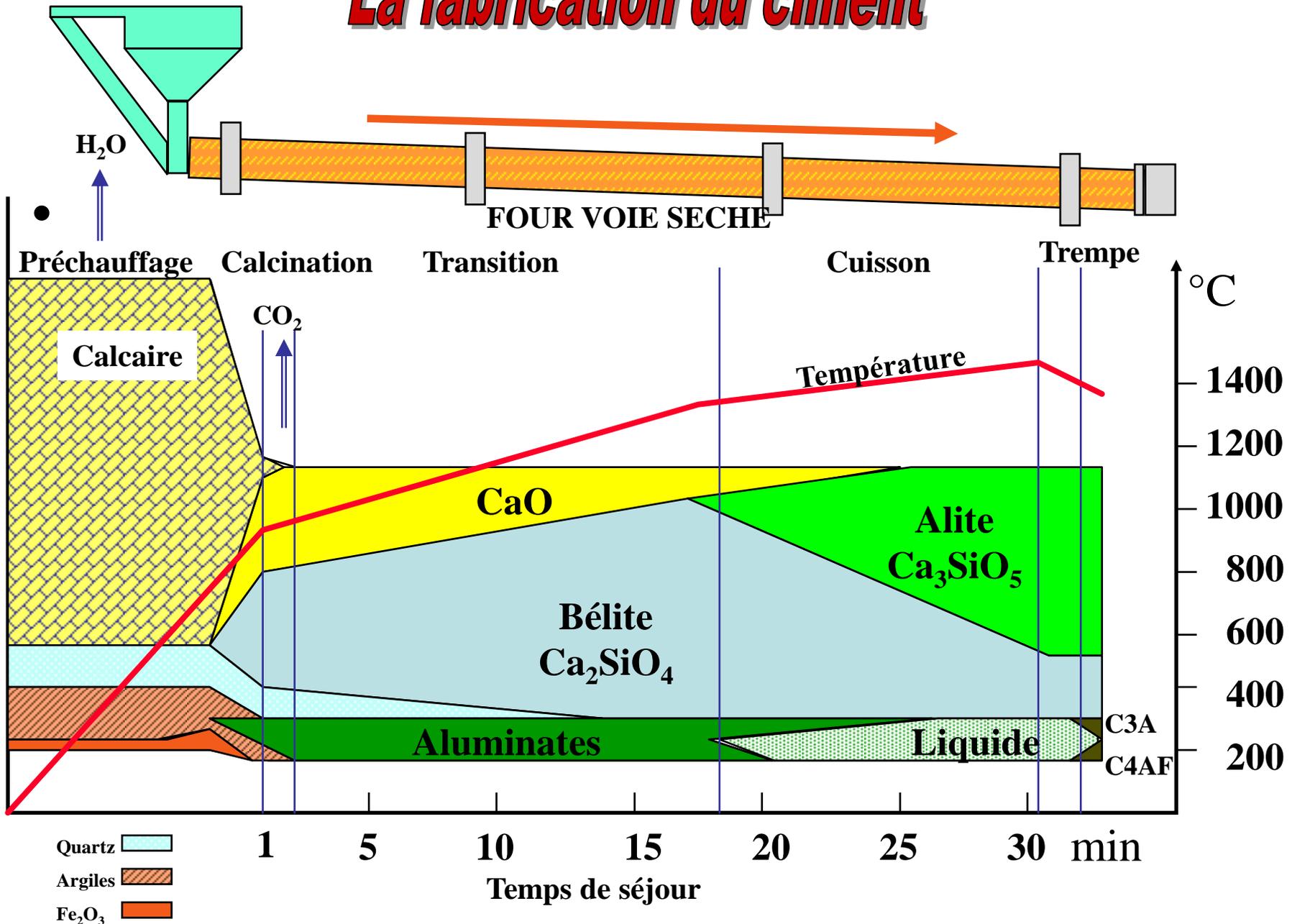


CIMENT

La fabrication du ciment



La fabrication du ciment



D'après KHD Humboldt Wedag, modifié

La fabrication du ciment



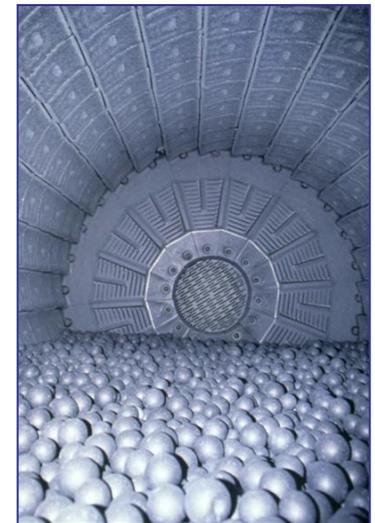
**Calcaire
Argile**

+



Sulfate de Calcium

+



Broyage

=



CIMENT

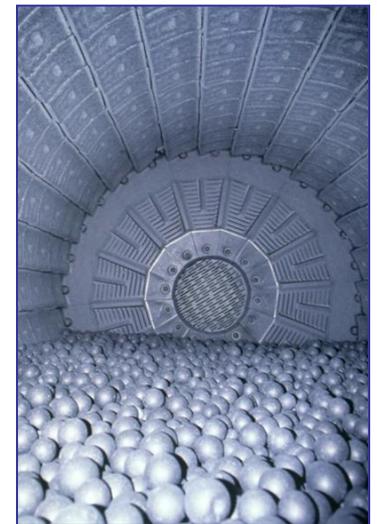
La fabrication du ciment



+



+



Production annuelle de **ciment** :

Monde – 2500 Millions de tonnes (MT)

Chine – 1200 MT

France – 22 MT

Cette production devrait doubler d'ici à 2050.

=



CIMENT

La fabrication du ciment

Composition du clinker Portland



SYMBOLE	FORMULE CHIMIQUE	NOM	
C₃S	$(\text{CaO})_3 \text{SiO}_2$	Silicate tricalcique ou alite	50 à 70%
C₂S	$(\text{CaO})_2 \text{SiO}_2$	Silicate bicalcique ou belite	10 à 20%
C₃A	$(\text{CaO})_3 \text{Al}_2\text{O}_3$	Aluminate tricalcique	1 à 15%
C₄AF	$(\text{CaO})_4 \text{Al}_2\text{O}_3 \text{Fe}_2\text{O}_3$	Aluminoferrite tetracalcique	0 à 15%

+
Sulfate de calcium (blanc)

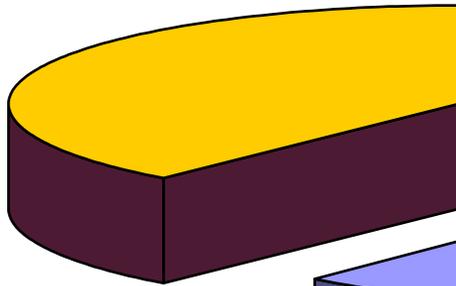
=

Ciment (gris!!!)

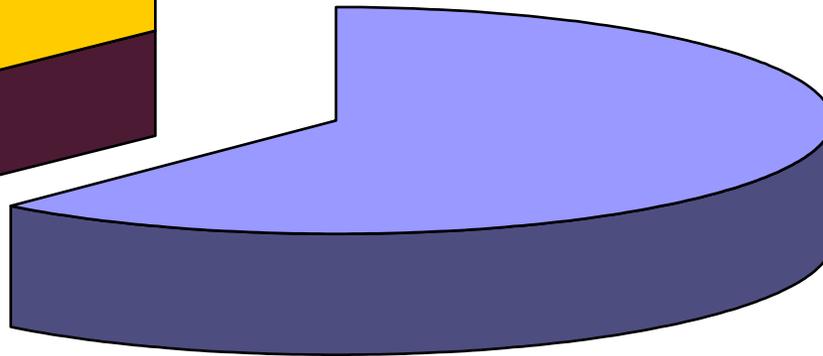
Ciment et environnement

Émission de CO₂

Combustion : 39 %

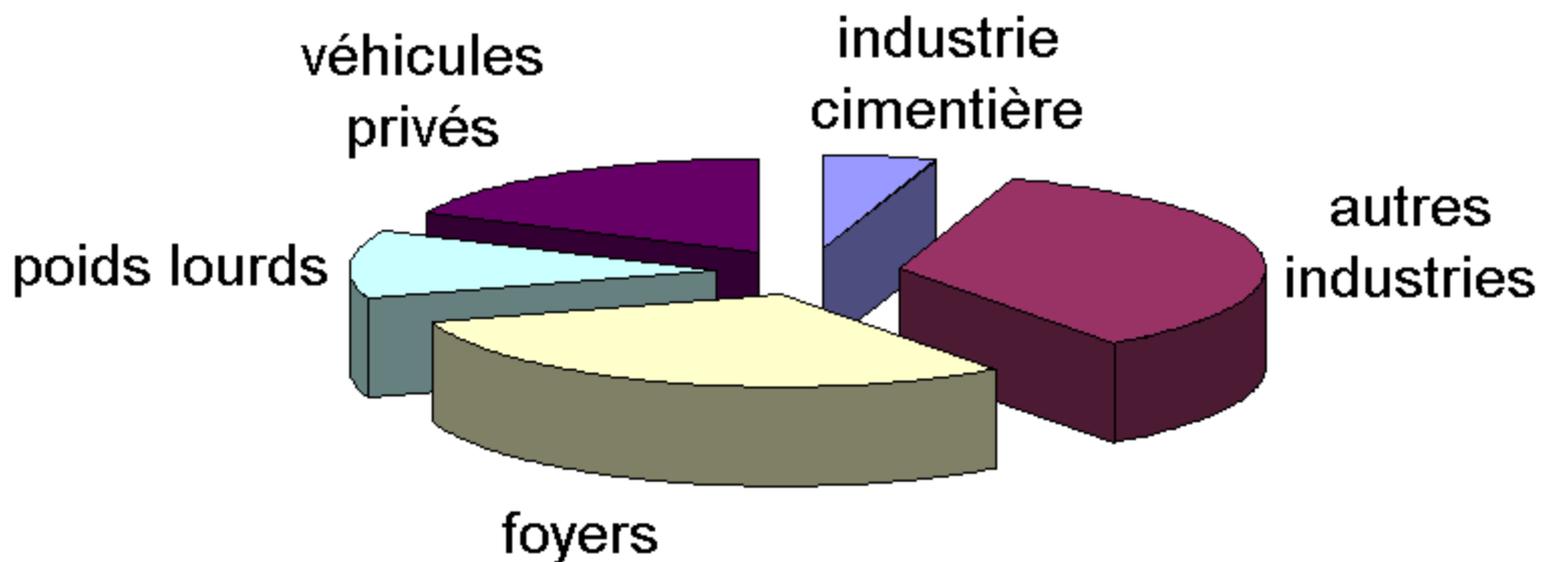


Décarbonatation : 61 %



Ciment et environnement

Émission de CO₂



Ciment et environnement

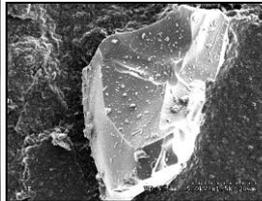
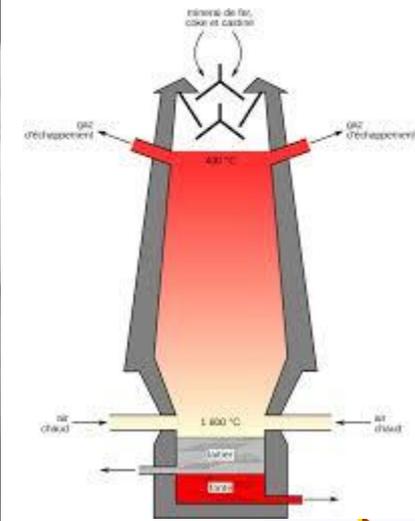
Émission de CO₂ : solutions

- **Combustibles de substitution**
- **Améliorer l'efficacité énergétique des procédés de fabrication**
- **Remplacer une partie du ciment par des composés ne libérant pas de CO₂**

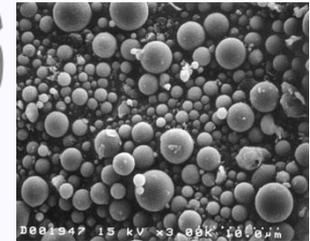
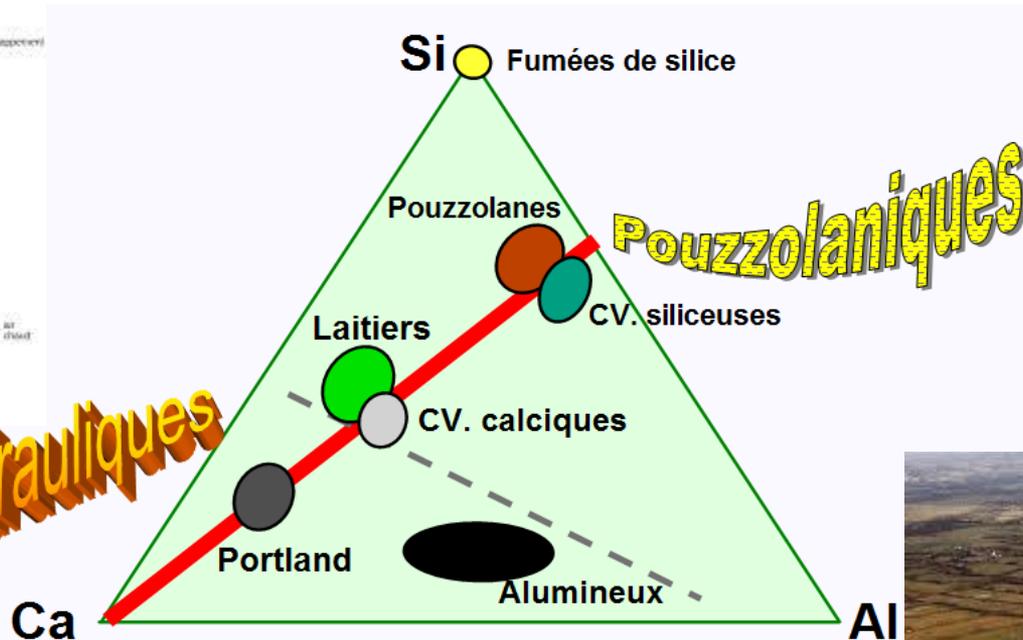
Ciment et environnement

Émission de CO₂ : solutions

Remplacer une partie du ciment par des composés ne libérant pas de CO₂



Hydrauliques



Ciment et environnement

Émission de CO₂

Autres voies:

- **Nouveaux et/ou autres types de liants (géopolymères, sulfoalumineux..)**

.....



L'hydratation et la prise du ciment

L'évolution de la pâte de ciment :

Du matériau mou au matériau dur



Hydratation et prise du ciment Portland

L'hydratation et la prise du ciment

Composition du clinker Portland



SYMBOLE	FORMULE CHIMIQUE	NOM	
C₃S	$(\text{CaO})_3 \text{SiO}_2$	Silicate tricalcique ou alite	50 à 70%
C₂S	$(\text{CaO})_2 \text{SiO}_2$	Silicate bicalcique ou belite	10 à 20%
C₃A	$(\text{CaO})_3 \text{Al}_2\text{O}_3$	Aluminate tricalcique	1 à 15%
C₄AF	$(\text{CaO})_4 \text{Al}_2\text{O}_3 \text{Fe}_2\text{O}_3$	Aluminoferrite tetracalcique	0 à 15%

+
Sulfate de calcium (blanc)

=

Ciment (gris!!!)

L'hydratation et la prise du ciment

Concepts et mécanismes

- L'état initial
 - une collection de grains
 - de l'eau



Évolution chimique de chaque grain
hydratation
Évolution physique « collective »
prise

- L'état final
Un solide hydraté poreux

L'hydratation du ciment

état initial
grains anhydres



état final
hydrates

Évolution chimique de chaque grain
hydratation

**Dissolution des
grains anhydres
dans l'eau**



**Ions en
solution**



**Précipitation
d'hydrates**

L'hydratation du silicate tricalcique (alite)

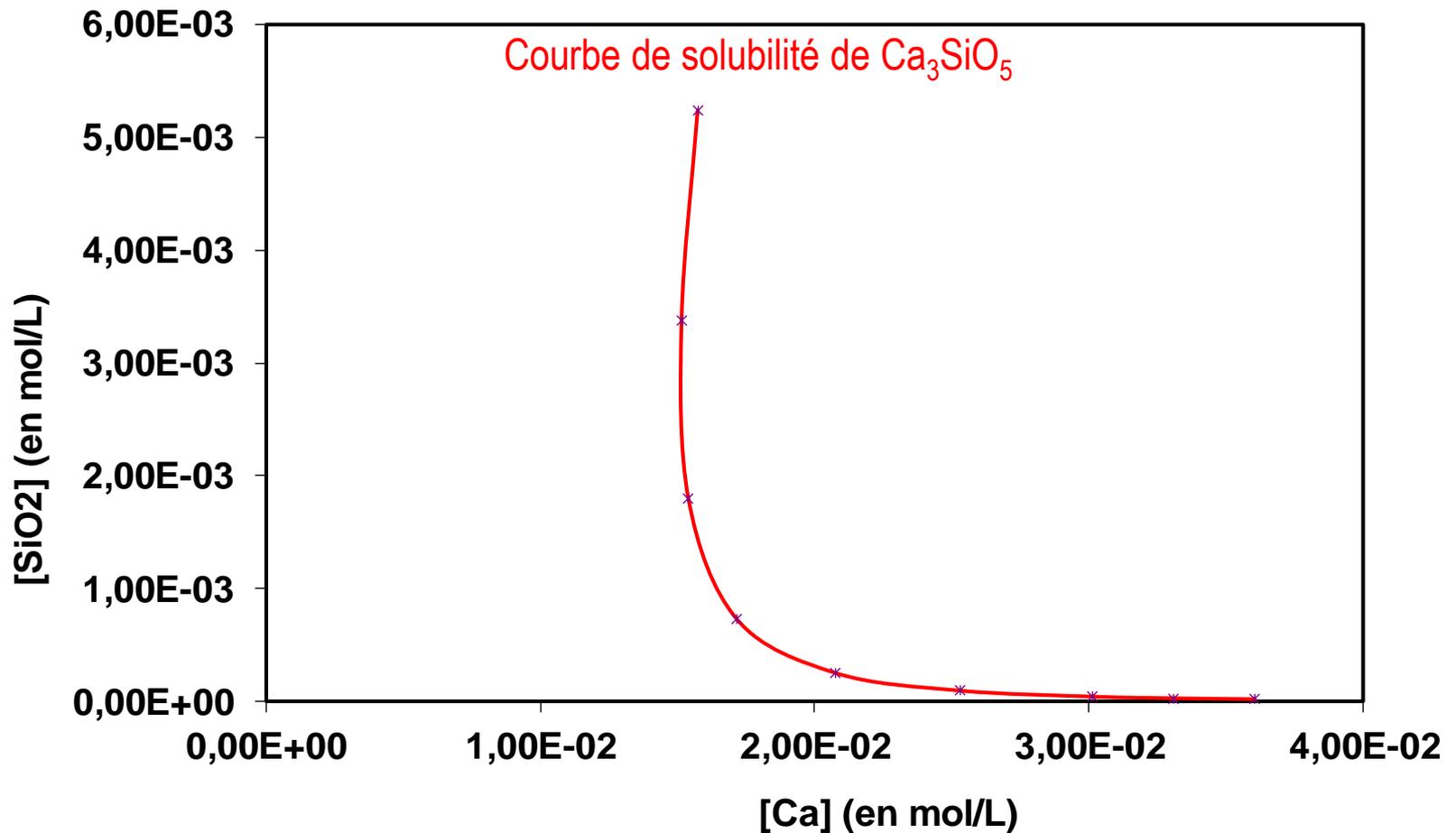
Dissolution du silicate tricalcique

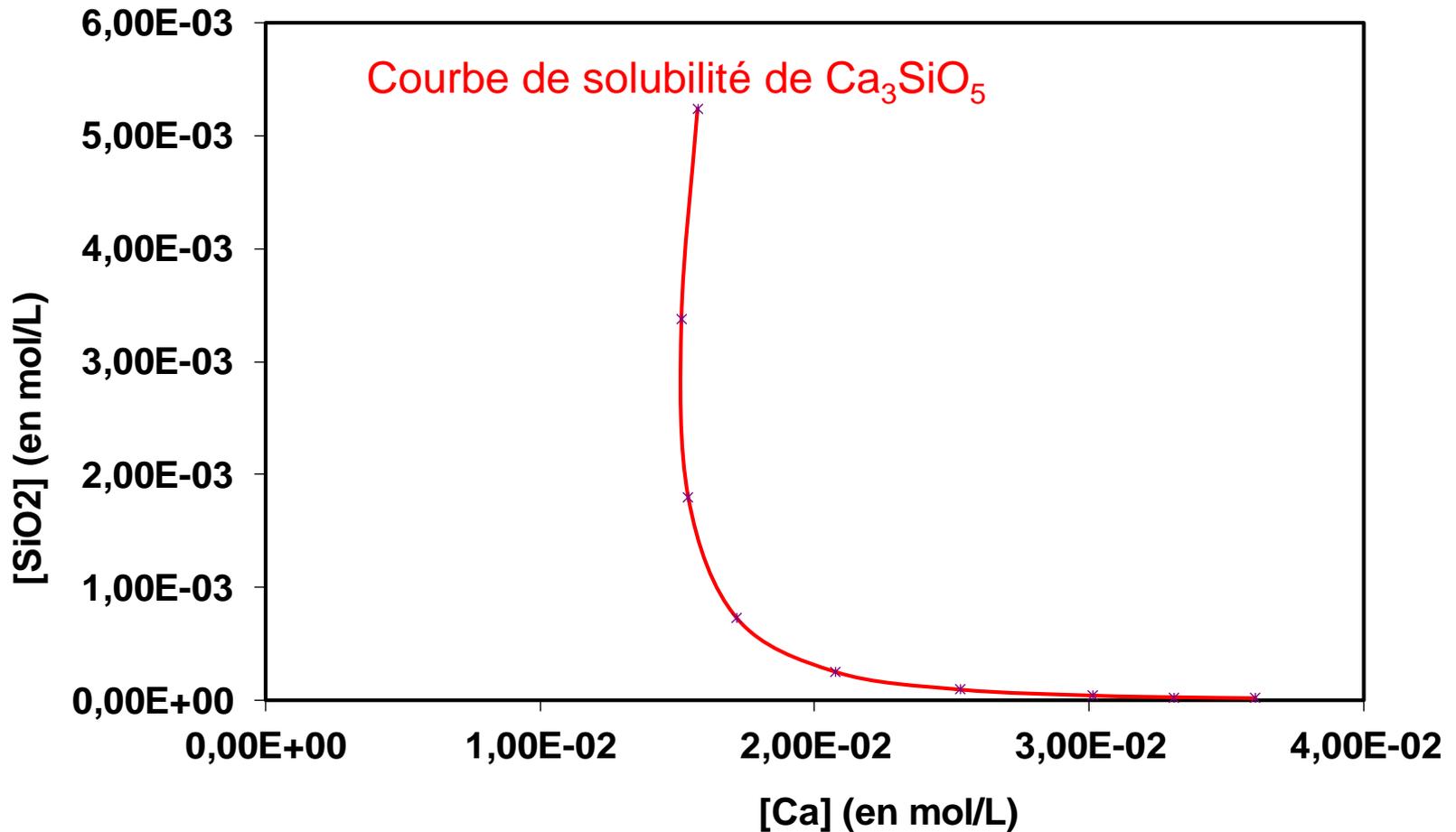


L'hydratation du silicate tricalcique (alite)

Dissolution

$$K_s = [\text{Ca}^{2+}]_{\text{eq}}^3 [\text{H}_2\text{SiO}_4^{2-}]_{\text{eq}} [\text{OH}^-]_{\text{eq}}^4$$



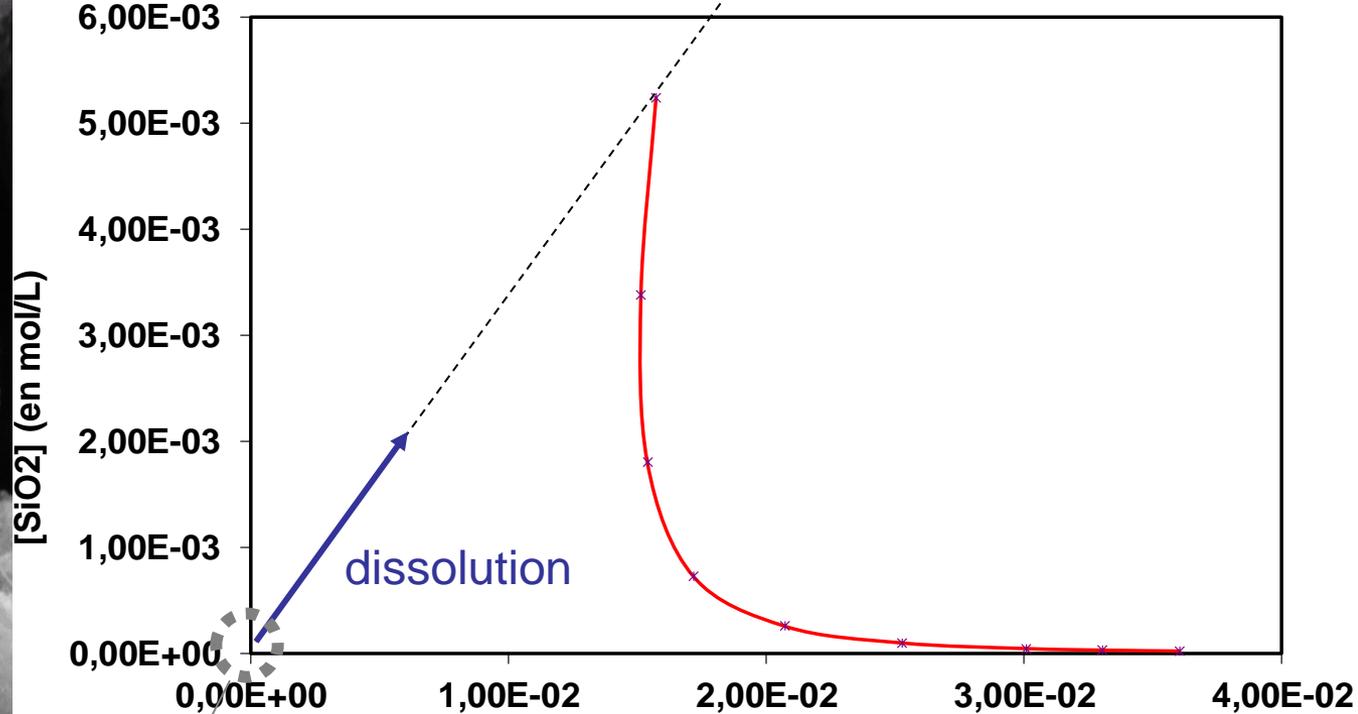


Dans l'eau, la solution est sous saturée par rapport à Ca_3SiO_5

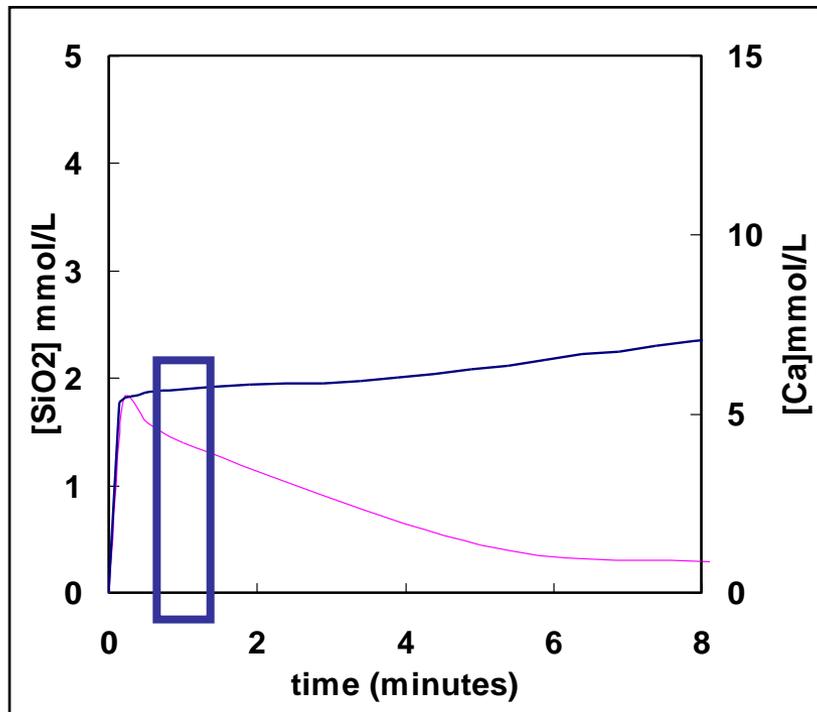


Dissolution de Ca_3SiO_5 :

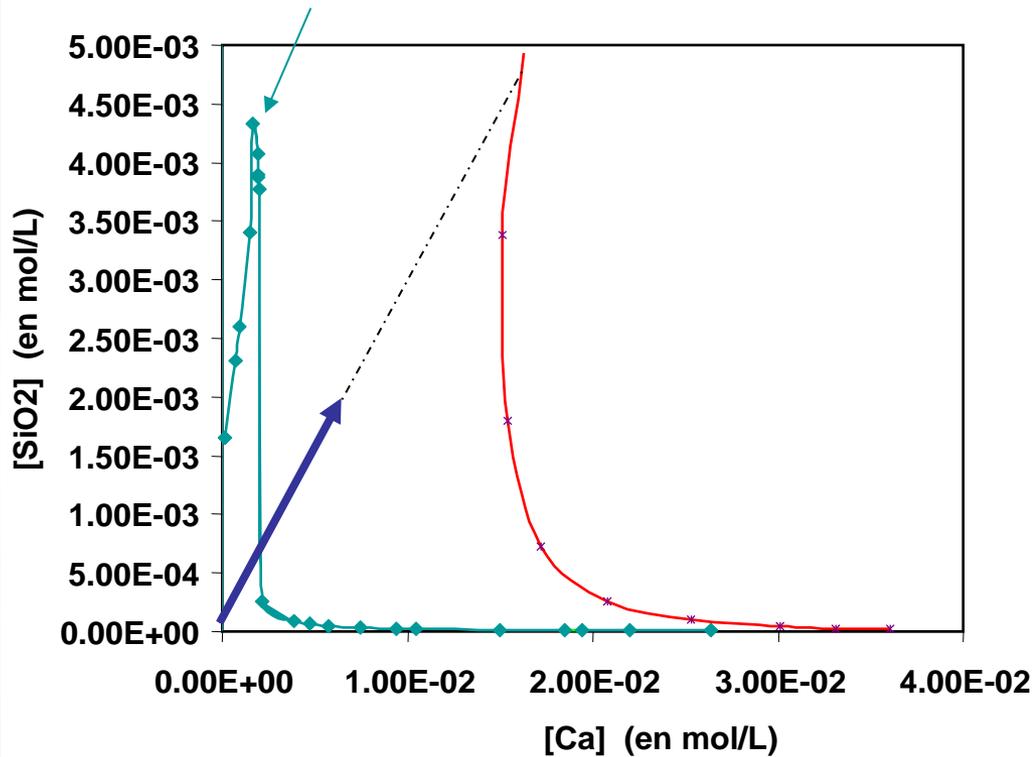




Eau pure



Courbe de solubilité du CSH



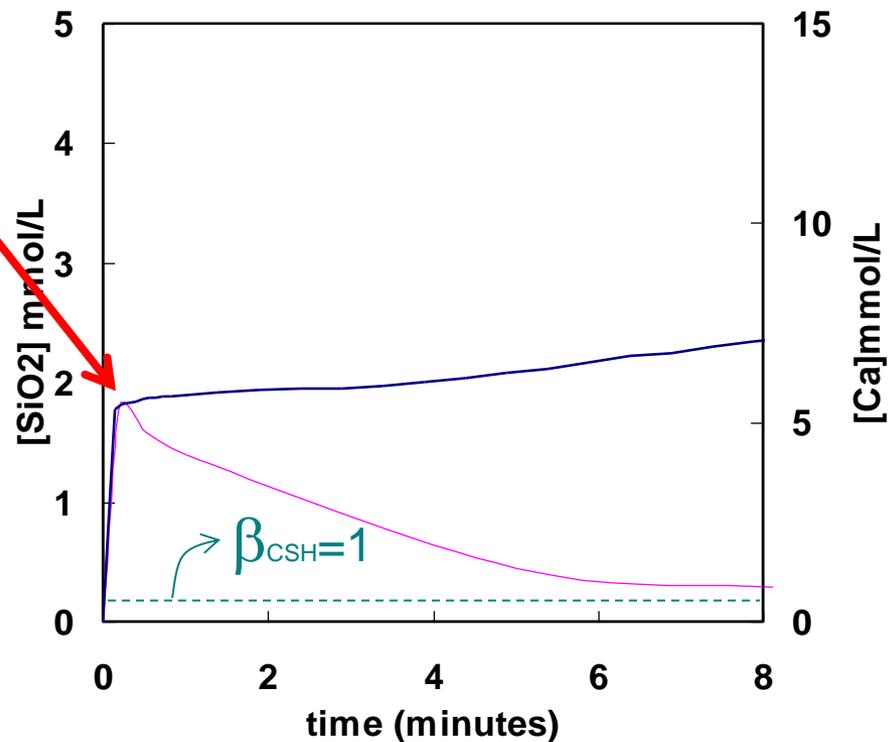
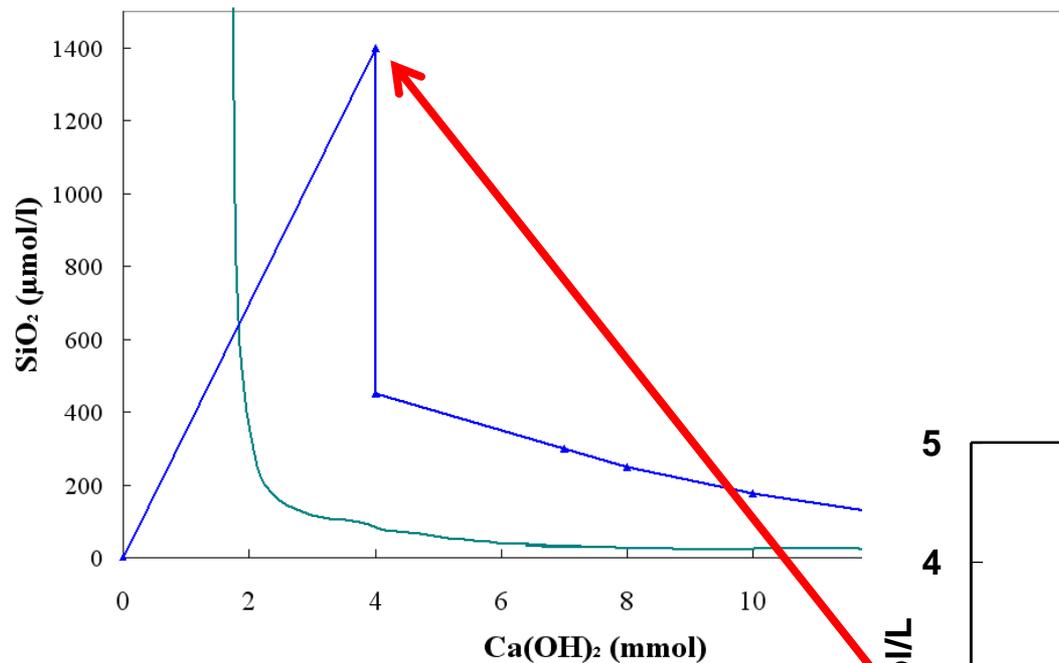
**Silicate de calcium
hydraté
CSH**



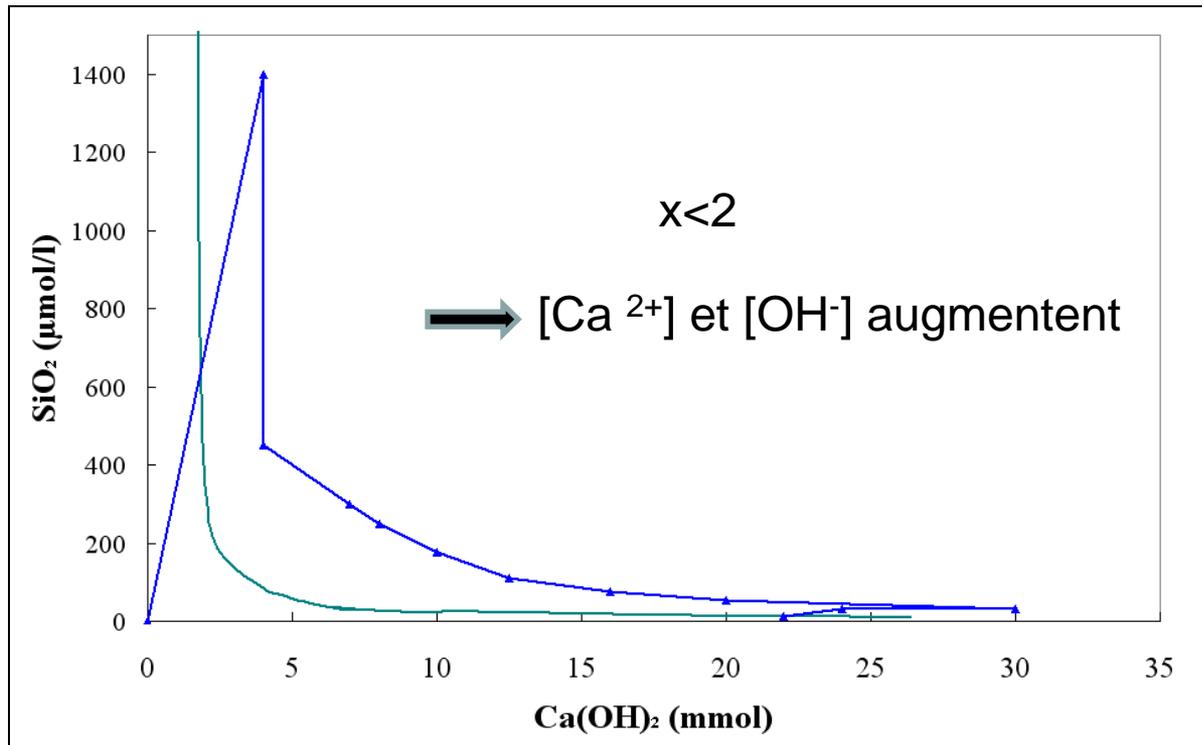
La solution devient sursaturée par rapport au CSH ($\beta_{\text{CSH}} > 1$)

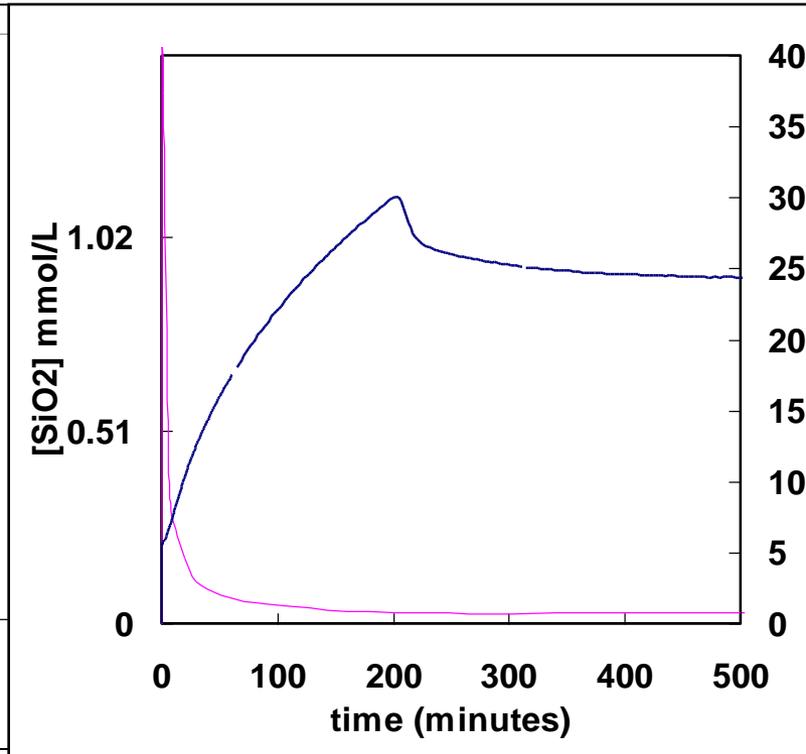
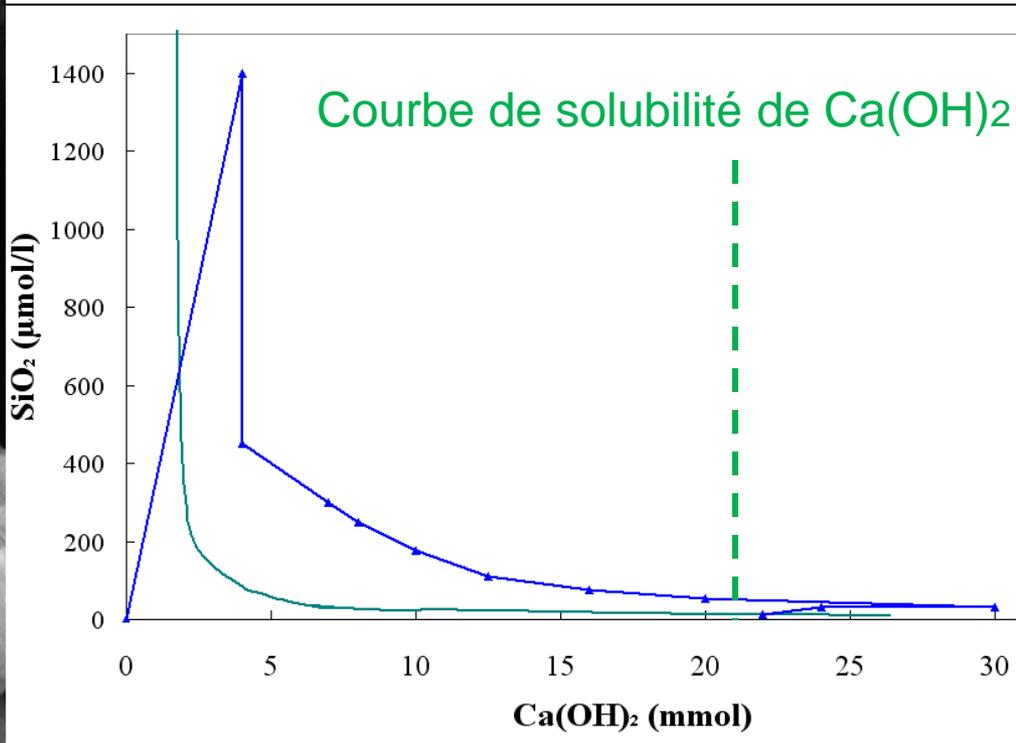
→ Le CSH peut précipiter

Précipitation du CSH



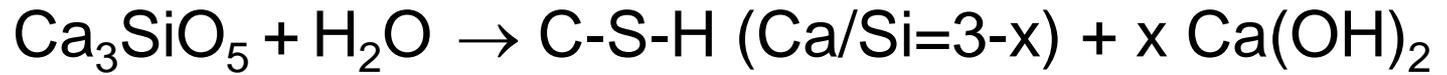
La dissolution du Ca_3SiO_5 et la précipitation du CSH deviennent simultanées:



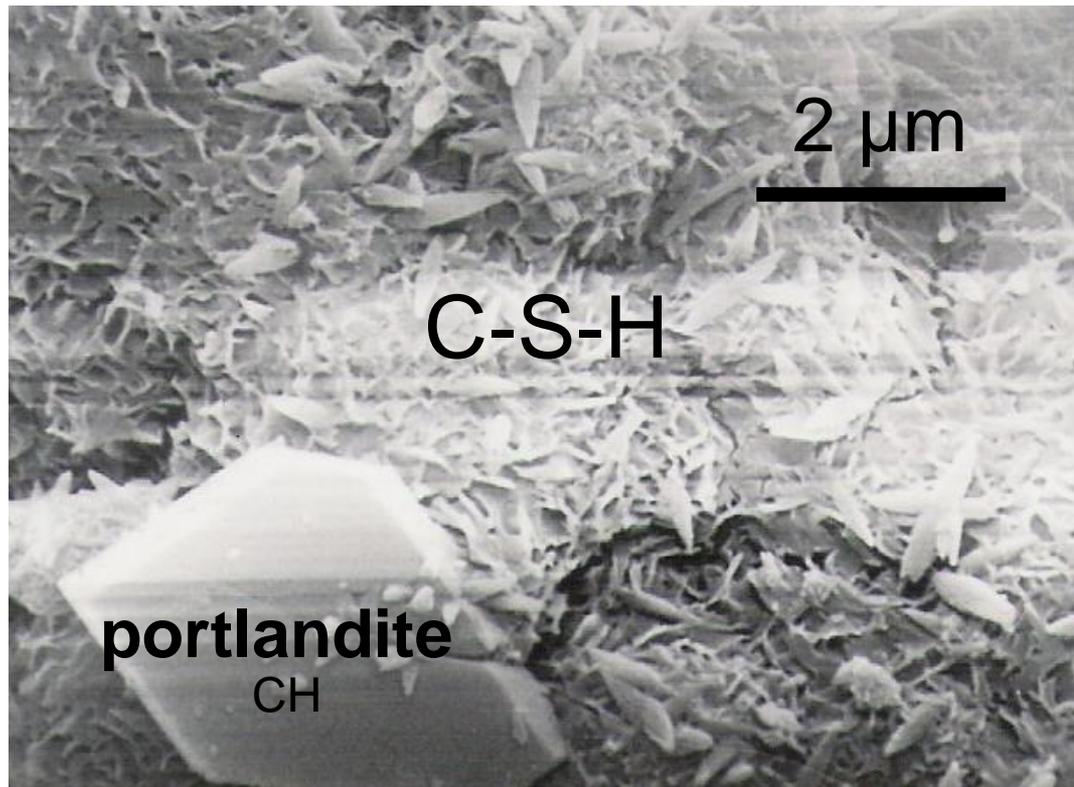


La solution devient sursaturée par rapport à Ca(OH)_2
 ➔ Ca(OH)_2 peut précipiter

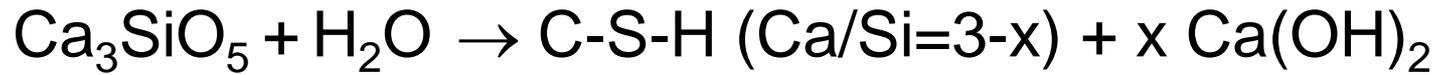
L'hydratation du silicate tricalcique (alite)



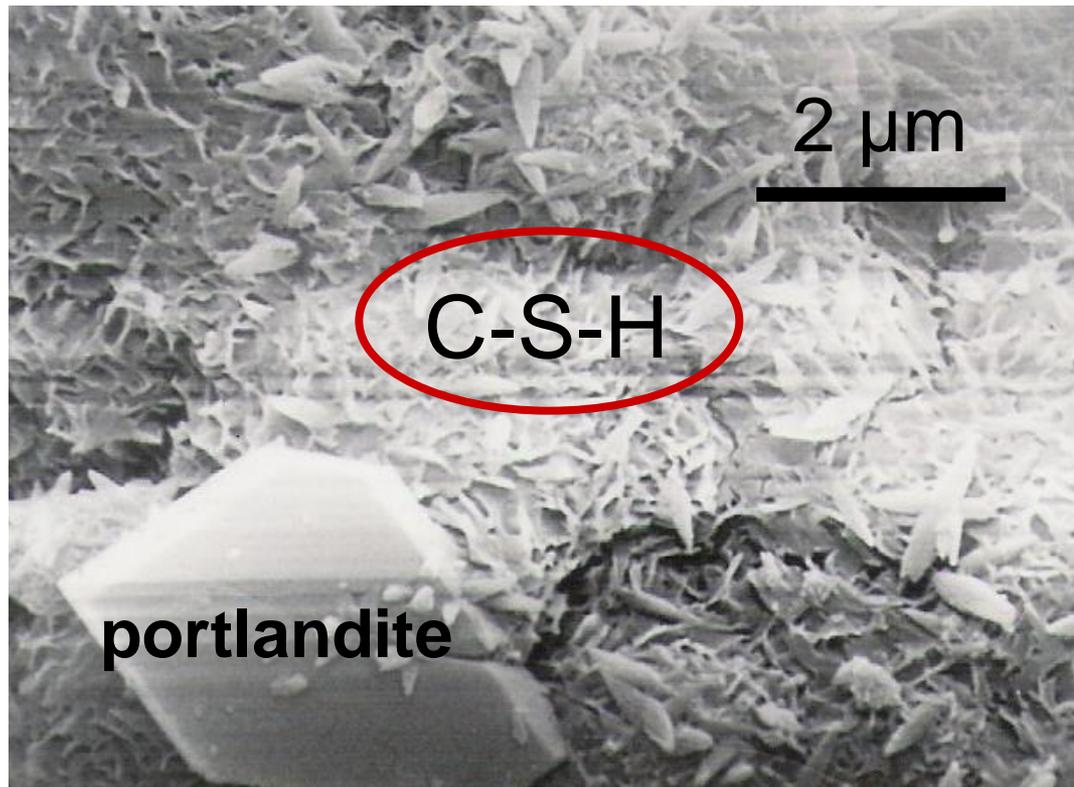
En notation cimentière : $\text{C}_3\text{S} + \text{H} \rightarrow \text{C-S-H (Ca/Si=3-x)} + x \text{CH}$



L'hydratation du silicate tricalcique (alite)

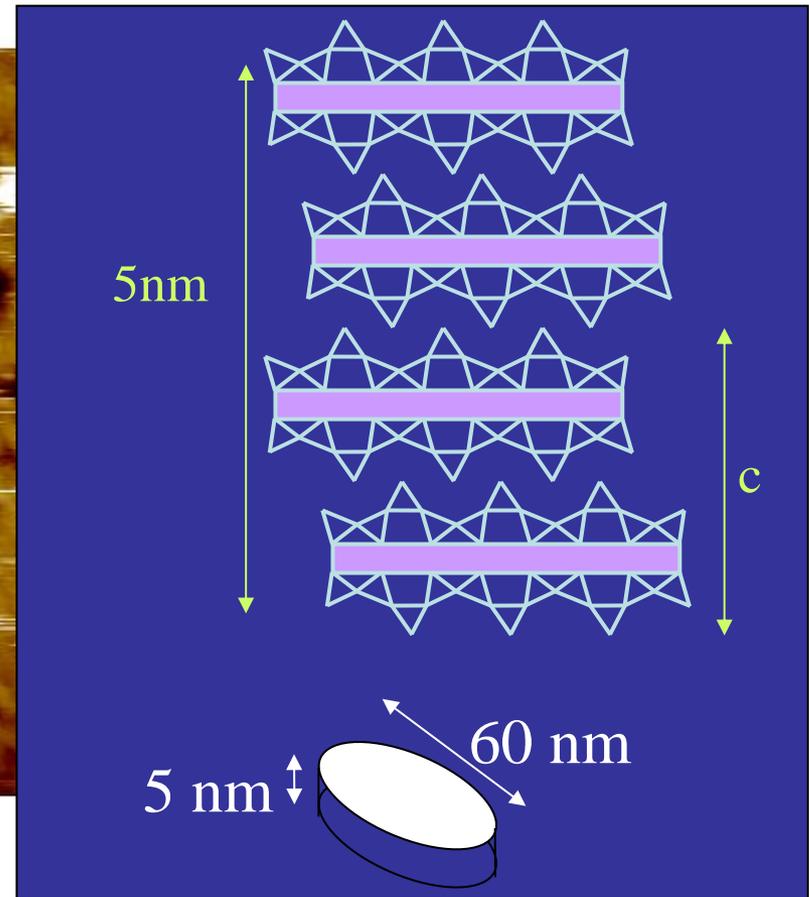
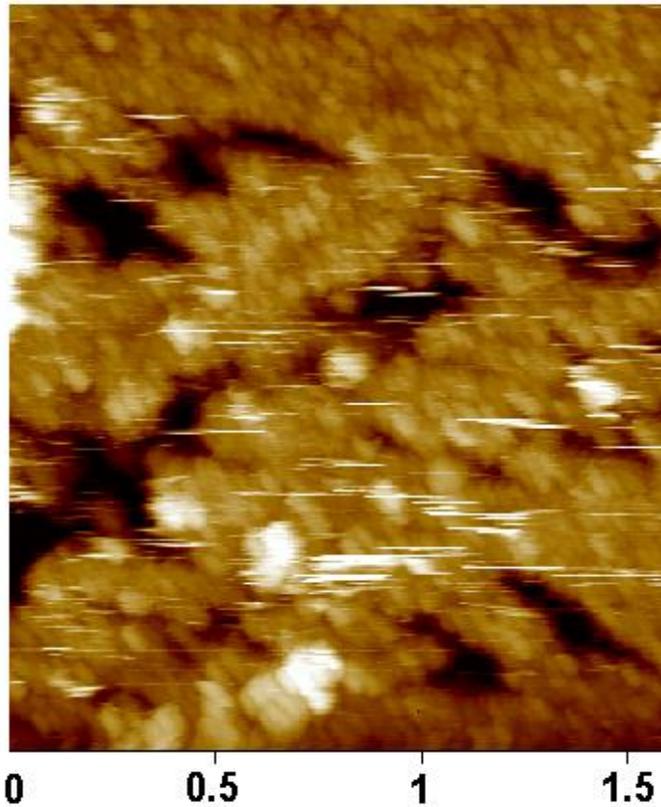


En notation cimentière : $\text{C}_3\text{S} + \text{H} \rightarrow \text{C-S-H (Ca/Si=3-x)} + x \text{CH}$



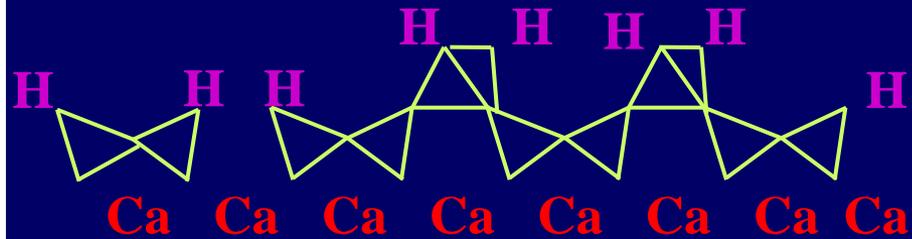
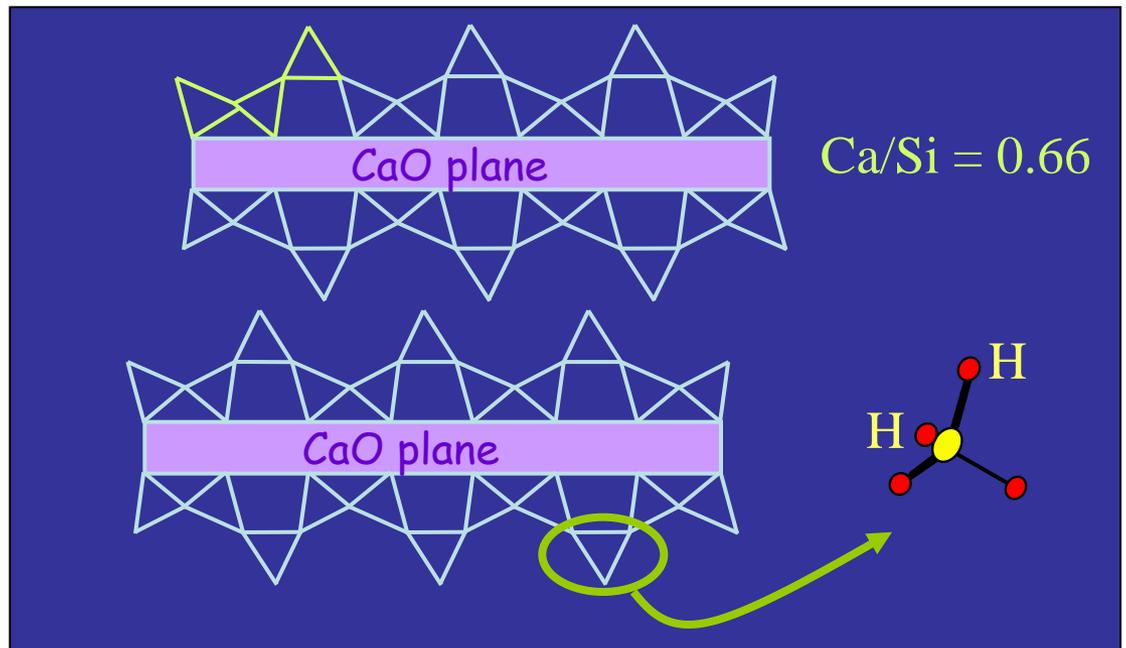
La précipitation du C-S-H

↳ Croissance par agrégation de nanoparticules



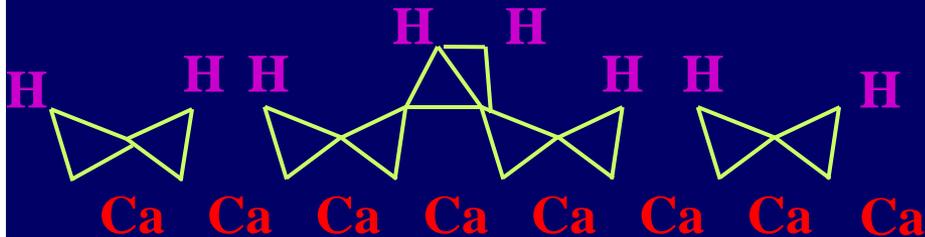
Le C-S-H

DRX, RMN....



Ca/Si = 0.8

CaO_x-SiO₂-H₂O_y

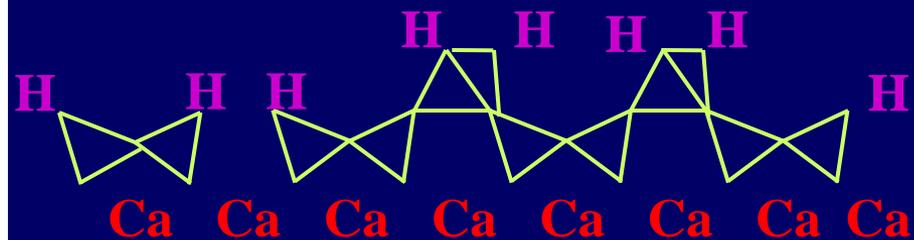
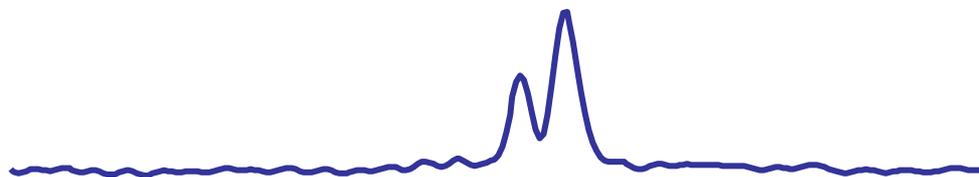


Ca/Si = 0.9

Le C-S-H

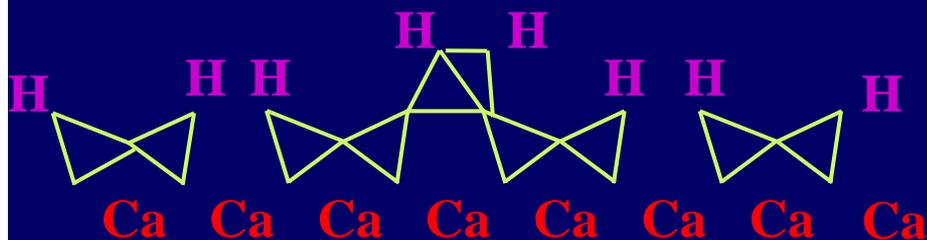
Q1 Q2

RMN du ^{29}Si



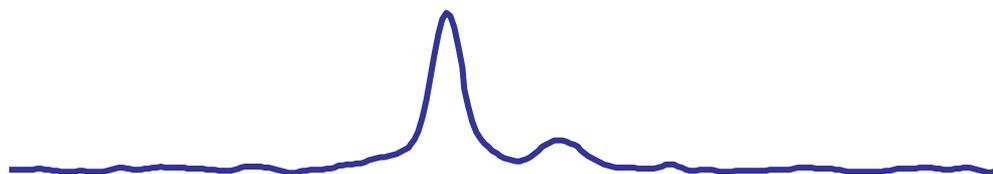
Ca/Si = 0.8

CaOx-SiO₂-H₂O_y

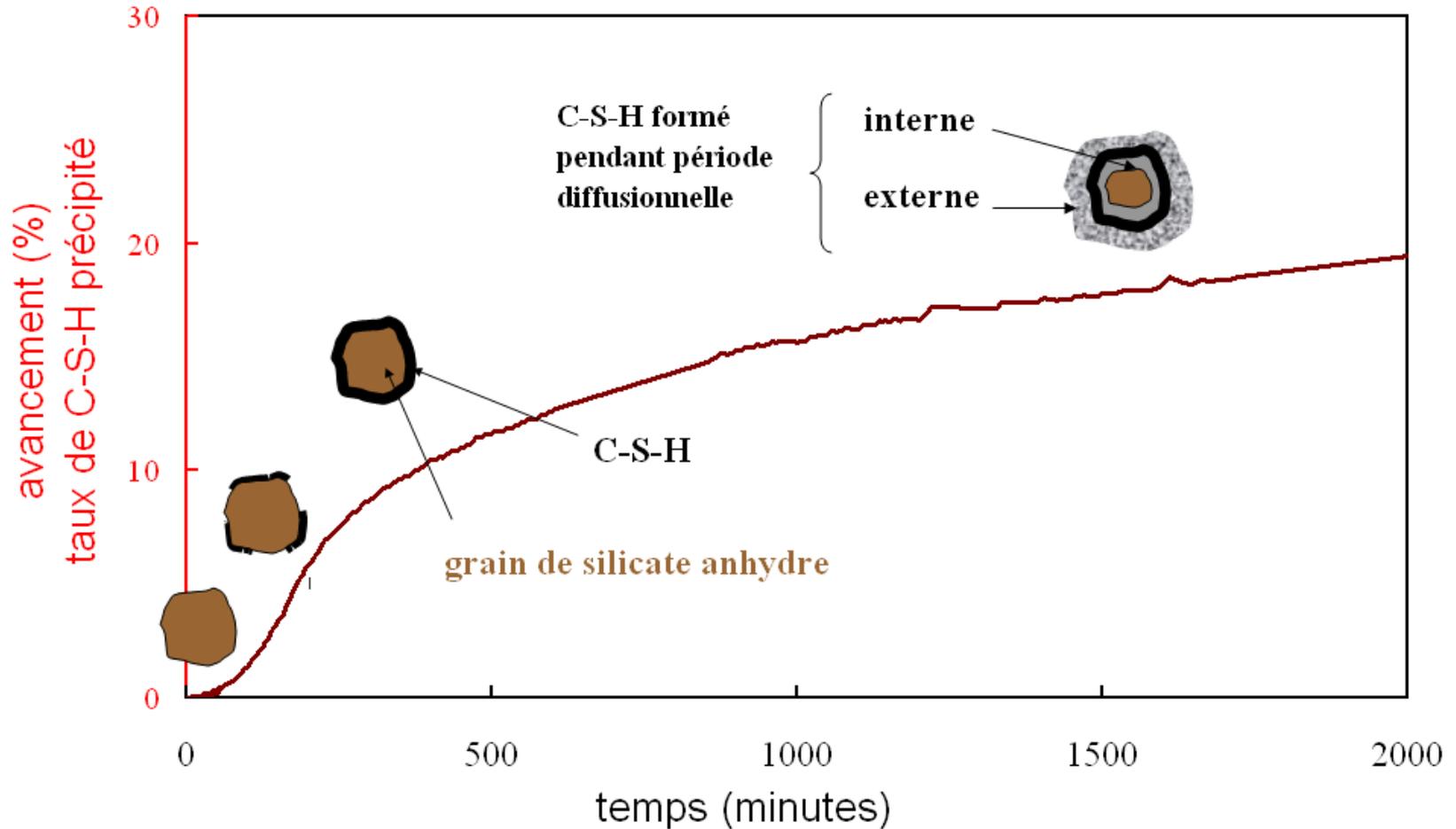


Ca/Si = 0.9

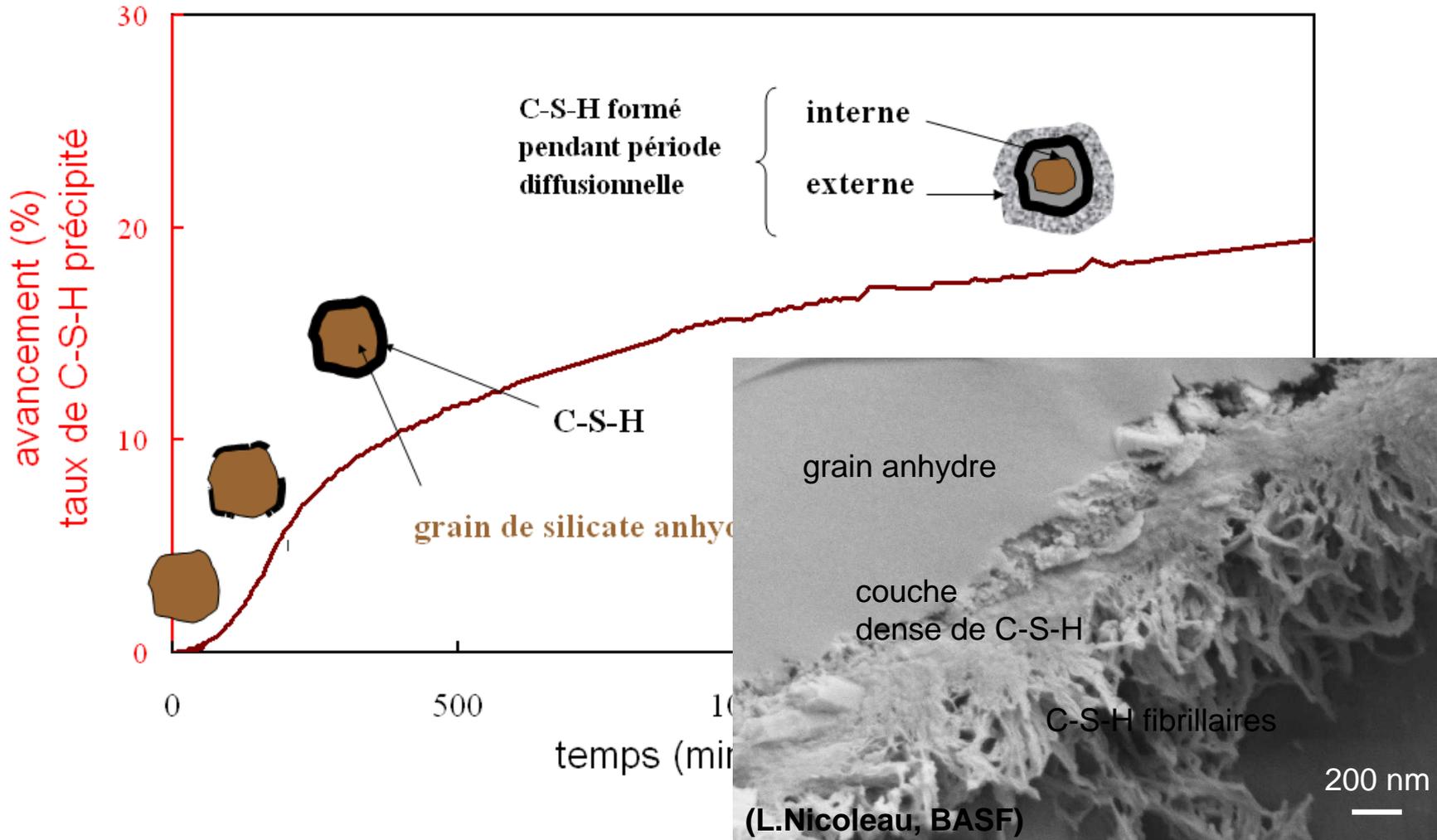
Q1 Q2



L'hydratation du silicate tricalcique : évolution temporelle

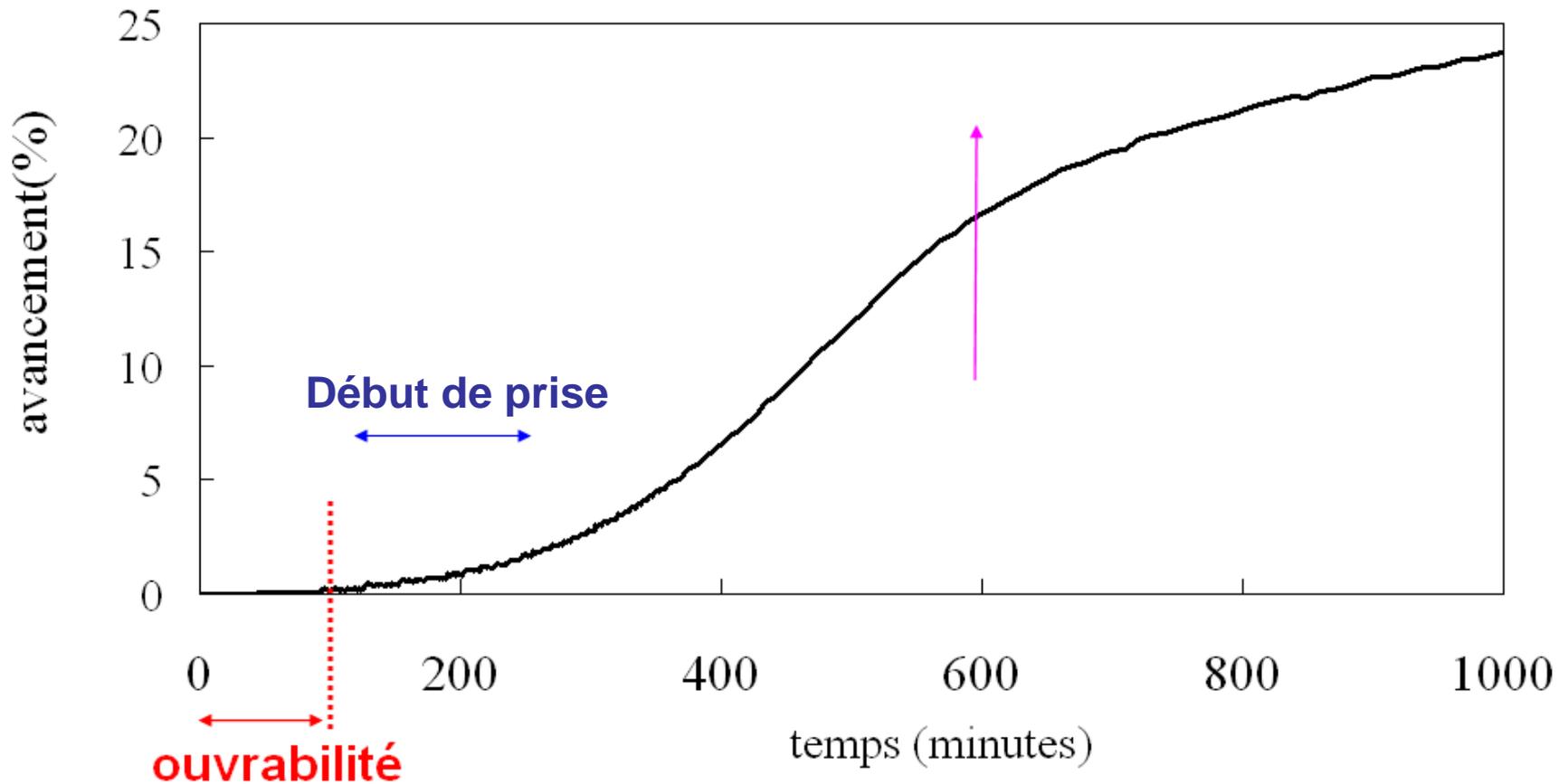


L'hydratation du silicate tricalcique : évolution temporelle



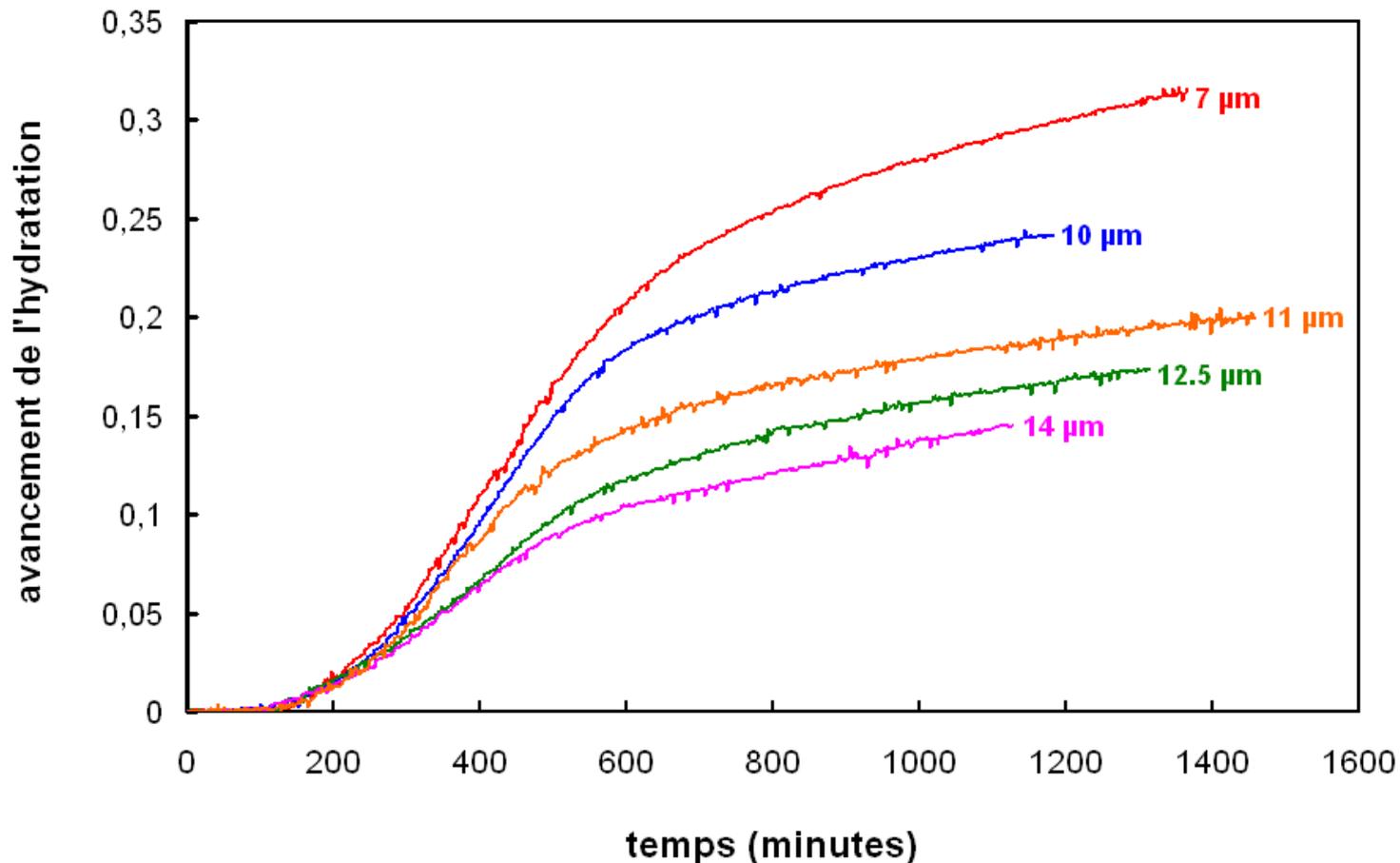
L'hydratation du silicate tricalcique : évolution temporelle

D'un point de vue pratique



L'hydratation du silicate tricalcique : évolution temporelle

Importance de la granularité



L'hydratation et la prise du ciment

Composition du clinker Portland



SYMBOLE	FORMULE CHIMIQUE	NOM	
C₃S	$(\text{CaO})_3 \text{SiO}_2$	Silicate tricalcique ou alite	50 à 70%
C₂S	$(\text{CaO})_2 \text{SiO}_2$	Silicate bicalcique ou belite	10 à 20%
C₃A	$(\text{CaO})_3 \text{Al}_2\text{O}_3$	Aluminate tricalcique	1 à 15%
C₄AF	$(\text{CaO})_4 \text{Al}_2\text{O}_3 \text{Fe}_2\text{O}_3$	Aluminoferrite tetracalcique	0 à 15%

+
Sulfate de calcium (blanc)

=

Ciment (gris!!!)

L'hydratation de l'aluminate tricalcique

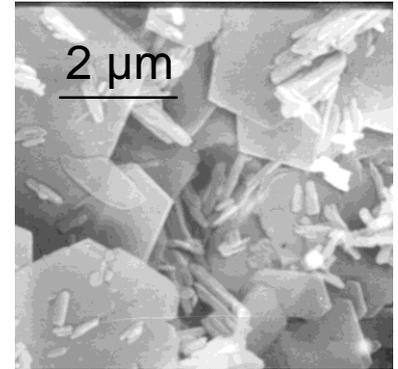


C_3A

Hydroaluminate de calcium

Réaction très rapide

→ Raidissement de la pâte de ciment



Pour éviter ce phénomène on ajoute du sulfate de calcium

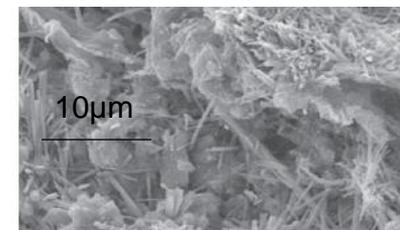


Gypse

Ettringite

Le processus est plus lent

Sans raidissement de la pâte



L'hydratation du silicate tricalcique et des autres phases cimentaires

*Modélisation des
phénomènes*

*Compréhension des
mécanismes
réactionnels*

*Structure précise des
hydrates*



Recherche

*Interactions entre les
différentes phases
anhydres et
hydratées*

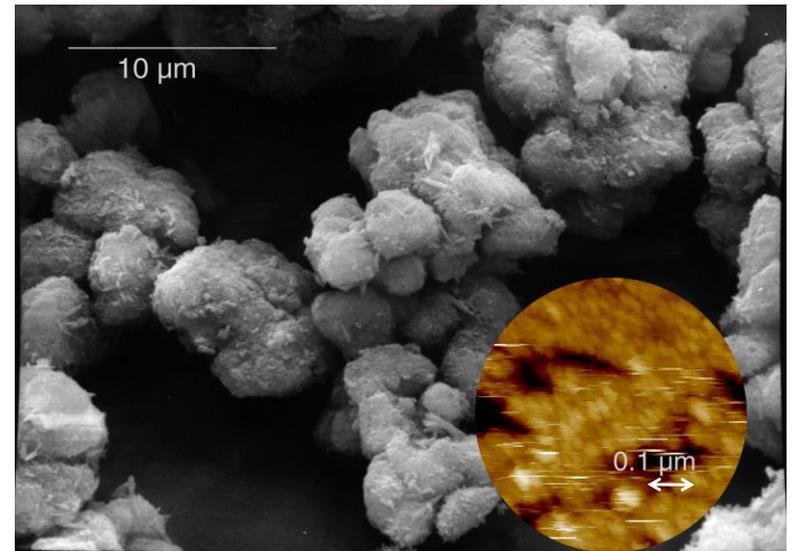
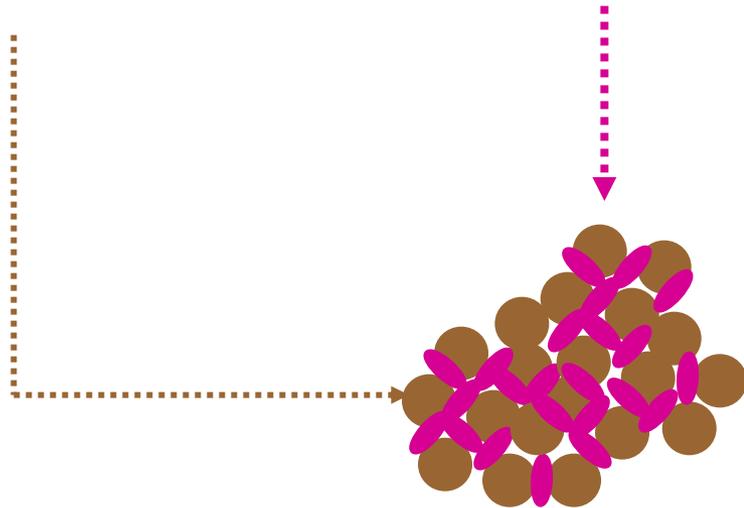
*Identification des
paramètres influents*

.....

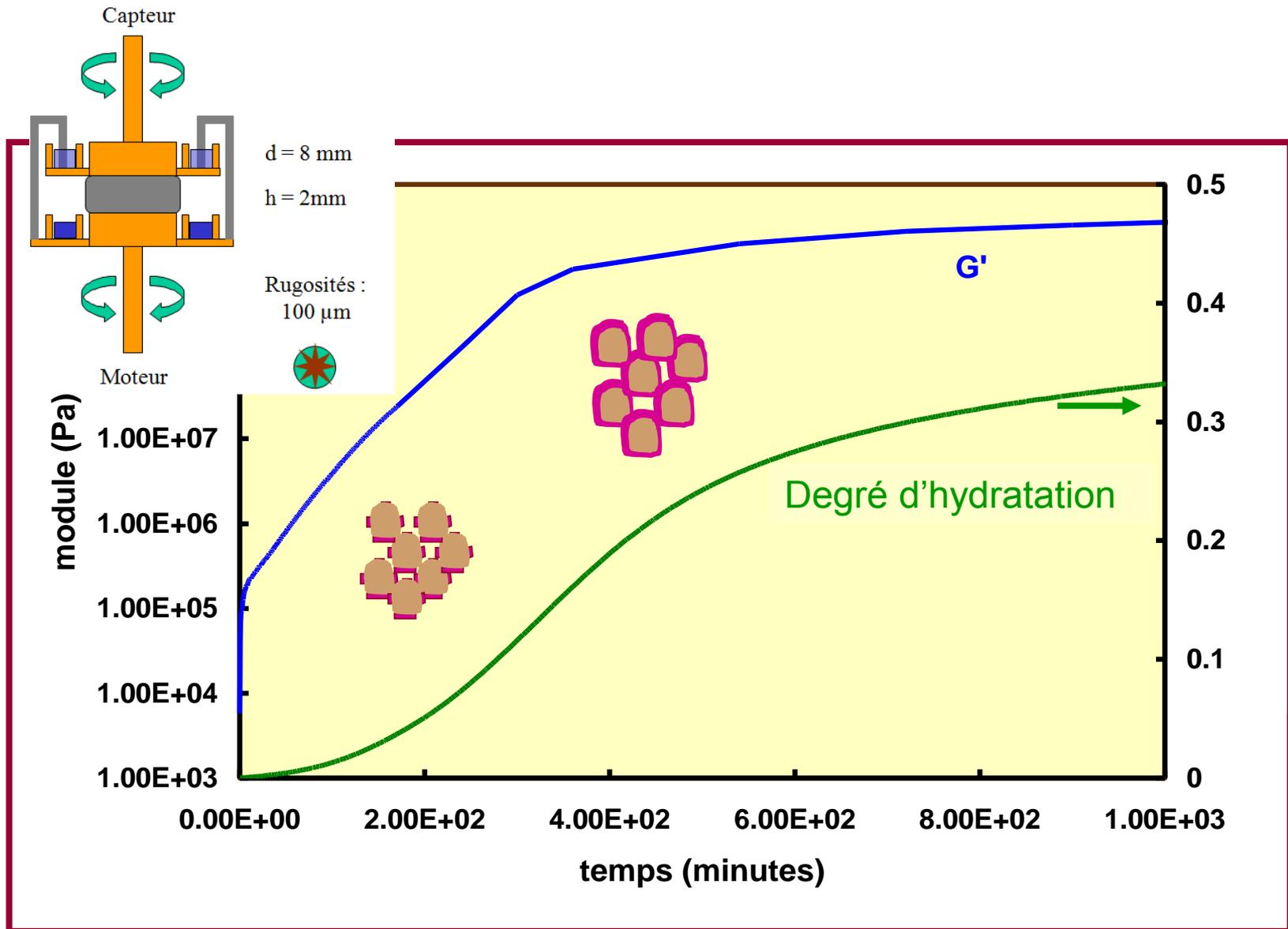
La prise et le durcissement de la pâte de ciment

Du solide mou au solide dur

Hydratation :
formation des hydrosilicates de calcium (C-S-H)

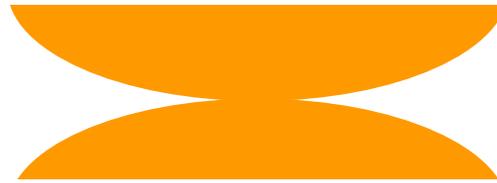
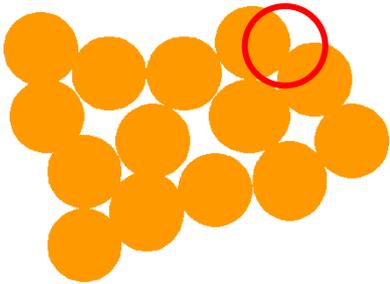


La prise et le durcissement de la pâte de ciment



La prise et le durcissement de la pâte de ciment

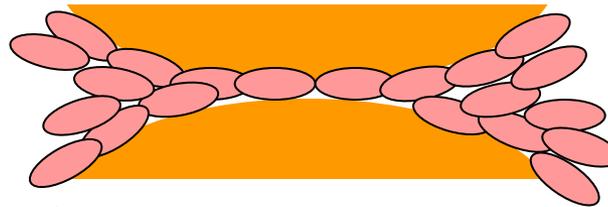
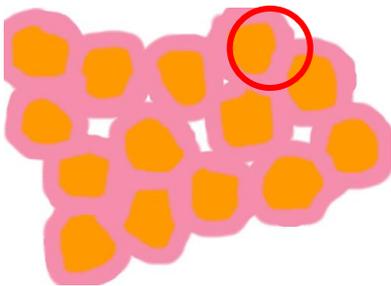
Juste après le gâchage



quelques contacts entre grains de ciment

faible surface en contact - faible module

Pendant la prise et le durcissement



la réaction chimique d'hydratation remplace les grains anhydres par des particules d'hydrates

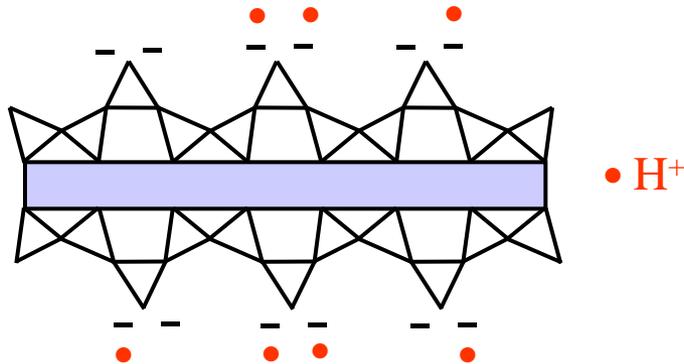
grande surface de contact - grand module

La prise et le durcissement de la pâte de ciment

Les forces à l'origine de la cohésion

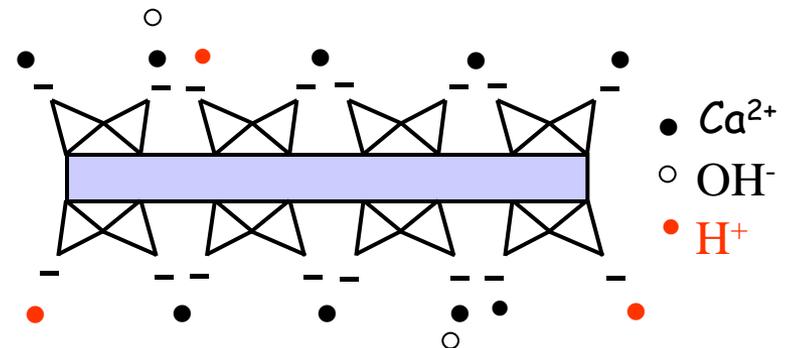
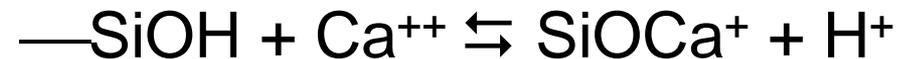
Ce sont des forces physiques à courte portée

Elles dépendent { de la solution interstitielle
de la surface des C-S-H



Ca/Si = 0,66 (pH ≈ 10)

Charge de surface négative



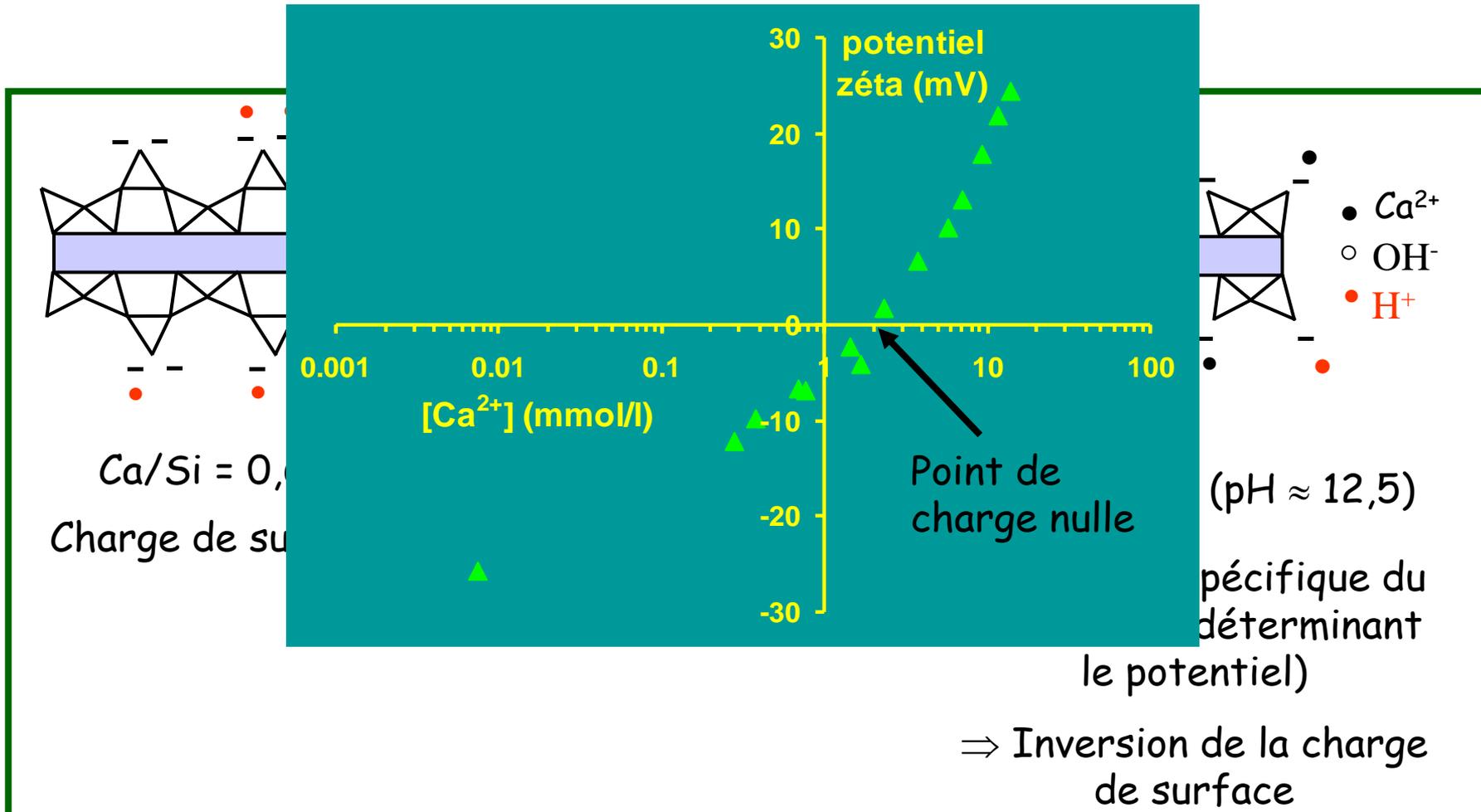
Ca/Si = 1,5 (pH ≈ 12,5)

Adsorption spécifique du calcium (ion déterminant le potentiel)

La prise et le durcissement de la pâte de ciment

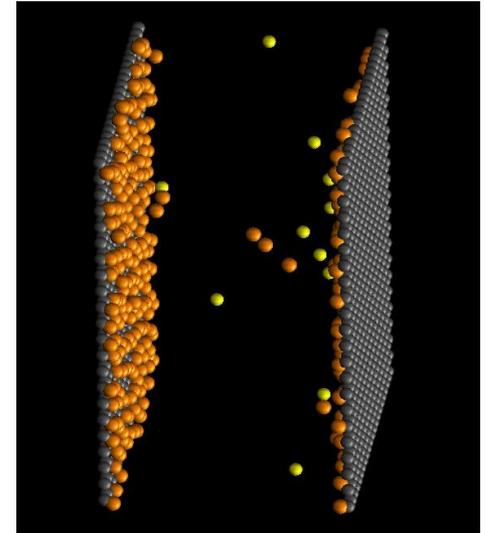
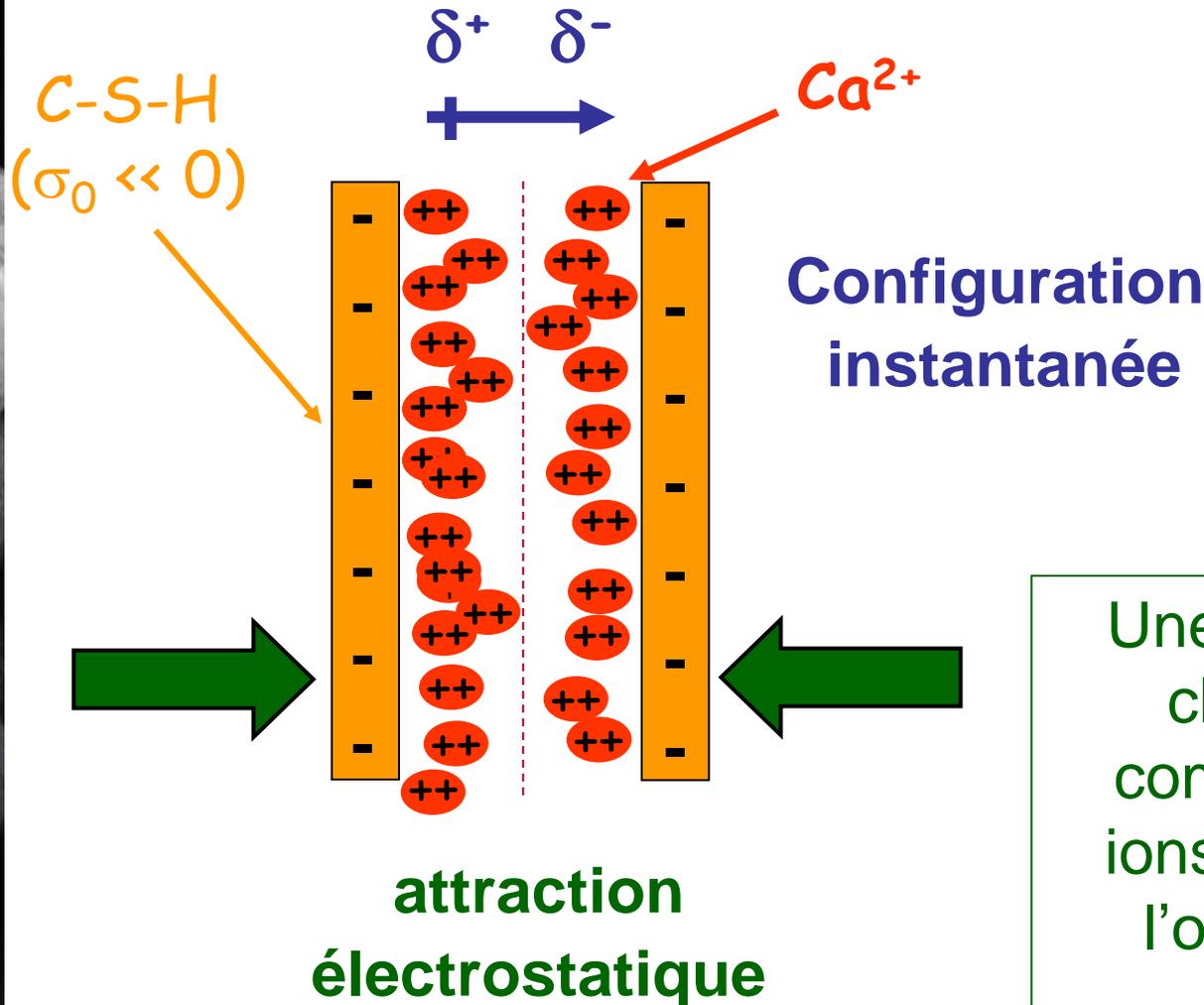
Les forces à l'origine de la cohésion

Ce sont des forces physiques à courte portée



La prise et le durcissement de la pâte de ciment

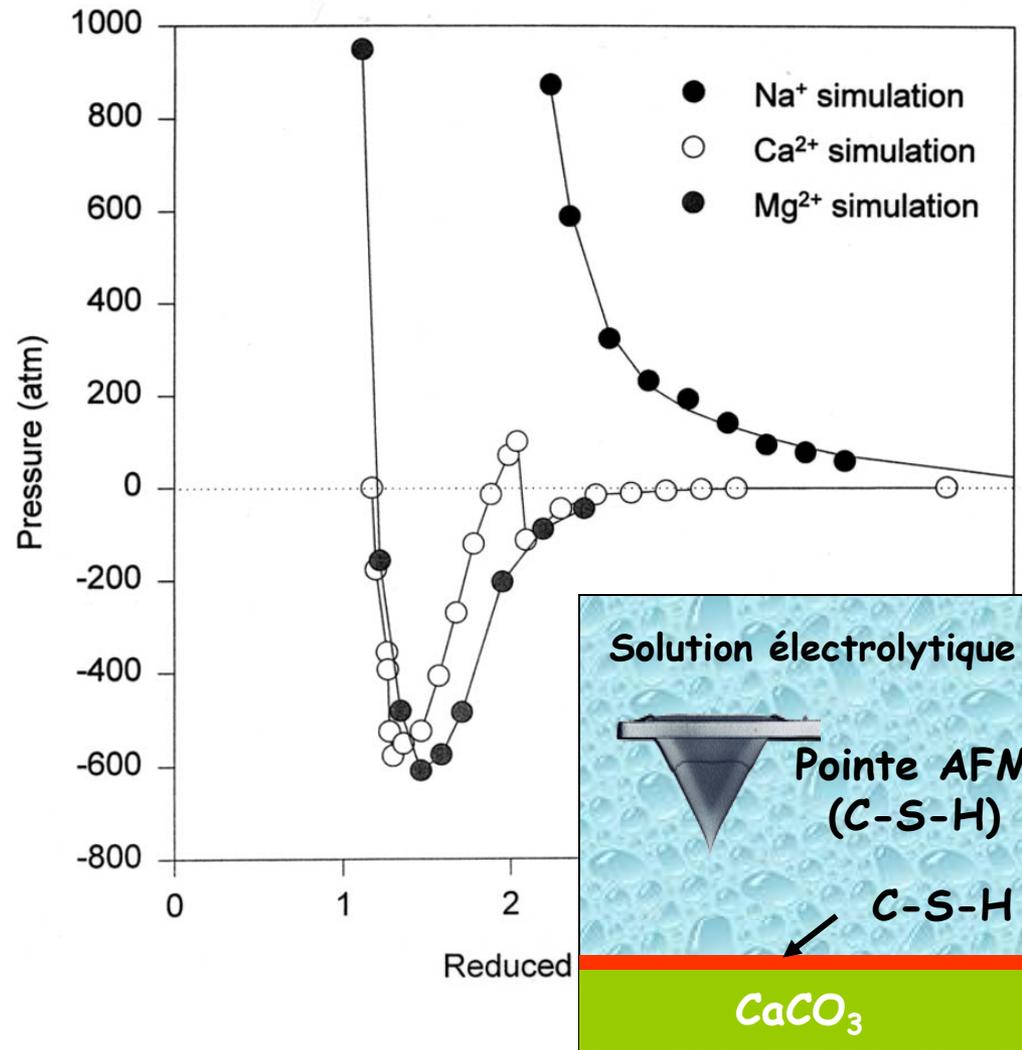
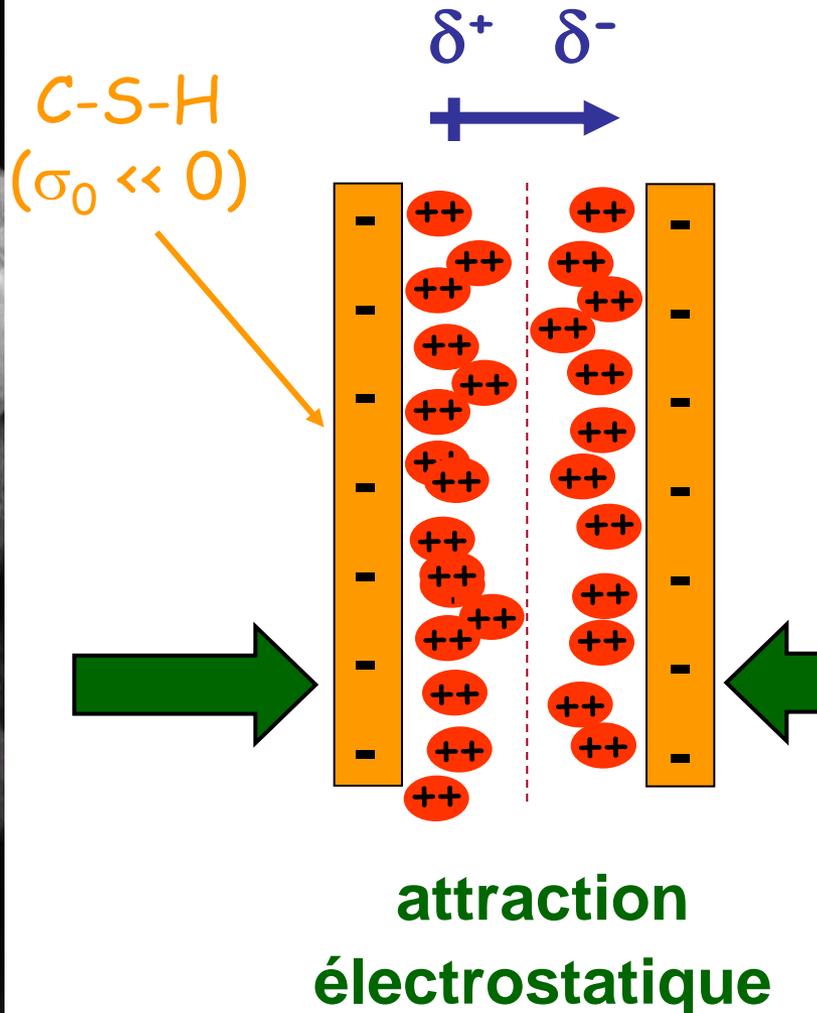
Forces de corrélation ionique



Une forte densité de charge négative compensée par des ions divalents sont à l'origine de forces attractives

La prise et le durcissement de la pâte de ciment

Forces de corrélation ionique



Propriétés mécaniques de la pâte de ciment durcie

Relations microstructure-propriétés

Qualité de l'empilement granulaire et porosité initiale

Comparaison des performances intrinsèques des liants

Formule de FERET généralisée :

$$R_c = R_{lim} \cdot f(\alpha) \cdot g(p_i)$$

p_i = porosité initiale,
dépend de la qualité de l'empilement granulaire

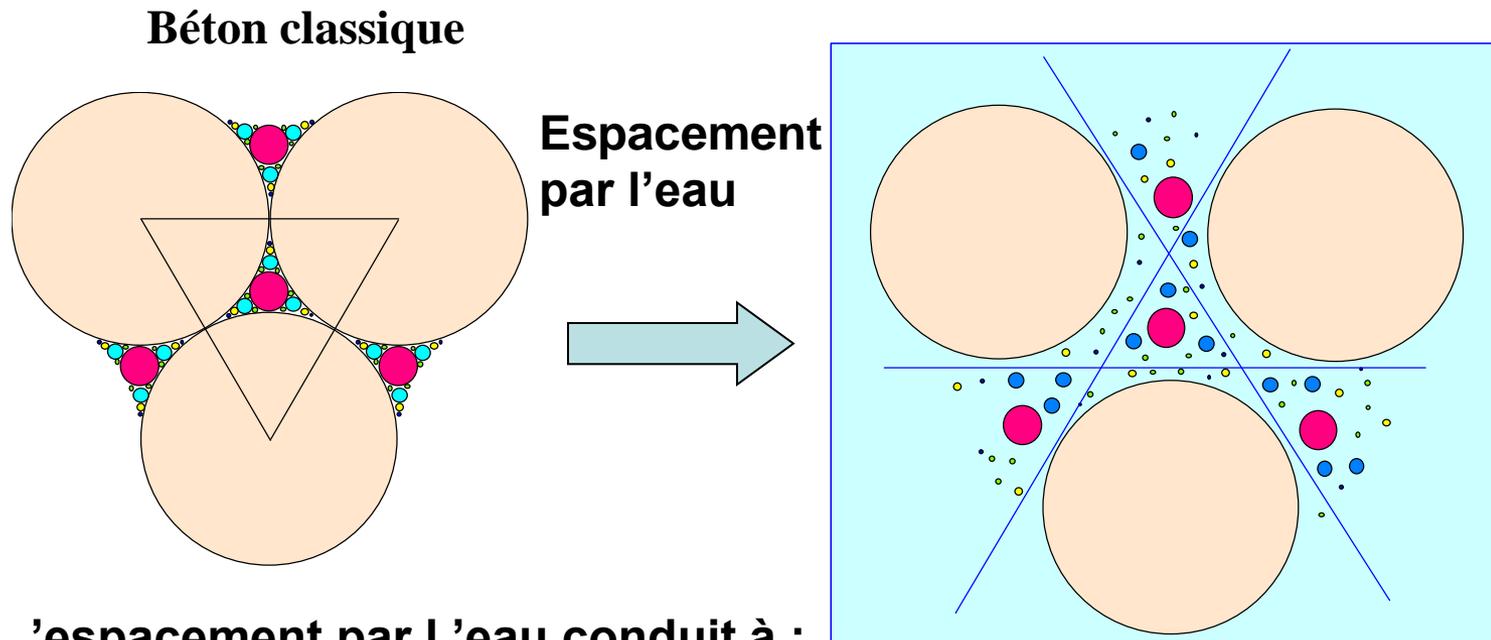
$\alpha(t)$ = degré d'hydratation,
dépend du temps et de la température

R_{lim} = résistance ultime des hydrates à porosité nulle
dépend de la nature des hydrates

Propriétés mécaniques de la pâte de ciment durcie

Porosité initiale :

La formulation est la recherche d'un compromis entre compacité et aptitude à l'écoulement

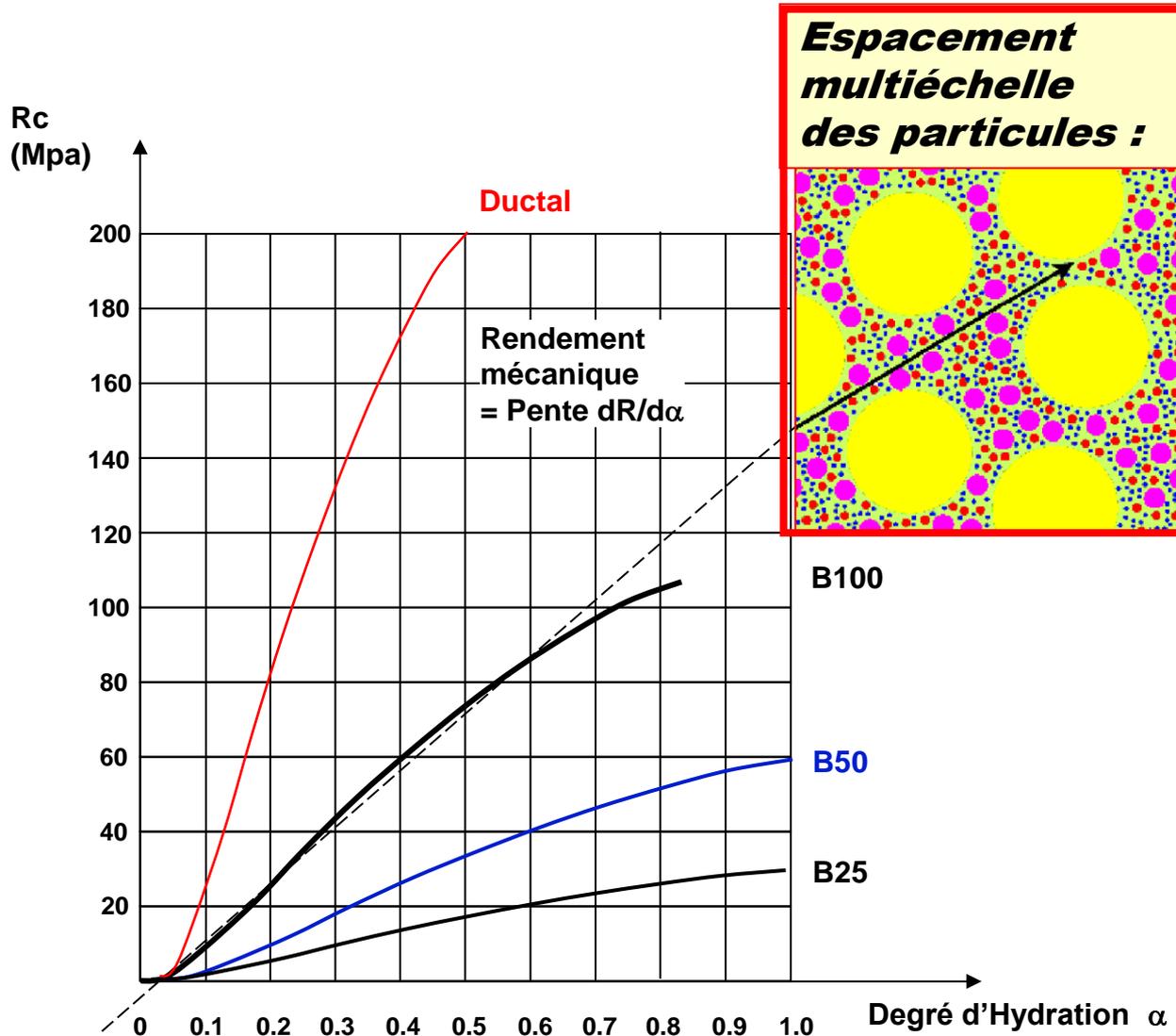


L'espace par l'eau conduit à :

- une porosité initiale élevée,
- une tendance à la ségrégation,
- une viscosité faible

Propriétés mécaniques de la pâte de ciment durcie

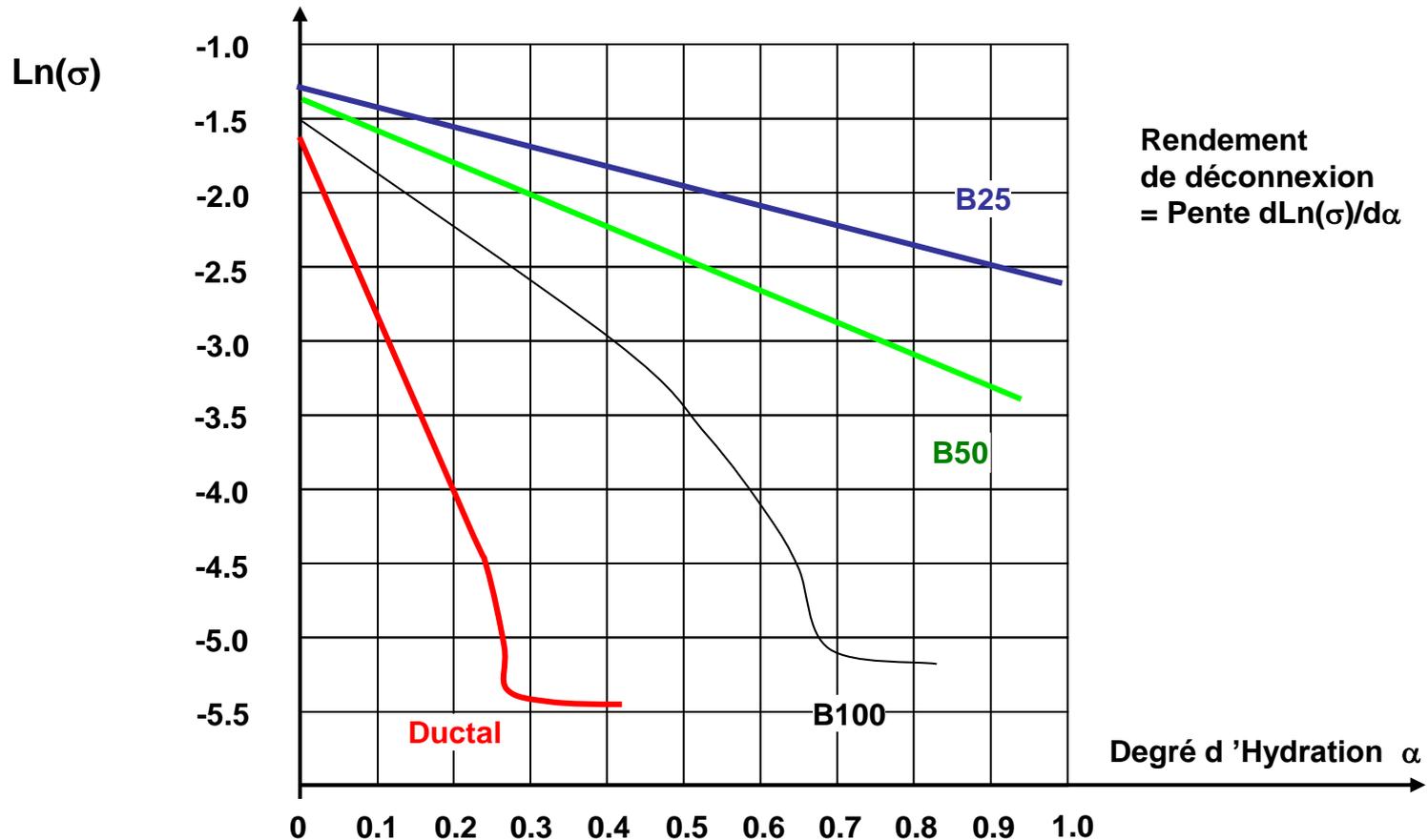
Effet de l'empilement granulaire sur le rendement mécanique



Propriétés mécaniques de la pâte de ciment durcie

Percolation des pores capillaires et propriétés de transport

La qualité de l'empilement granulaire et le dosage en eau jouent un rôle essentiel dans le rendement de déconnexion des pores



Les BFUP sont imperméables aux gaz et aux liquides car ils ne présentent pas de porosité capillaire connectée

Propriétés mécaniques de la pâte de ciment durcie



B25

*Augmenter
les performances
du béton
pour en utiliser moins*

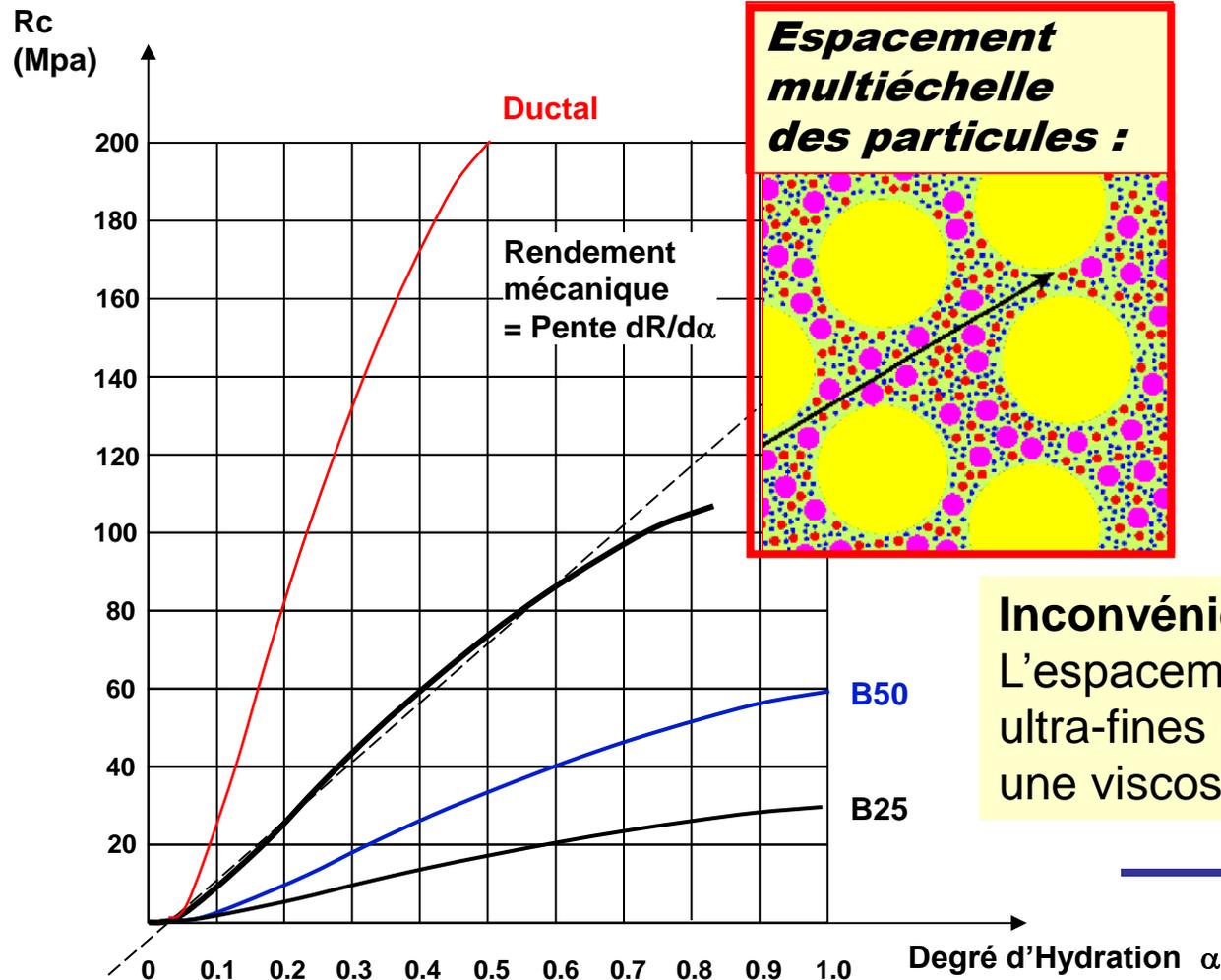


BFUP

Propriétés mécaniques de la pâte de ciment durcie

Qualité de l'empilement granulaire :

Effet de l'empilement granulaire sur le rendement mécanique



Inconvénient :
L'espace par les ultra-fines conduit à une viscosité plus élevée

→ adjuvantation

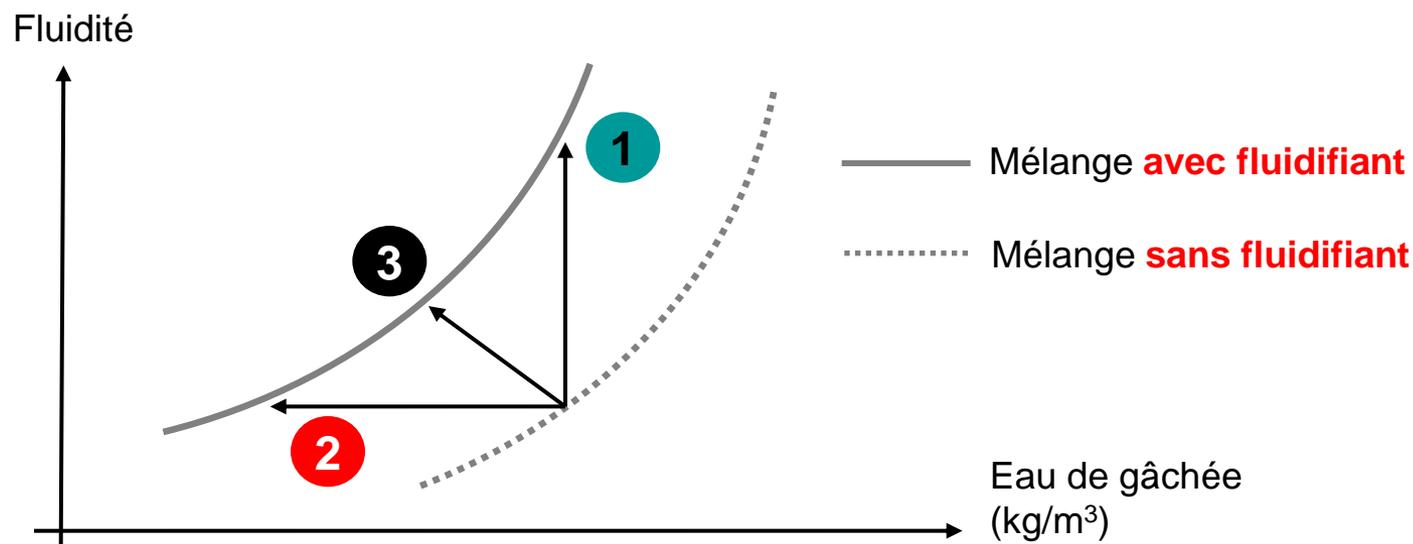
Les adjuvants

- Ajoutés au malaxage (<5% masse du ciment)
- Modification de propriétés à l'état frais ou durci
 - Modification de l'ouvrabilité
 - Modification de la prise et du durcissement
 - Modification de propriétés particulières



Les adjuvants

Ouvrabilité : Plastifiants et superplastifiants



Les **fluidifiants** sont des adjuvants **réducteurs d'eau** qui permettent :

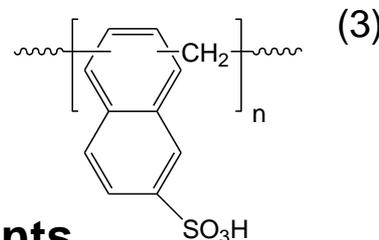
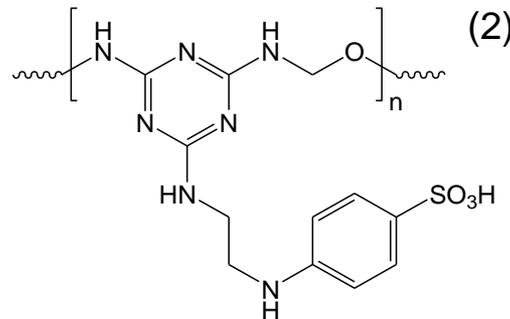
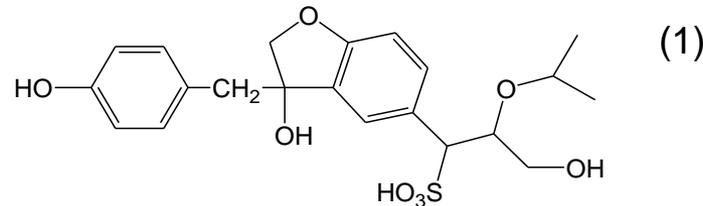
- 1 Augmenter la maniabilité de la formulation sans modifier la quantité d'eau de gâchée
- 2 Réduire la quantité d'eau de gâchée sans modifier la maniabilité de la formulation
- 3 Jouer sur les 2 tableaux : eau réduite et maniabilité améliorée

Les adjuvants

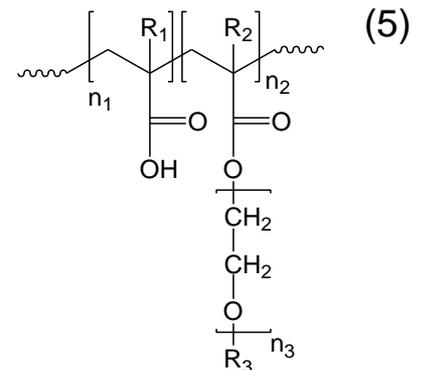
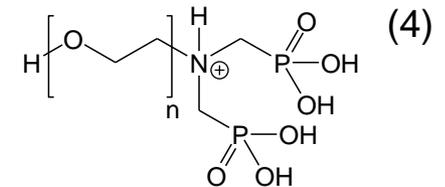
Ouvrabilité : Plastifiants et superplastifiants

- (1) Lignosulfonates
- (2) Poly(Mélamine Sulfonée) PMS
- (3) Poly(Naphtalène Sulfonate) PNS
- (4) Diphosphonate polyox
- (5) Poly(carboxylate de polyéthylène glycol) PCP

Plastifiant



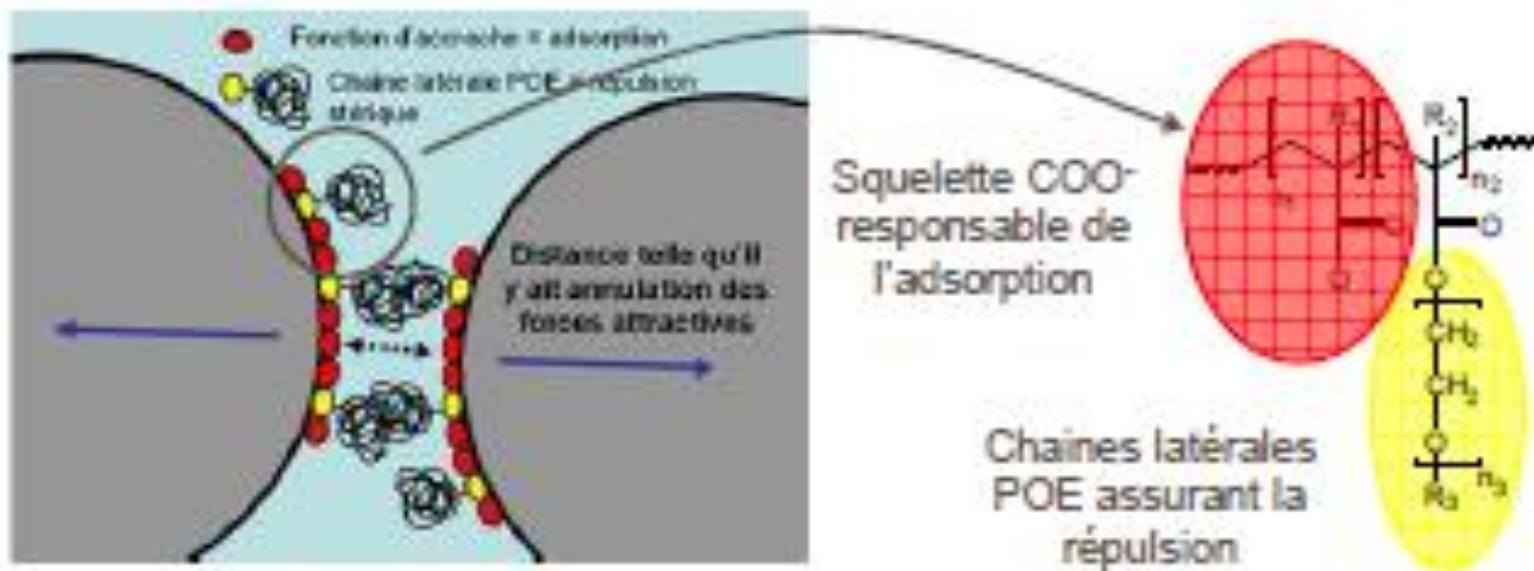
Superplastifiants Génération 1



Superplastifiants Génération 2

Les adjuvants

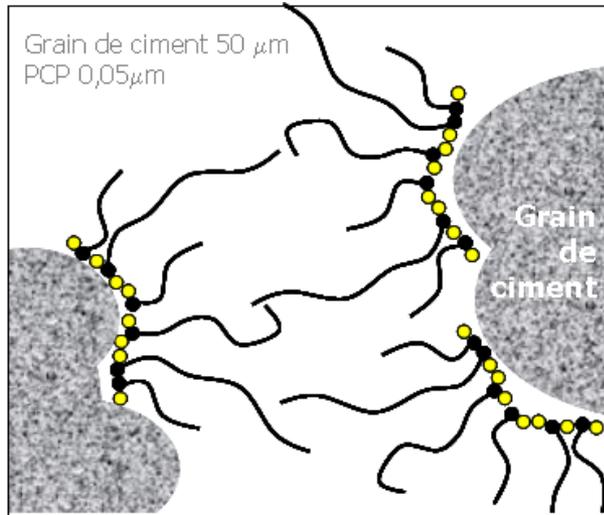
Ouvrabilité : Plastifiants et superplastifiants



Une molécule avec deux fonctions:

- **Adsorption**: électrostatique (surface du ciment chargé $+$ et COO^- chargé $-$) et spécifique (avec le calcium du ciment)
- **Répulsion stérique**: empêche les particules de ressentir les forces attractives de courte portée

Les adjuvants



Les adjuvants

Ouvrabilité : Plastifiants et superplastifiants

250 m high building
Roppongi Hills, Tokyo

April



June



August



October



December



Les adjuvants

Modifications de propriétés particulières

Entraîneurs d'air :

- création d'un réseau de bulles d'air (gel-dégel)
- tensio-actifs

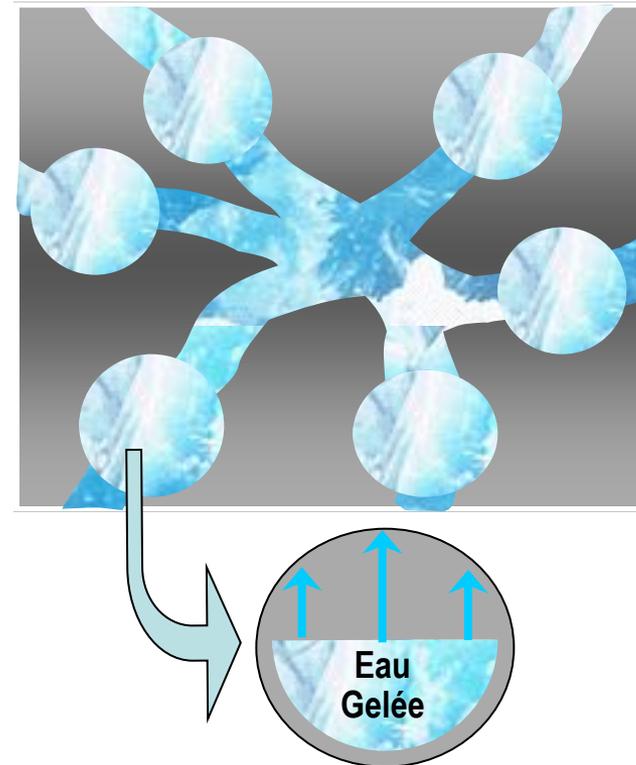
Résines naturelles de bois

Composés sulfatés ou sulfonés

Détergents synthétiques

Acides gras organiques

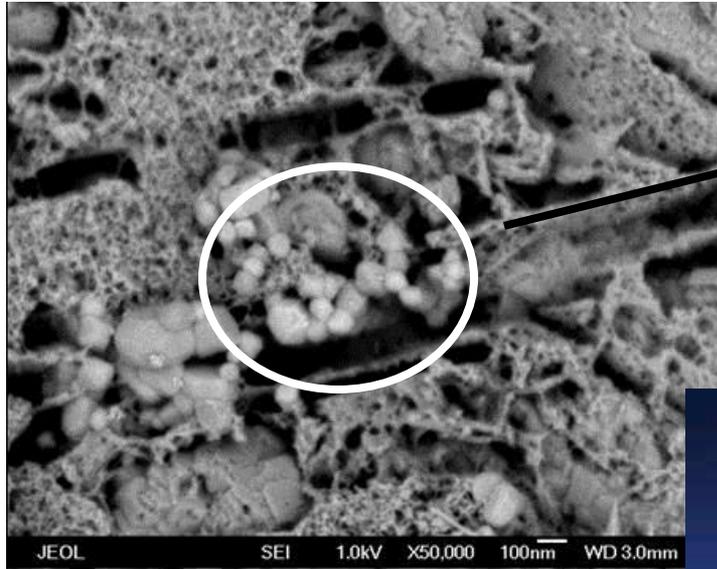
Ces molécules abaissent la tension superficielle de l'eau. La formation de bulles est facilitée car l'énergie requise pour créer des surfaces air-eau diminue. En plus ces bulles sont stabilisées !



Bulle d'air entraîné jouant le rôle de vase d'expansion

Ciments à propriétés spécifiques

Ex : Ciments autonettoyants

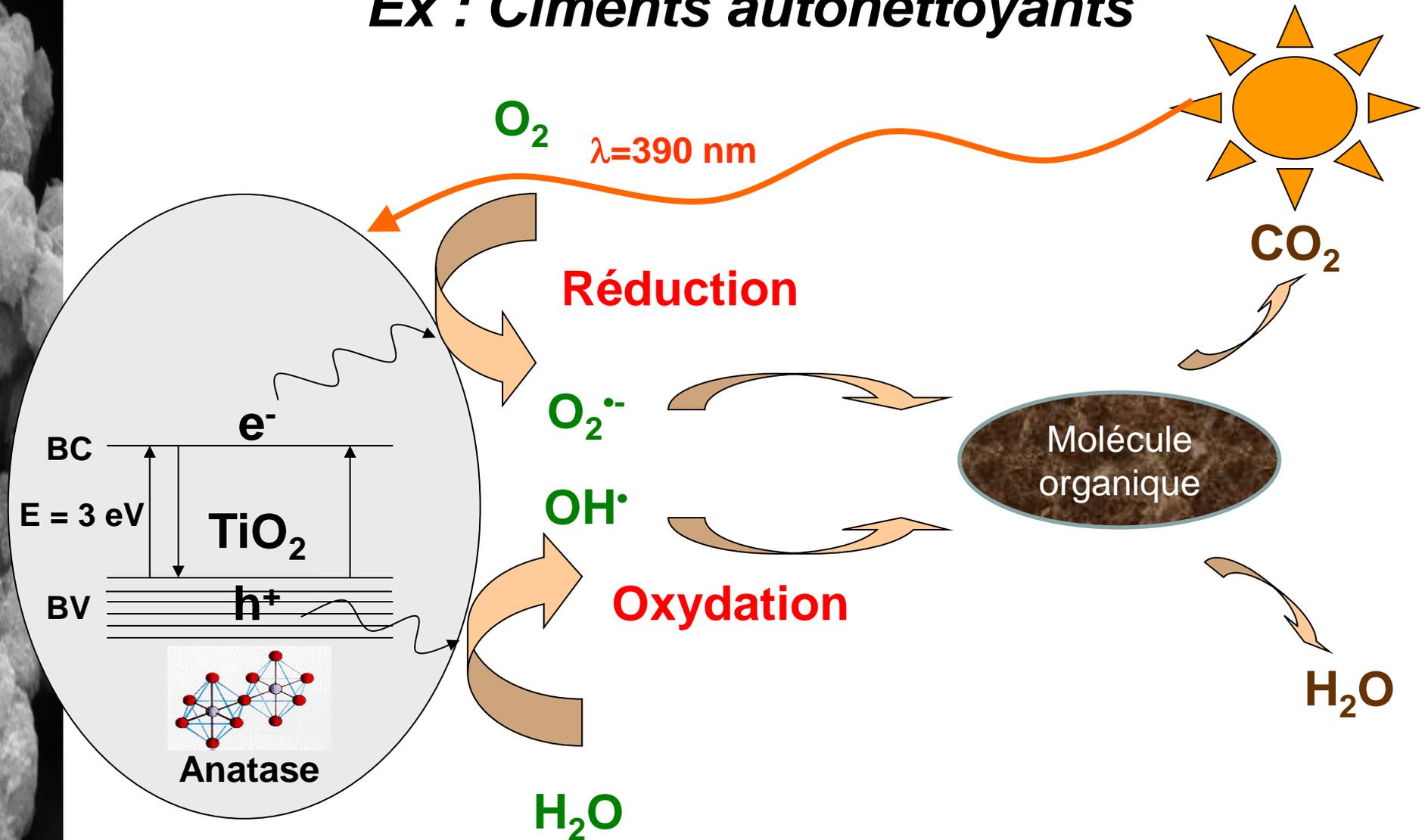


Particules de TiO₂



Ciments à propriétés spécifiques

Ex : Ciments autonettoyants



Conclusion

Cristallographie

*Mécanique et
microstructure*

*Chimie en
solution/calcul des
activités en
solution
concentrée*

Pâte de ciment

Rhéologie

Thermodynamique

*Chimie de
l'adjuvantation*

Cinétique

Durabilité

*Mesure de forces
physiques à
courtes portées*

Réactivité

