

CIMENT NATUREL-CIMENT ARTIFICIEL : MEME CHIMIE

MICHEL DELAAGE

8 MARS 2012

Le 27 octobre dernier Daniel Drocourt nous brossait à grand coups de taloche "L'expansion de l'industrie du ciment naturel à Marseille". Son exposé passionnant suscitait plusieurs questions dont celle-ci: qu'y a-t-il de naturel dans le ciment naturel et d'artificiel dans le ciment artificiel ?

En vérité, dans l'un et l'autre, on retrouve la même chimie, qu'il s'agisse,
- de la composition des matières premières,
- du processus de transformation,
- des mécanismes de prise et de durcissement.

Petit rappel historique

On sait de temps immémorial calciner des pierres calcaires pour obtenir des chaux, que l'on classe selon leur comportement au contact de l'eau. Les calcaires les plus purs donnent, après extinction, c'est-à-dire hydratation de la chaux vive, les chaux "grasses", les autres donnent des chaux plus ou moins "hydrauliques", c'est à dire capables de tenir la prise sous l'eau.

Les Romains, à la suite des Grecs de Grande Grèce, ont su mélanger à la chaux grasse les silicates d'origine volcanique trouvés autour du Vésuve, la pouzzolane. Vitruve le décrit. Ils ont aussi mélangé la chaux avec de la poudre de terre cuite, formant le mortier de tuileau que l'on retrouve en enduit dans les canaux et bassins.

Comme l'a montré Louis Vicat (1786-1861) c'est la proportion croissante d'argile, c'est à dire de silicate d'alumine (hydraté), qui confère le caractère hydraulique à la chaux. Vicat a eu des précurseurs, comme Smeaton en Angleterre, mais aucun n'a dégagé les principes généraux de l'hydraulicité. Jusqu'à Vicat on discutait encore du rôle éventuel de la teneur en manganèse ou en oxyde de fer et l'on comptait en France à peine une douzaine de carrières de chaux hydraulique. Lorsque Vicat eut codifié les méthodes d'analyse des calcaires argileux les découvertes se multiplièrent, à lui seul il en localisa 900 !

Le ciment n'est qu'une forme extrême de chaux hydraulique dont il diffère non par la composition brute mais par la texture, car les composants, chaux, silice et alumine, y sont combinés de façon chimique, de sorte que l'extinction de la chaux vive n'est plus nécessaire. Au final le résultat de la prise du ciment sera beaucoup plus serré et imperméable que celui de la chaux hydraulique, et les emplois seront différents.

Matières premières

Pour faire un ciment naturel on utilise une pierre où les deux ingrédients, carbonate et argile, sont mêlés de façon très intime, et en proportion telle, qu'après cuisson, la totalité du calcium soit engagé dans des silicates ou des aluminates, alors que cet engagement n'est que partiel pour la chaux hydraulique. C'est pourquoi les carrières convenables sont plus rares. La société Vicat (fondée par Joseph Vicat fils de Louis) exploite encore deux carrières dans le massif de la Chartreuse. On en a exploité aussi dans la région marseillaise, comme l'a raconté Daniel Drocourt.

Dans le ciment artificiel l'argile et le carbonate sont au départ séparés et il va falloir les mélanger de façon intime. Là encore il faut citer Vicat (1818), qui, constatant la difficulté à broyer finement le calcaire, eut l'idée de mélanger la chaux éteinte, spontanément pulvérulente, à l'argile, avec un peu d'eau, en une pâte qu'il cuisait ensuite. Cette deuxième cuisson réalisait alors l'union moléculaire du calcium et de la silice, caractéristique du ciment.

Parallèlement l'anglais Joseph Aspdin breveta (1824) un procédé de double cuisson analogue à celui de Vicat, à partir de calcaire et d'argile, obtenant une pierre artificielle qu'il appela "Portland" (Portland n'est pas un homme, pas plus que Le Pirée, c'est le nom d'une île du sud de l'Angleterre où se trouve une carrière), nom qui deviendra générique pour tous les ciments artificiels.

Processus de transformation.

La transformation des matières premières consiste en un traitement thermique:
- à partir de 100 °C on a la déshydratation des composants, carbonate et argile, silicate d'alumine hydraté $\text{SiO}_2\text{Al}_2\text{O}_3\cdot n\text{H}_2\text{O}$

- A partir de 400 °C commence la décarbonatation, le calcaire (carbonate de calcium) se transforme en chaux vive ceci vers 950 °C

Dans le ciment naturel où les ingrédients sont intimement mélangés cette température suffit à transformer la totalité du calcaire en silicates de calcium (SiO_2 , 3CaO) et (SiO_2 , 2CaO). C'est le procédé en four vertical encore en usage dans les cimenteries Vicat de la région grenobloise.

Le ciment artificiel Portland est fait depuis Johnson (1845) par cuisson unique d'un mélange de calcaire et d'argile: comme le mélange n'est pas intime il faut une température plus élevée, 1450 °C, avec un début de fusion, pour unir chaux et silice, dans le grappier (clinker), constitué essentiellement de silicate tricalcique, qu'on trempe et qu'on pulvérise ensuite.

F. Ransome a introduit le four rotatif incliné (brevet 1885), qui s'est généralisé et dont les dimensions sont aujourd'hui gigantesques, jusqu'à 6 m de diamètre et 200 m de longueur.

Durant l'étape de broyage on ajoute un petit pourcentage de gypse (sulfate de calcium hydraté) qui évitera une prise trop rapide et facilitera la mise en œuvre.

Les constituants simples du ciment donnent lieu à une variété de combinaisons et de formes allotropiques. Leur analyse systématique a commencé avec Le Châtelier (1850-1937), mais ce sont les Américains qui ont fait les études exhaustives dans l'équipe de G.A. Rankin (1884-1963), au Geophysical Laboratory de la Carnegie Institution, qui a établi, au terme de vingt ans d'efforts, le diagramme des combinaisons ternaires chaux, silice, alumine qui fait encore autorité.

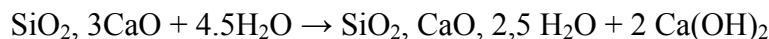
Mécanisme de prise

Le mécanisme de la prise est paradoxal puisque l'eau est indispensable à la solidification. Le mécanisme en a été élucidé par Le Châtelier en 1887, en généralisant des observations du chimiste suisse Marignac (1817-1894). Il le décrit comme suit:

Les constituants anhydres, chaux, silice, alumine ont une certaine solubilité dans l'eau, mais les hydrates qui se forment en solution sont beaucoup moins solubles que les formes anhydres et précipitent en cristaux enchevêtrés. La prise s'accompagne d'un brusque changement de viscosité avec un caractère localement cyclique: la précipitation de la solution sursaturée est suivie d'un nouvel épisode de dissolution, jusqu'à épuisement des constituants initiaux.

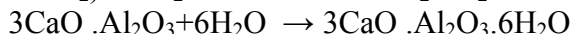
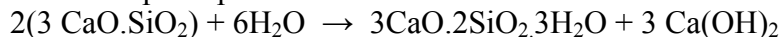
Le constituant principal du ciment est le silicate tricalcique, dont l'existence était contestée à l'époque où le postulait le Châtelier, mais qui a pleinement été confirmé depuis.

Le Châtelier écrivait la formule principale du durcissement :



Le coefficient 2.5 ne lui faisait pas peur, car il considérait, suivant Berthelot, les atomes comme une hypothèse commode, sans réalité prouvée. Cela lui valut la critique de Wurtz et de l'école alsacienne qui sauva l'honneur de la chimie française, à une époque où on passait pour un germanophile si l'on collait de trop près aux atomes.

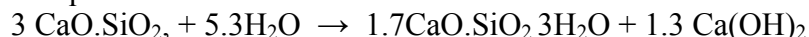
Aujourd'hui les principales réactions s'écrivent:



Certains auteurs écrivent:



Les entiers n et m, petits, traduisent la multiplicité des produits d'hydratation, dont le détail est toujours un objet d'étude. Les cimentiers de leur côté ne s'embarrassent pas de ces subtilités, ils continuent d'utiliser des coefficients fractionnaires, comme Le Châtelier, sous forme de bilans tels que:



Ce qui est clair c'est que la prise du ciment se traduit toujours par la réapparition de chaux libre, intimement mêlée aux silicates et aluminates hydratés.

Evolution

Depuis les années 80 on assiste à un renouveau des recherches. L'étude de cristaux isolés était l'outil principal au temps de Le Châtelier; aujourd'hui c'est la cristallographie des poudres, la spectrométrie de masse et la RMN(²⁹Si, ²⁷Al). Particules ultra-fines, adjuvants organiques, mélanges granulaires, modélisation du couplage chimique-thermique-mécanique, sont à l'origine de bétons à hautes performances, qui les rapprochent des métaux et permettent des constructions de plus en plus audacieuses. C'est un exemple particulièrement riche des aller-retours science-technologie.

Ainsi, la chimie minérale, comme la chimie organique, débouche sur une chimie supramoléculaire en plein développement. A coup sûr le sujet mériterait une longue communication.

*

Mes remerciements vont à Daniel Drocourt qui m' a incité à entreprendre cette revue et m'a fourni de nombreux éclaircissements.

Bibliographie principale

L. Vicat sa vie et ses travaux, Merceron-Vicat, Dunod, Paris 1903.

La silice et les silicates, H. Le Châtelier, Hermann, Paris 1914.

Les liants hydrauliques, E. Rengade, dans traité de Chimie Minérale tome VII, P. Pascal ed.pp.499-587, Masson, Paris 1932.