

Ciments et bétons

Ciment et béton : des matériaux à hautes performances

Philippe Boch* professeur à l'université P. et M. Curie et à l'École Supérieure de Physique et de Chimie Industrielles

Summary : *Cement and concrete : high-performance materials*

Portland cement is used for making concrete, whereas special cements find application in refractories, biomaterials, or pollutant trapping. How the cement sets and hardens is still a mystery, although the structure of cementitious phases begins to be reasonably understood.

Mots clés : *Ciment, béton, réfractaire, polluant.*

Key-words : *Cement, concrete, refractories, pollutant.*

Le ciment a longtemps illustré la boutade selon laquelle l'intérêt d'un chimiste pour un matériau est inversement proportionnel à son tonnage. Premier des matériaux de grande diffusion avec, en France, une consommation annuelle d'environ 300 kg par personne, le ciment mérite cependant le renouveau d'attention que lui accorde le CNRS, un peu plus d'un siècle après la thèse de Le Chatelier (1887).

Les ciments

Le ciment Portland, inventé en 1824 par Joseph Aspdin, doit son nom à sa couleur qui rappellerait celle des roches de l'île de Portland, au sud-ouest de l'Angleterre. Le clinker est produit par réaction à haute température (vers 1 450 °C) entre du calcaire et des argiles. En termes d'oxydes équivalents, le système s'inscrit dans le diagramme CaO-SiO₂-Al₂O₃-Fe₂O₃. Les phases principales du clinker sont le silicate tricalcique, le silicate bicalcique, l'aluminate tricalcique et l'alumino-ferrite tétracalcique, de formules respectives C₃S, C₂S, C₃A et C₄AF en utilisant la notation cimentière où C = CaO, A = Al₂O₃, F = Fe₂O₃ et S = SiO₂. Après broyage du clinker et addition d'un peu de gypse, qui régularise la prise, on obtient le portland utilisé pour le bâtiment et le génie civil, archétype des liants hydrauliques qui durcissent par réaction avec l'eau ; les ciments antiques étaient souvent des liants aériens, où la chaux se transforme en calcite (CaCO₃) par réaction avec le CO₂ de l'air.

* UMR 7574 CNRS, Université Pierre et Marie Curie et École Supérieure de Physique et de Chimie Industrielles, 10, rue Vauquelin, 75005 Paris. Tél : 01.40.79.44.42. Fax : 01.40.79.47.50. E-mail : philippe.boch@espci.fr

Il existe de nombreuses compositions dérivées du portland, incorporant par exemple des laitiers de haut fourneau, des cendres volantes, ou des pouzzolanes volcaniques. Il existe aussi des ciments à usages spécialisés, dont les ciments à haute teneur en alumine, aux remarquables propriétés réfractaires, ou les ciments de phosphates de calcium, envisagés comme biomatériaux, pour ne pas parler de ce cousin des ciments qu'est le plâtre, et en ignorant les liants polymères tels le polyméthacrylate de méthyle (PMMA).

Le mystère de la prise

Le béton est obtenu en hydratant un mélange de ciment et de charges plus ou moins divisées (sable, granulats...) [1]. La prise, puis le durcissement, transforment le milieu granulaire non cohésif de départ en un matériau solide à hautes performances mécaniques. L'hydrate principal d'une pâte de ciment portland est le silicate de calcium hydraté, dit C-S-H, C et S ayant les significations indiquées plus haut et H étant mis pour H₂O. Le C-S-H (en fait les C-S-H) sont des phases très mal organisées ; la portlandite Ca(OH)₂ est la principale phase cristallisée [2] d'une pâte de ciment.

Le travail de pionnier de Le Chatelier a montré que les grains de ciment anhydres se dissolvent et que la **réaction entre ciment et eau se fait en solution, avec précipitation des hydrates insolubles**, une explication sommaire des propriétés mécaniques du ciment étant alors que **l'intercroissance des différentes phases** assure un enchevêtrement de type « tenon et mortaise ». Les limites de cette explication et le développement des connaissances sur la prise du ciment sont discutés par J. Baron à la suite de cet article.

Structure des C-S-H

« Colle » qui assure la cohésion du ciment, les C-S-H jouent un rôle essentiel, qui justifie l'intérêt qu'on porte à connaître leur structure. Comme il s'agit de phases très mal organisées, la diffraction des rayons X n'apporte que peu d'informations.

- **A l'échelle microstructurale**, les C-S-H ont une morphologie qui s'apparente à celle d'un gel de **grande surface spécifique** ($> 150 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$), cette morphologie dépendant des conditions de formation : elle est fibreuse et alvéolée pour les C-S-H formés en surface des grains anhydres au début de l'hydratation, et massive pour des stades plus avancés de l'hydratation, où l'on observe l'avancement vers le cœur du grain d'un front de réaction entre le C_3S et l'eau de gâchage, avec précipitation associée de « paquets » de C-S-H.

- **A l'échelle nanométrique**, le gel est constitué de **nano-cristaux** ($< 50 \text{ nm}$) de stœchiométrie variable d'un grain à un autre. Les limites de composition au sein de chaque grains ne sont pas bien définies, mais les différentes techniques d'analyse s'accordent pour attribuer au rapport Ca/Si une valeur moyenne de 1,7.

- **A l'échelle atomique**, enfin, la connaissance de la structure des C-S-H a beaucoup progressé depuis une quinzaine d'années, grâce à la RMN du silicium, puis à la RMN du proton et de l'oxygène [3]. Il s'agit de **phases en feuillets**, qu'on peut considérer comme dérivées de la tobermorite $\text{Ca}_{4+x}\text{Si}_6\text{O}_{14+2x}(\text{OH})_{4-2x}(\text{H}_2\text{O})_2$, avec en général $0 \leq x \leq 2$, un minéral naturel assez rare, constituées de chaînes de **tétraèdres de silice** dont la longueur varie avec le rapport Ca/Si, **séparées par des plans Ca-O**. La RMN du ^{29}Si permettant de discriminer entre tétraèdres de bout de chaînes (sites Q^1) et tétraèdres de milieu de chaînes (sites Q^2), on a établi que la longueur moyenne des chaînes de tétraèdres est inférieure ou égale à 3 pour les C-S-H de Ca/Si supérieur à 1,5 et qu'elle tend vers l'infini pour les C-S-H de Ca/Si inférieur 0,7, ce qui rejoint le cas de la tobermorite. Nos études d'**EXAFS** au seuil du calcium montrent que, au contraire de cette variabilité des chaînes de silicium, **l'organisation des atomes de calcium** dans le plan principal reste **sensiblement inchangée** quand la stœchiométrie varie. Mais **diverses interrogations** subsistent, en particulier :

i) la **compensation de charges** liée aux lacunes dans les chaînes de silice est-elle obtenue par présence d'ions calcium dans l'interfeuillelet ou par protonation des siliciums en bout de chaînes ?

ii) les morceaux de chaînes silicatées gardent-ils trace de la position des chaînes infinies ou se répartissent-ils aléatoirement sur les plans de calcium ?

iii) observe-t-on des **changements de phases** à des rapports Ca/Si bien définis ?

La réponse à ces questions est déterminante pour la compréhension des mécanismes de cohésion des ciments, d'une part, et des phénomènes d'échanges cationiques d'autre part, ces échanges jouant un rôle majeur vis-à-vis de la durabilité des ouvrages, durabilité pour laquelle le piégeage des déchets nucléaires conduit maintenant à envisager des périodes de temps considérables, sans commune mesure avec la « garantie décennale » qui couvre les risques des particuliers !

L'eau : amie et ennemie

Les propriétés mécaniques sont cruciales pour ce matériau structural qu'est le béton, et ce sont ces propriétés qui ont été, de loin, les plus étudiées. A l'échelle microstructurale, c'est la **texture granulaire** qui conditionne la résistance mécanique, d'autant plus élevée que la porosité du matériau est plus faible. Cette porosité est la séquelle d'un excès d'eau de gâchage, dû à ce que la demande en eau, pour obtenir une plasticité convenable de la pâte de ciment et pour corriger les effets d'adsorption, excède largement ce qui serait réclamé par la stœchiométrie des réactions d'hydratation. L'emploi de **compositions riches en particules fines, avec un étalement granulométrique qui maximise la compacité**, additionnées d'agents superplastifiants qui diminuent la viscosité, et enfin traitées en atmosphère hydrothermale pour obtenir des phases qui ne se développent pas à température ambiante, a permis de diminuer de plus de deux la quantité d'eau nécessaire, ce qui a débouché sur des matériaux quasi exempts de porosité. Certains bétons de poudres réactives de Bouygues [4] peuvent ainsi atteindre une résistance à la compression de 500 MPa, soit environ un **ordre de grandeur au dessus d'un béton conventionnel**. Outre que le volume poreux est très faible, la majeure partie des pores est de taille très petite (nanométrique), comme le montrent les études [5] RMN par relaxation du proton, car la porosimétrie par invasion de mercure est ici inefficace.

Bétons réfractaires

Le garnissage des enceintes servant aux processus à haute température fait souvent appel à des bétons réfractaires dont la phase liante est constituée d'aluminates de calcium (et non plus de silicates de calcium). La mesure *in situ*, par technique ultrasonore, des variations de module d'élasticité au cours du premier échauffement subi par le béton met en évidence les transformations du matériau (*schéma 1*). A basse température, la déshydratation détruit les phases hydrauliques et fait croître la porosité, deux raisons pour faire chuter le module. A haute température (1 000 °C), la céramisation conduit au frittage du produit et au développement de liaisons fortes, d'où rapide augmentation du

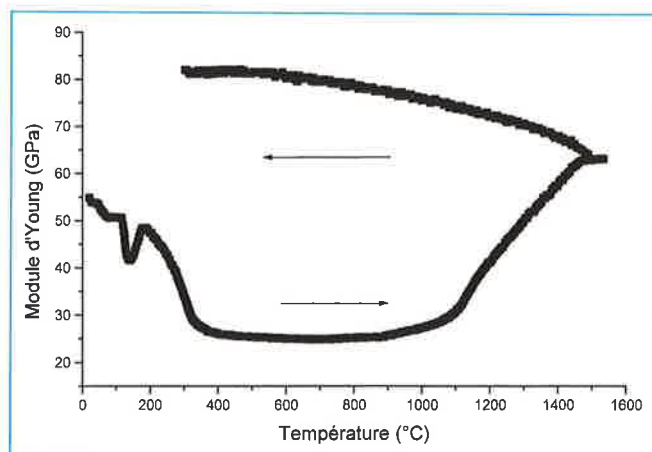


Schéma 1 - Variation du module d'Young d'un béton alumineux, fonction de la température (E. Nonnet et N. Lequeux, ESPCI).

module. Un axe d'étude vise à limiter l'ampleur de la chute de propriétés mécaniques aux températures intermédiaires ; un autre objectif est de développer des compositions riches en magnésium, pour satisfaire aux exigences de la sidérurgie qui réclame des oxydes basiques.

Biociments phosphatiques

La fraction minérale de l'os est de constitution voisine de l'hydroxyapatite $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ et les divers phosphates de calcium occupent, pour cette raison, la première place parmi les matériaux bio-actifs. Mais il s'agit, en général, de céramiques frittées, donc d'objets de forme imposée, tandis qu'une pâte de ciment offre la plasticité qui lui permet de se mouler pour combler un défaut osseux. Une illustration [6] est le phosphate dicalcique hydraté obtenu par réaction entre l'acide phosphorique et le phosphate tricalcique $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$. Les études actuelles cherchent en particulier à ralentir la prise extrêmement rapide de ces ciments (quelques minutes), pour faciliter le travail du chirurgien. Mais elles cherchent aussi à mieux comprendre l'interaction entre tissus vivants et implant, aux fins d'accroître le pouvoir ostéoconducteur de la prothèse.

Piéger les polluants

La gestion des déchets industriels - polluants « chimiques » ou polluants « nucléaires » - est une préoccupation majeure de notre temps. L'utilisation la plus évidente des ciments est la réalisation des barrières ouvragées protégeant les colis de déchets. Une voie plus spécifique consiste à faire réagir les solutions aqueuses polluées avec des compositions cimentières, pour « immobiliser » (liaisons faibles) l'élément toxique. Pour aller plus loin dans la pérennité du « piégeage » (liaisons fortes), des traitements thermiques à haute température peuvent permettre, pour certains éléments et certaines compositions, la « céramisation » du matériau vers des phases cristallisées stables. Nous avons ainsi montré [7]

que le césium est immobilisable dans des ciments formant des phases zéolitiques de type chabazite, puis piégeable au sein de la pollucite $\text{CsAlSi}_2\text{O}_6$, le composé césié le plus résistant aux agressions.

Plus de chimie pour le ciment

Les ciments ressortent au monde de la chimie inorganique, mais c'est souvent grâce aux adjuvants organiques, voire aux molécules biologiques pour les biociments, que leurs performances s'améliorent. Qu'il s'agisse des superplastifiants pour décroître la viscosité de la pâte de ciment et diminuer le dosage en eau, ou des facteurs de croissance pour stimuler la repousse tissulaire, il n'est plus de ciment de spécialité qui ne cherche à profiter des synergies entre des mondes jadis séparés. A l'origine domaine d'élection des mécaniciens et des ingénieurs du génie civil, puis objet de l'intérêt des physiciens des gels ou des spécialistes des milieux granulaires, les ciments ont aussi, et chaque jour davantage, besoin des chimistes, de tous les chimistes : c'est la conclusion du 10^e Congrès international sur la chimie du ciment [8] qui vient de se tenir en 1997, mais qui retrouve la conclusion du premier de ces congrès, tenu en 1918 ! ■

Références

- [1] Baron J., Ollivier J.P., *Les bétons. Bases et données pour leur formulation*, Eyrolles, 1996.
- [2] Taylor H.F.W., *Cement Chemistry*, Academic Press, 1997.
- [3] Colombet P., Grimmer A.R., Zanni H., Sozzani P., *Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy of Cement-Based Materials*, Springer, 1998.
- [4] Richard P., Cheyrezy M., *Annales de l'Institut Technique du Bâtiment et des Travaux Publics*, 1995, n° 532.
- [5] Korb J.P., Petit D., Philippot S., Zanni H., Maret V., Cheyrezy M., p. 333, in réf. [3].
- [6] Bohner M., Lemaitre J., *J. Am. Ceram. Soc.*, 1996, 79, 6, p. 1427.
- [7] Fryda H., Vetter G., Ollitrault-Fichet R., Boch P., Capmas A., *Advances in Cement Research*, 1996, 8, 29, p. 29.
- [8] Chandra S., *Cement and Concrete Research*, 1997, 27, 10, p. 1613.