

Les ciments

I_ Généralités

A. Définitions

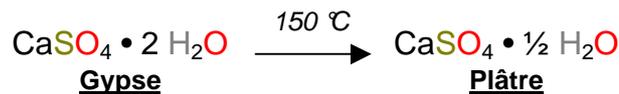
Un **ciment** est une substance que l'on met en place sous forme de pâte et qui durcit grâce à des réactions chimiques lorsque l'on ajoute de l'eau. On parle de **liant hydraulique**.

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.

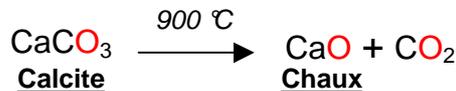
Le **mortier** est constitué de 2 parts de ciment, 6 parts de sable et une part d'eau. Le **béton** est formé de ciment, de gravillons, d'eau et d'air.

B. Historique

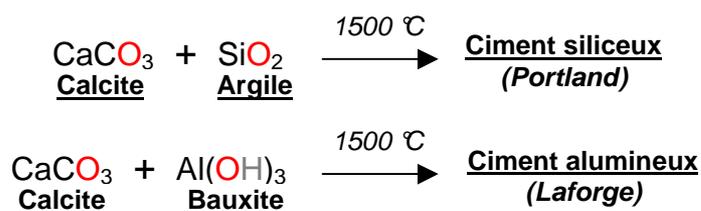
Les premiers ciments dataient de l'Égypte Ancienne. Ils fabriquaient en fait du **plâtre** à partir de **gypse**.



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^e 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 (Al_2O_3 , Fe_2O_3 , MgO). Les sulfates font partie des ajouts du clinker.

CaO	63 %	MgO	2 %
SiO₂	20 %	SO₃	2 %
Al₂O₃	6 %	Autres oxydes	4 %
Fe₂O₃	3 %		

2) Notation cimentière

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

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

B. Composition minéralogique

Il y a 4 phases majoritaires dans un clinker :

- ➔ Ca₃SiO₅ ou **C₃S**, la **alite** composant **50 à 70 %**
- ➔ Ca₂SiO₄ ou **βC₂S**, la **bélite** composant **10 à 30 %**
- ➔ Ca₃Al₂O₆ ou **C₃A**, les **aluminates** composant **5 à 12 %**
- ➔ Ca₄Al₂Fe₂O₁₀ ou **C₄AF**, les **ferrites** composant **5 à 12 %**

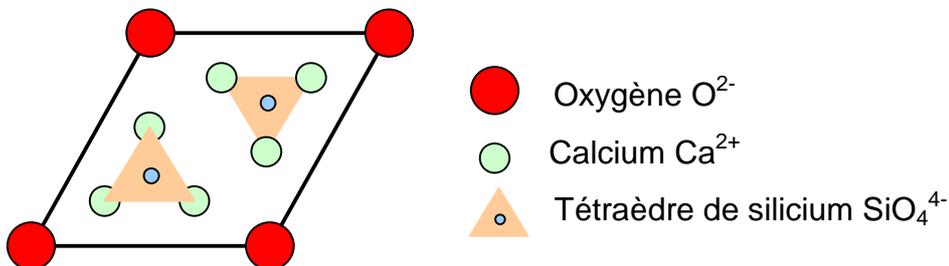
Pour finaliser le ciment, on ajoute au clinker :

- ➔ CaSO₄ ou **CŜ**, l'**anhydrite**
- ➔ CaSO₄•2 H₂O ou **CŜH₂**, le **gypse**

1) La alite

La alite pure est formée de 75 % de chaux (CaO) et de 25 % de silice (SiO₂). Elle peut contenir de nombreuses autres traces d'oxydes. Elle possède de nombreuses formes allotropiques différentes en fonction de la température.

► Structure cristallographique

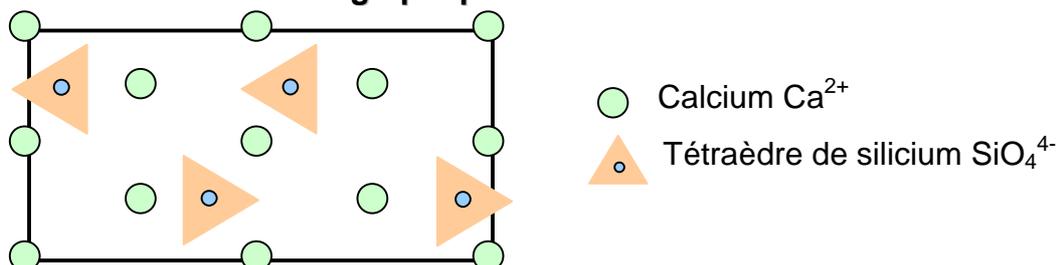


Les tétraèdres de silicium sont isolés par des ions de calcium, ce qui rend les ions O²⁻ plus libres. La alite est donc assez basique. Cependant elle est tout de même moins basique que C₃A, donc moins réactive vis-à-vis de l'eau.

2) La bélite

La bélite pure est formée de 66 % de chaux (CaO) et de 33 % de silice (SiO₂). Elle peut contenir de d'autres traces d'oxydes, notamment Al₂O₃ et Fe₂O₃. Elle possède quelques formes allotropiques.

► Structure cristallographique



On veut que CaO réagisse avec Al₂O₃ de manière à former C₃A. 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 Al₂O₃ 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 Fe₂O₃ va dans C₄AF :
 $n(\text{Fe}_2\text{O}_3) = n(\text{C}_4\text{AF})$

→ Tout le Al₂O₃ restant va dans C₃A :
 $n(\text{Al}_2\text{O}_3) - n(\text{Fe}_2\text{O}_3) = n(\text{C}_3\text{A})$

→ Tout le SiO₂ va dans C₃S et βC₂S :
 $n(\text{SiO}_2) = n(\text{C}_3\text{S}) + n(\beta\text{C}_2\text{S})$

→ 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 ₃ S	228.4	59.87	0.2
SiO ₂	60.1	20	0.33	βC ₂ S	172.3	12.17	0.07
Al ₂ O ₃	102	6	0.06	C ₃ A	270.3	10.82	0.04
Fe ₂ O ₃	159.6	3	0.02	C ₄ 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* (CaCO₃), tandis que l'argile est un *mélange complexe de silice* (SiO₂), *d'aluminate* (Al₂O₃) 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.

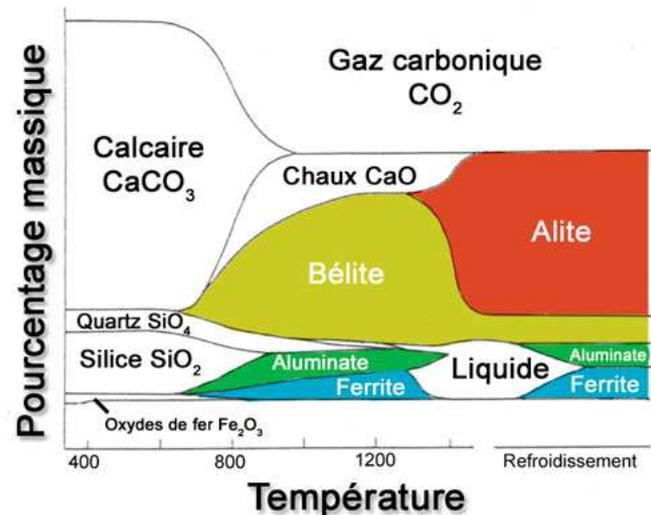
On ajoute ensuite des sulfates, sous forme de **gypse**, au clinker à 100°C. On ne peut pas le mettre avant la clinkérisation, sinon on risquerait de former du plâtre. On broie ensuite le ciment sous forme de sable/gravier.

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.

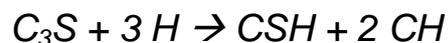
Le système reste stable jusqu'à 1200°C où du liquide se forme. La quantité de liquide dépend du rapport entre aluminates et ferrites. Celui-ci est très important puisqu'il permet la réaction entre la bélite et la chaux pour former de la alite.



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 dm²/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 C₃S



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 C₂S



La bélite réagit avec l'eau de la même manière que C₃S, mais elle a donné une résistance à la compression moins bonne que la alite.

► Aluminates C₃A



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.