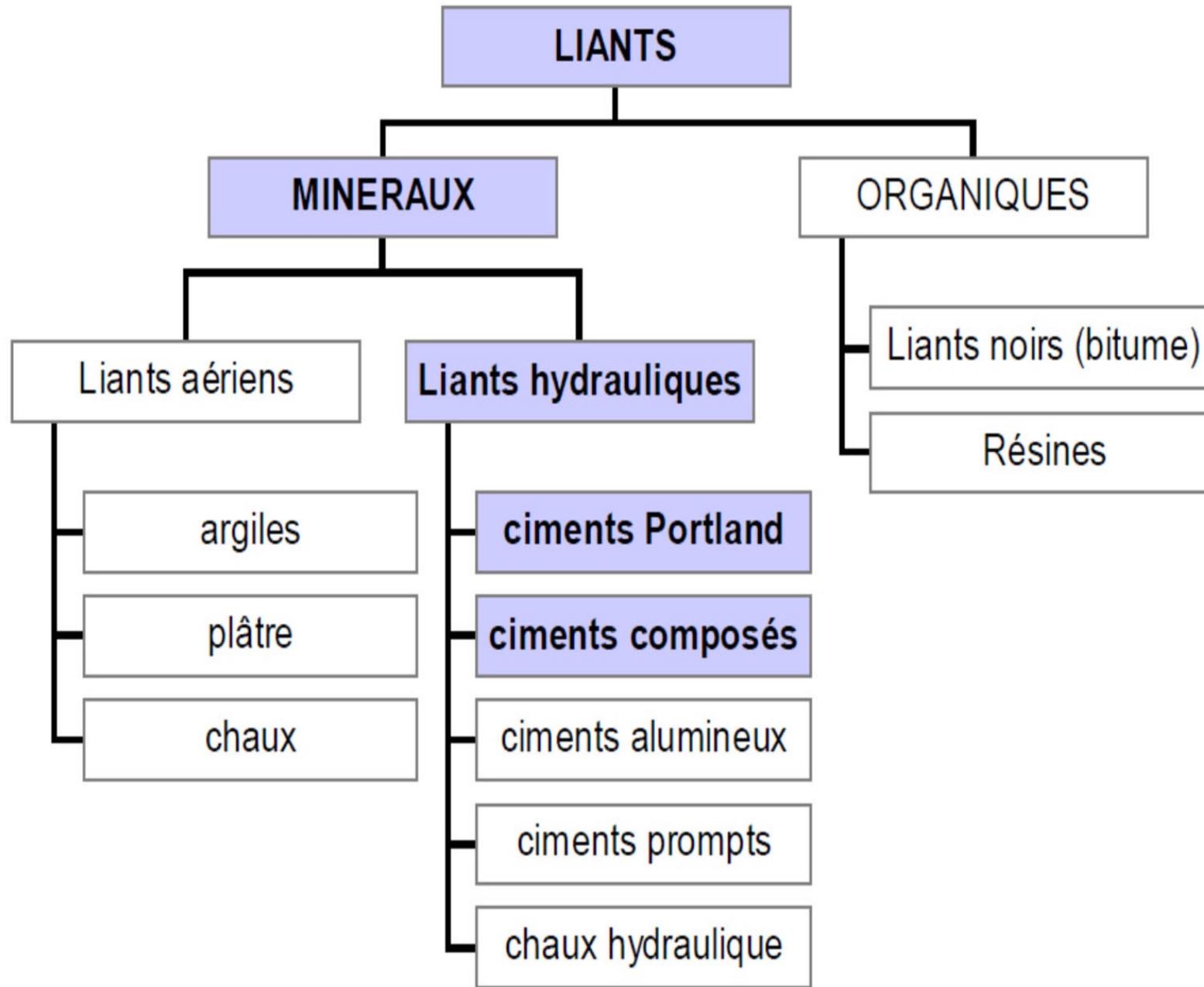


Liants et additions minérales

Types, réactions d'hydratation, réaction pouzzolanique, cinétique d'hydratation et facteurs d'influence

Sofiane AMZIANE

GDR – Lorient – 8 Nov 2022



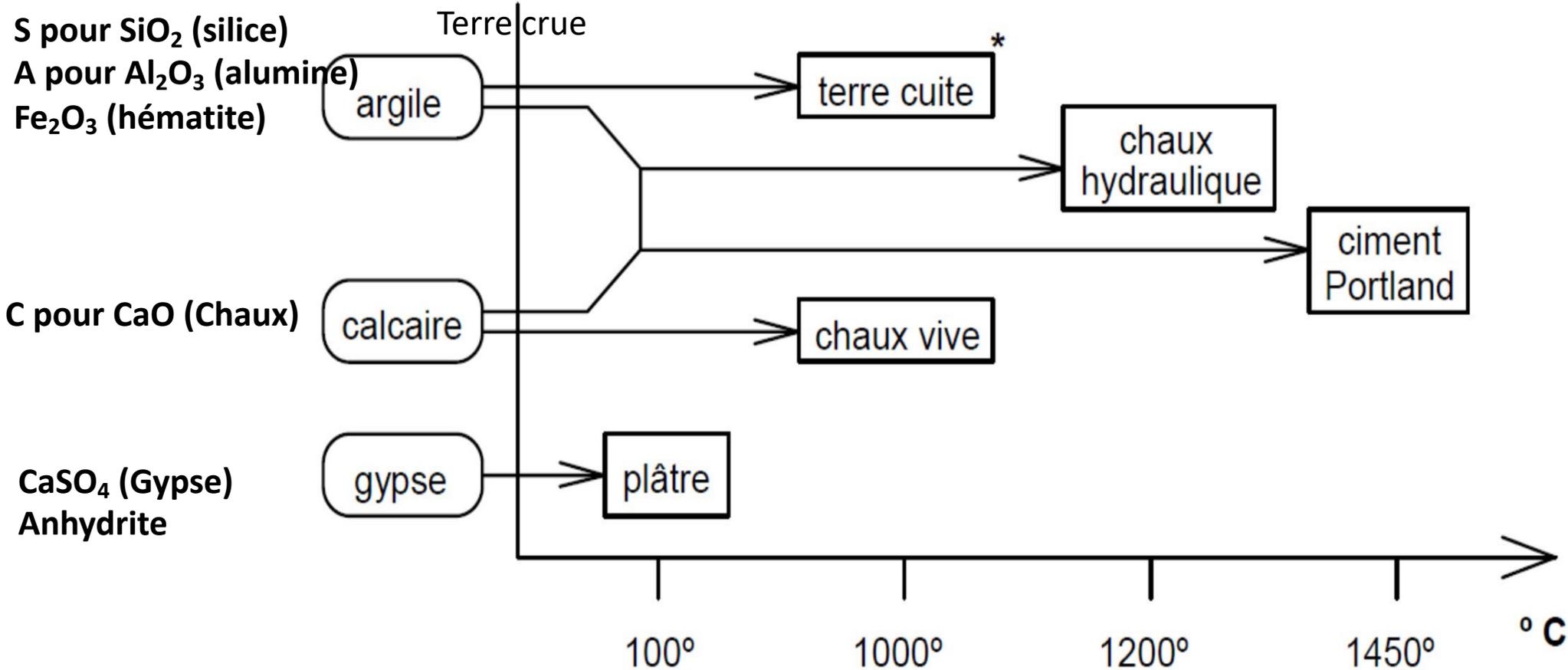
Géopolymère

DISTINCTION entre «Ciment» et Mortier/Béton

Ciment = liant minéral hydraulique / aérien = poudre fine qui réagit avec (sous) l'eau et durcit après un certain temps

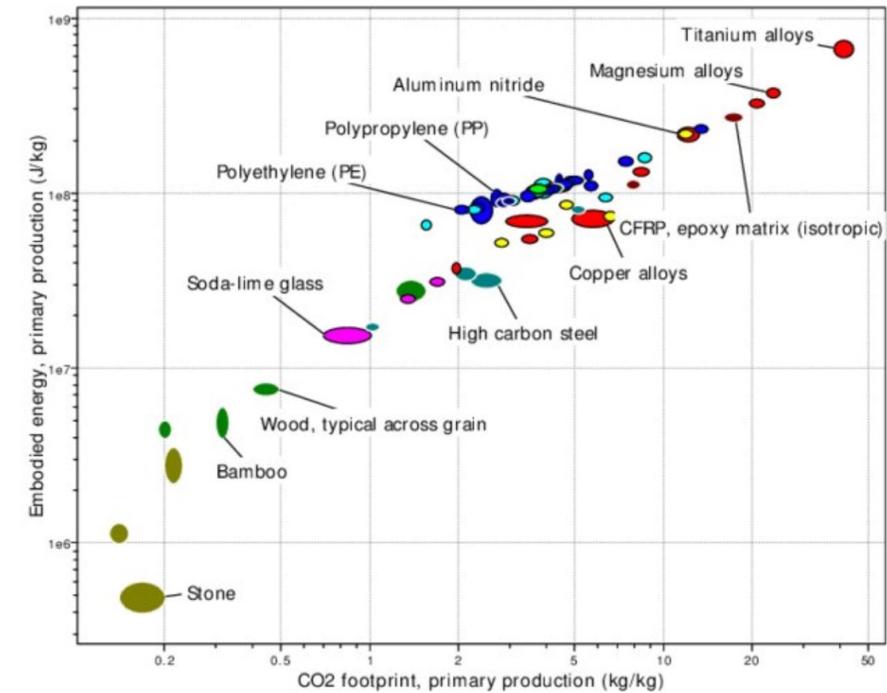
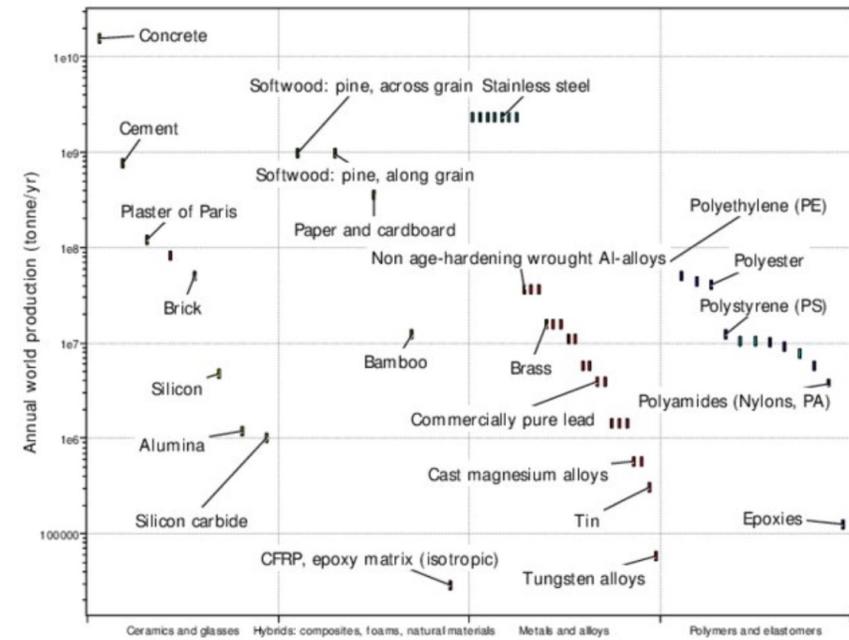
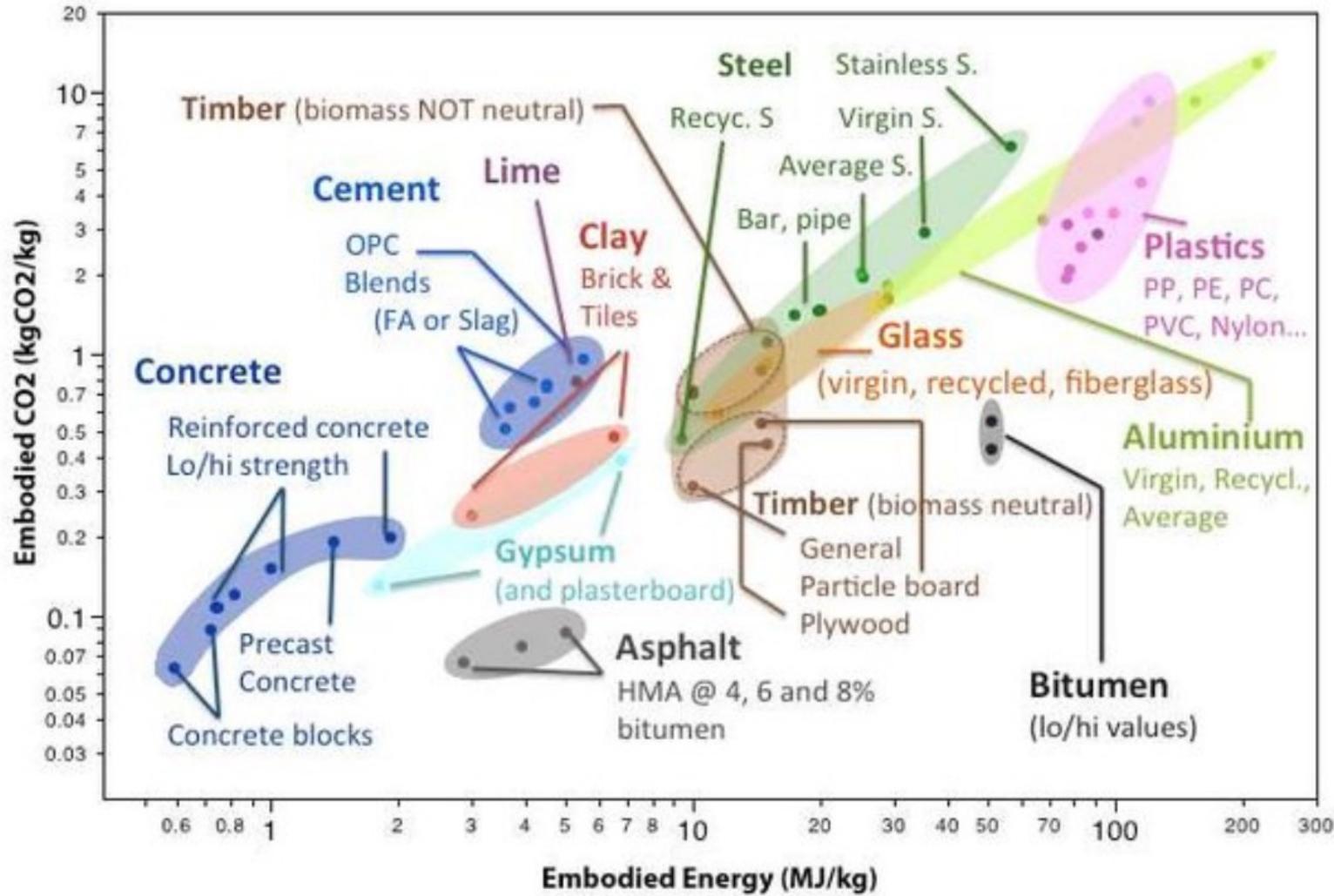
- Pâte de ciment durcie = mélange de ciment + eau ayant réagi et durci
- Béton = mélange de sable et gravier (= granulats végétaux) lié avec le liant durcie (= «colle»)
- Mortier = mélange de sable (gravillons) lié avec la pâte de ciment durcie (=«colle»)

EVOLUTION HISTORIQUE ...une histoire de température et d'homogénéisation



➔ Progrès = maîtrise de températures de cuisson de + en + élevées

Impact carbone des matériaux



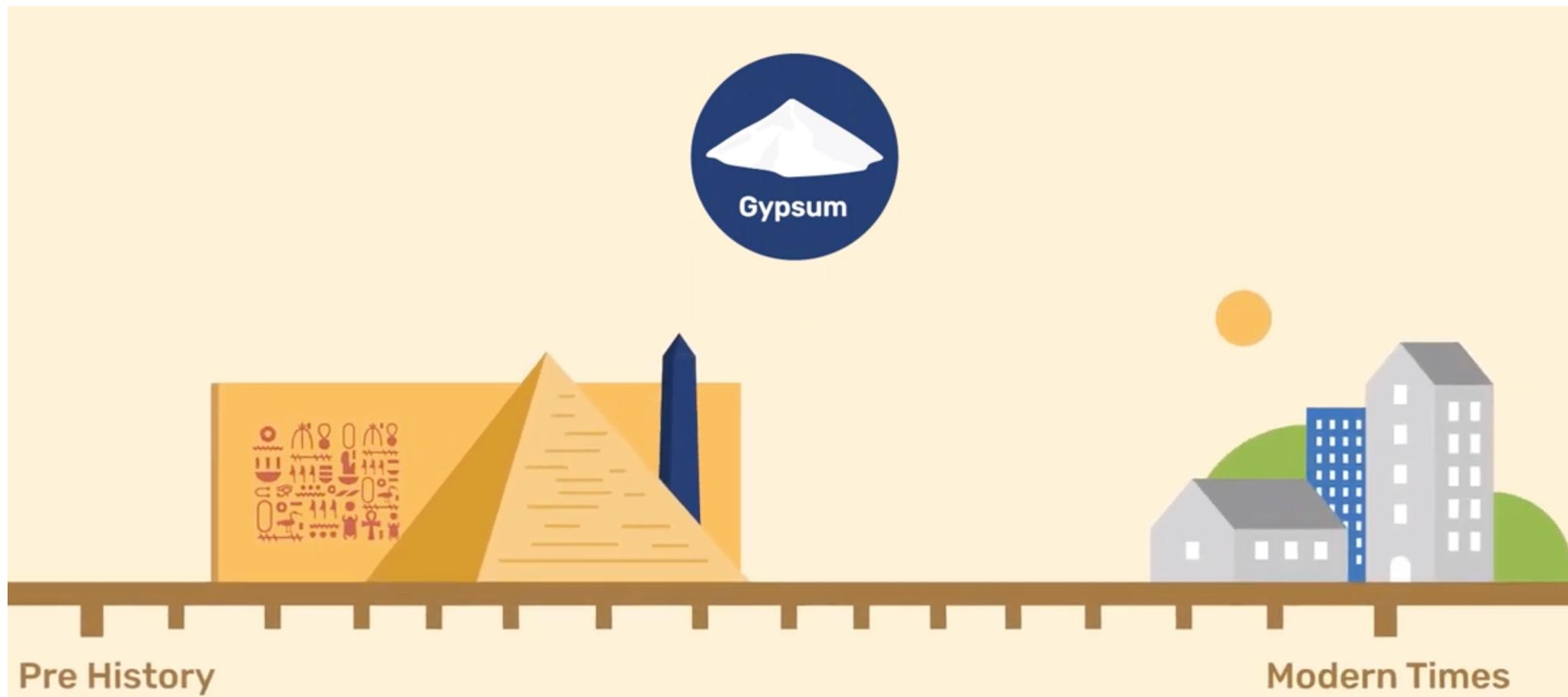
Liant Terre

Liants géosourcés, *Simon Guihéneuf (UBS)*

- La terre, une ressource variable
- Caractéristique de la terre et classification (minéralogie vs granulométrie)
- Caractéristique d'état - effet de la teneur en eau - changement de consistance
- L'argile, physique de l'effet liant (suction capillaire)
- Ordre de grandeur des performances en service
- Les applications de la terre crue



Plâtre-Gypse



Cycle du plâtre

Prise : durcissement suivi de séchage.
Construction (maçonneries, enduits...)
Fabrication d'objets divers
Moulages etc...

Il faut bien distinguer la prise du séchage



Réintégration chimique de l'eau et recristallisation β avec léger échauffement

Sulfate de calcium dihydrate

$\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$
Roche



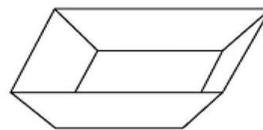
Gypse

$\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ chauffé au delà de 120°C
évaporation d'au moins 75% de l'eau de cristallisation

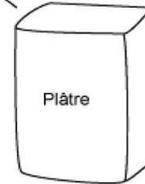
Cuisson et broyage

Eau

Eau



Gâchage



Plâtre

Broyage



Plâtre : sulfate de calcium semi hydrate ou anhydre (surcuit et anhydrites)

$\text{CaSO}_4 \cdot 1/2\text{H}_2\text{O}$ ou CaSO_4



Hydratation du plâtre

Calcium sulfate
hemihydrate



+

Water



Gypsum
Calcium sulfate
dihydrate



Bilan stœchiométrique molaire et volumique

Molar
stoichiometry

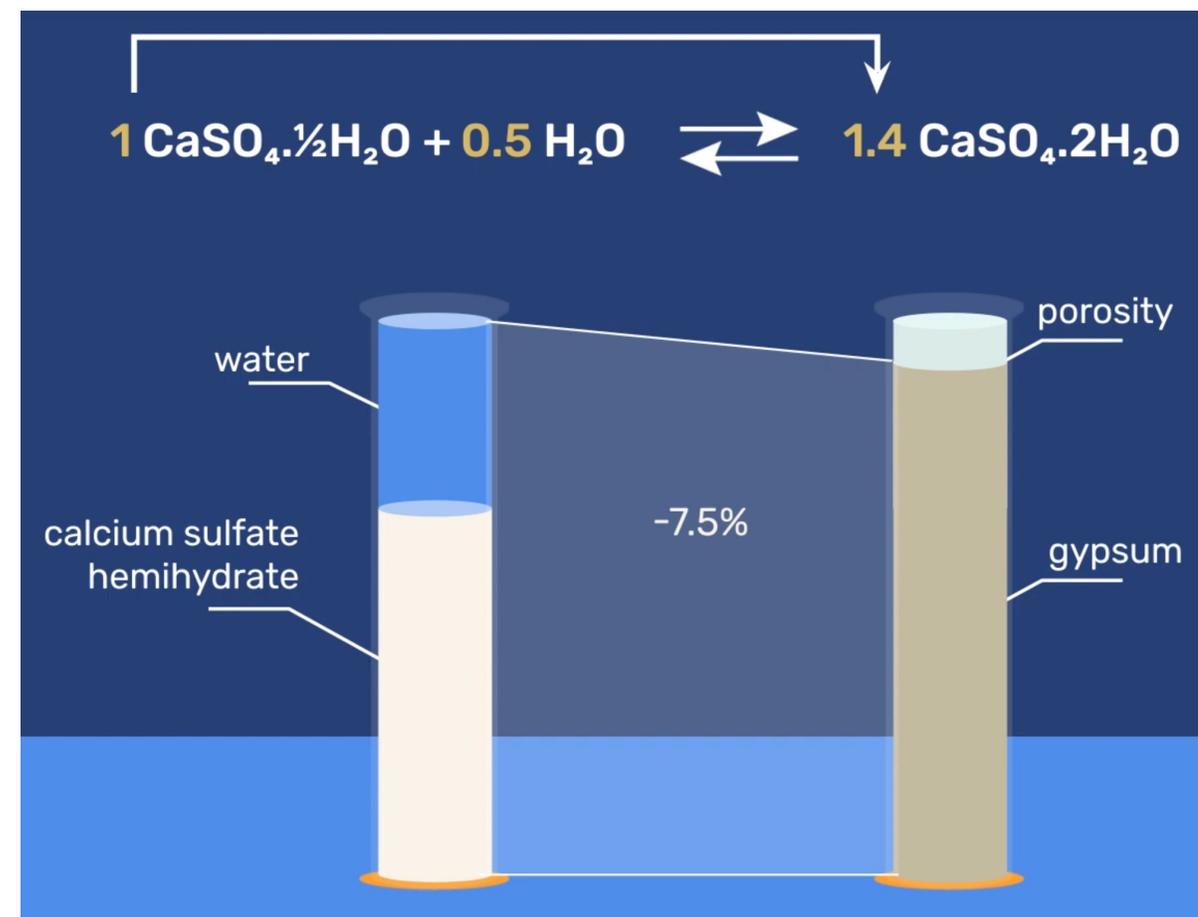
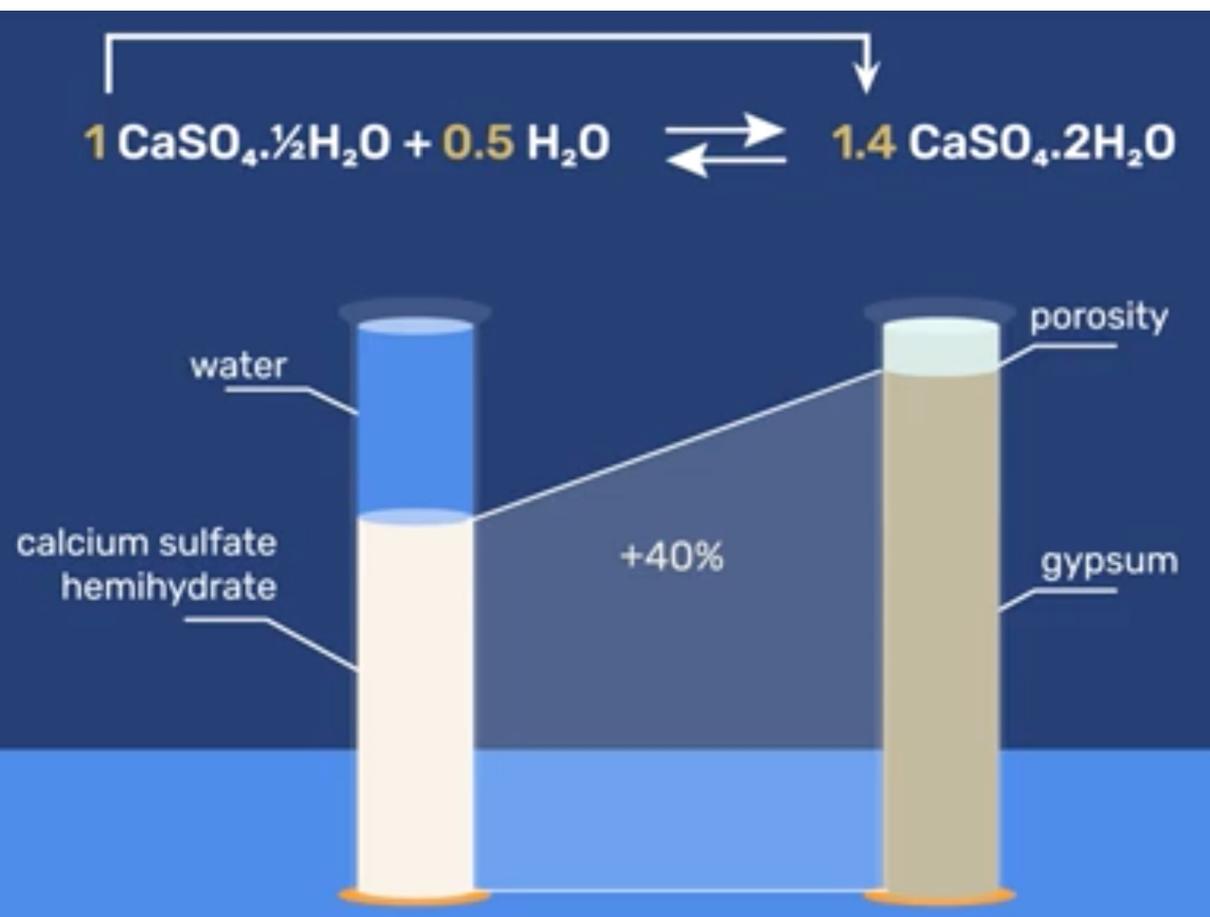


Volumetric
stoichiometry*

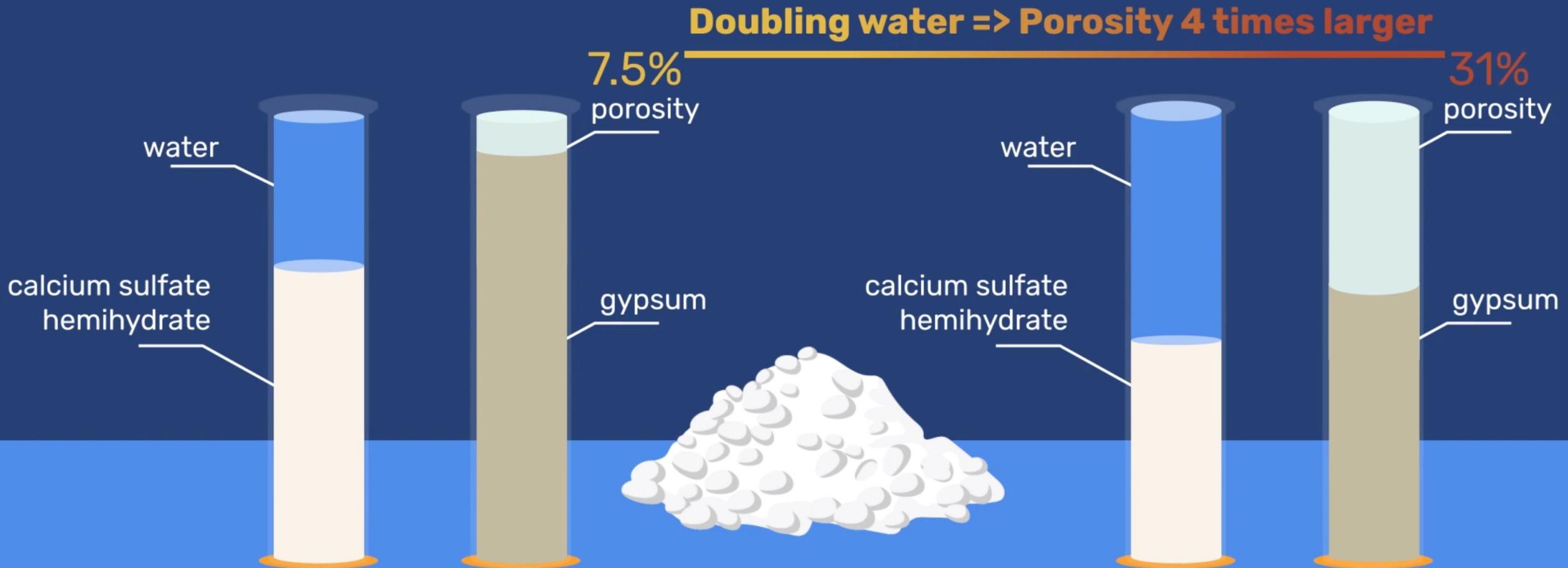


La **stœchiométrie** est un calcul qui permet d'analyser les quantités de réactifs et de produits qui sont en jeu au cours d'une réaction chimique. Elle sert surtout à calculer le nombre de moles et les masses en présence dans la réaction chimique.

Bilan volumique de l'hydratation du plâtre



En réalité pour avoir l'ouvrabilité on ajoute plus d'eau que ce qui est strictement nécessaire



Phase de déshydratation du gypse

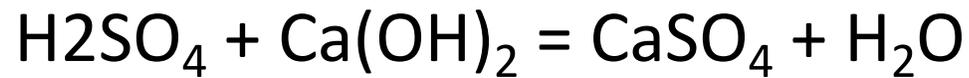
Phase	CaSO ₄ ·2H ₂ O	CaSO ₄ ·1/2H ₂ O		CaSO ₄		
		Forme α	Forme β	Forme III	Forme II	Forme I
Appellation	Gypse	Semi-hydrate α	Semi-hydrate β	Anhydrite III ou anhydrite soluble	Anhydrite II ou anhydrite insoluble	Anhydrite I
Système cristallin	monoclinique	rhomboédrique		hexagonal	orthorhombique	cubique à faces centrées
Teneur en eau (% en masse)	20,92	6,2	6,2	0	0	0
Masse volumique (g/Cm ³)	2,31	2,76	2,63	2,58	2,93 à 2,97	2,93 à 3,00
Masse molaire (g/mol)	172,2	145,15	145,15	136,1	136,1	136,1
Volume molaire (cm ³ /mol)	74,5	52,4	55,2	52,8	45,8 à 46,4	
stabilité	Stable	Métastable	Métastable	Métastable	Stable	Stable
Préparation		Voie humide	Voie sèche			



Caractéristiques thermique du plâtre					
Matériau ou application	Masse volumique sèche kg/m ³	Conductivité thermique utile W/m.K	Capacité thermique massique J/Kg.K	Facteur de résistance à la vapeur d'eau	
				sec	humide
Plâtre	600	0,18	1000	10	4
Plâtre	900	0,3	1000	10	4
Plâtre	1200	0,43	1000	10	4
Plâtre	1500	0,56	1000	10	4
Plaque de plâtre	900	0,25	1000	10	4
Enduit isolant en plâtre	600	0,18	1000	10	6
Enduit plâtre	1000	0,4	1000	10	6
Enduit plâtre	1300	0,57	1000	10	6
Plâtre et sable	1600	0,8	1000	10	6

PH du CaSO_4 en solution

- les Sels de bases fortes et d'acides forts : le pH reste neutre à 7.
- les Sels de bases faibles et d'acides forts : pH inférieur à 7 (acide).
- les Sels de bases fortes et d'acides faibles : pH supérieur à 7 (alcalin).



Acide + Base = Solution neutre

Sur la base de ces règles, la solution de CaSO_4 dissoute dans l'eau est neutre.

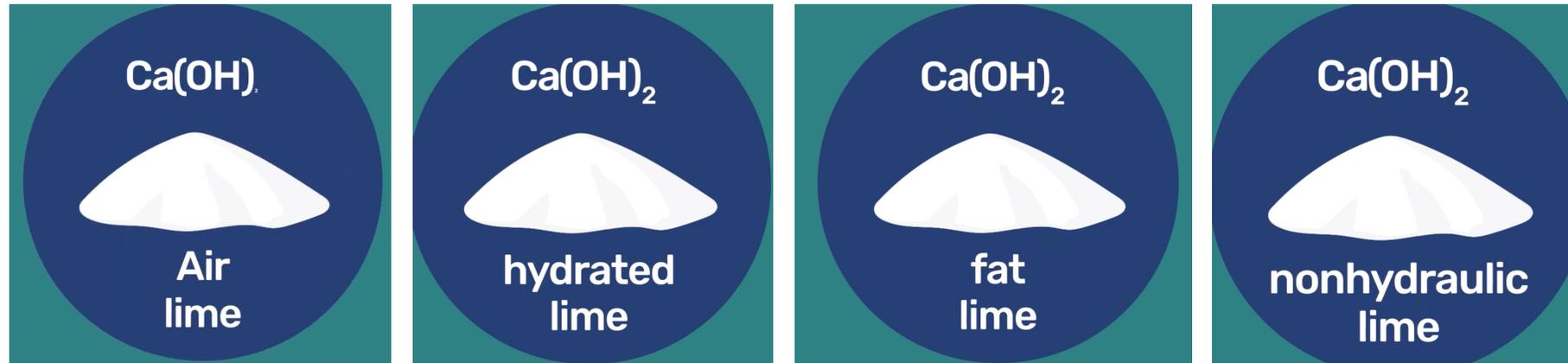
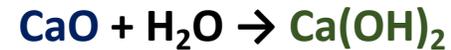
Liant aérien : La chaux



Du calcaire CaCO_3 à l'hydroxyde de calcium Ca(OH)_2

Le chauffage à la flamme décompose le calcaire de la craie (carbonate de calcium CaCO_3 , solide) en dioxyde de carbone CO_2 , gazeux, et **chaux vive (oxyde de calcium CaO , solide)**.

L'hydratation de la chaux vive donne la **chaux éteinte (hydroxyde de calcium Ca(OH)_2 , solide)**



Du calcaire CaCO_3 à l'hydroxyde de calcium Ca(OH)_2

Calcaire = Craie

CaCO_3

Limestone



(solid)

CaCO_3 $\xrightarrow{850^\circ\text{C}}$ CaO + CO_2

Limestone



(solid)

55% Decrease of the solid volume

Calcium oxide



(solid)

Carbon dioxide



(gas)

CaO + H_2O = Ca(OH)_2

Calcium oxide

(solid)

Water

(liquid)

Calcium Hydroxide

250% (solid)

Increase in solid volume

Carbonatation de la chaux éteinte



calcium
hydroxide

carbon
dioxide

calcium
carbonate

(Final binder)

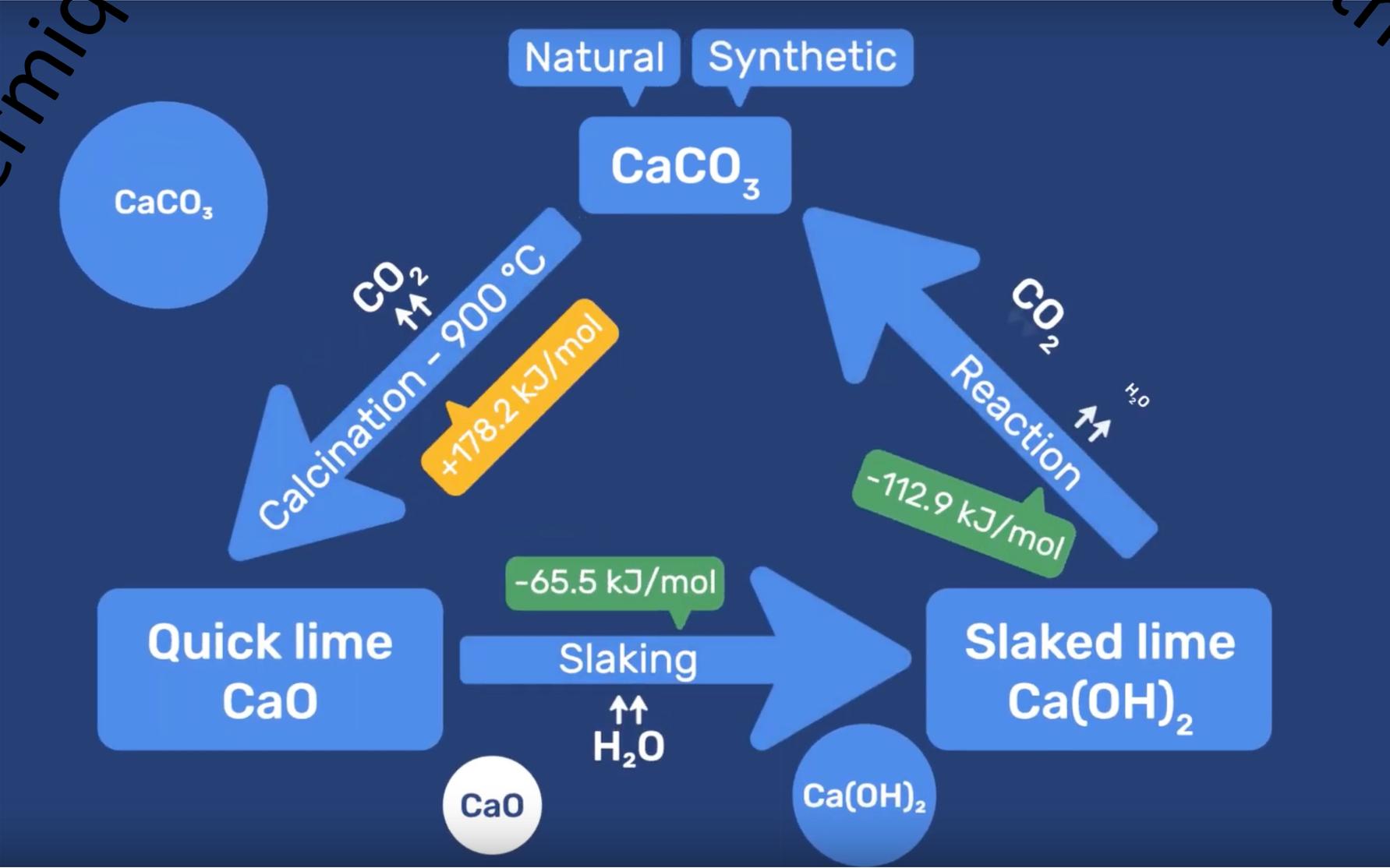
water

*(lost by drying,
cause of porosity)*

Cycle de la chaux

Endothermique

Exothermique



Exothermique

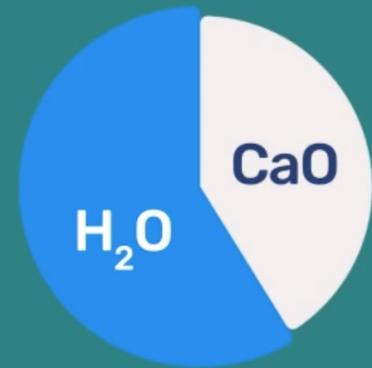
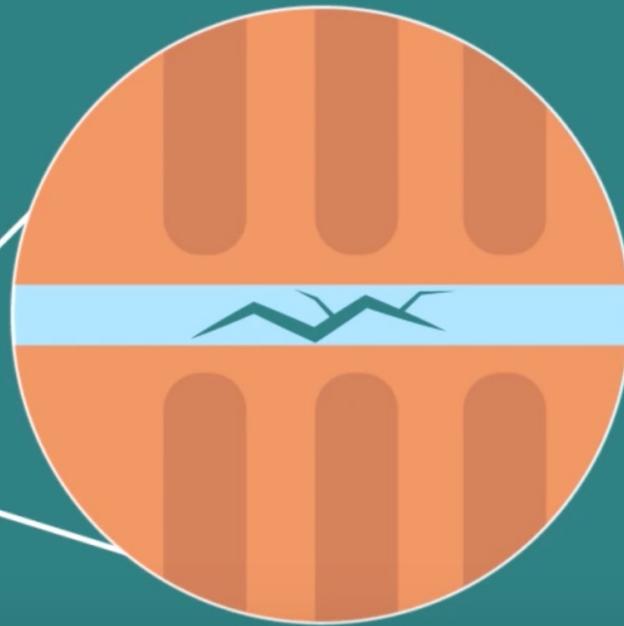
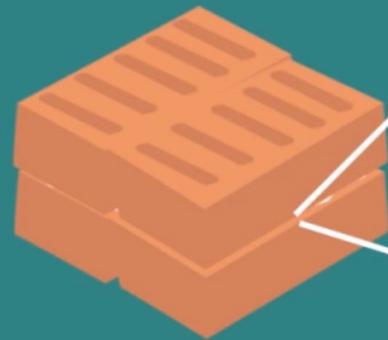
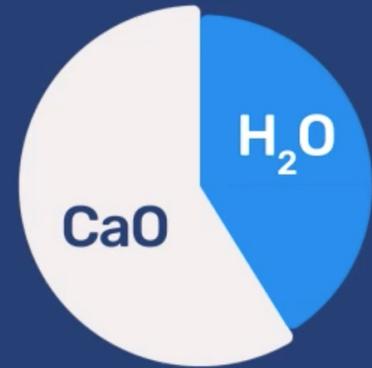
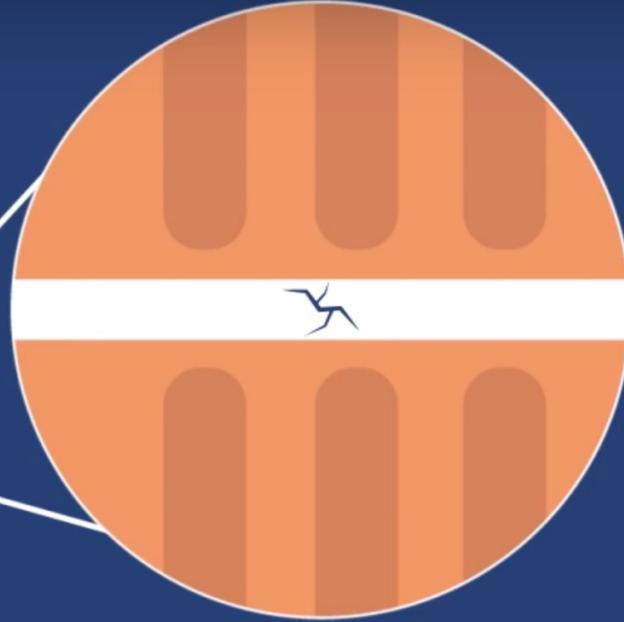
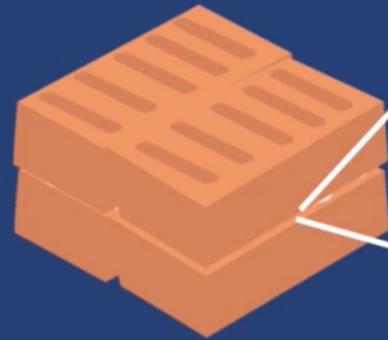
Cinétique de recarbonatation

7 Depth = $\alpha \sqrt{\text{time}}$

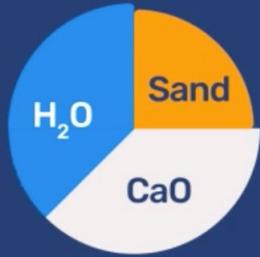
$$t = \frac{D^2}{\alpha^2}$$



Importance
du dosage
en eau

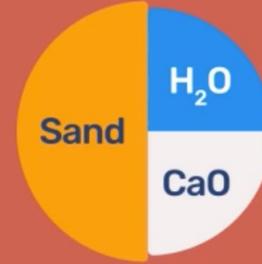


Le mortier de chaux



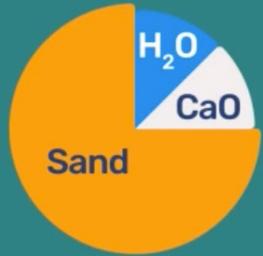
High (detrimental)

high (beneficial)



← Shrinkage →

← Permeability →



Low (beneficial)

Low (detrimental)

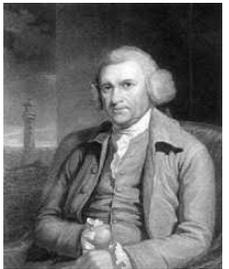
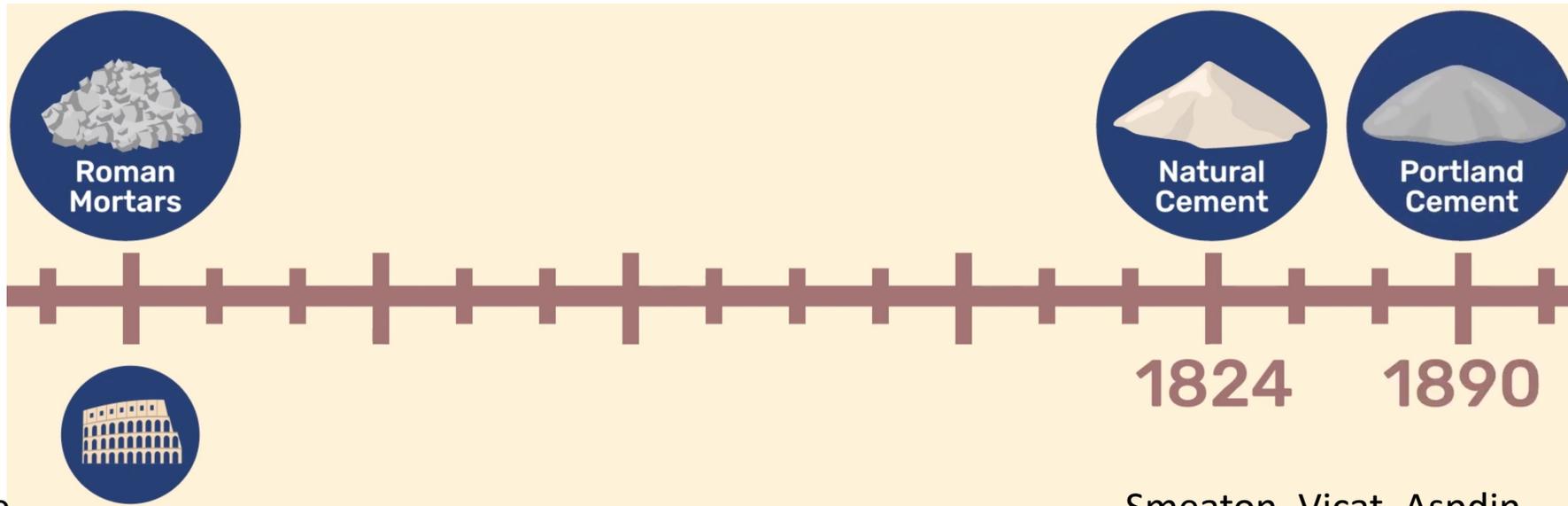
PH de la chaux

- L'oxyde de calcium (CaO)-chaux vive est fortement alcalin avec un taux de pH de **13**.
- La solution qui résulte de l'extinction $\text{Ca}(\text{OH})_2$ est fortement alcaline, avec un pH de **12,4**
- Le CO_2 aq est un diacide. **Une fois recarbonaté le PH de la chaux éteinte qui se transforme en pierre calcaire se neutralise et redevient égale à 7 à long terme.**

Les liants hydrauliques



Vitruve et Pline



William Aspdin
Lime+Clay=Portland Cement,
1824



Mortiers/Bétons Romains



Portée: 44 m

«Béton léger»

-Fragments de briques, de tuf et de pierre ponce

- Liant : ciment Romain

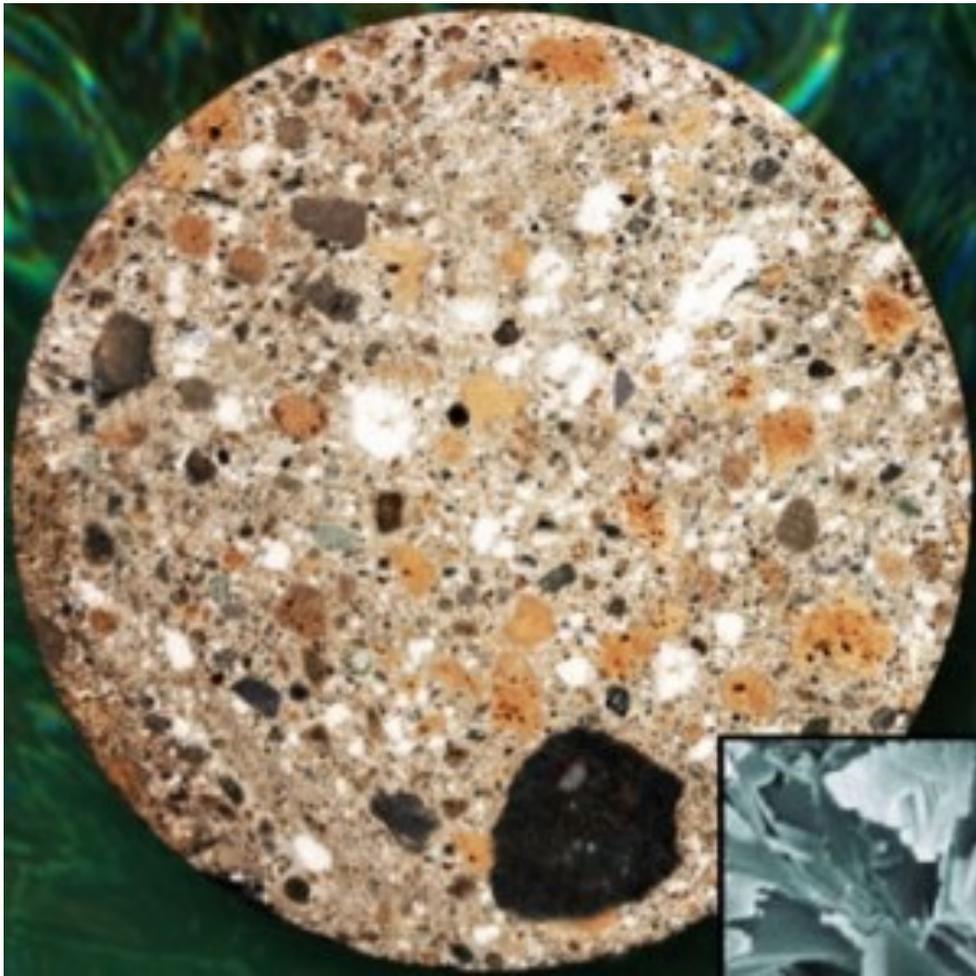
= Chaux hydraulique
+
Pouzzolane naturelle

<http://www.lecturesdevoyage.travelreadings.org/2015/04/03/idees-bouquins-etc-rome/> - consulté le 29.07.2016

➔ Coupole du Panthéon – Rome (I), construction an 115-125

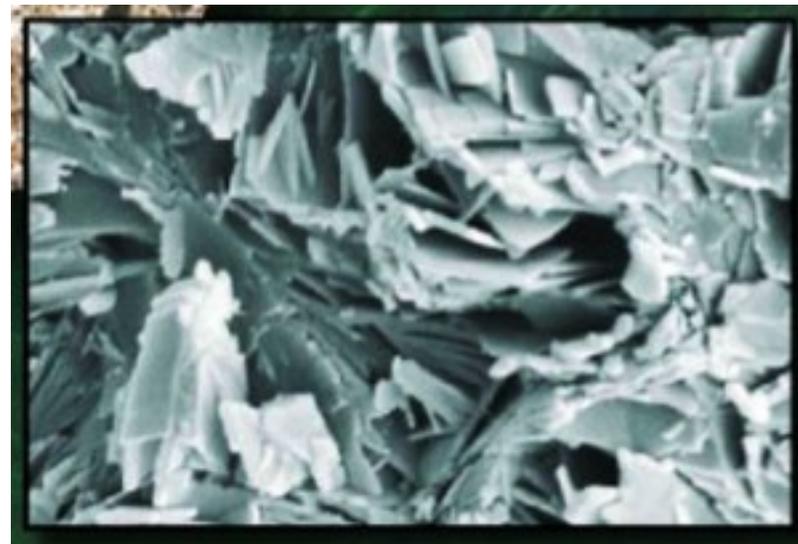
Le béton/Mortier Romain

Les Romains ont fait leur béton de chaux en mélangeant la chaux à des roches volcaniques. Pour les structures sous-marines, la chaux (vive) et les cendres volcaniques ont été mélangés pour former le mortier, et ce mortier a été jetés dans des coffrages en bois avec des tufs volcaniques.



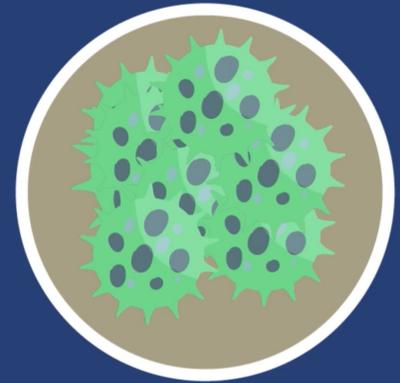
Les inclusions jaunâtres sont la pierre ponce, les fragments de **Pierre sombre sont des laves**, les zones grises sont constitués d'autres matériaux cristallins volcaniques, et **les taches blanches sont de la chaux**.

cristaux particuliers d'**Al-tobermorite**



Normal chemistry	Cement chemistry
CaO	C
H ₂ O	H
SiO ₂	S
Ca(OH) ₂	CH

C-A-S-H



calcium hydroxide

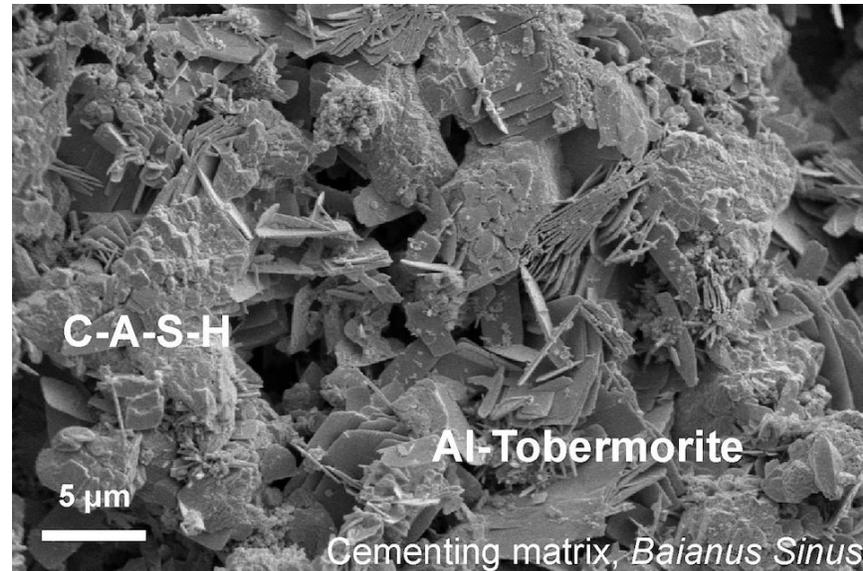
silica

water

calcium silicate hydrate



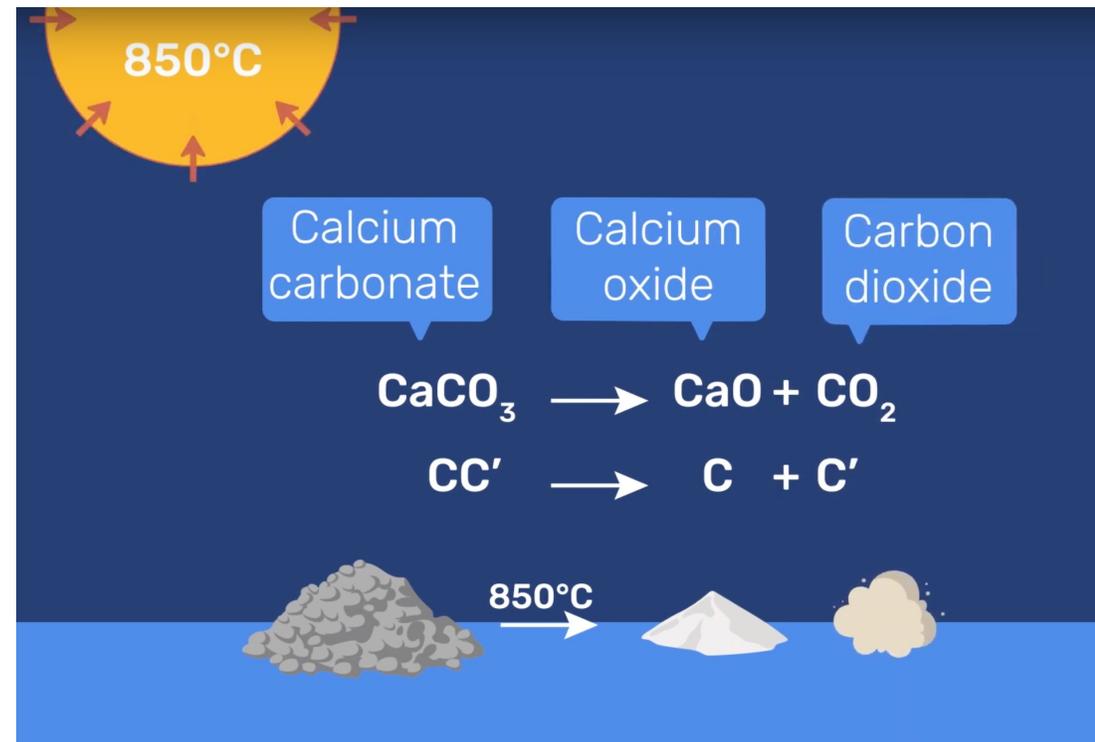
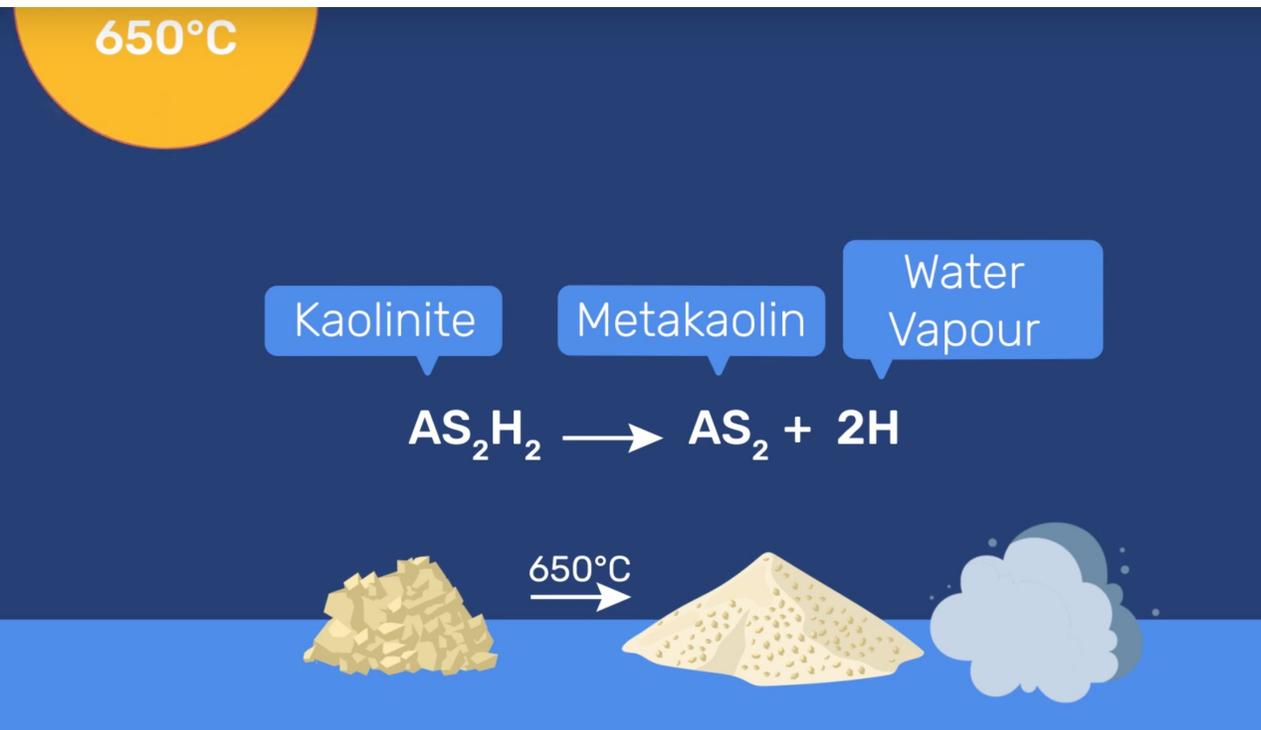
- Les Romains ont fait leur béton de chaux en mélangeant la chaux à des roches volcaniques. Pour les structures sous-marines, la chaux (vive) et les cendres volcaniques ont été mélangés pour former le mortier, et ce mortier a été jetés dans des coffrages en bois avec des tufs volcaniques.
- L'eau de mer a immédiatement déclenché une réaction chimique exothermique. La chaux hydratée a incorporé des molécules d'eau dans sa structure et a réagi avec la cendre pour lier l'ensemble du mélange.
- **Le composé calcium-aluminium-silicate hydrate (CASH) est un liant très stable.**



- La spectroscopie aux rayons X a montré que ***la manière spécifique dont l'aluminium se substitue au silicium dans le CASH peut être la clé de la cohésion et de la stabilité du béton à l'eau de mer.***

Le ciment naturel / ciment naturel prompt

Les transformations à 650°C puis 850°C



850°C

Calcium
oxide

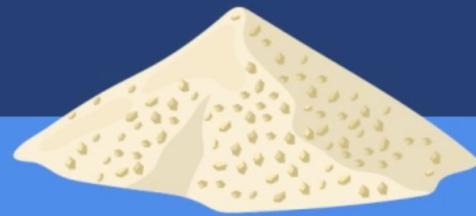
Metakaolinite

Dicalcium
silicate

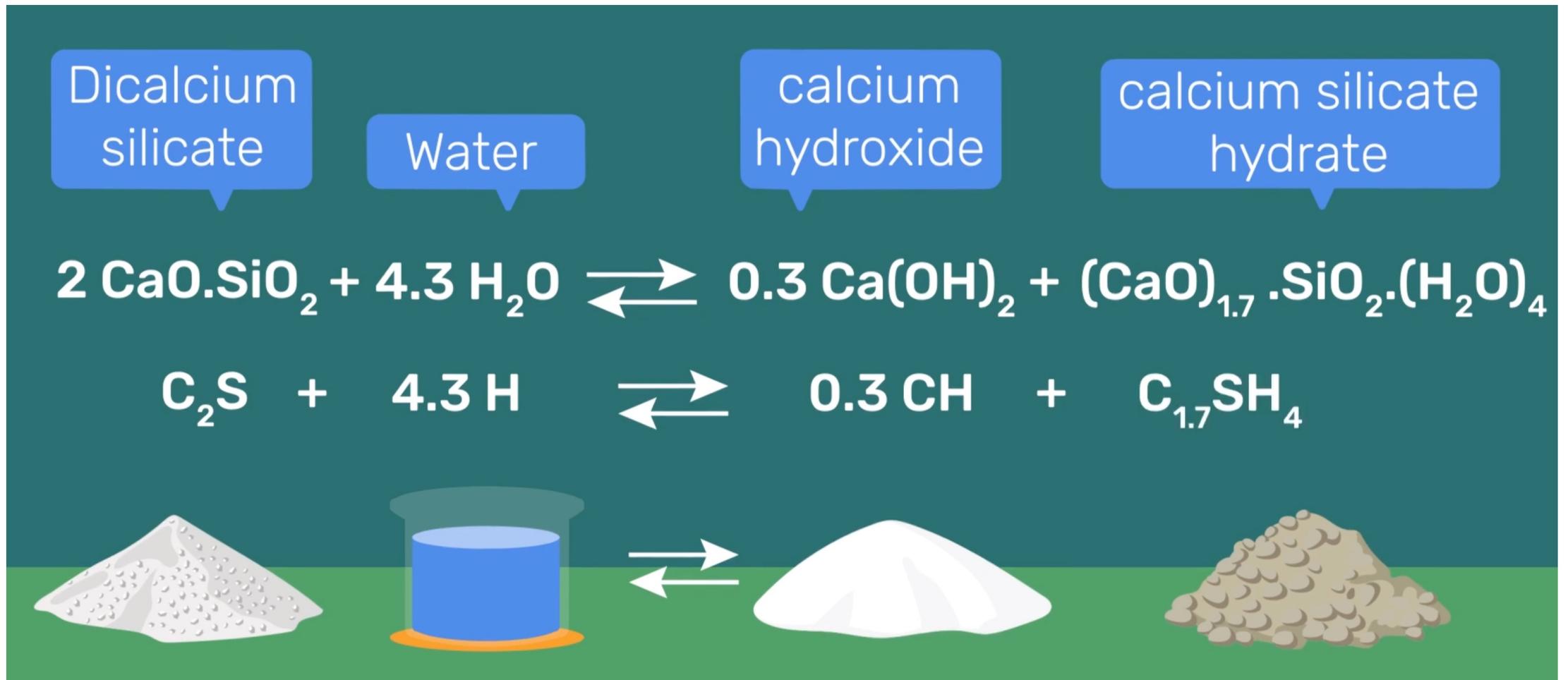
Alumino-silicate
phase

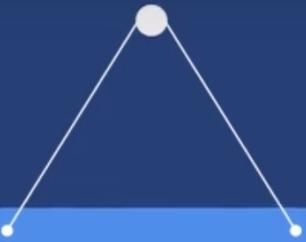


*Simplified
reaction*



La réaction bélitique





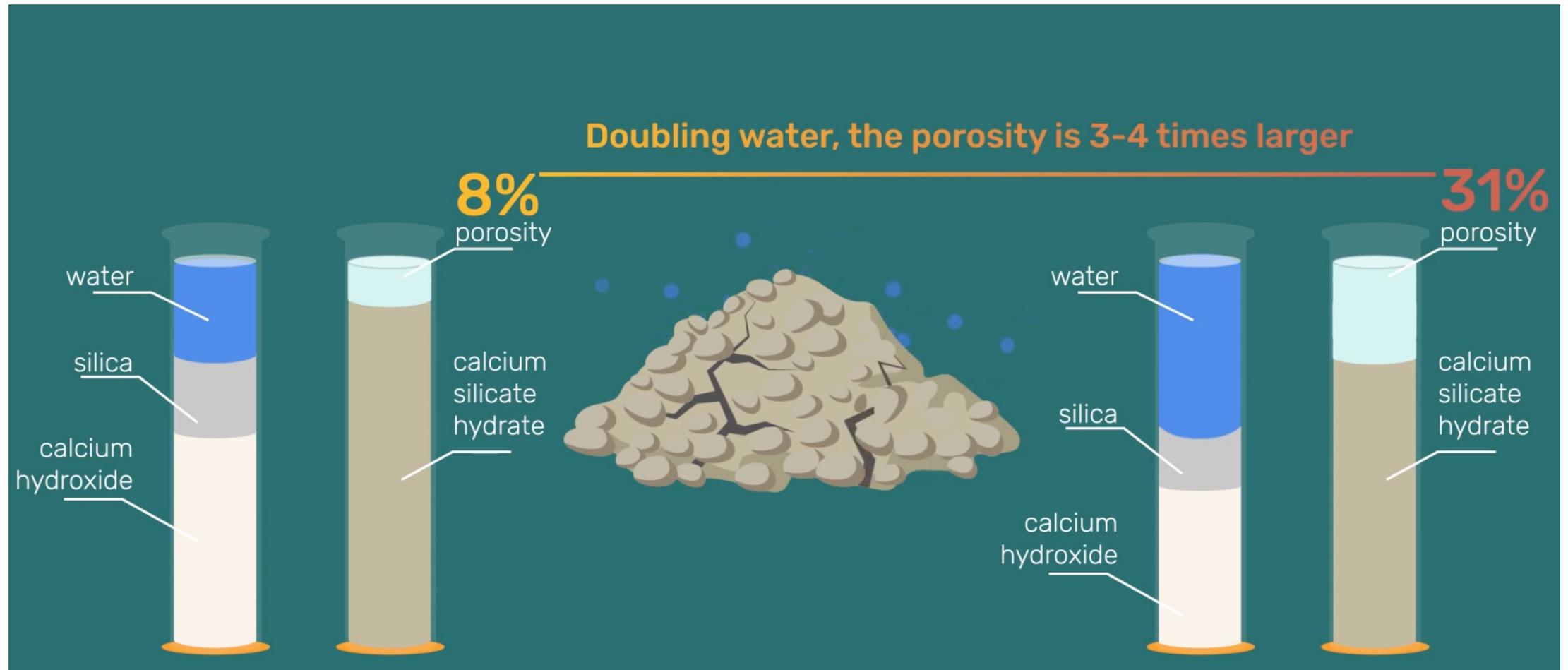
Molar
stoichiometry



Volumetric
stoichiometry

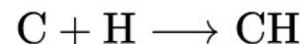


Bilan volumique de la réaction d'hydratation

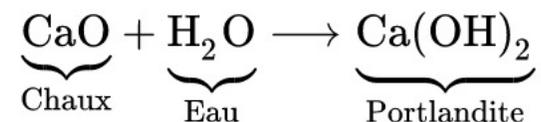


La chaux hydraulique / chaux hydraulique naturel

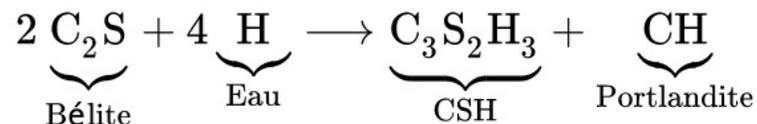
Hydratation de la chaux [\[modifier | modifier le code \]](#)



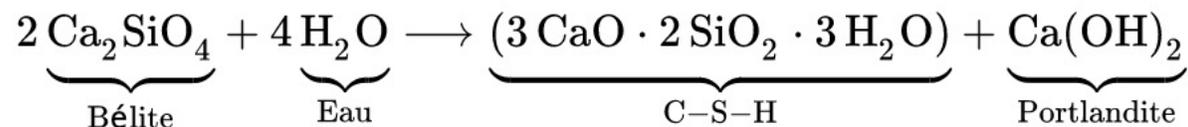
Équivalence chimique :



Hydratation de la bélite [\[modifier | modifier le code \]](#)



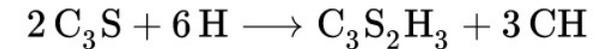
Équivalence chimique :



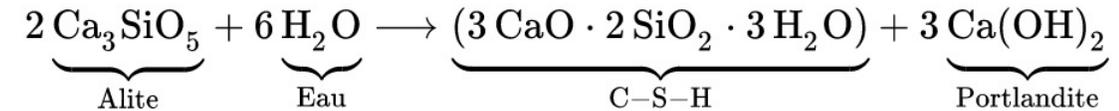
Le Ciment Artificiel Portland

Notation CCN	Formule	Nom
C ₂ S	Ca ₂ SiO ₄	Bélite ou silicate de dicalcium
C ₃ S	Ca ₃ SiO ₅	Alite ou silicate tricalcique
C ₃ A	Ca ₃ Al ₂ O ₆	Célite ou aluminat tricalcique (en)
C ₄ AF	Ca ₂ AlFeO ₅	Ferrite ou ferro-aluminat tétracalcique (en)
CS	CaSiO ₃	Silicate de calcium ou wollastonite
C ₃ S ₂	Ca ₃ Si ₂ O ₇	Rankinite
C ₂ AS	Ca ₂ Al ₂ SiO ₇	Gehlénite
CA	CaAl ₂ O ₄	Aluminat de calcium
CA ₂	CaAl ₄ O ₇	Dialuminat de calcium
C ₁₂ A ₇	Ca ₁₂ Al ₁₄ O ₃₃	Mayenite
CA ₆	CaAl ₁₂ O ₁₉	Hexa-aluminat de calcium
C ₄ A ₃ S̄	Ca ₄ Al ₆ O ₁₂ SO ₄	Ye'elimite (en)
C ₃ S̄	CaSO ₄	Anhydrite ou sulfate de calcium anhydre
CSH _{1/2}	CaSO ₄ · ½H ₂ O	Sulfate de calcium hémihydraté

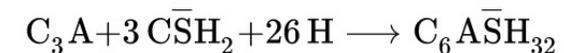
Hydratation de l'alite [\[modifier | modifier le code \]](#)



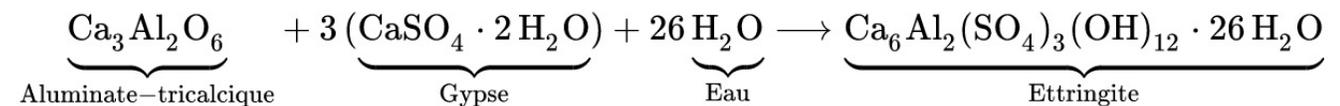
Équivalence chimique :



Réaction entre le gypse, l'eau et l'aluminat tricalcique [\[modifier | modifier le code \]](#)



Équivalence chimique :



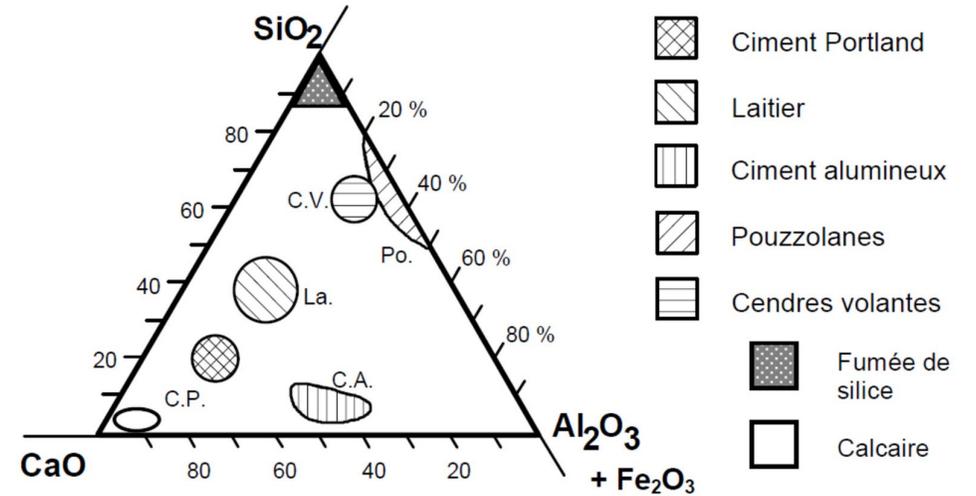
COMPOSANTS - DEFINITIONS

- C = CaO
- S = SiO₂
- A = Al₂O₃
- F = Fe₂O₃
- C₃S = Alite
- C₂S = Belite
- C₃A
- C₄AF
- Gypse (stabilisation prise)

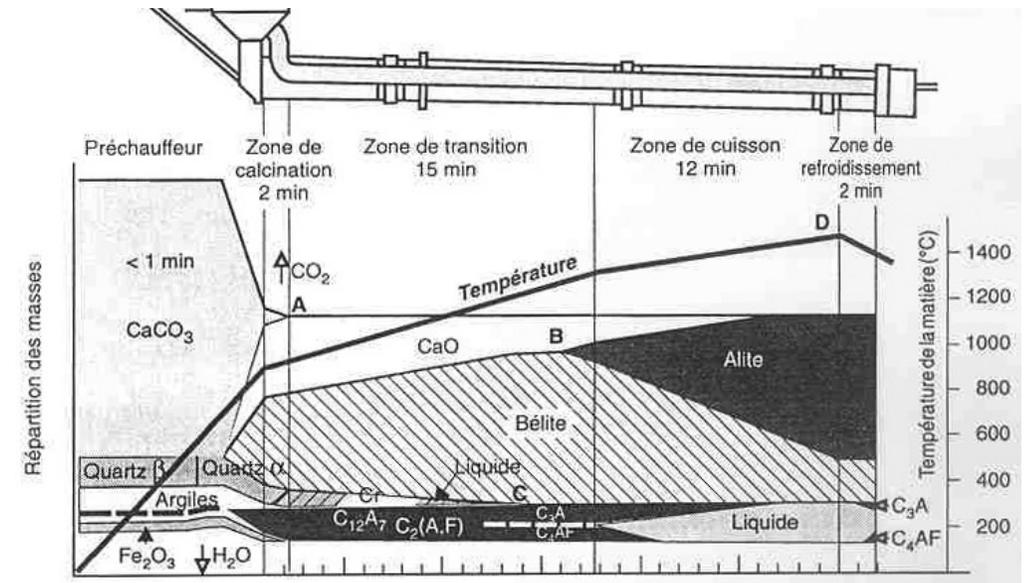
Argile = A, F, S
Calcaire = C

Proportions typiques Ciment Portland 4/5 calcaire pur + 1/5 argile
= dépend de la carrière

- 700 à 900° C: décomposition du calcaire, relâchement CO₂
- Entre 1300 et 1450° C: Clinkérisation = formation Alite (C₃S)



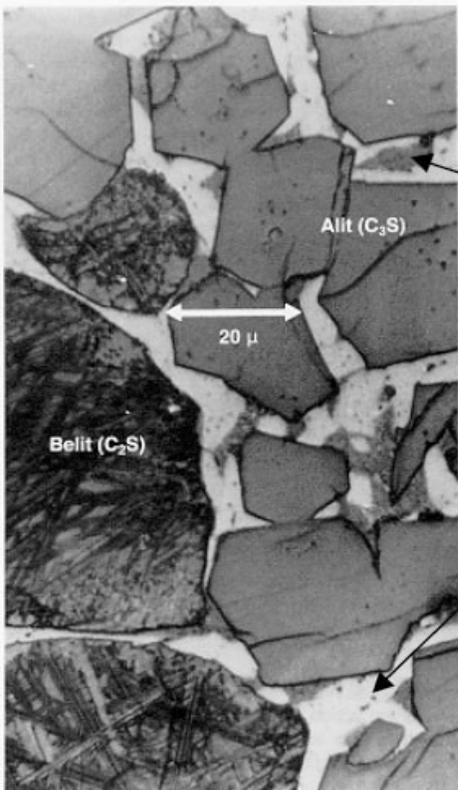
9



EFFET DE LA COMPOSITION DU CLINKER

C₃S	C₂S	C₃A	C₄AF	Propriétés
+	-			Résistance jeune âge, montée rapide, chaleur d'hydratation rapide et élevée
-	+			Résistance à long terme, montée lente, chaleur d'hydratation faible à modérée
		- < 3 %	+	Résistance élevée aux sulfates (ciment HS), teinte gris foncé
			-	Ciment blanc (avec cuisson à température plus élevée)

COUPE MINCE D'UN GRAIN DE CLINKER



C₃S: «Alite» développement rapide de la résistance, fort dégagement de chaleur

C₂S: «Bélite» développement lent de la résistance, dégagement de chaleur modéré

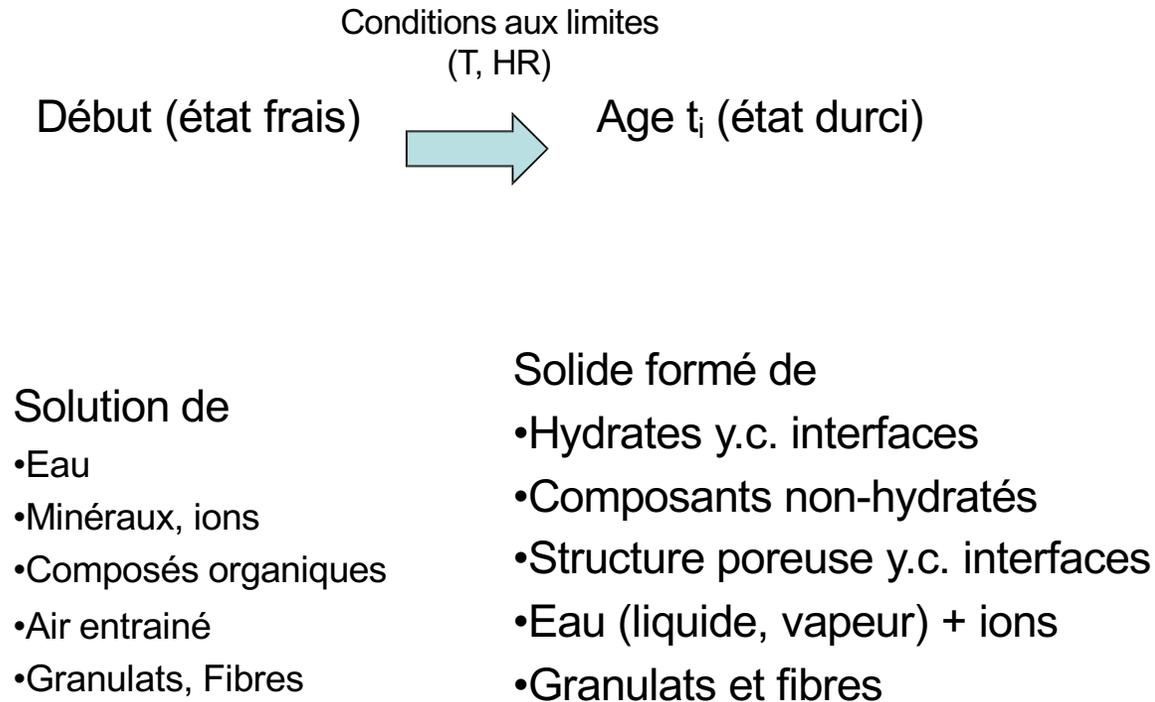
C₃A: Aluminate Tricalcique

- provoque la clinkérisation
- induit la prise initiale
- eaux sulfatées = gonflement (Ettringite)
- < 3 % masse dans ciment résistants aux sulfates (HS).

C₄AF: Aluminoferrite tétracalcique

- Fondant pour clinkérisation
- Donne la couleur du ciment
- Teneur augmentée dans ciments HS
- Teneur limitée dans ciments blancs

EVOLUTION / CINÉTIQUE D'HYDRATATION



- Etat 1: réactions initiales (ettringite, etc.)
 - Etat 2 : période dormante
 - Etat 3 : induction ("prise")
 - Etat 4: accélération
 - Etat 5: ralentissement
- Dissolution / précipitation / reactions chimiques / diffusion
- Bétons normaux : état 2 → quelques heures
 - BFUP : état 2 → 10 à 30 heures

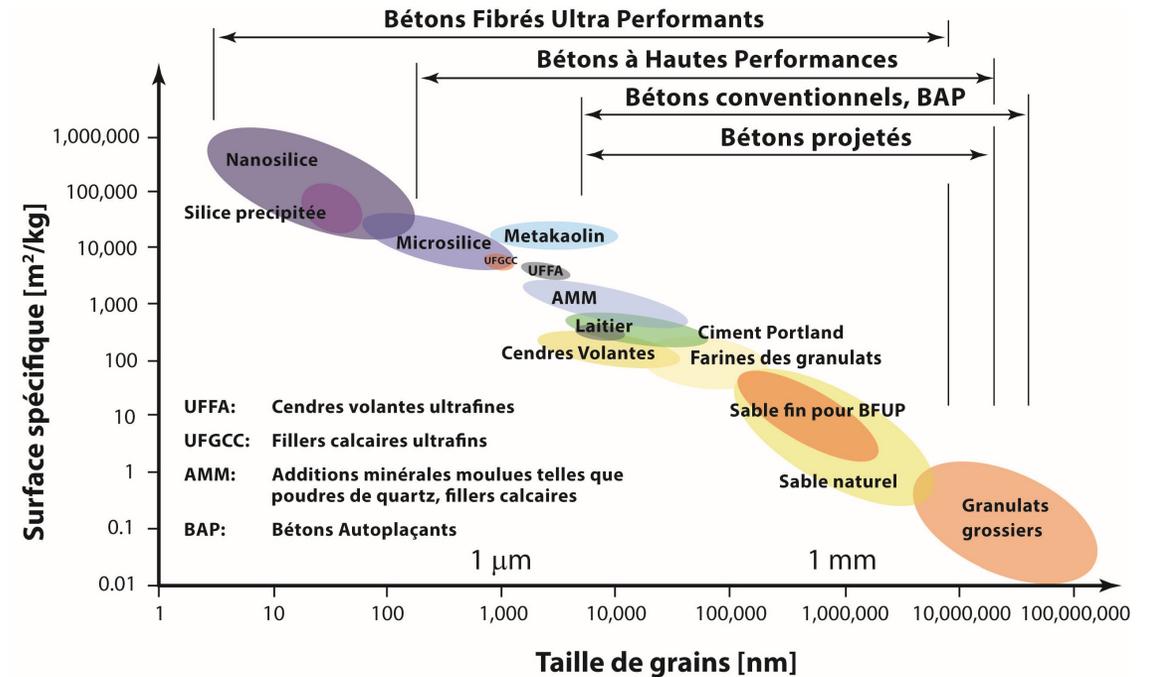
FORCES MOTRICES

- Conditions aux limites (thermiques et hygriques)
- Equilibre chimique – thermodynamique (Lothenbach et al. (2008))
- Effet de nucléation (“germes”)
- Surface spécifique des composants secs
- Espace et eau disponibles dans les pores
- Adjuvants: accélérateurs, retardateurs, superfluidifiants
- **Présence de matières organiques (retardateur)**

ADDITIONS MINÉRALES

SCM = Supplementary Cementitious Materials

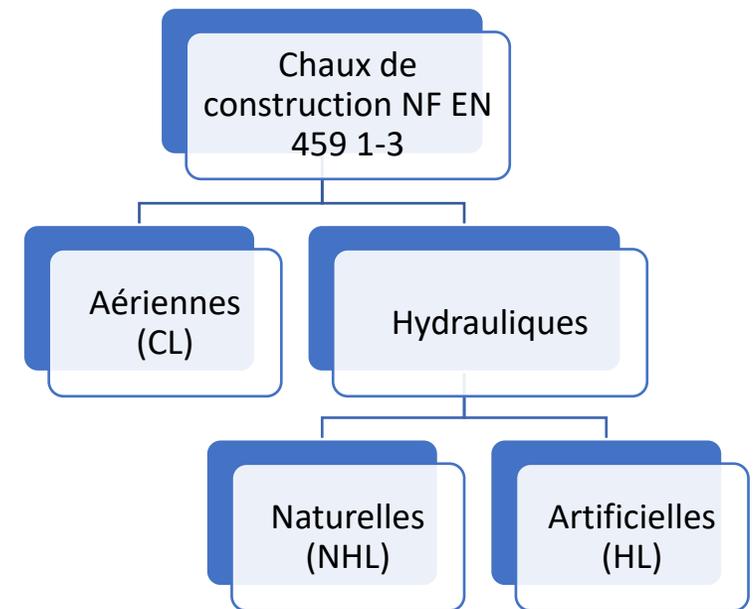
- Nucléation
- Filler / Microfiller = remplissage
- Réaction pouzzolanique
- Activation par alcalins (laitiers)
- Réactions avec aluminates (LC3/LMC)
- Dépend du traitement thermique (cure)



Les Chaux

Les chaux pour la construction

- **Nomenclature:**
 (N)HL: (Natural) Hydraulic Lime
 CL: Calcic lime

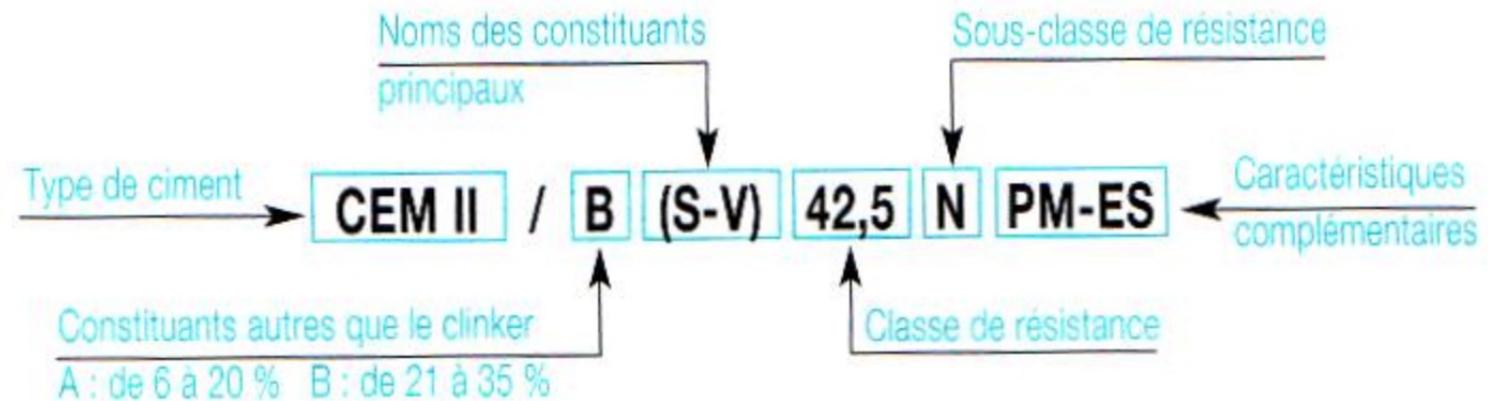


Chaux NF P15-31:

DESIGNATION ET CARACTERISTIQUES DES CHAUX						
Nature	Désignation	Résistance (MPa)		Nature	Désignation	Résistance (MPa)
		à 7 j	à 28 j			
Chaux hydrauliques (HL)	HL2	-	2 à 5	Chaux calciques *	CL 90	-
	HL 3,5	≥ 1,5	3,5 à 10		CL 80	-
	HL 5	≥ 2	5 à 15		CL 70	-
Chaux hydraulique naturelles (NHL)	NHL 2	-	2 à 5	Chaux dolomitiques *	DL 85	-
	NHL 3,5	≥ 1,5	3,5 à 10		DL 80	-
	NHL 5	≥ 2	5 à 15			

Nomenclature des ciments

Ciments courants EN197-1:

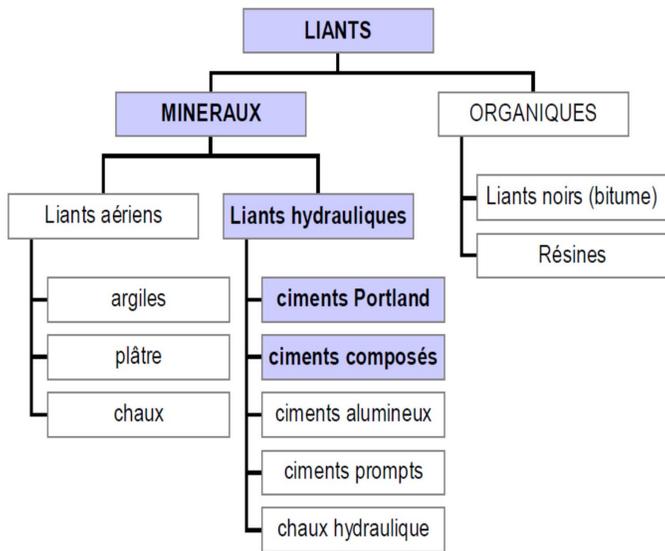


- PM prise à la mer
- ES travaux en milieu acide (eaux sulfatées)
- CP ciment à teneur en sulfure limité pour béton précontraint

CLASSIFICATION ET COMPOSITION DES PRINCIPAUX CIMENTS DE LA NORME EN 197-1

Types	Différentes désignations		Constituants principaux en %							Constituants secondaire
			Clinker K	Laitier de haut fourneau S	Fumée de silice D	Pouzzolane P ou Q	Cendres volantes V ou W	Schiste calciné T	Calcaire L ou LL	
CEM I	Ciment Portland	CEM I	95-100	-	-	-	-	-	-	0-5
CEM II	Ciment Portland au laitier	CEM II/A-S	80-94	-	-	-	-	-	-	0-5
		CEM II/B-S	65-79	-	-	-	-	-	-	0-5
	Ciment Portland fumée de silice	CEM II/A-D	90-94	-	6-10	-	-	-	-	0-5
	Ciment Portland à la pouzzolane	CEM II/A-P	80-94	-	-	6-20	-	-	-	0-5
		CEM II/B-P	65-79	-	-	21-35	-	-	-	0-5
		CEM II/A-Q	80-94	-	-	6-20	-	-	-	0-5
		CEM II/B-Q	65-79	-	-	21-35	-	-	-	0-5
	Ciment Portland aux cendres volantes	CEM II/A-V	80-94	-	-	-	6-20	-	-	0-5
		CEM II/B-V	65-79	-	-	-	21-35	-	-	0-5
		CEM II/A-W	80-94	-	-	-	6-20	-	-	0-5
		CEM II/B-W	65-79	-	-	-	21-35	-	-	0-5
	Ciment Portland au schiste calciné	CEM II/A-T	80-94	-	-	-	-	6-20	-	0-5
		CEM II/B-T	65-79	-	-	-	-	21-35	-	0-5
	Ciment Portland au calcaire	CEM II/A-L	80-94	-	-	-	-	-	6-20	0-5
		CEM II/B-L	65-79	-	-	-	-	-	21-35	0-5
		CEM II/A-LL	80-94	-	-	-	-	-	6-20	0-5
CEM II/B-LL		65-79	-	-	-	-	-	21-35	0-5	
Ciment Portland composé	CEM II/A-M	80-94	6-20						0-5	
	CEM II/B-M	65-79	21-35						0-5	
CEM III	Ciment de haut fourneau	CEM III/A	35-64	36-65	-	-	-	-	-	0-5
		CEM III/B	20-34	66-90	-	-	-	-	-	0-5
		CEM III/C	5-19	81-95	-	-	-	-	-	0-5
CEM IV	Ciment pouzzolanique	CEM IV/A	65-89	-	11-35			-	-	0-5
		CEM IV/B	45-64	-	36-55			-	-	0-5
CEM V	Ciment composé	CEM V/A	40-64	18-30	-	18-30	-	-	-	0-5
		CEM V/B	20-38	31-50	-	31-50	-	-	-	0-5

Appellation		Résistance à la compression en MPa			Appellation		Résistance à la compression en MPa		
		2 jours	7 jours	28 jours			2 jours	7 jours	28 jours
Ciments à maçonner	CM160		10	16	Ciments sursulfatés	ES	21	32.5	
	CM250		16	25		ES		31.5	40
Ciments de laitier à la chaux	CLX100		5	10	Ciments travaux en mer	PM		16	25
	CLX160		10	16	Ciments alumineux fondus	CA	50		60
Ciments naturels	CN		10	16	Ciments prompts naturels	CNP	10	14	19



Les Liants formulés

Plusieurs liants peuvent être utilisés pour confectionner des matériaux de construction à base de granulats et de fibres d'origine végétale.

Parmi les matériaux les plus courants, on retrouve **les ciments Portland et les chaux hydrauliques ou aériennes, associés le plus souvent à des additions pouzzolaniques** telles que les cendres volantes, les laitiers de haut fourneau et les métakaolins. On peut trouver aussi le plâtre pour des applications protégées de l'humidité.

