

# Les ciments

## I Généralités

### A. Définitions

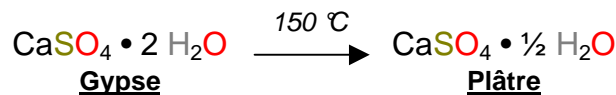
Un **ciment** est une substance que l'on met en place sous forme de pâte et qui durcit grâce à des réactions chimiques lorsque l'on ajoute de l'eau. On parle de **liant hydraulique**.

Le **clinker** est le matériau que l'on obtient juste après le mélange d'argile et de calcite. Avec certains ajouts (sulfates), on obtient du ciment.

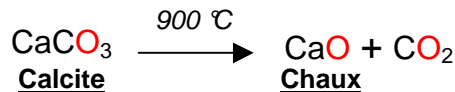
Le **mortier** est constitué de 2 parts de ciment, 6 parts de sable et une part d'eau. Le **béton** est formé de ciment, de gravillons, d'eau et d'air.

### B. Historique

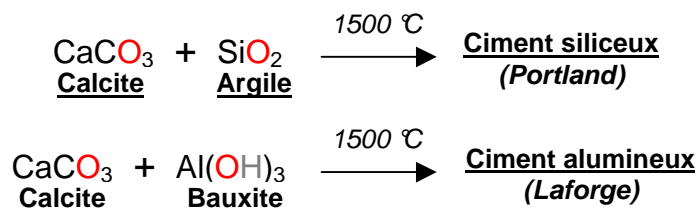
Les premiers ciments dataient de l'Égypte Ancienne. Ils fabriquaient en fait du **plâtre** à partir de **gypse**.



Les Romains produisaient de la chaux à partir de la **calcite**. C'est un liant peu efficace.



Le ciment moderne a été inventé au *XIX<sup>e</sup> siècle*. Il est fabriqué à partir de **calcite** et d'**argile**.



## II Ciment siliceux (Portland)

### A. Composition chimique

#### 1) Composition chimique massique

On observe que le ciment est exclusivement constitué d'oxydes. La majeure partie est formée de **chaux** (provenant de la *calcite*) et de **silice** (provenant de *l'argile*). La plupart des oxydes proviennent de l'argile ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{MgO}$ ). Les sulfates font partie des ajouts du clinker.

<b>CaO</b>	63 %	<b>MgO</b>	2 %
<b>SiO<sub>2</sub></b>	20 %	<b>SO<sub>3</sub></b>	2 %
<b>Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>	6 %	<b>Autres oxydes</b>	4 %
<b>Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>	3 %		

## 2) Notation cimentière

Pour simplifier l'écriture, les cimentiers utilisent une notation particulière pour noter les différents constituants.

CaO	C	CO <sub>2</sub>	Ĉ
SiO <sub>2</sub>	S	SO <sub>3</sub>	Ŝ
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	A	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	P
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	F	H <sub>2</sub> O	H

## B. Composition minéralogique

Il y a 4 phases majoritaires dans un clinker :

- ➔ Ca<sub>3</sub>SiO<sub>5</sub> ou **C<sub>3</sub>S**, la **alite** composant **50 à 70 %**
- ➔ Ca<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub> ou **βC<sub>2</sub>S**, la **bélite** composant **10 à 30 %**
- ➔ Ca<sub>3</sub>Al<sub>2</sub>O<sub>6</sub> ou **C<sub>3</sub>A**, les **aluminates** composant **5 à 12 %**
- ➔ Ca<sub>4</sub>Al<sub>2</sub>Fe<sub>2</sub>O<sub>10</sub> ou **C<sub>4</sub>AF**, les **ferrites** composant **5 à 12 %**

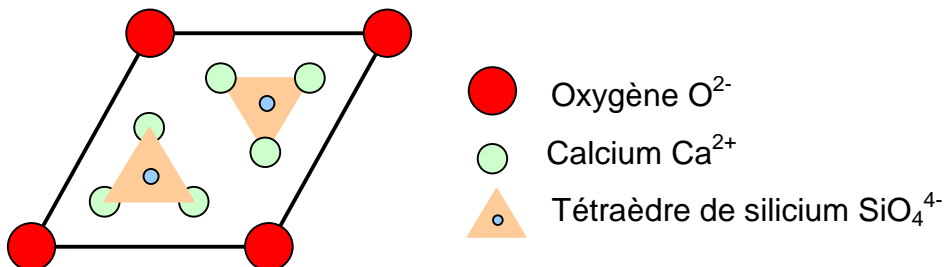
Pour finaliser le ciment, on ajoute au clinker :

- ➔ CaSO<sub>4</sub> ou **CŜ**, l'**anhydrite**
- ➔ CaSO<sub>4</sub>•2 H<sub>2</sub>O ou **CŜH<sub>2</sub>**, le **gypse**

### 1) La alite

La alite pure est formée de 75 % de chaux (CaO) et de 25 % de silice (SiO<sub>2</sub>). Elle peut contenir de nombreuses autres traces d'oxydes. Elle possède de nombreuses formes allotropiques différentes en fonction de la température.

#### ► Structure cristallographique

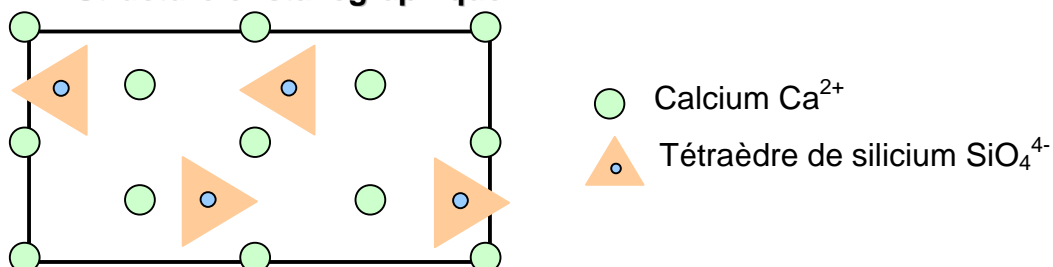


Les tétraèdres de silicium sont isolés par des ions de calcium, ce qui rend les ions O<sup>2-</sup> plus libres. La alite est donc assez basique. Cependant elle est tout de même moins basique que C<sub>3</sub>A, donc moins réactive vis-à-vis de l'eau.

### 2) La bélite

La bélite pure est formée de 66 % de chaux (CaO) et de 33 % de silice (SiO<sub>2</sub>). Elle peut contenir de d'autres traces d'oxydes, notamment Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> et Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Elle possède quelques formes allotropiques.

#### ► Structure cristallographique

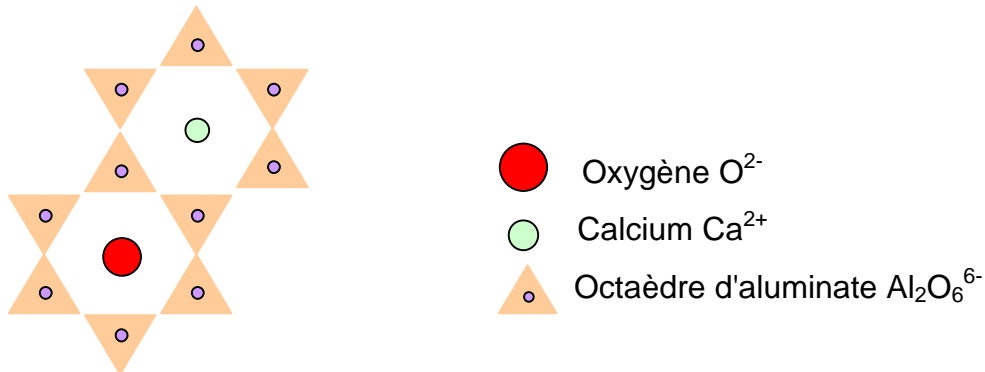


On observe qu'il n'y a pas d'oxygène peu lié aux autres atomes. Les atomes de calcium et de silicium partagent les mêmes oxygènes. La bélite est donc peu réactive vis-à-vis de l'eau.

### 3) Les aluminates

Les aluminates purs sont formés de 75 % de chaux (CaO) et de 25 % d'aluminate (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>). Elle peut contenir de d'autres traces d'oxydes, notamment Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> et SiO<sub>2</sub>. Elle possède quelques formes allotropiques.

#### ► Structure cristallographique



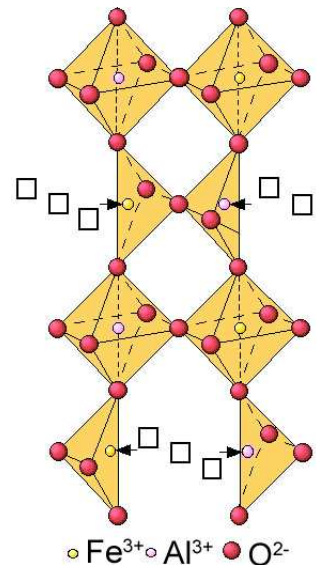
La structure cristalline présente des cycles d'aluminates fortement liés entre eux. Les oxygènes sont libres sont donc très peu liés, ce qui rend ce cristal très basique. C'est le plus réactif vis-à-vis de l'eau.

### 4) Les ferrites

Les aluminates purs sont formés de 66 % de chaux (CaO), de 16 % d'aluminate (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) et de 16 % de ferrite (Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>). On l'appelle aussi **brown-millerite**. Ce cristal donne sa couleur au ciment. Il est ferrimagnétique.

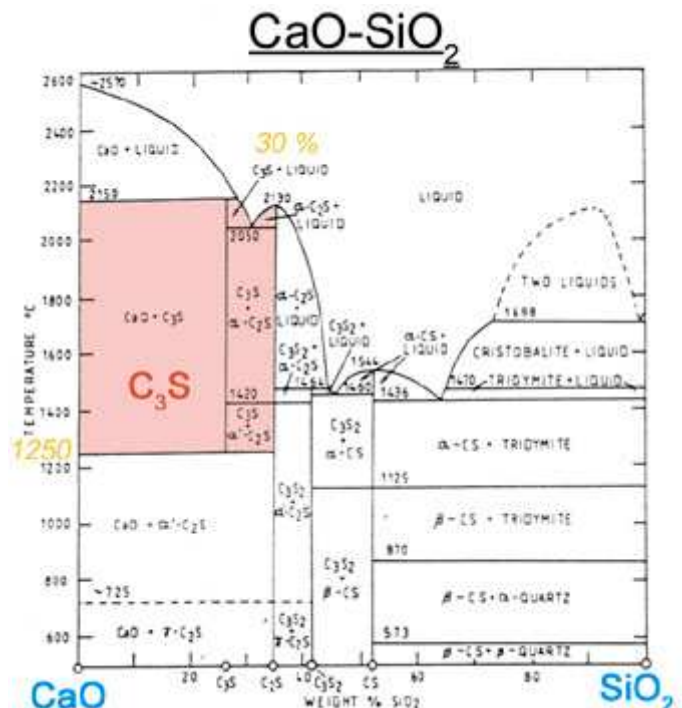
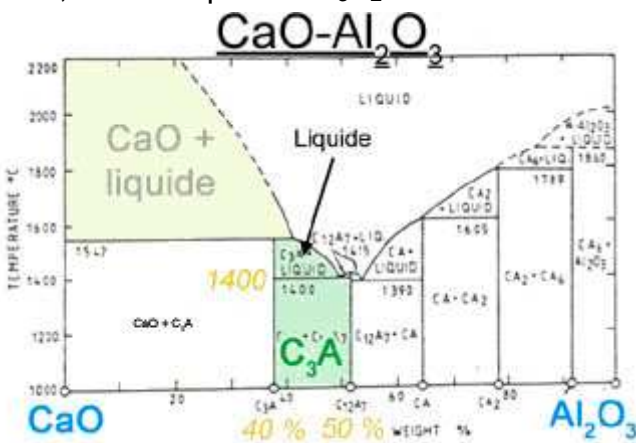
#### ► Structure cristallographique

Les sites tétraédriques et octaédriques sont partagés entre l'aluminium et le fer. Le calcium est lui en coordination 7. Les atomes d'oxygènes sont fortement liés.



## C. Diagrammes de phase

CaO réagit avec SiO<sub>2</sub> pour former C<sub>3</sub>S. Il faut alors aller jusqu'à 1250°C. La composition en SiO<sub>2</sub> doit être inférieure à 30 %, sinon on produit C<sub>3</sub>S<sub>2</sub> ou CS.



On veut que CaO réagisse avec Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> de manière à former C<sub>3</sub>A. On observe qu'il faut une température supérieure à 1400°C. Cependant, il faut éviter de former de la chaux, il ne faut donc pas dépasser 1550°C. Il est important d'avoir une phase liquide, la composition en Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> doit alors être comprise entre 40 et 50%.

## D. Calcul de Bogues

À partir de la composition chimique, on en déduit la composition cristallographique du ciment grâce aux calculs de Bogue.

→ Tout Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> va dans C<sub>4</sub>AF :  
 $n(\text{Fe}_2\text{O}_3) = n(\text{C}_4\text{AF})$

→ Tout le Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> restant va dans C<sub>3</sub>A :  
 $n(\text{Al}_2\text{O}_3) - n(\text{Fe}_2\text{O}_3) = n(\text{C}_3\text{A})$

→ Tout le SiO<sub>2</sub> va dans C<sub>3</sub>S et βC<sub>2</sub>S :  
 $n(\text{SiO}_2) = n(\text{C}_3\text{S}) + n(\beta\text{C}_2\text{S})$

→ Tout le CaO va dans ces 4 phases :  
 $n(\text{CaO}) = 4 n(\text{C}_4\text{AF}) + 3 n(\text{C}_3\text{A}) + 3 n(\text{C}_3\text{S}) + 2 n(\beta\text{C}_2\text{S})$

Ex :

Oxydes	M	m	n	Cristal	M	m	n
CaO	56.1	63	1.12	C <sub>3</sub> S	228.4	59.87	0.2
SiO <sub>2</sub>	60.1	20	0.33	βC <sub>2</sub> S	172.3	12.17	0.07
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	102	6	0.06	C <sub>3</sub> A	270.3	10.82	0.04
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	159.6	3	0.02	C <sub>4</sub> AF	486	9.14	0.019

## III Chimie et technologie de la clinkérisation

### A. Fabrication du clinker

La cimenterie utilise du **calcaire** et de l'**argile**, elle se trouve souvent près d'une carrière. Le calcaire est *majoritairement du carbonate de calcium* (CaCO<sub>3</sub>), tandis que l'argile est un *mélange complexe de silice* (SiO<sub>2</sub>), *d'aluminate* (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) avec des *impuretés* et souvent *hydratée*.



Ces deux minerais sont broyés puis mélangés à 100°C. C'est l'étape de **préhomogénéisation**. Cette étape consomme beaucoup d'énergie fossile afin de retirer l'eau de l'argile.

Le mélange est alors précalciné à 800°C avant d'entrer dans le **four tournant**. Cette précalcination entraîne la formation de chaux :  $\text{CaCO}_3 \rightarrow \text{CaO} + \text{CO}_2$ .

Le four tournant est une grande structure inclinée, avec un gradient de température allant de la formation de la chaux (800°C) jusqu'à la clinkérisation (1450°C).

Le clinker est alors refroidi à la sortie du four grâce à des souffleries. On abaisse brutalement la température à 100°C pour faire une trempe. Les gaz chauds sont récupérés pour chauffer l'entrée du four.

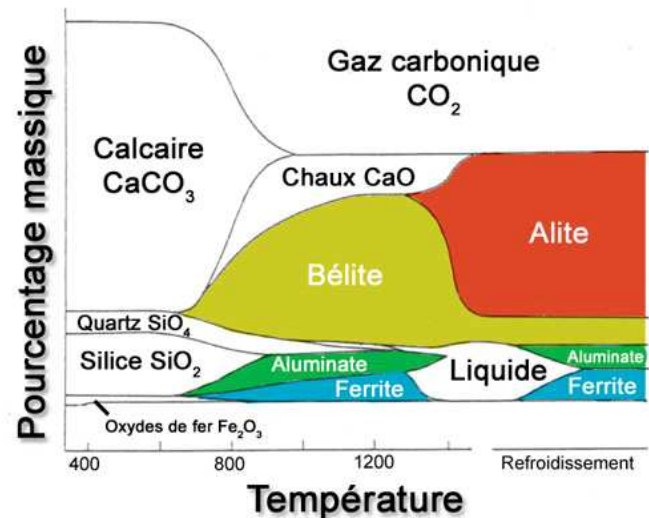
On ajoute ensuite des sulfates, sous forme de **gypse**, au clinker à 100°C. On ne peut pas le mettre avant la clinkérisation, sinon on risquerait de former du plâtre. On broie ensuite le ciment sous forme de sable/gravier.

## B. Réactions chimiques

### 1) Clinkérisation

À partir de 650°C, le calcaire commence à former de la chaux et du gaz carbonique. Celle-ci réagit rapidement avec les matières siliceuses pour former des aluminates et des ferrites (qui restent en faible proportion). Une fois consommés, une grande partie devient de la bélite.

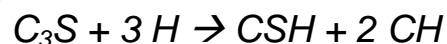
Le système reste stable jusqu'à 1200°C où du liquide se forme. La quantité de liquide dépend du rapport entre aluminates et ferrites. Celui-ci est très important puisqu'il permet la réaction entre la bélite et la chaux pour former de la alite.



### 2) Réactions entre le clinker et l'eau

Le clinker est sous forme de petits grains allant de 2 à 90 μm de diamètre. Il possède une grande surface spécifique de 30 dm<sup>2</sup>/g. On calcule cette surface en mesurant le temps que met en certaine quantité d'air pour traverser un gramme de clinker. C'est la **méthode Blaire**.

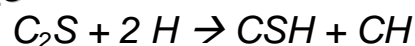
#### ► **Alite C<sub>3</sub>S**



La alite réagit avec l'eau en formant le **gel CSH** ainsi que de la chaux vive, qui recristallise en chaux éteinte. Celle-ci possède une structure en couche. Cette phase donne la meilleure résistance à la compression.

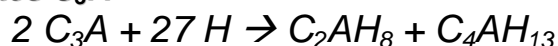
Le gel CSH est une structure fibreuse contenant les impuretés du ciment. Sa formation s'accompagne d'une expansion du volume du ciment.

#### ► **Bélite C<sub>2</sub>S**



La bélite réagit avec l'eau de la même manière que C<sub>3</sub>S, mais elle a donné une résistance à la compression moins bonne que la alite.

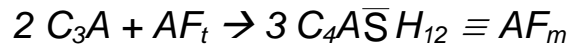
#### ► **Aluminates C<sub>3</sub>A**



Les aluminates forment la phase la plus réactive vis-à-vis de l'eau. Elle réagit rapidement, mais elle ne doit pas réagir trop vite pour que le ciment puisse être mis en forme.



Les sulfates permettent de ralentir la réaction entre les aluminates et l'eau. Ils permettent la formation d'aiguilles d'ettringite  $AF_t$ .



Les aiguilles d'ettringite évoluent au cours du temps pour former la **phase  $AF_m$** . Cette phase possède une structure lamellaire hexagonale, qui peut contenir des anions (sulfates et carbonates).

### C. Hydratation du ciment

Lorsque l'on ajoute de l'eau au ciment, une partie des ions va en solution ; c'est la **prise** du ciment. Une fois à saturation, la phase  $C_3A$  la plus réactive réagit de manière exothermique pour former des aiguilles d'ettringite.

Puis apparaît la **période d'ouvrage**, qui dure environ trois heures, où le ciment peut être manipulé. Peu de réactions se produisent car la phase  $AF_t$  ralentit l'entrée d'eau dans le ciment.

Ensuite vient la **période de durcissement** où l'eau entre en contact avec les phases internes. La alite et la bélite se transforment alors lentement en gel CSH. Le ciment continue à durcir pendant un mois.