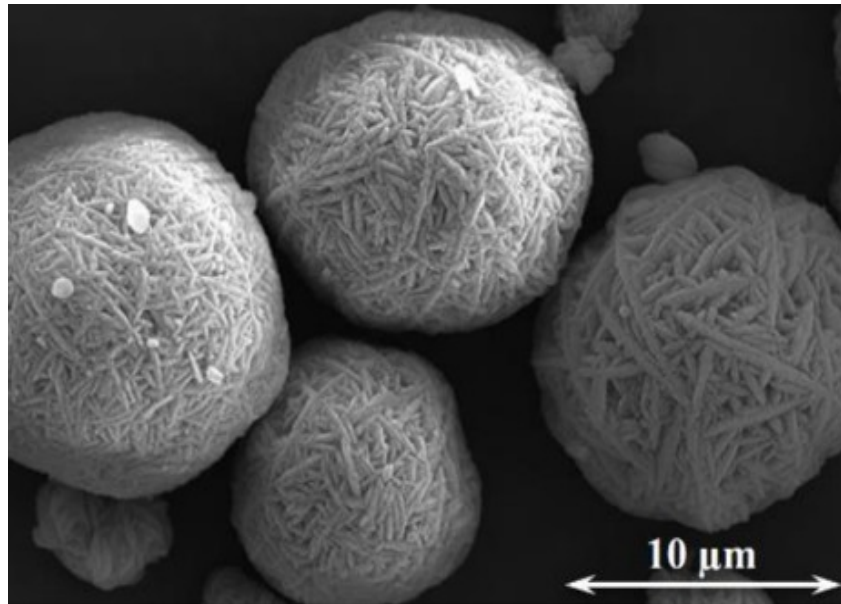
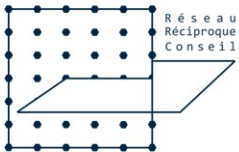


L'apport de la microscopie à balayage dans l'étude des ciments

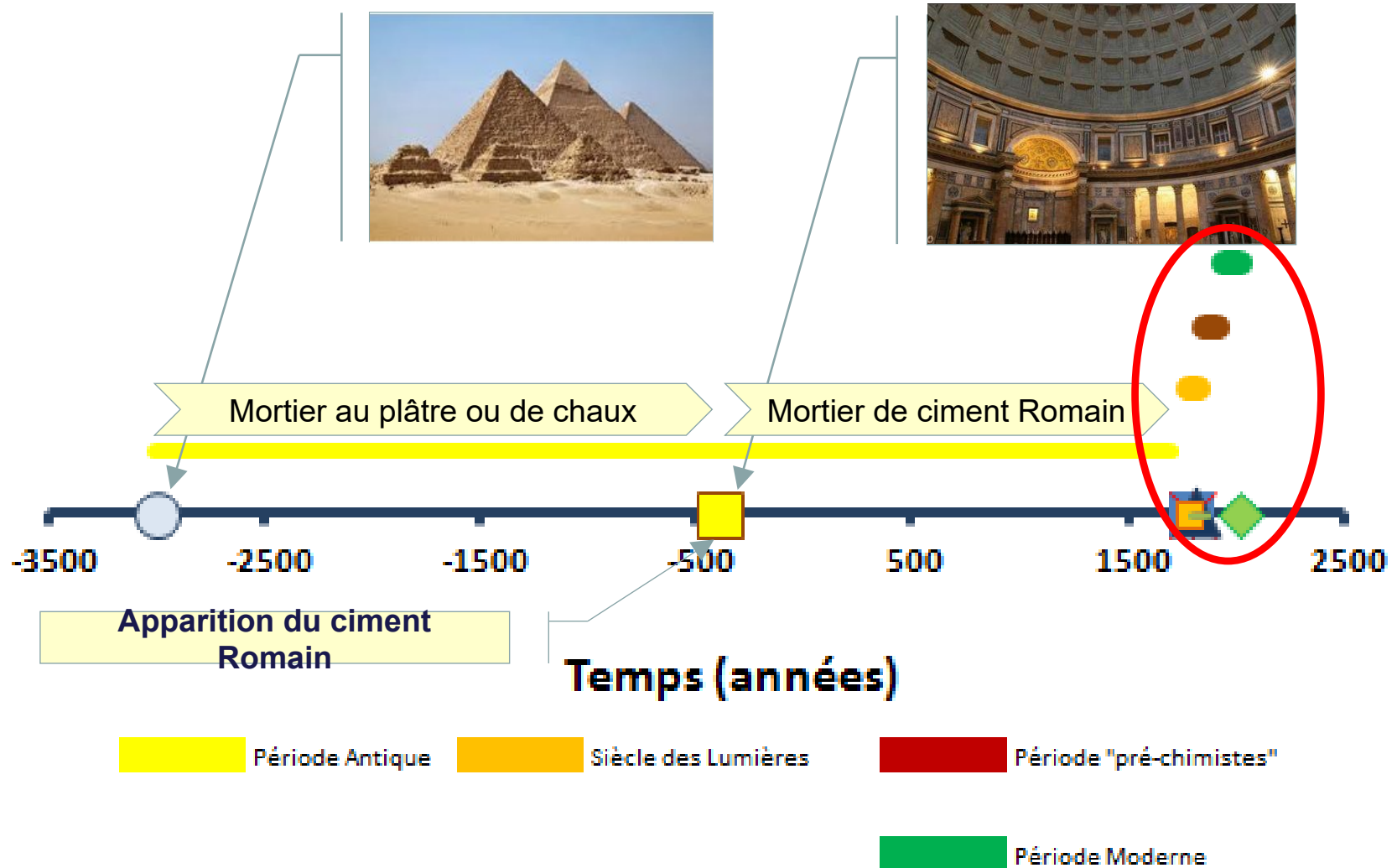




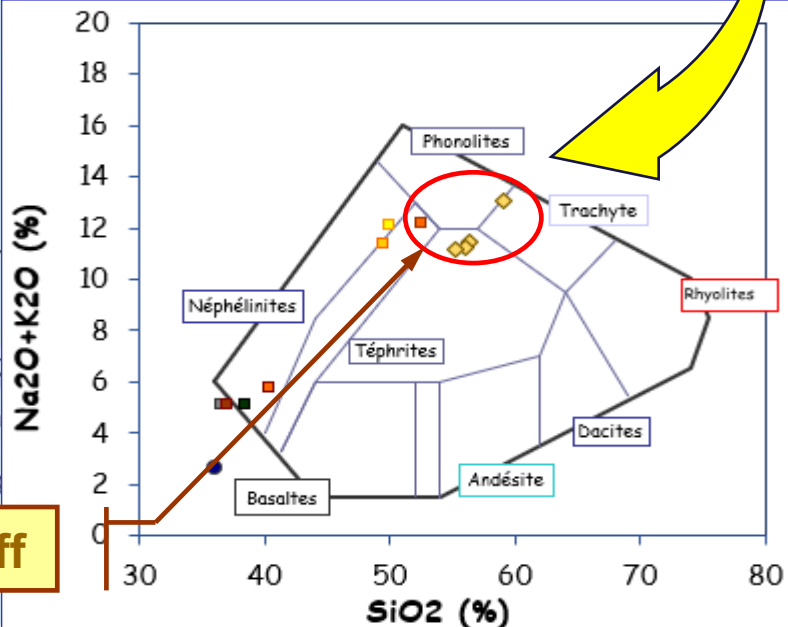
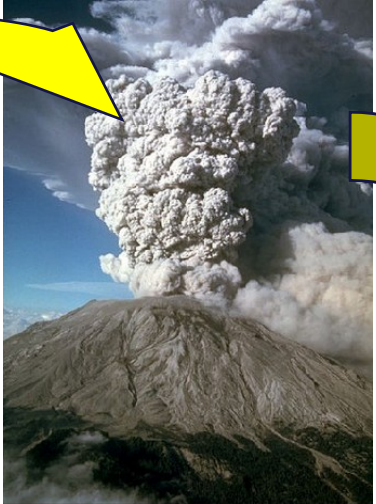
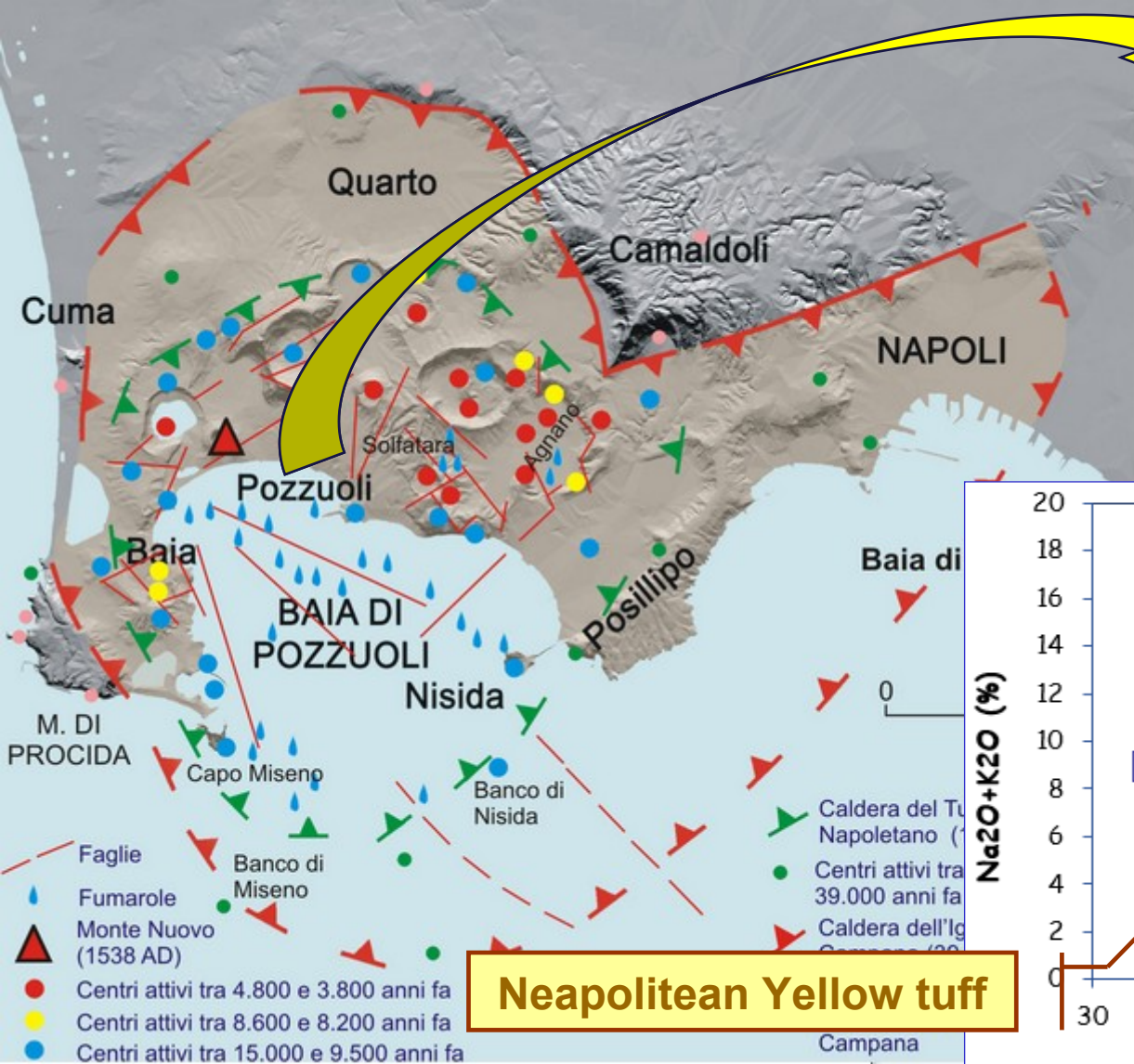
Plan de la présentation

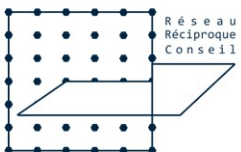
- **Perspective sur la découverte des liants hydrauliques puis du ciment : rétrospective sur 5000 ans d'évolution.**
- **La fabrication du clinker et du ciment; son empreinte carbone.**
- **La constitution minéralogique du clinker et hydratation du ciment.**
- **Comment bien préparer les ciments à la caractérisation.**
- **Exemple: le ciment bas carbone: un polymorphe du CaCO_3**

La découverte du ciment: une évolution sur 5000 ans

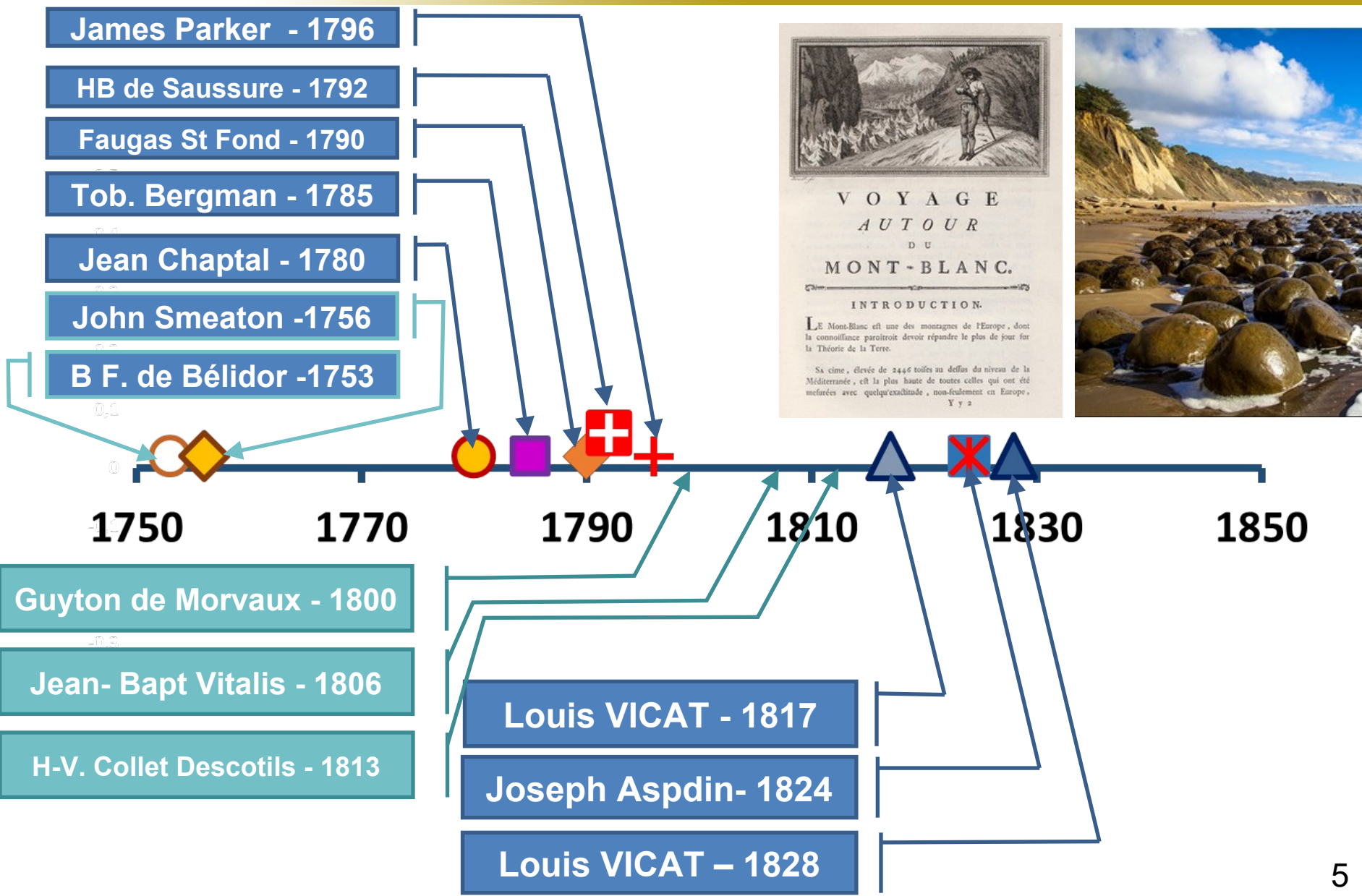


La période Romaine : [-500 à -50 av JC]





L'accélération du siècle des Lumières



Les expériences de Louis Vicat

Ingénieur des Ponts et Chaussées à Souillac

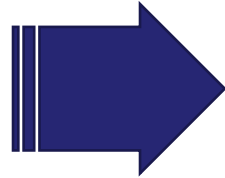
Recherches sur les liants pour la construction du pont sur la Dordogne



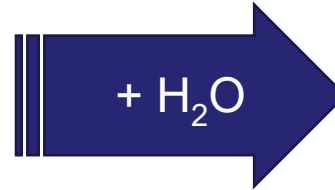
Les expériences de Louis Vicat



© Geowiki



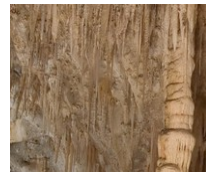
© Stéphane Revel



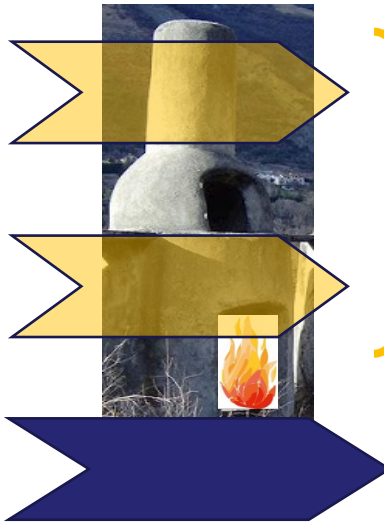
Résultat partiel et
insatisfaisant



© Geowiki



Mélange calcaire-argile



Chaux grasse

Chaux
Hydraulique

L'expérience fondatrice de Louis Vicat



Chaux « convenablement »
Hydraulique



- 1- Mn: aucun rôle hydraulique
- 2- Définition rapport Arg/Calc
- 3- SiO₂ dispersée
- 4- Cru artificiel « factice »
- 5- Rôle de la cuisson

La « double cuisson »: première fabrication

Calcaire pur



Chaux vive



© Labasse & Fils

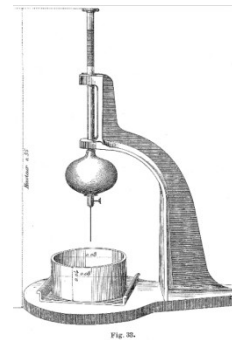
Chaux éteinte



Argile

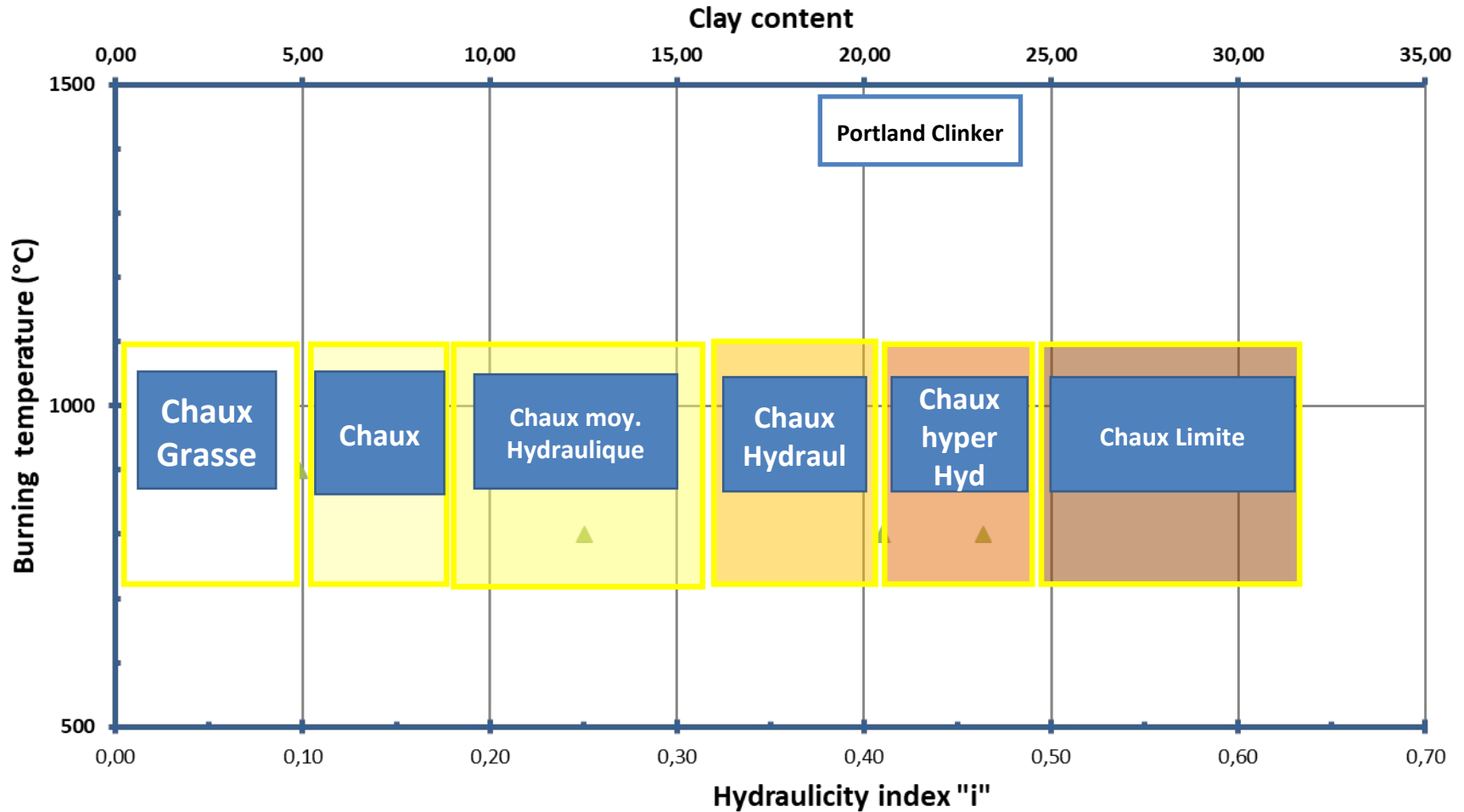


© Stéphane Revel

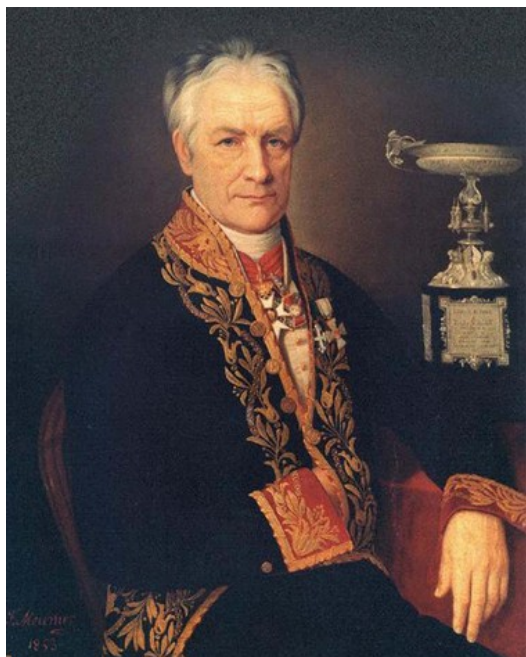


1^{er} procédé dit en double cuisson:

- 1- Cuisson de calcaire → Chaux vive
- 2- Cuisson du mélange Chaux - Argile



- **Principales publications: [1817- 1828- 1837]**



- ✓ **Compréhension du phénomène « hydraulique » sur la base de l'analyse chimique des roches :**

- Le Manganèse n'a aucun rôle dans l'hydraulicité
- La présence indispensable de silice dispersée
- La définition, pour le cru, de $i = \text{SiO}_2/\text{CaO}$ puis $(\text{SiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3)/(\text{CaO} + \text{MgO})$

- ✓ **Une classification quantitative des Chaux**

- Tableau Performance vs indice i

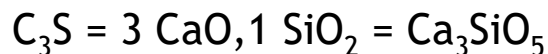
- ✓ **Compréhension du rôle de la cuisson**

- Reconnaissance de la qualité de la calcination
- Etablissement des règles de composition du cru

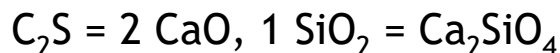
Les suites des travaux de Louis Vicat



**Nomenclature chimique cimentière =
ancienne notation « moléculaire »**



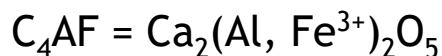
Alite = phase minérale; C3S = avatar de calcul



Bélite = phase minérale; C2S = avatar de calcul



Aluminate tri-calcique = phase minérale; C3A = avatar



La composition du cru : le rapport $\text{SiO}_2/\text{CaO} = 1/3$

La présence de silice dispersée est indispensable.

La cuisson: c'est elle qui permet d'associer deux
roches différentes (argile et calcaire).

Le ciment hydraté capte le CO_2 atmosphérique

La résistance du ciment à l'eau de mer



Törneborn, 1897

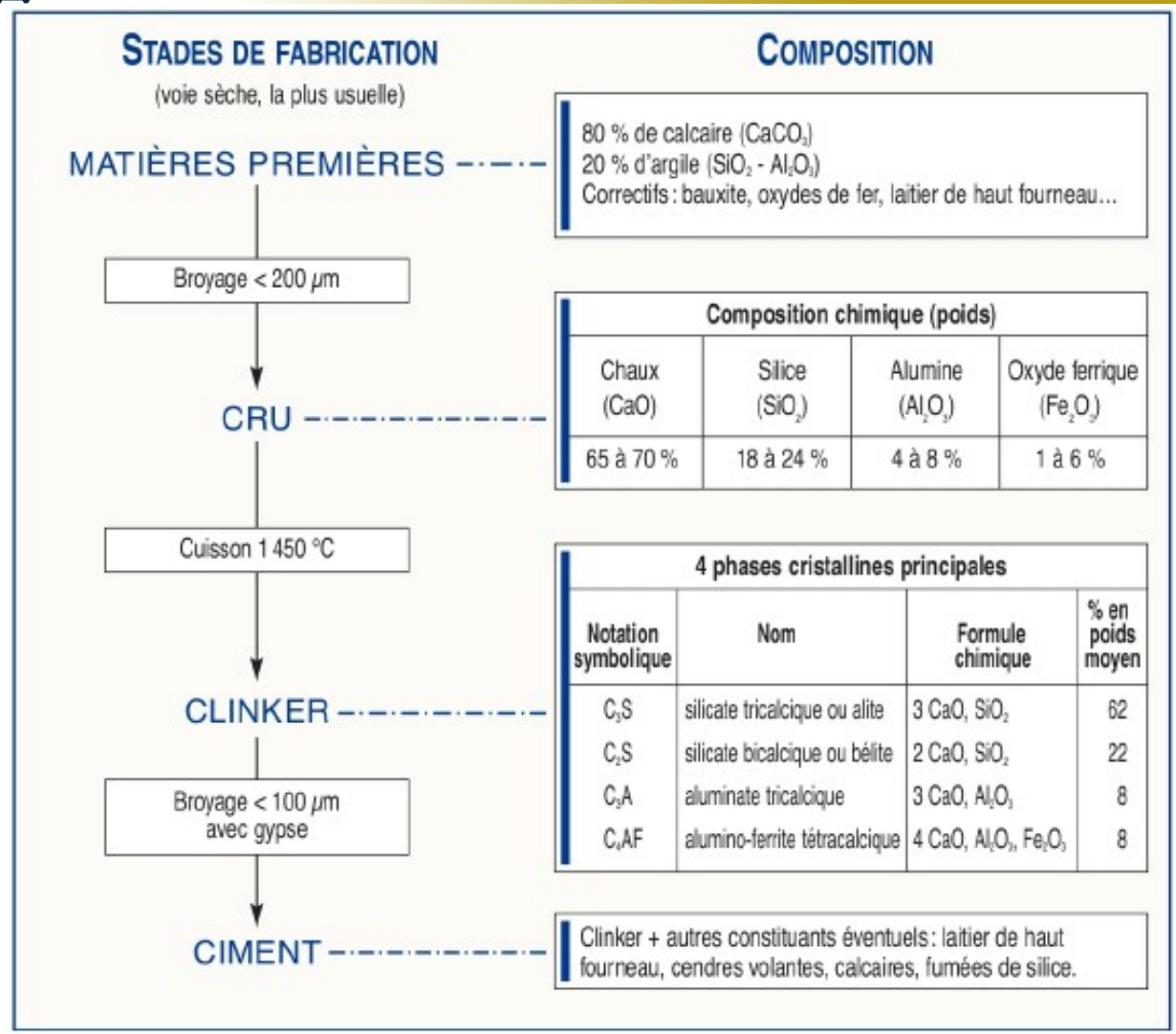


Henri Le Chatelier 1887

Découvre le silicate tri-calcique C_3S

La composition du clinker : $\text{CaO}/\text{SiO}_2=3$

Le schéma de fabrication du ciment



Invention du ciment

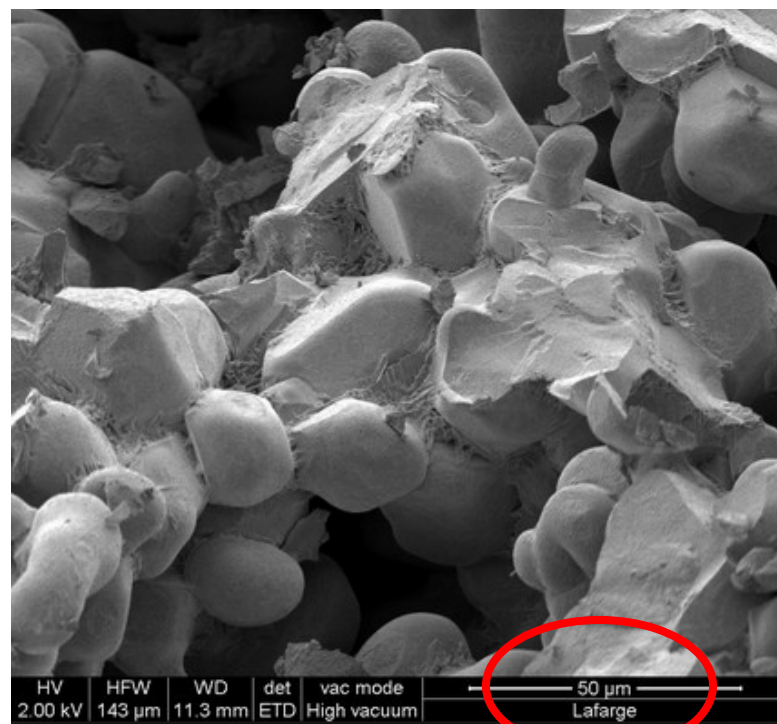
1^{ère} fabrication industrielle

: 1817 Louis VICAT

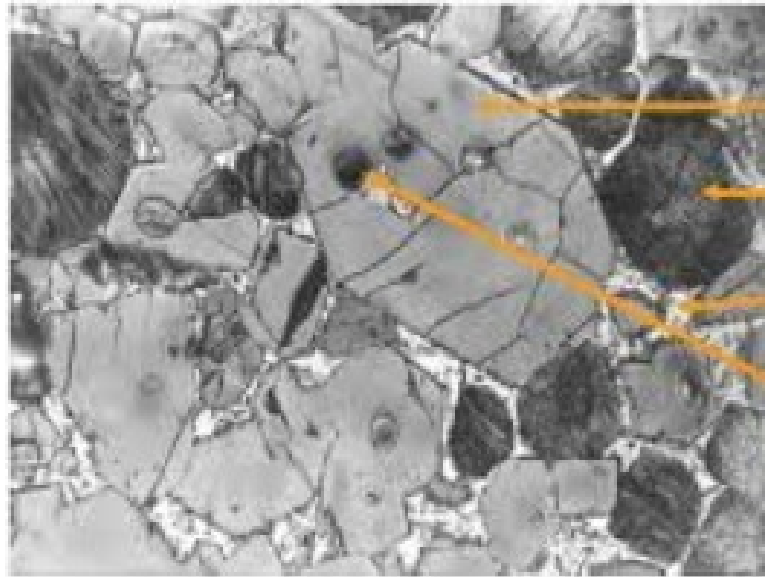
: 1840 Joseph VICAT

Le « clinker », principe actif hydraulique

- **Le clinker : le produit semi-fini « brut de four »**
- **Le clinker : assemblage de 5 phases majeures**
 Silicates de Calcium: Alite (C_3S) et Bélite (C_2S)
 Aluminates de calcium: C_3A et Brownmillélite (C_4AF)
 Chaux Libre ($CaOL$)



Le « clinker », principe actif hydraulique



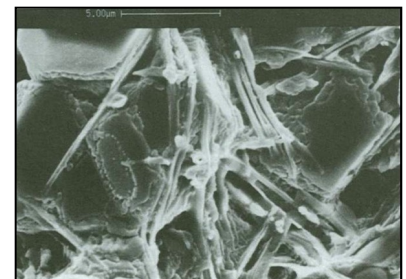
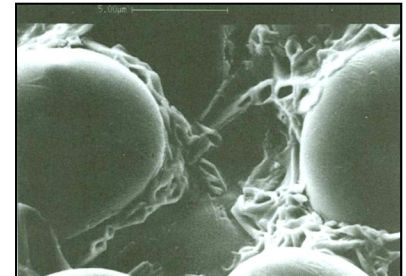
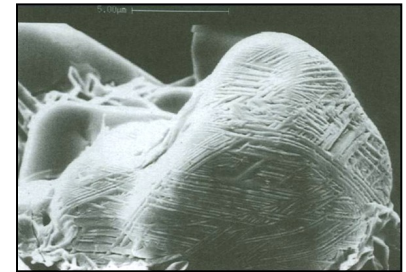
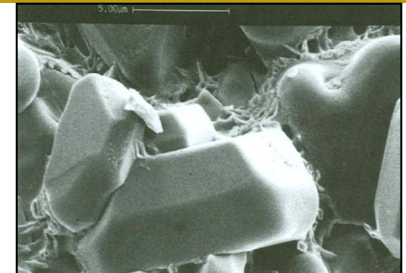
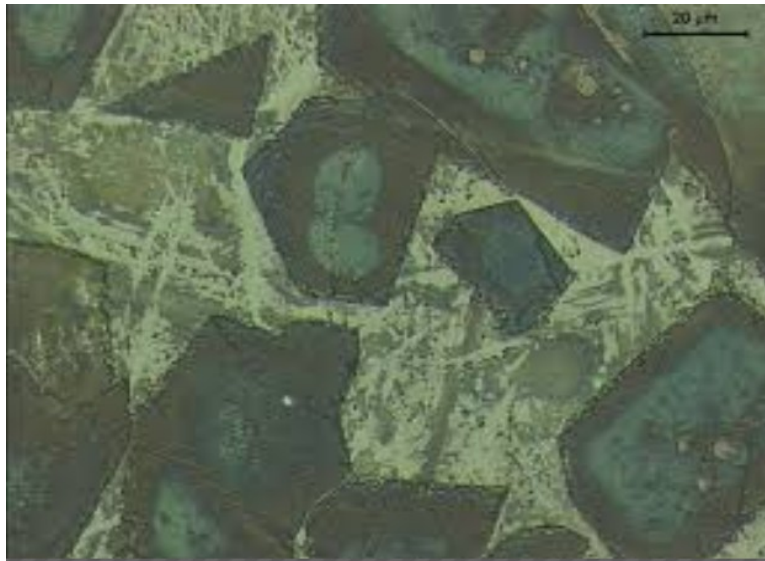
C₃S (alite) : 60-70 %

C₂S (bélite) : 10-20 %

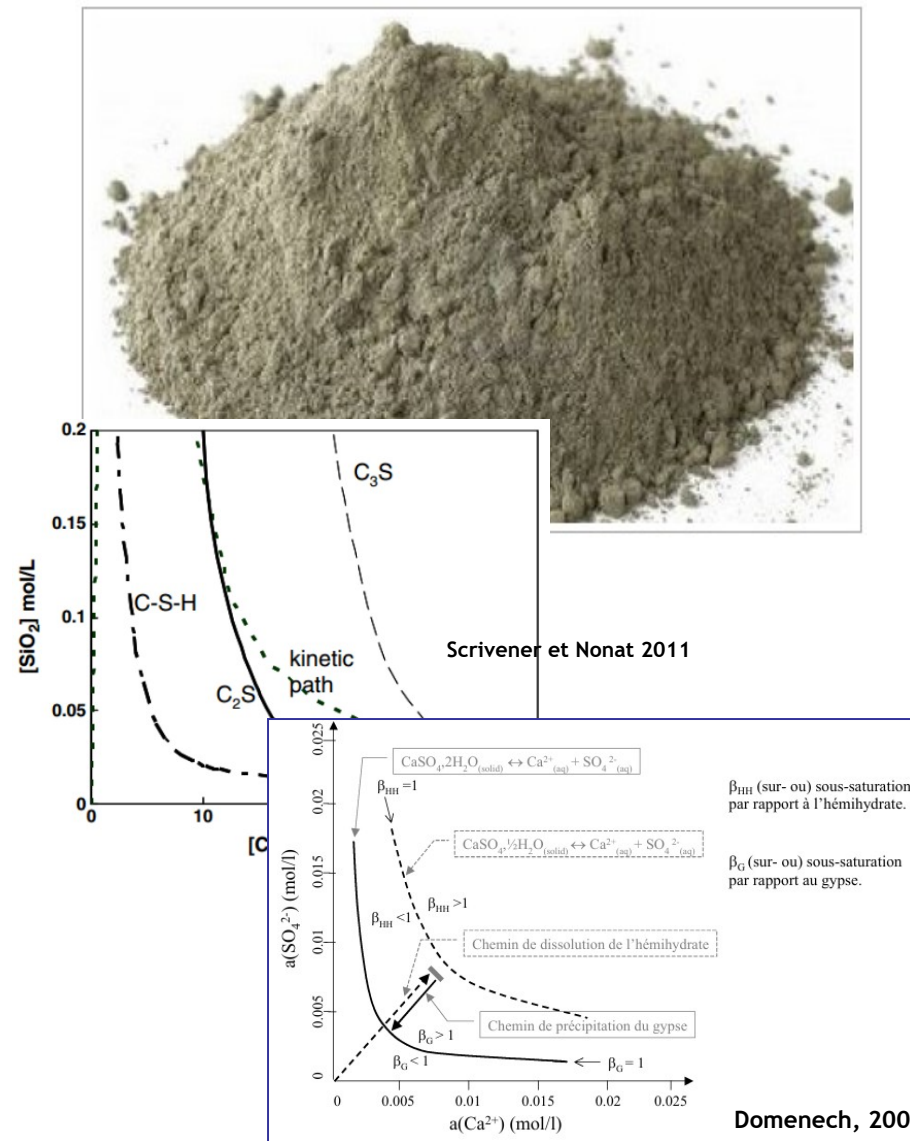
C₃A : 0-14 %

C₄AF : 7-14 %

Relique de bélite



Le ciment, un liant hydraulique



Selon NF EN 197-1: 2012 (1988: 1ere norme)
Liant hydraulique:

- matériau minéral finement moulu qui,
- gâché avec l'eau, forme une pâte qui fait prise et durci par suite de réactions et de processus d'hydratation et qui,
- après durcissement, conserve sa résistance et sa stabilité même sous l'eau.

Réactions d'hydratation:

- Processus de dissolution/précipitation
- Les silicates et aluminates se dissolvent
- Les silicates de calcium hydratés précipitent (c'est la « colle » du sable / des granulats)

- Ce n'est pas un séchage, l'eau est un réactif
- C'est la microstructure donnée par les hydrates qui confère les propriétés du durcissement et de durabilité.

La norme « produit » définit les compositions

Principaux types	Notation des 27 produits (types de ciment courant)		Composition (pourcentage en masse ^{a)})											
			Constituants principaux										Constituants secondaires	
			Clinker	Laitier de haut fourneau	Fumée de silice	Pouzzolanes		Cendres volantes		Schiste calciné	Calcaire			
						Naturelle	Naturelle calcinée	Siliceuse	Calcique					
			K	S	D ^{b)}	P	Q	V	W	T	I	II		
CEM I	Ciment Portland	CEM I	95-100	CEM I [Ciment Portland]: Clinker (K) + Gypse + Gypse										
CEM II	Ciment Portland au laitier	CEM II/A-S	80-94	6-20	—	—	—	—	—	—	—	—	0-5	
		CEM II/B-S	65-79	21-35	—	—	—	—	—	—	—	—	0-5	
	Ciment Portland à la 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	—	—	—	—	—	—	—	—	—	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 ^{c)}	CEM II/A-M	80-88	12-20										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	66-79	—	—	—	—	—	—	—	—	0-5	
CEM III/C			5-19	81-99	—	—	—	—	—	—	—	—	0-5	
CEM IV	Ciment pouzzolanique ^{c)}	CEM IV/A	65-89	—	—	—	—	—	—	—	—	—	0-5	
		CEM IV/B	45-64	—	—	—	—	—	—	—	—	—	0-5	
CEM V	Ciment composé ^{c)}	CEM V/A	40-64	18-31	—	—	—	—	—	—	—	—	0-5	
		CEM V/B	20-38	31-44	—	—	—	—	—	—	—	—	0-5	

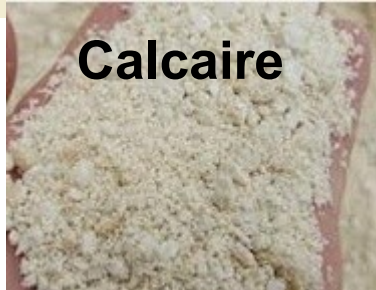
a) Les valeurs indiquées au tableau se réfèrent à la somme des constituants principaux et secondaires.

b) La proportion de fumées de silice est limitée à 10 %.

c) Dans les cas des ciments Portland composés CEM II/A-M et CEM II/B-M, des ciments pouzzolaniques CEM IV/A et CEM IV/B et des ciments composés CEM V/A et CEM V/B, les constituants principaux autres que le clinker doivent être déclarés dans la désignation du ciment (voir des exemples à l'Article 8).

La production du ciment

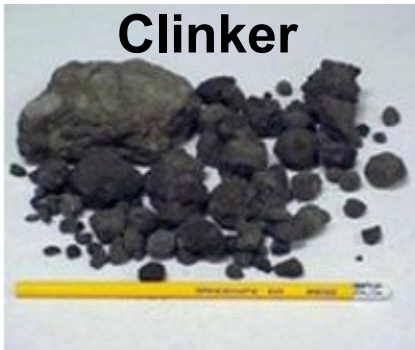
Calcaire



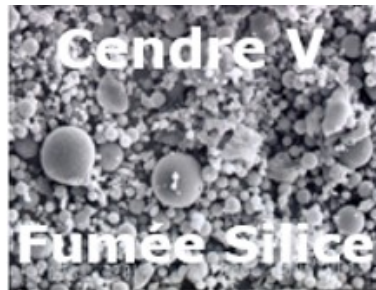
Laitier



Clinker



Cendre V



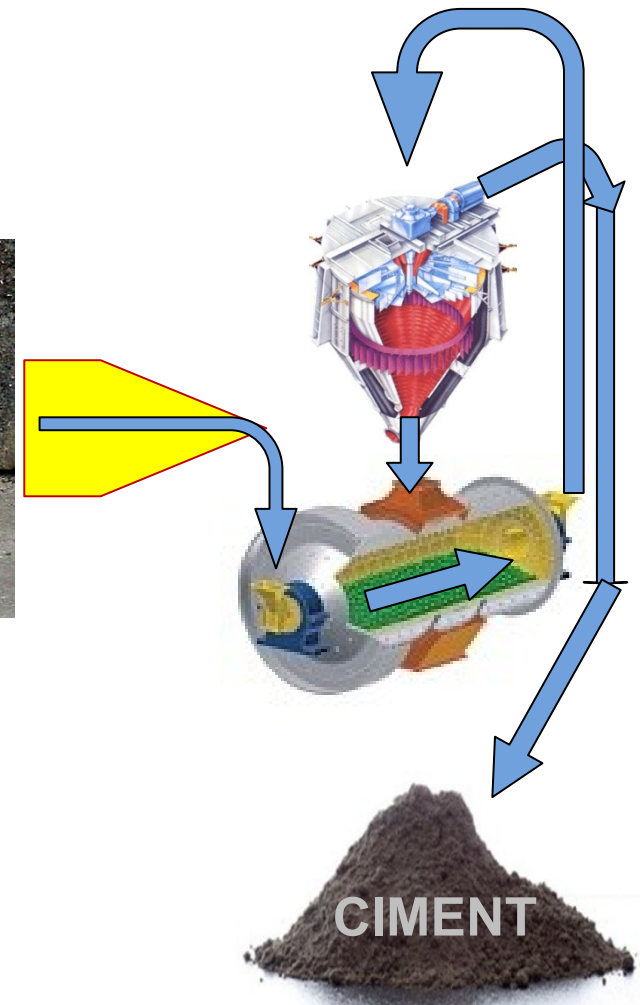
Fumée Silice



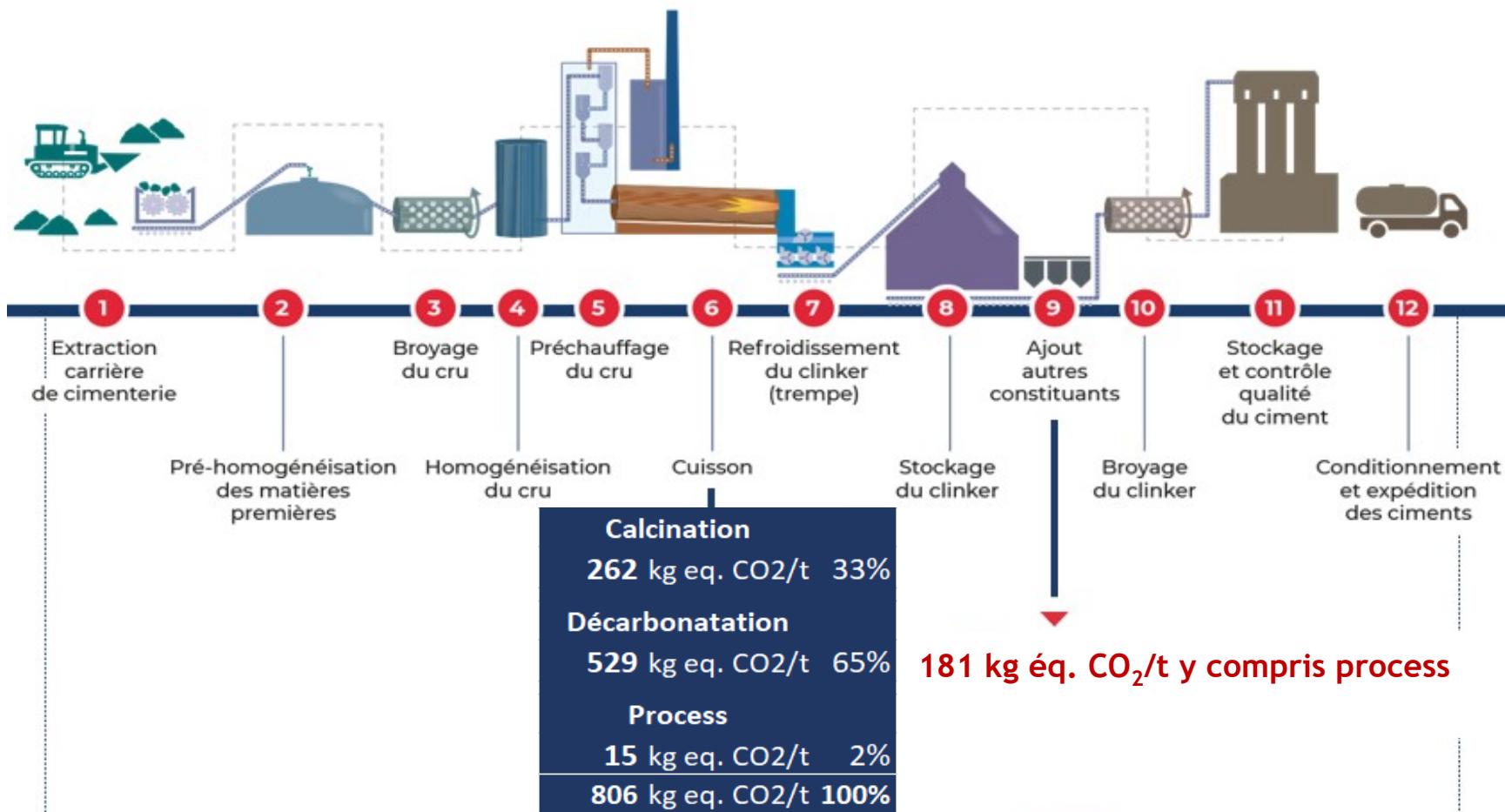
Pouzzolane



Gypse



L'empreinte carbone ciment



For an average Clinker factor of 77% it comes :

Empreinte CO₂ du ciment = 624 kg éq CO₂/t
(moyenne France)

- Les modalités du calcul

- ✓ Prise en compte de l'empreinte carbone de chaque constituant ainsi que de celle du procédé de fabrication selon l'équation suivante:

$$\sum_{i=1}^n w_i X_i + \Pi$$

Diagram illustrating the components of the CO2 footprint calculation equation:

- w_i : Proportion pondérale (%) (Weighted proportion)
- X_i : Empreinte carbone (kgCO2/t) (Carbon footprint of the constituent)
- Π : Empreinte carbone du process (0,10 kg CO2/kWh de broyage) (Carbon footprint of the process)

- Exemple: pour un ciment CEM II/A-LL24 (71% Ck; 24% LL et 5% Gypse):

$$E_{CO_2} = (0,71 \cdot 806) + (0,24 \cdot 2,5) + (0,05 \cdot 8) + 4,0 = 577 \text{ kg CO}_2/\text{t}_{\text{cim}}$$

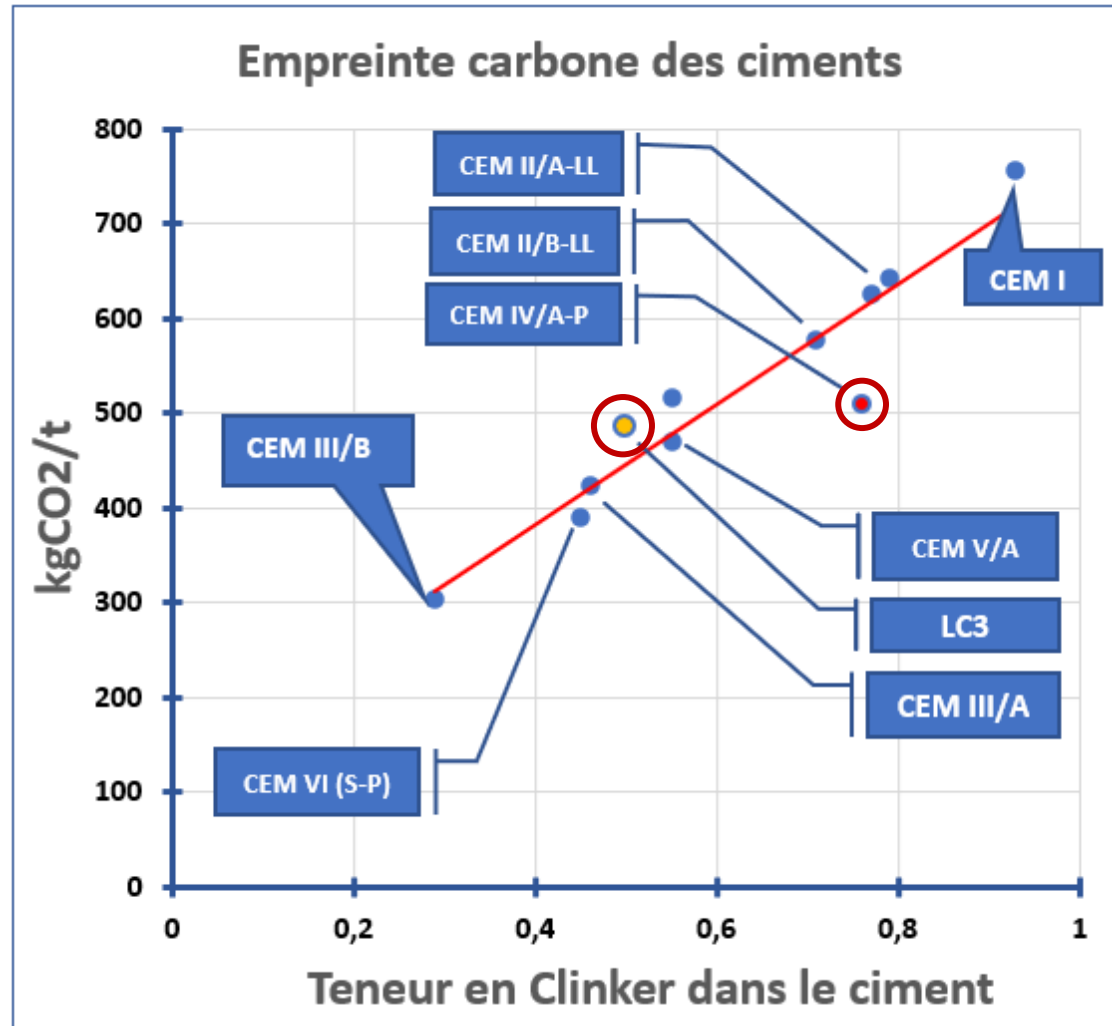
672

0,60

0,4

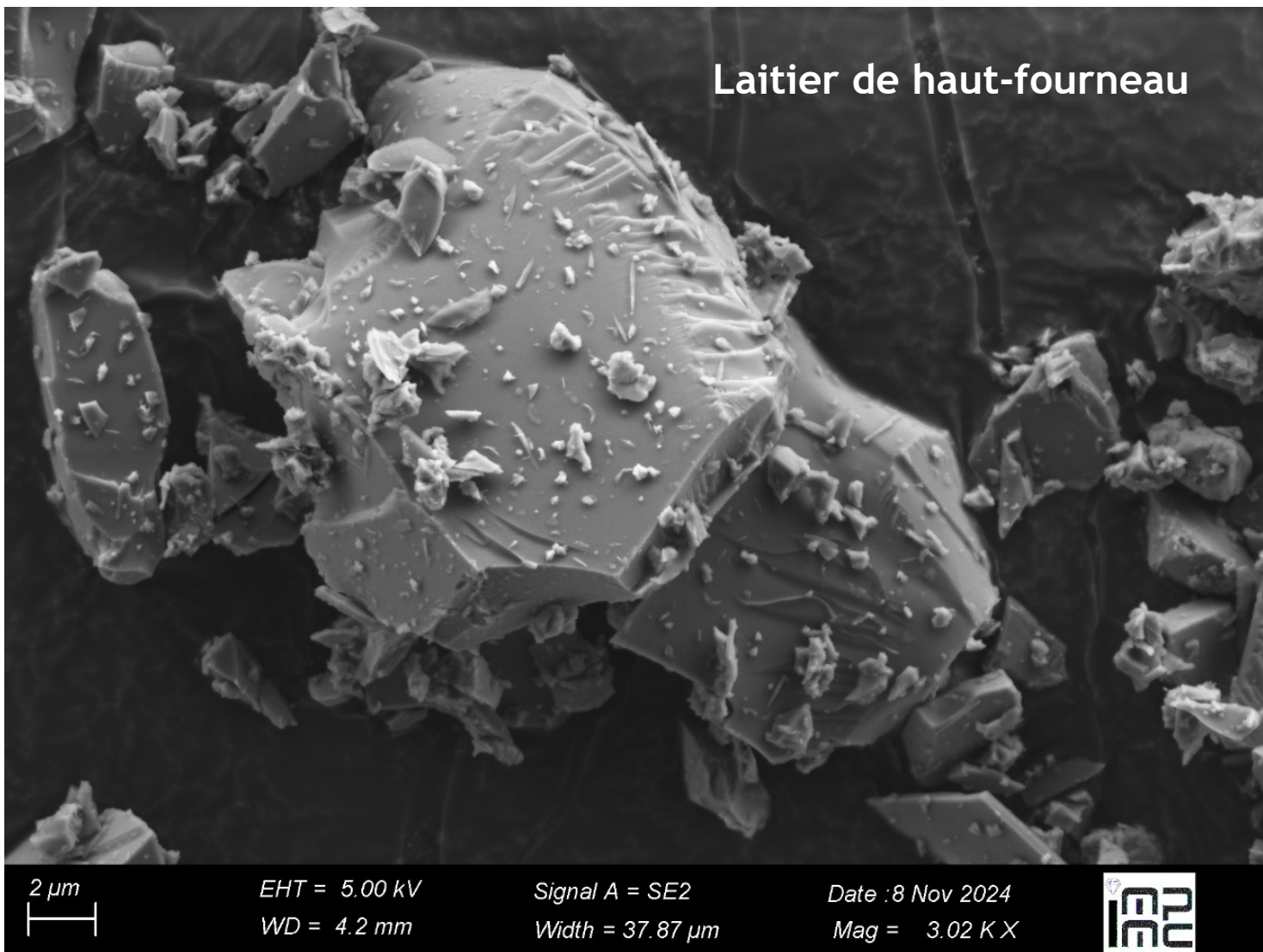
4

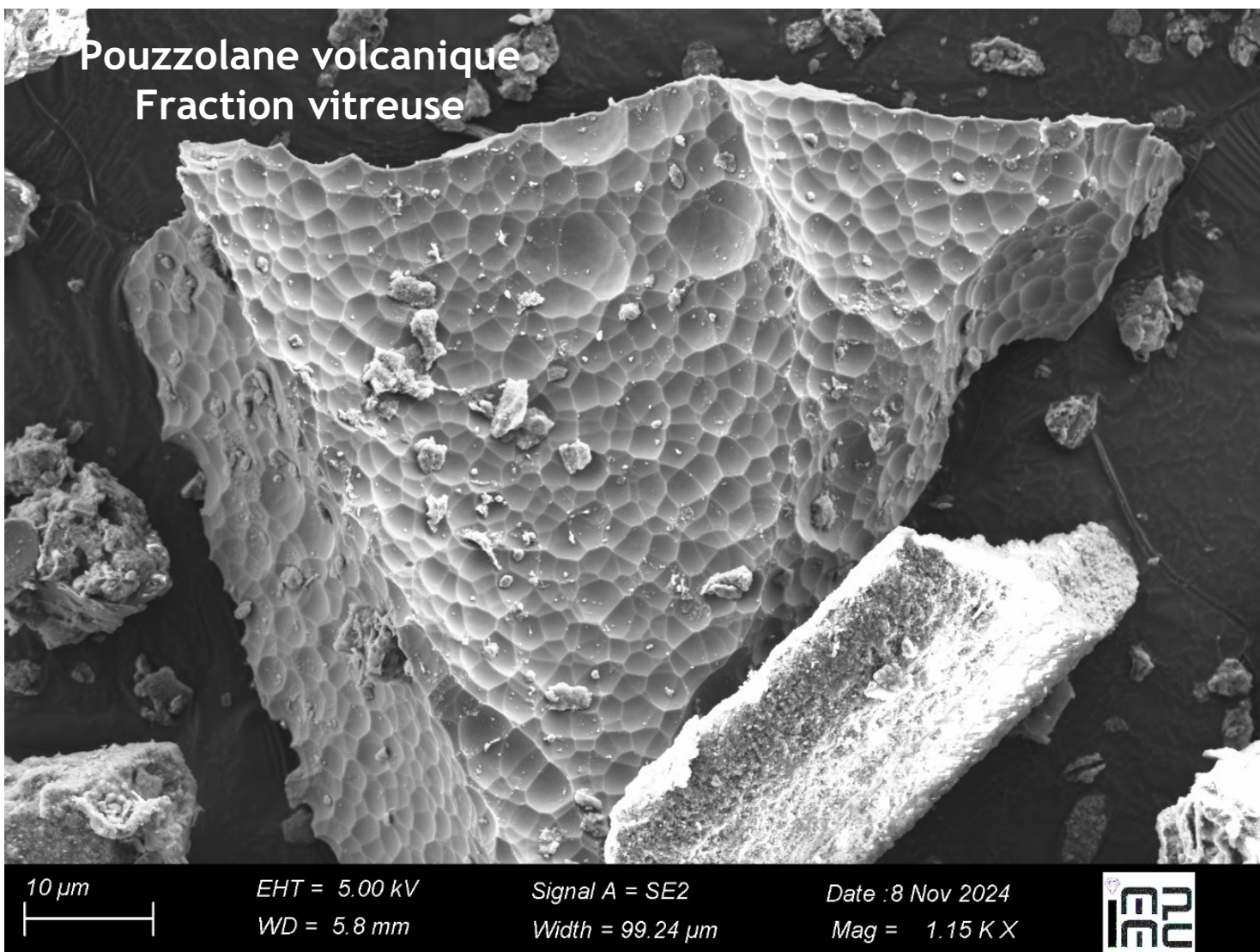
577

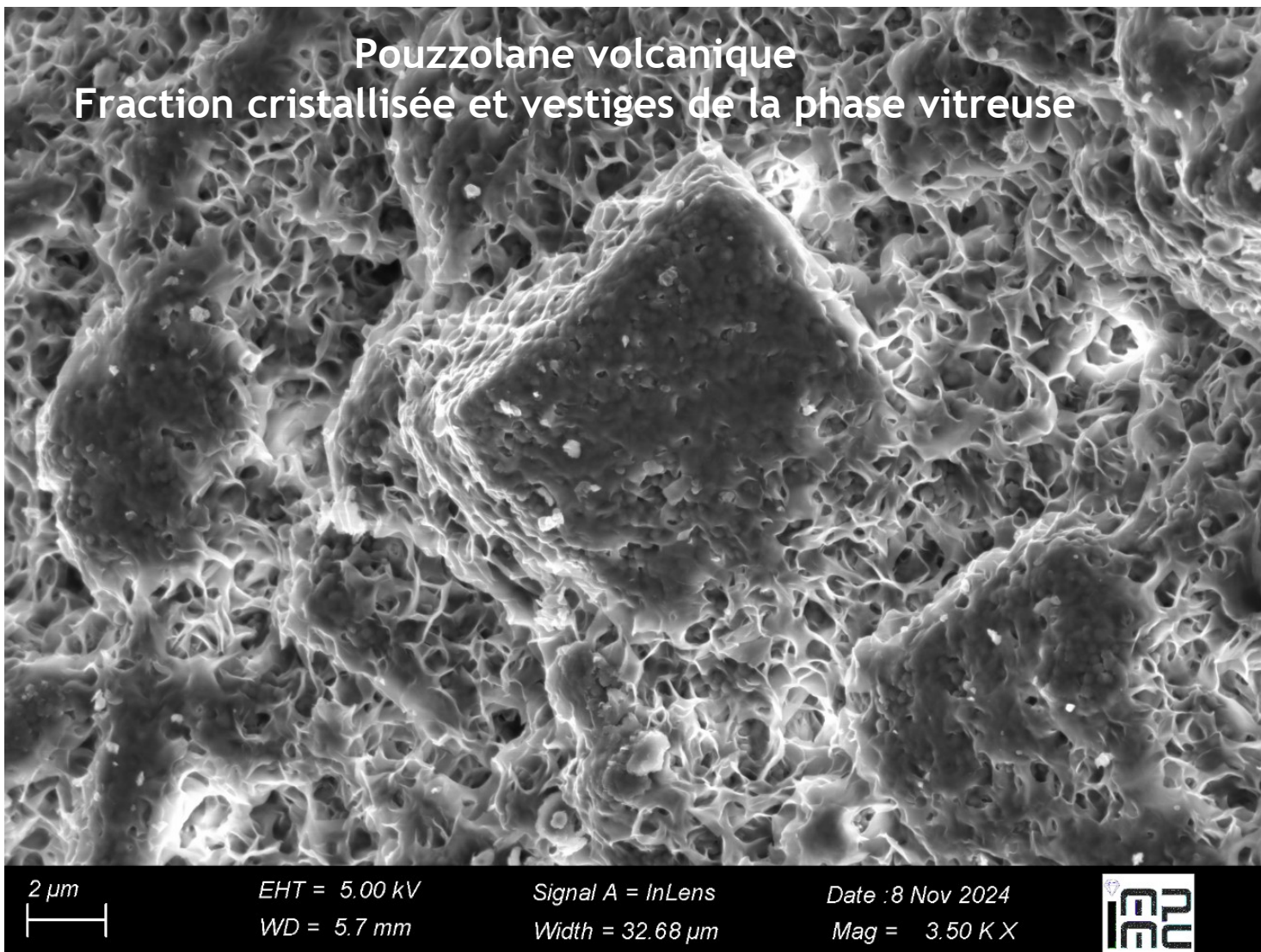


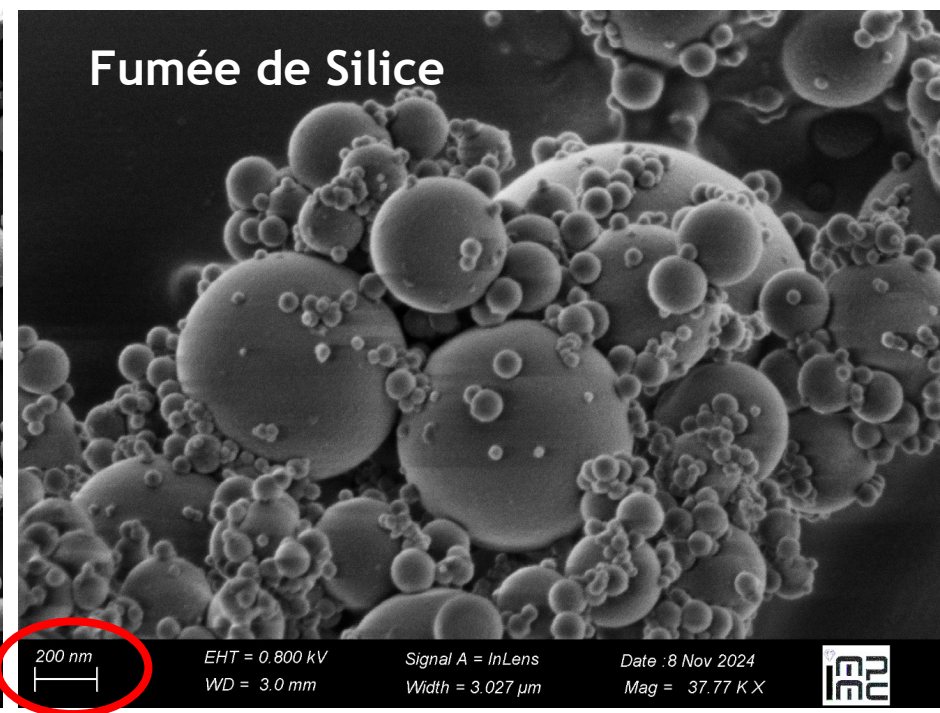
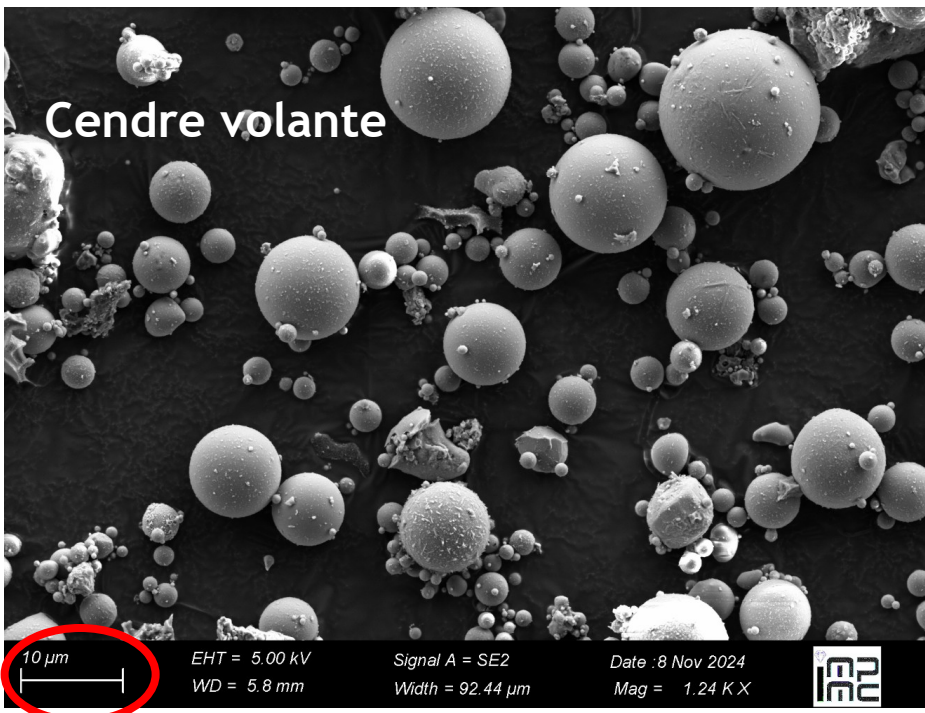


Les ingrédients du ciment

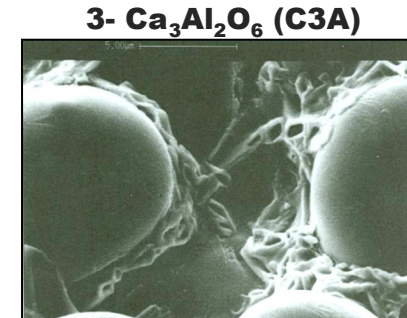
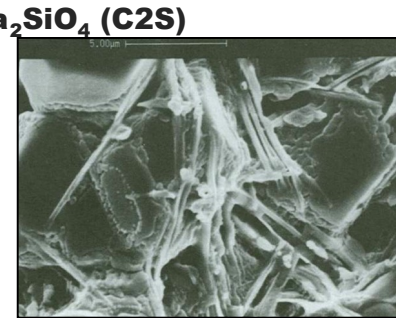
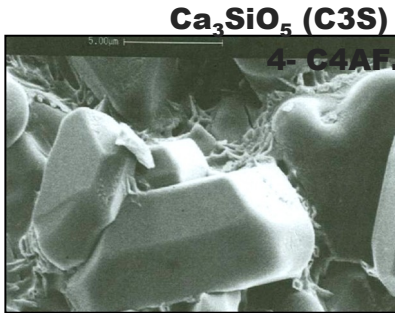




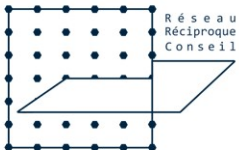




L'hydratation du ciment

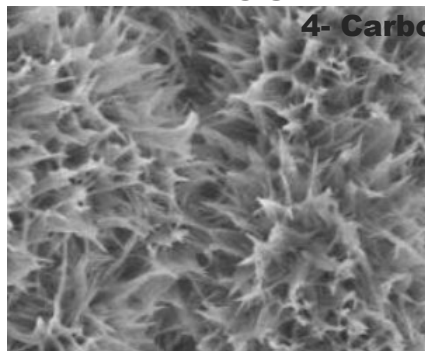


- Les principales hypothèses et étapes réactionnelles ont été établies par Henri Le Chatelier, à savoir :
 - L'hydratation commence dès le contact avec l'eau, voire avec l'humidité de l'air
 - Dissolution des phases du Clinker
 - La dissolution des phases entraîne une saturation progressive de la solution en Si, Ca, Al, Fe, SO_3 et alcalins
 - Dès que la saturation est atteinte, de nouvelles phases précipitent: les silicates et aluminates de calcium hydratés (CSH, CASH)

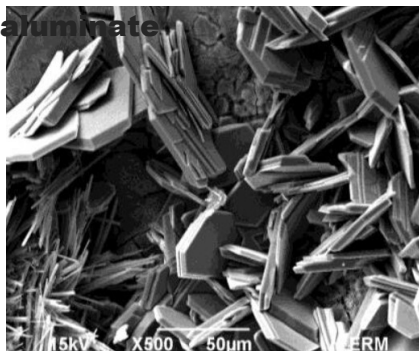


L'hydratation du ciment

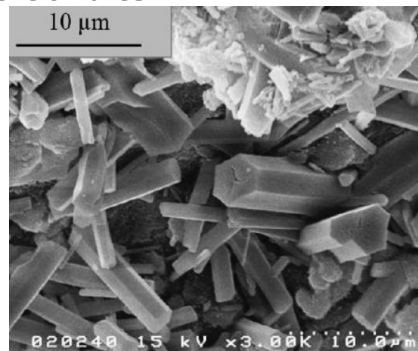
1- C-S-H



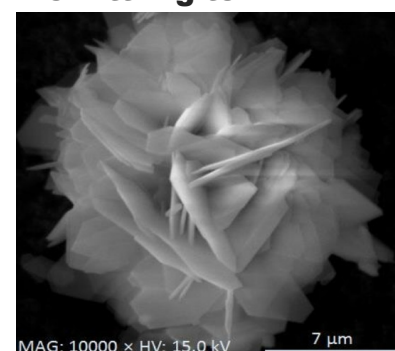
4- Carbo-aluminate



2- Portlandite



3- Ettringite



- L'hydratation du silicate tricalcique



C_3S

C-S-H

- L'hydratation du silicate bicalcique



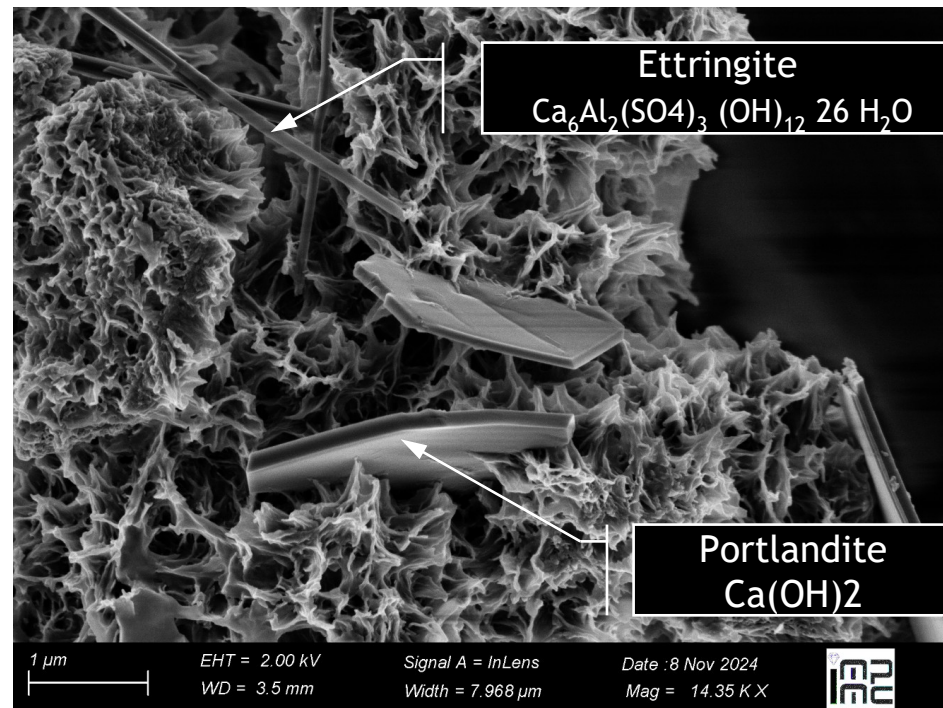
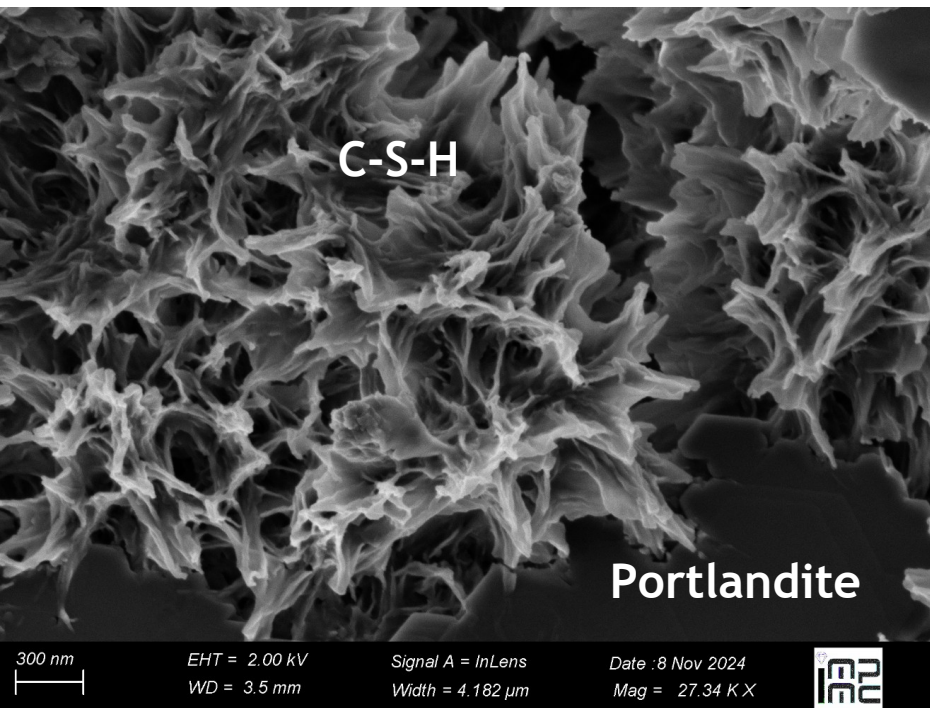
- L'hydratation du C_3A en présence de sulfate de calcium



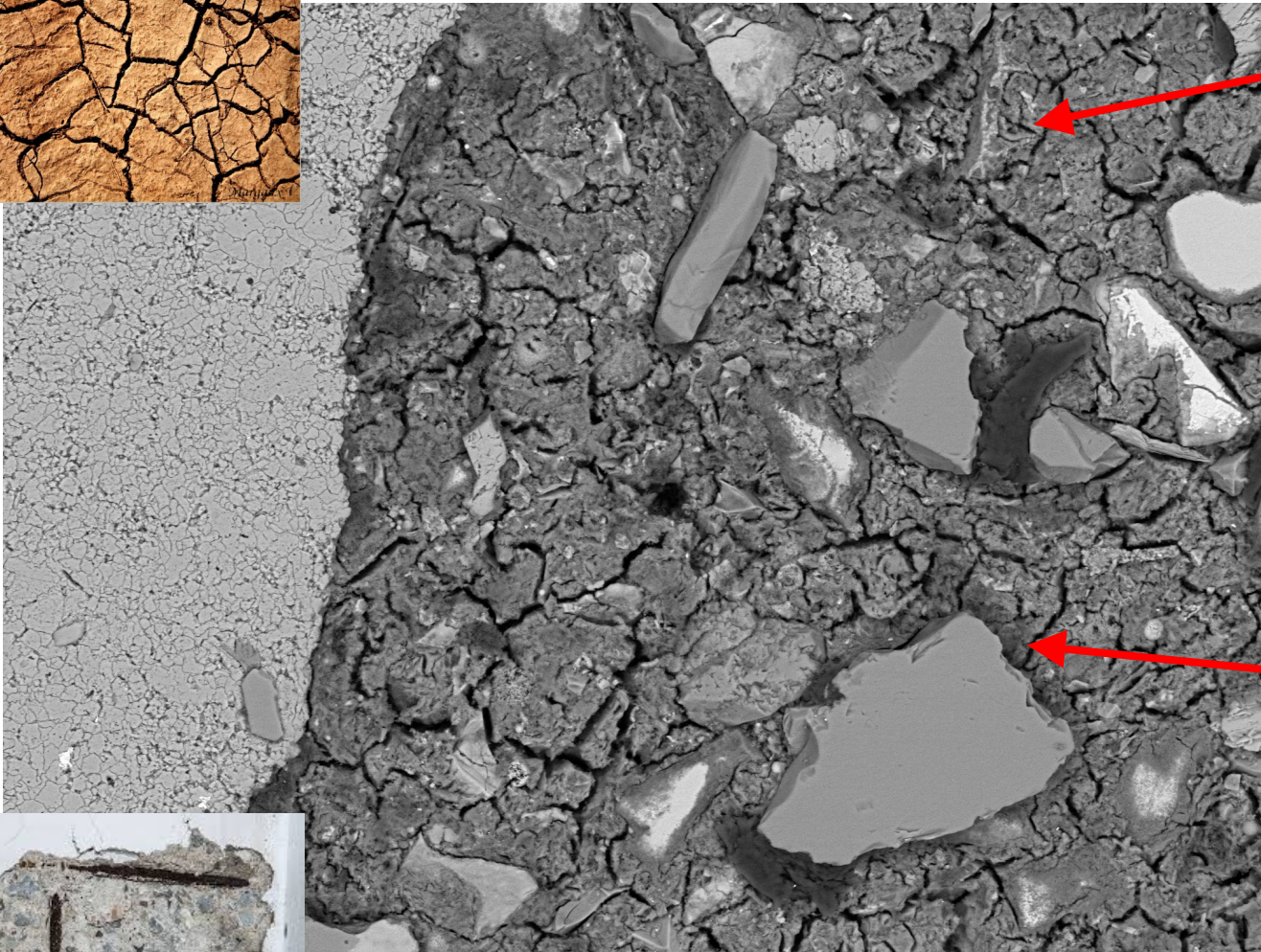
Ettringite

- L'hydratation du clinker donne des hydrates de calcium:
C-S-H, Portlandite $\text{Ca}(\text{OH})_2$ et Ettringite

Les hydrates du ciment



Les ciments hydratés : matériaux sensibles à l'eau



Matrice effet
terre craquelée

Ciment hydraté

(champ FOV 200μm)

Problème
d'ombrage
niveaux de gris
topographiques

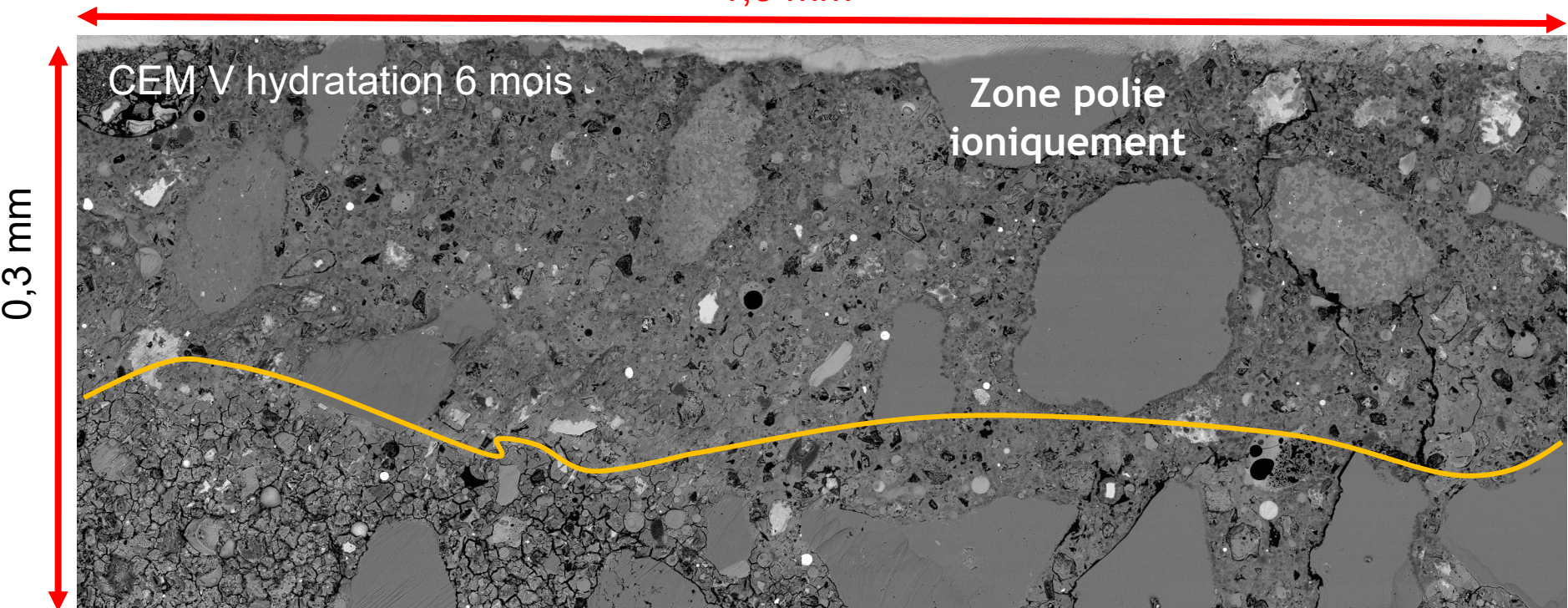
Crédits photo : Imène
Esteve (CNRS)

Les ciments hydratés : comment les préparer?

Par polissage ionique BIB ou FIB

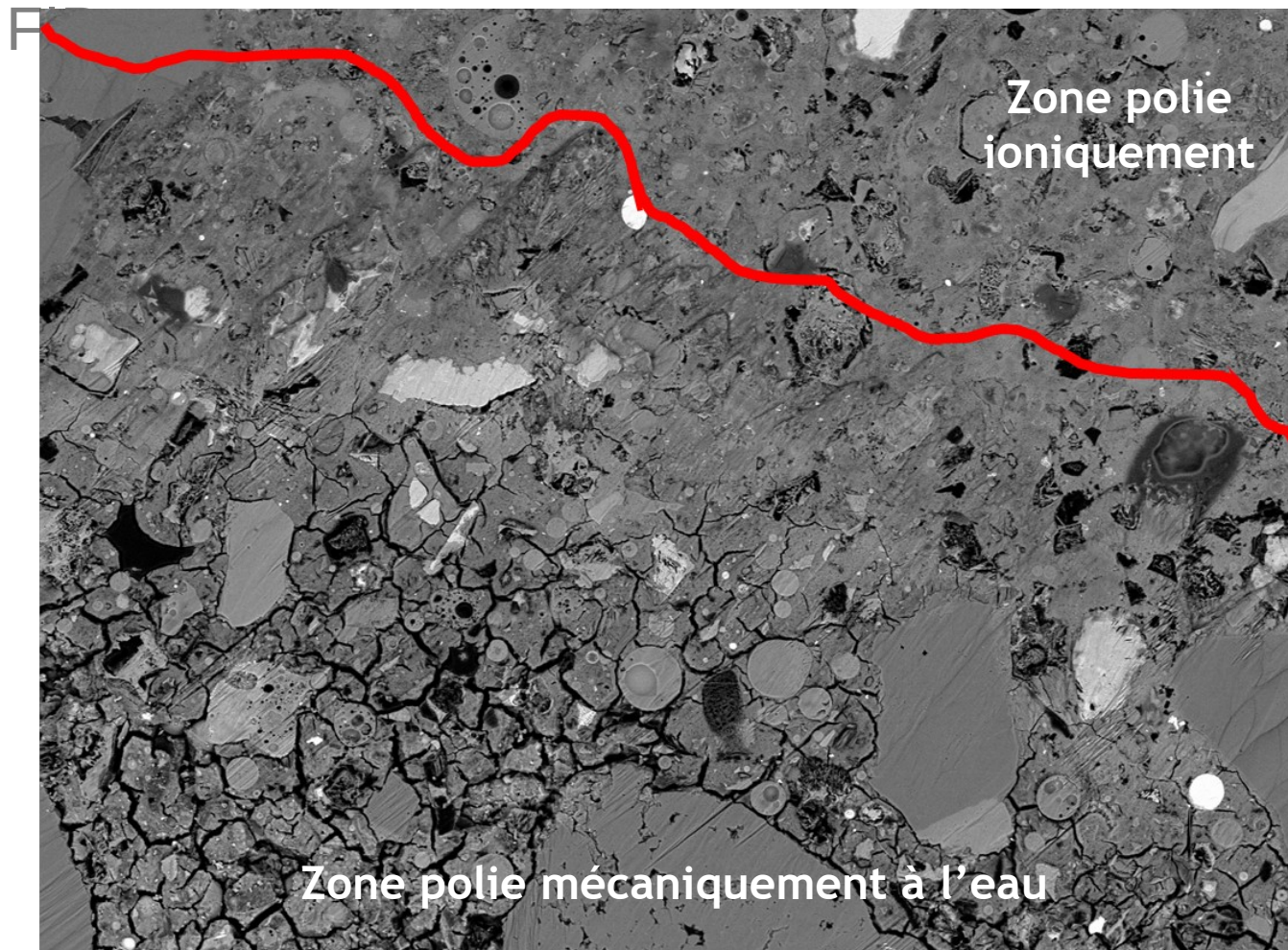
Broad Ion Beam Ar⁺/ Focused Ion Beam Ga⁺)

1,5 mm



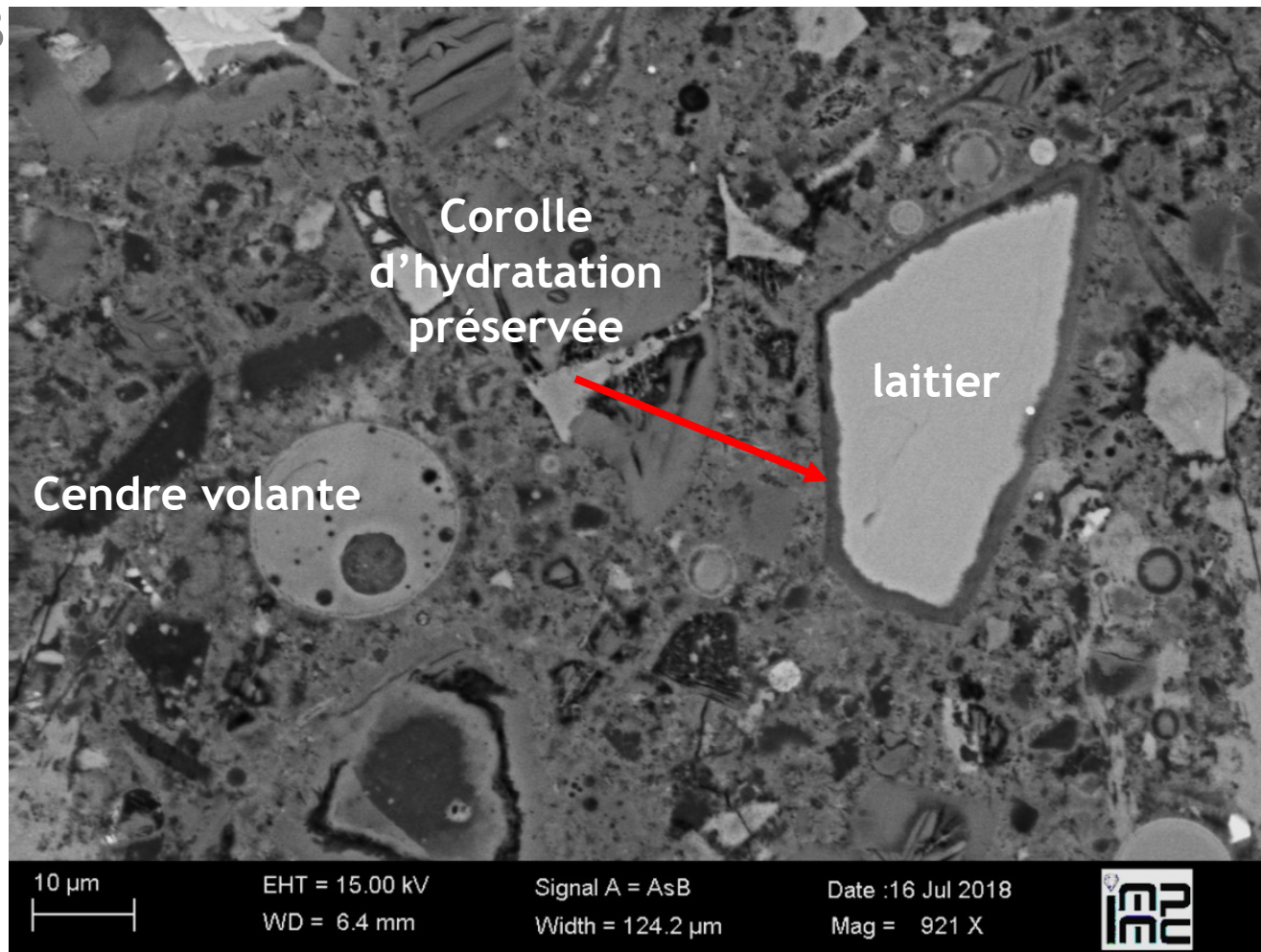
Les ciments hydratés : comment les préparer?

Par polissage ionique BIB ou



Les ciments hydratés : comment les préparer?

Par polissage ionique BIB ou
FIB

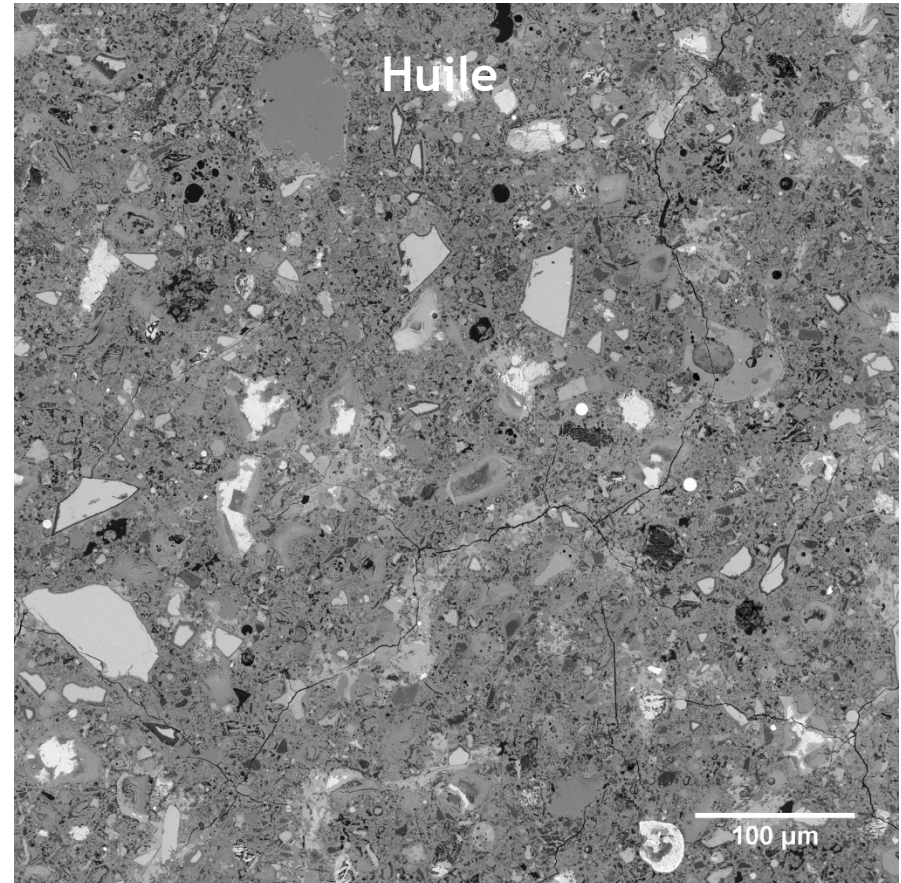
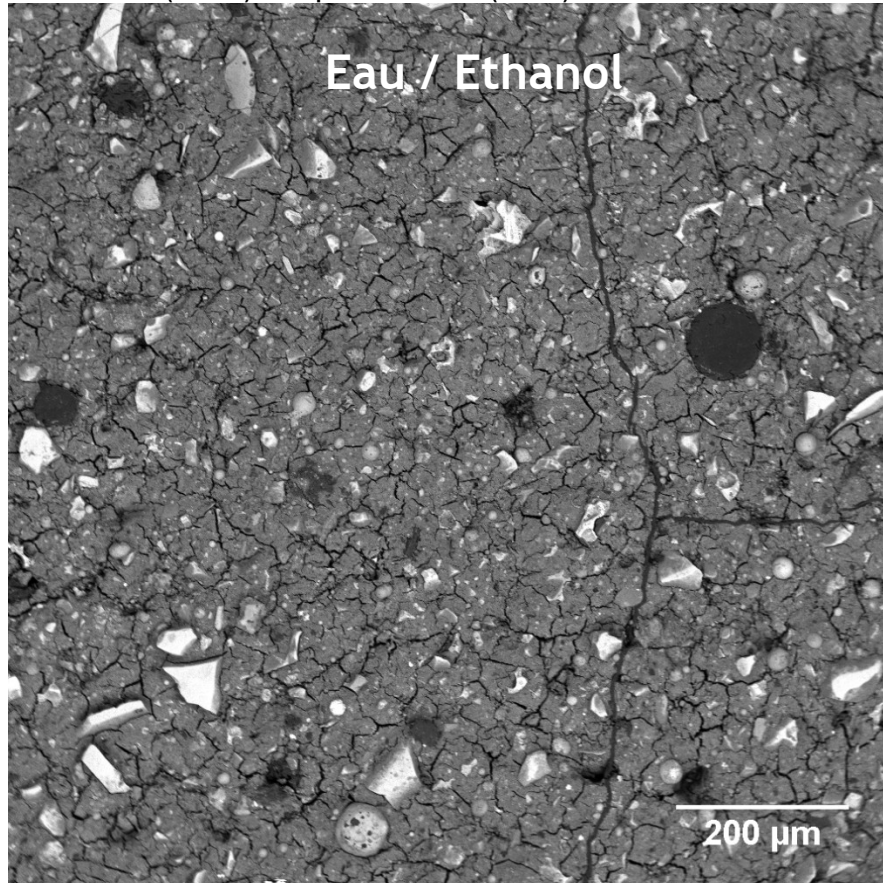


Les ciments hydratés : comment les préparer?

Par polissage mécanique : choix du solvant

**Modification
Structurale
(porosité)**

Imène ESTEVE (IMPMC) et Stéphane Gaboreau (BRGM)



Polissage suspension diamantée à base eau/éthanol

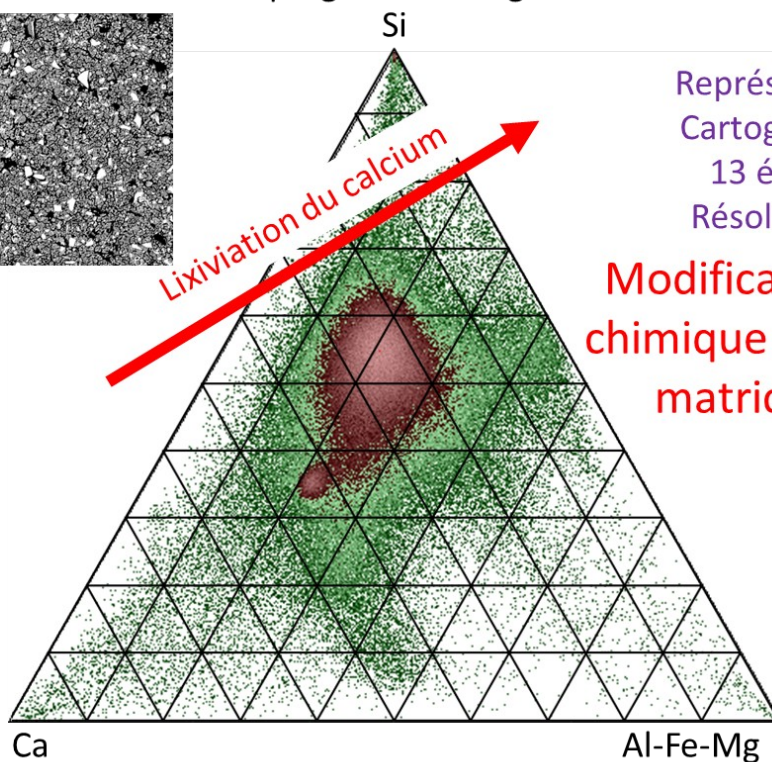
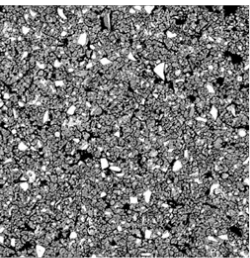
Polissage suspension diamantée à base huile

Les ciments hydratés : comment les préparer?

Par polissage mécanique : choix du solvant

**Modification
chimique**

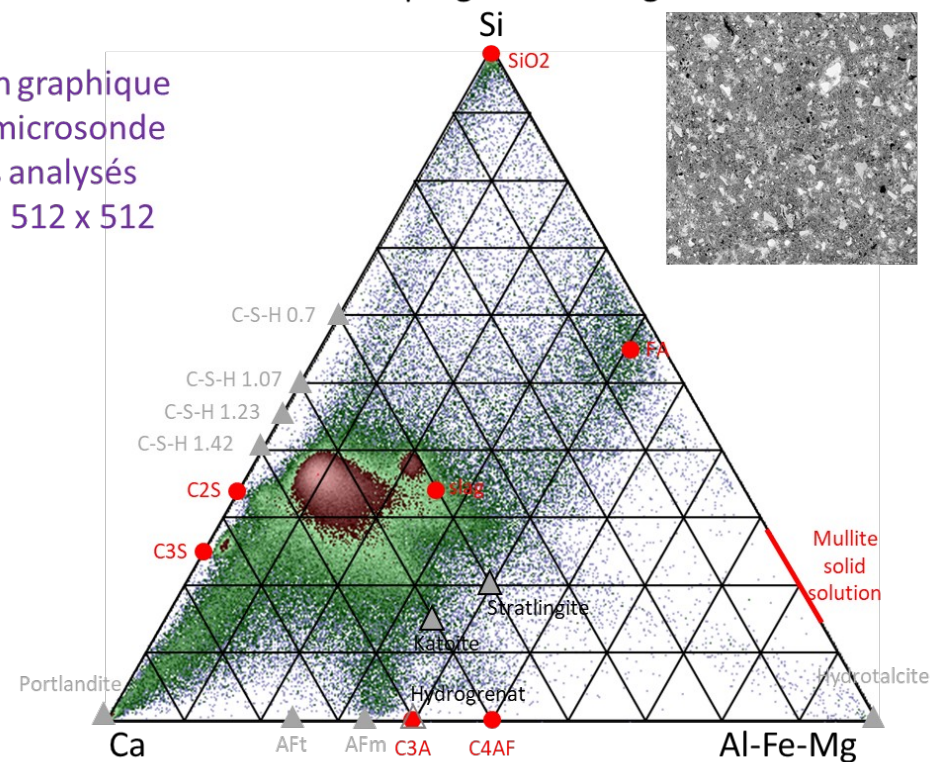
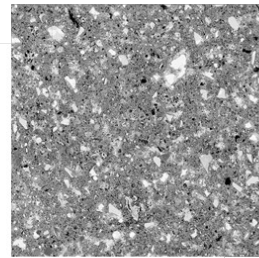
Echantillon imprégné - Polissage solvant base eau



Représentation graphique
Cartographie microsonde
13 éléments analysés
Résolution de 512 x 512

**Modification
chimique de la
matrice**

Echantillon imprégné - Polissage base huile

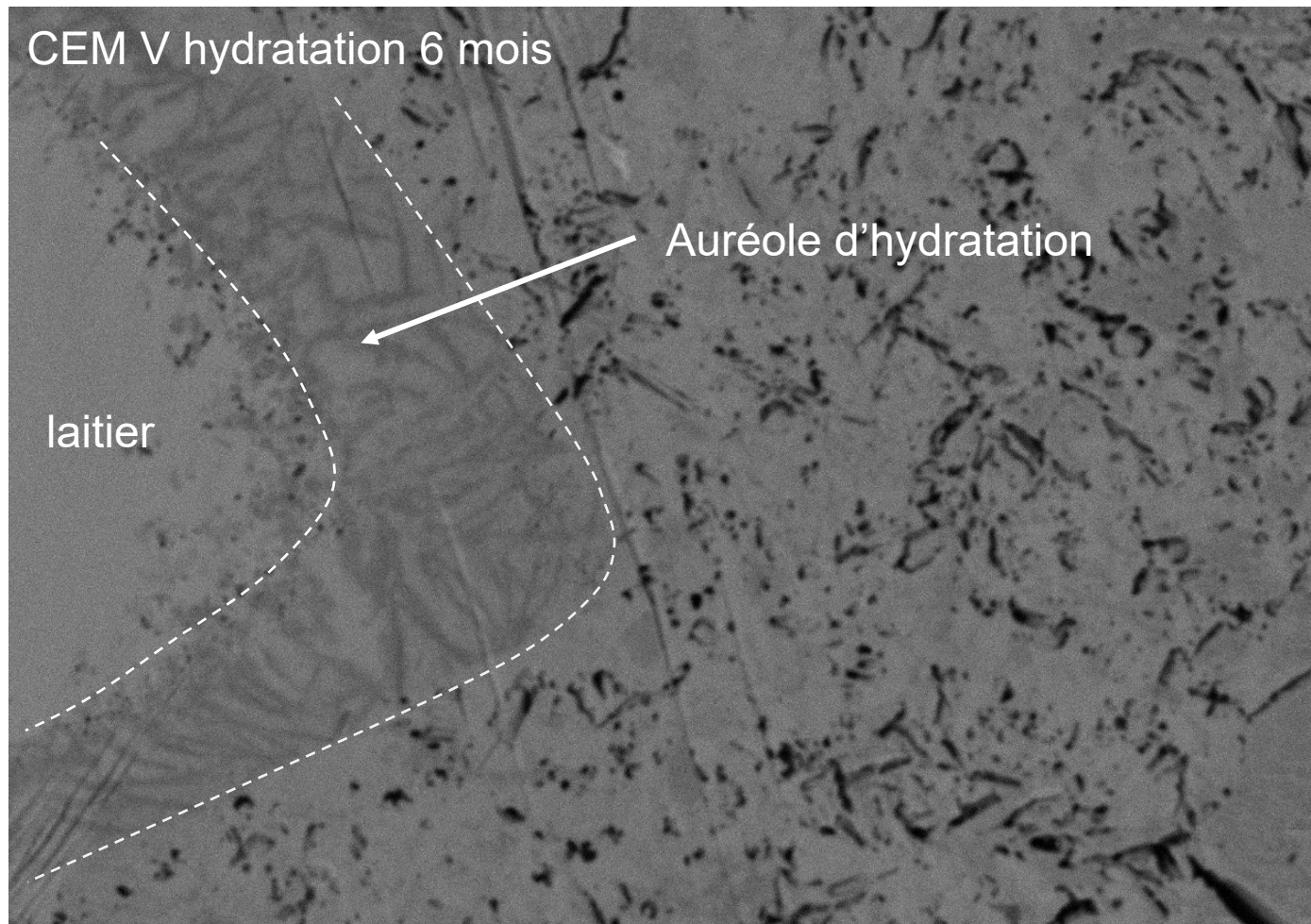


Imène ESTEVE (IMPMP) et Stéphane Gaboreau (BRGM)

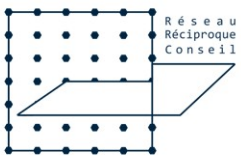
Les ciments hydratés : comment les préparer?

Par polissage mécanique : choix du solvant

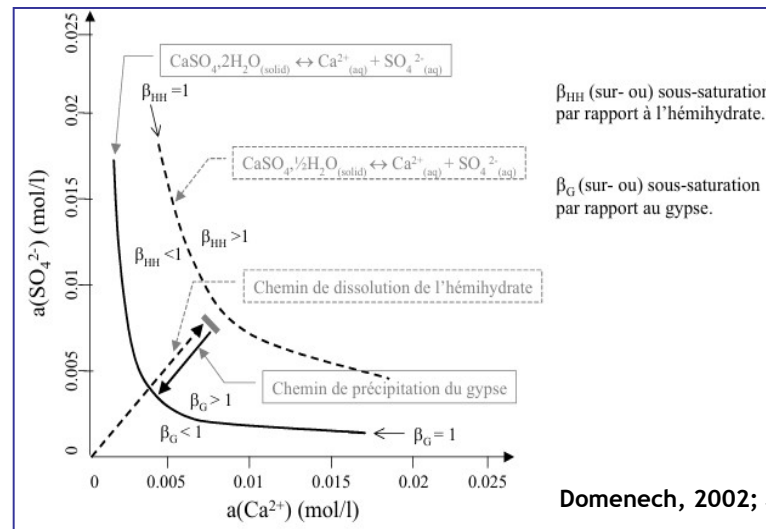
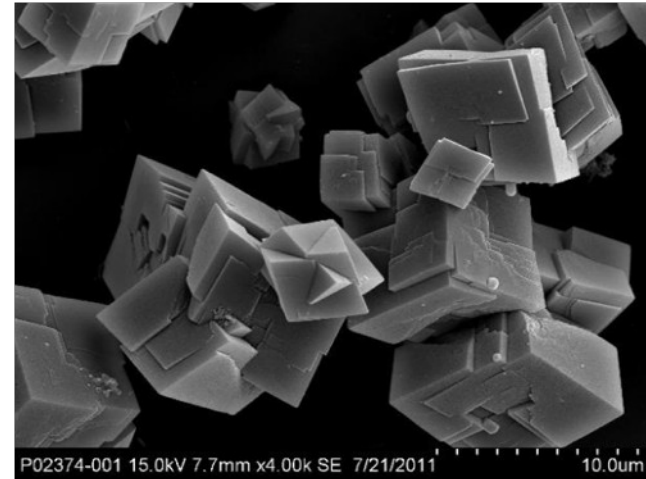
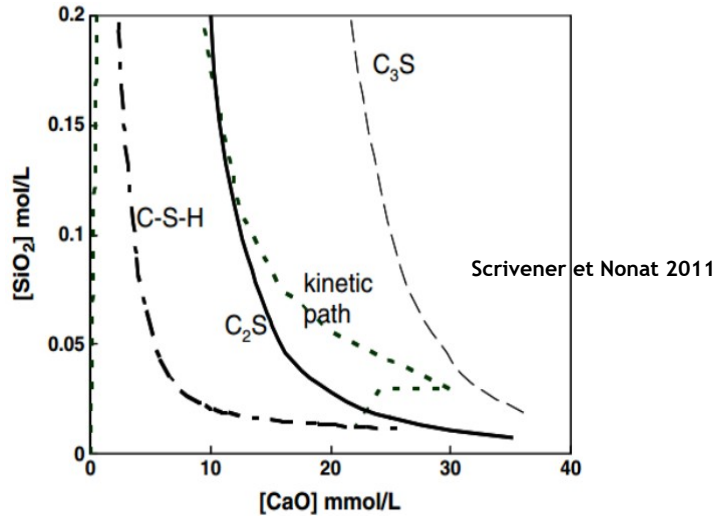
Imène ESTEVE (IMPMC) et Stéphane Gaboreau (BRGM)



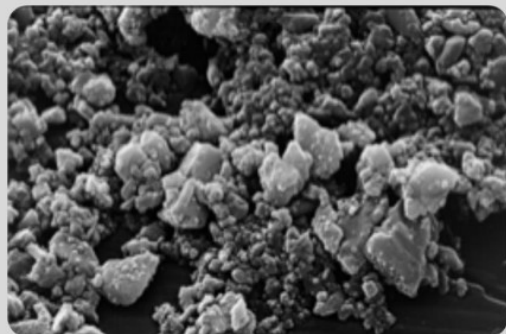
pixel de 5 nm FOV 4 μ m



Le ciment de carbonate de calcium



CALCAIRE BROYE



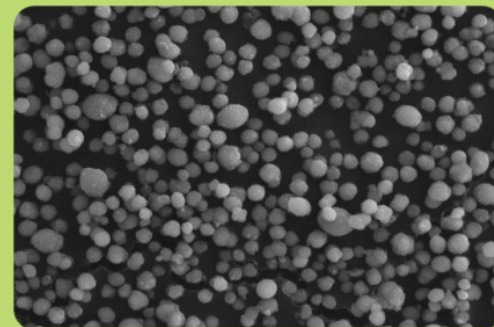
CARBONATE DE CALCIUM

- × Pas de propriété de liant
- × Formes et tailles variées
- × Filler Inerte

Fortera transforme le
calcaire issu de la carrière
en un minéral réactif



FORTERA RCC

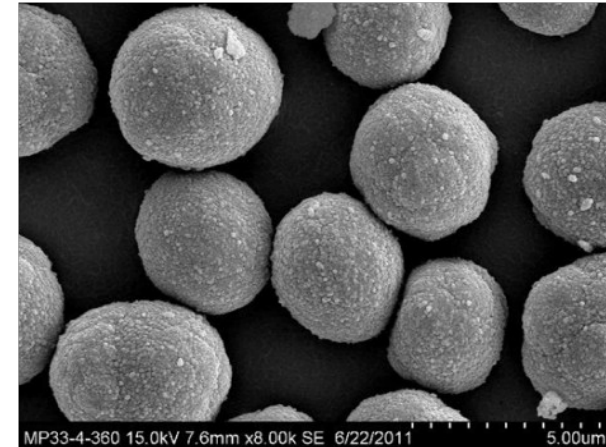
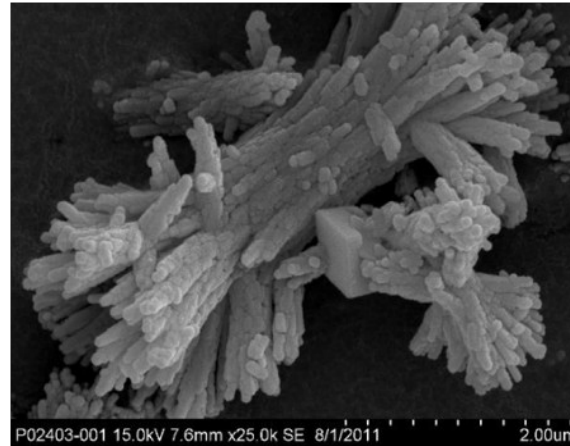
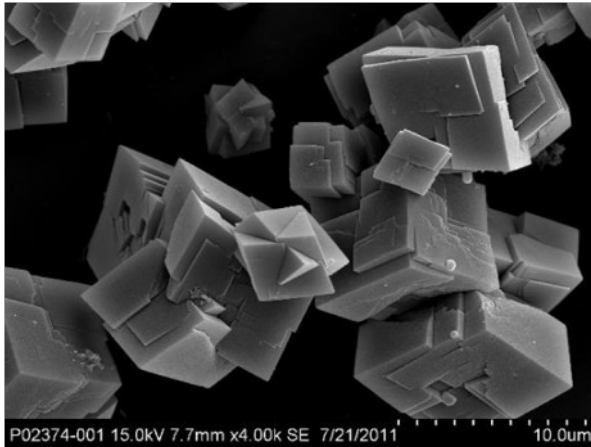


REACTIVE CALCIUM CARBONATE

- ✓ Propriété liante activée par l'eau
- ✓ Particules sphériques
- ✓ Réactif

Le ciment « bas carbone » de carbonate de calcium

Polymorphes de CaCO_3



Calcite

Polymorphe
commun utilise
dans l'industrie
cimentaire

Aragonite

Principalement
trouvé dans
l'océan
(nacre)

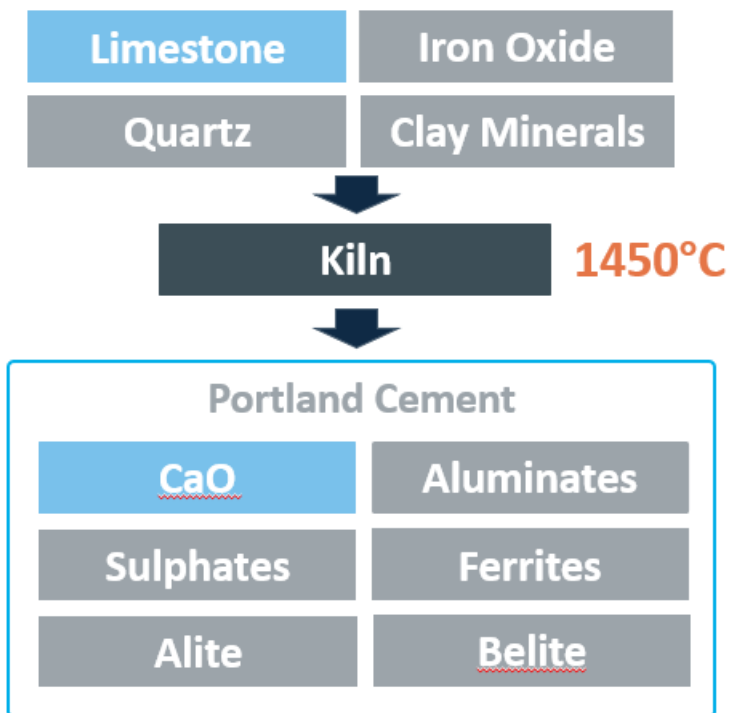
Vatérite

Rare car
metastable à
pression et
température

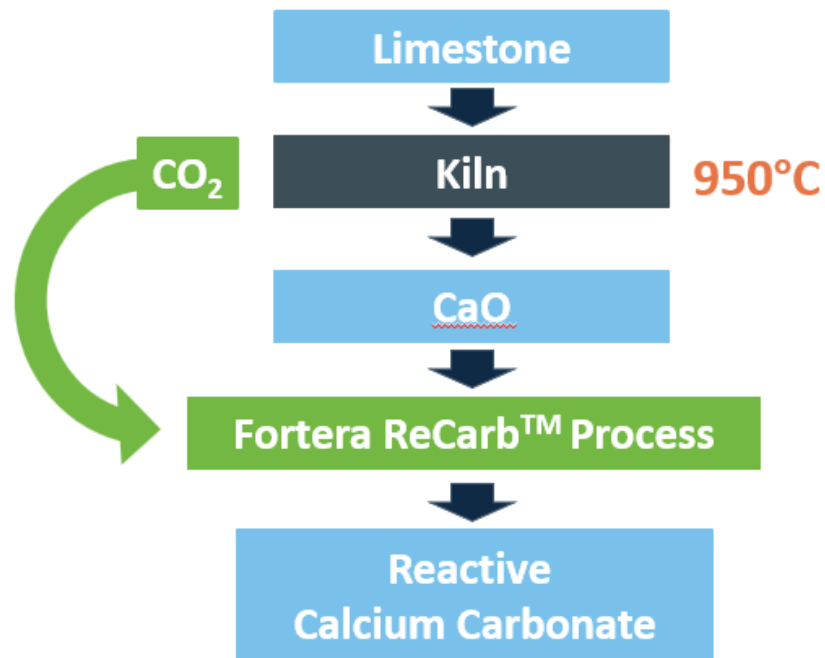
Réactivité croissante

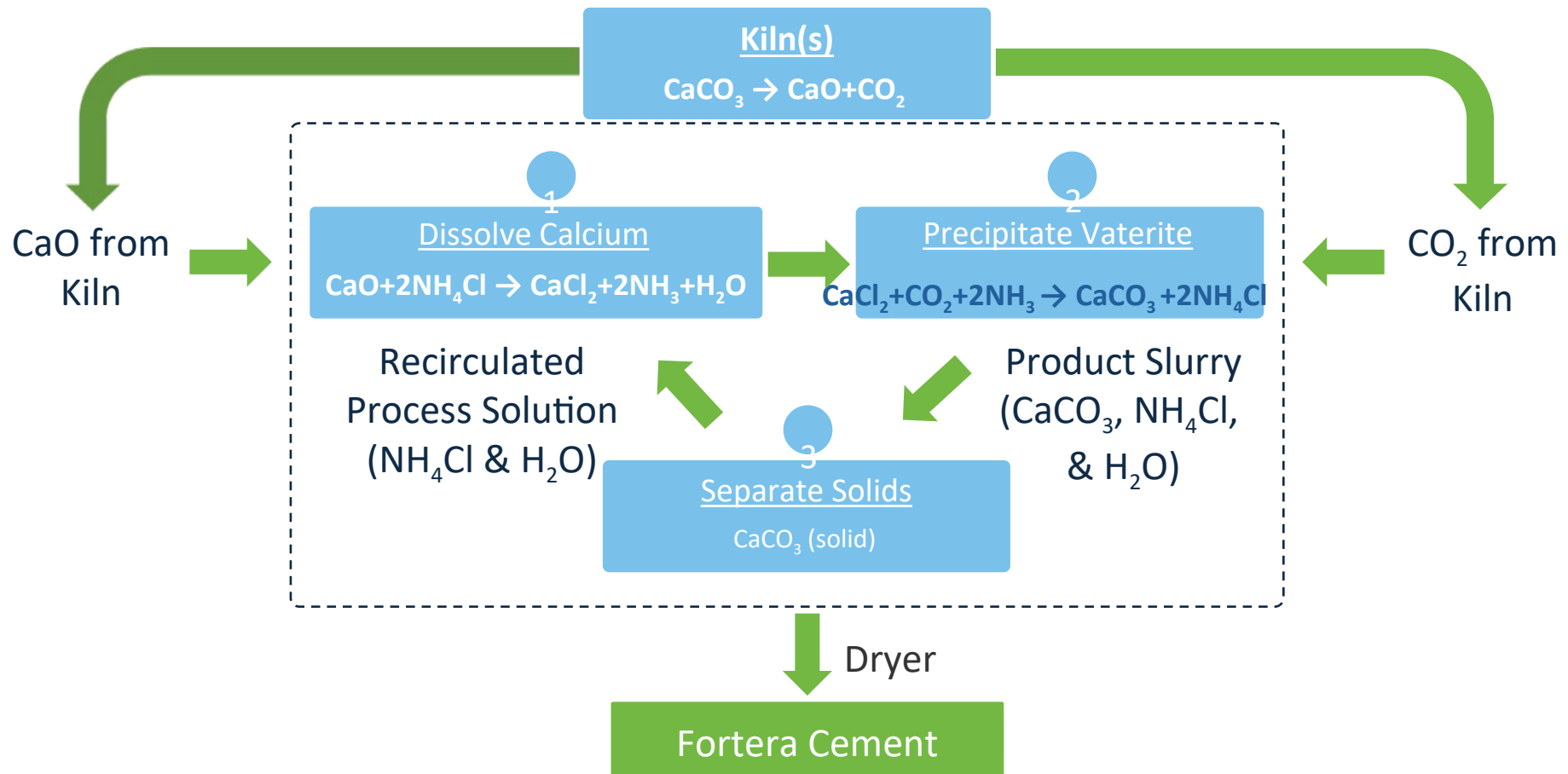
La comparaison « Portland / Fortera »

ORDINARY CEMENT

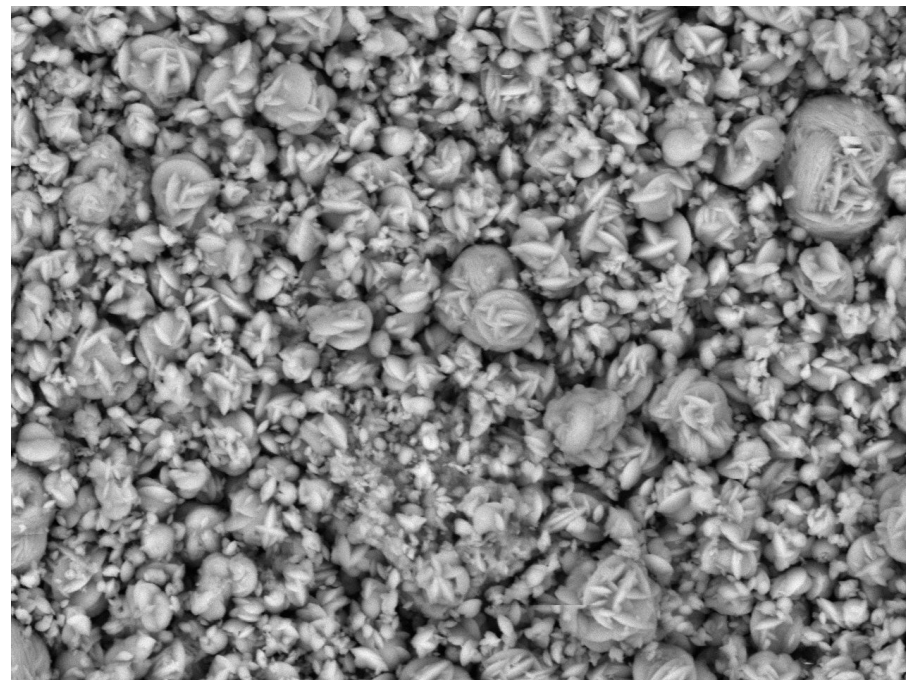


FORTERA

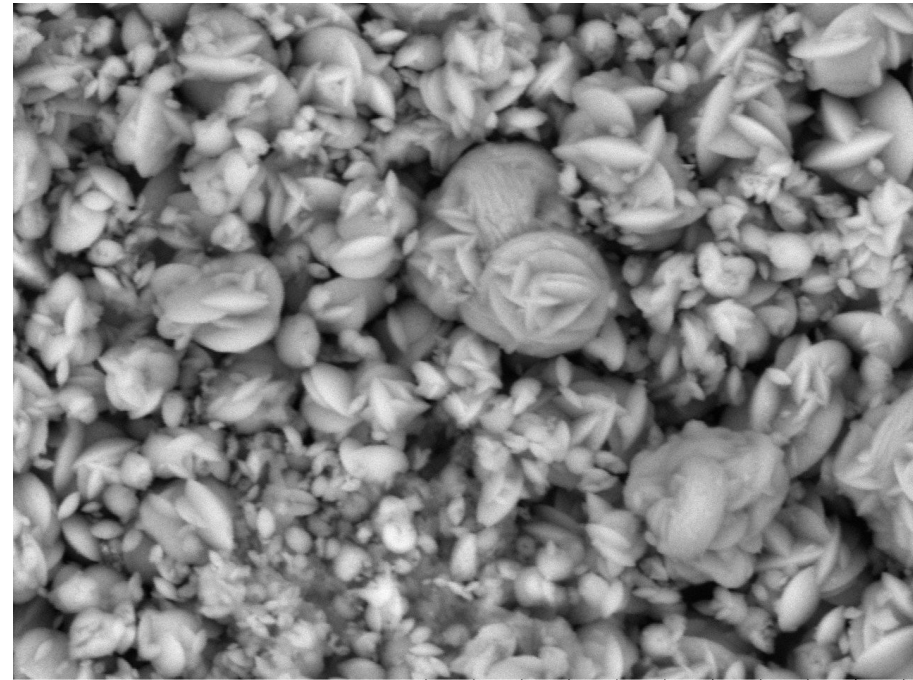




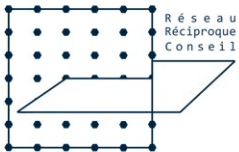
Le produit du procédé Fortera



2022/09/06 08:27 D5.8 x2.5k 30 um



2022/09/06 08:26 D5.8 x5.0k 20 um



L'hydratation de la Vaterite

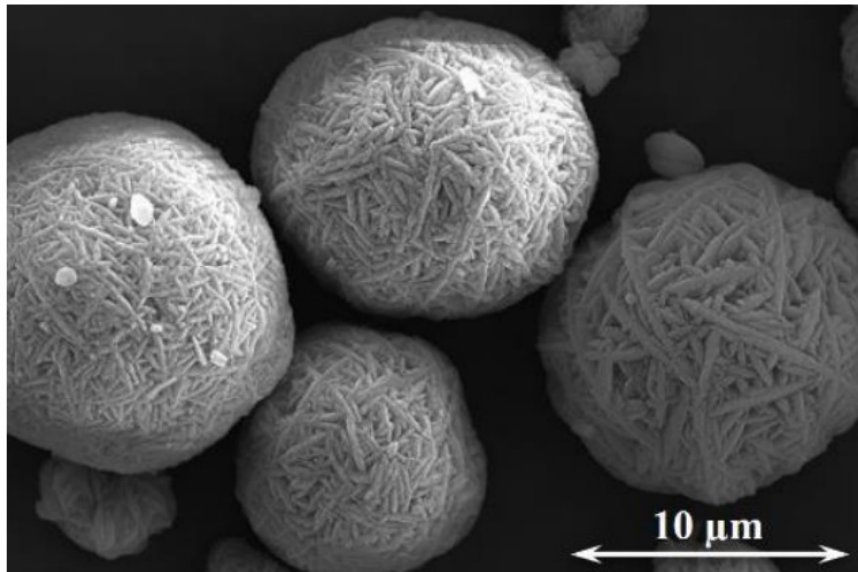
Dissolution & Reprecipitation

Vaterite + Eau

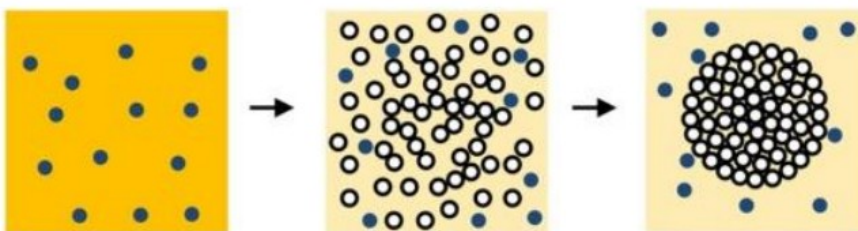
Calcite/Aragonite Matrice + Eau

Images SE obtenues toutes les 2 heures après contact de la vaterite avec de l'eau ((hydratation suivie d'un séchage). FOV 10µm

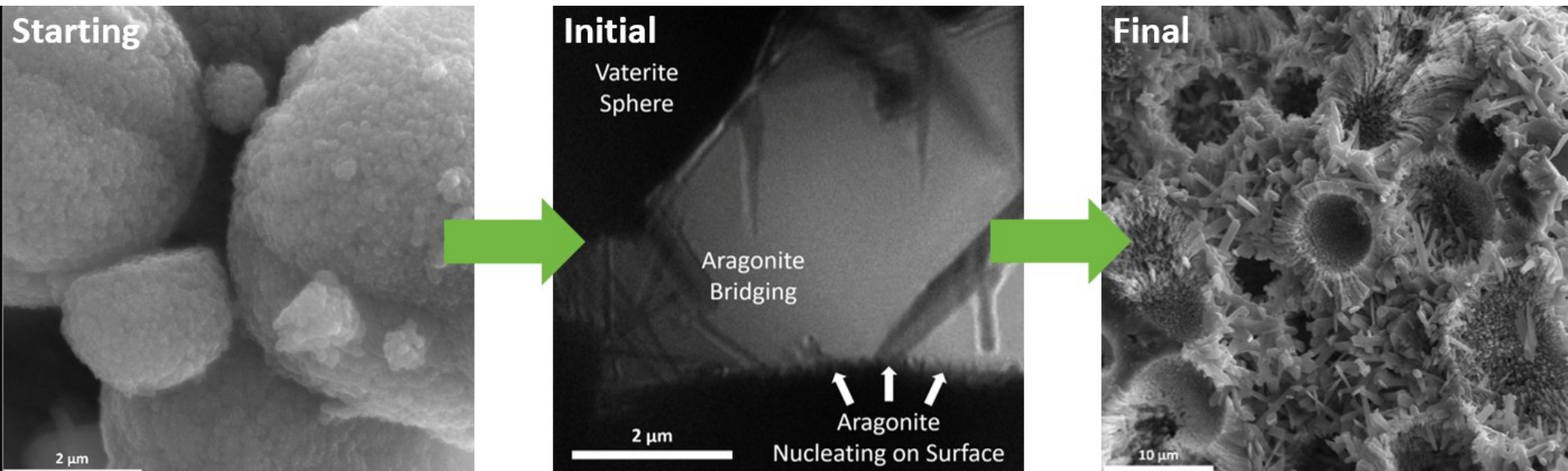
Morphologie et microstructure du ciment



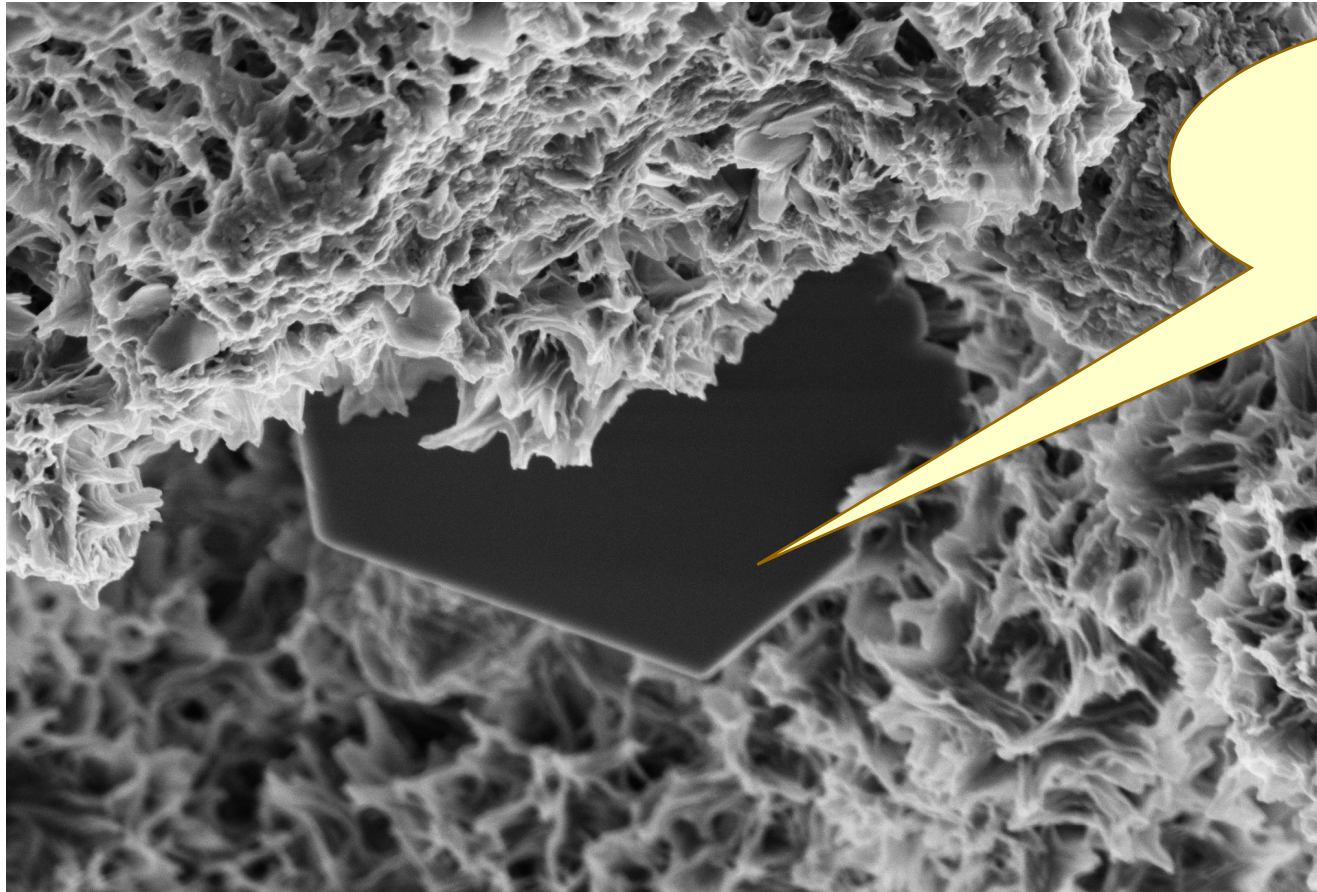
- » Des particules qui s'assemblent en sphères
- » La taille des sphères est pilotable entre 2 et 30 microns
- » Possibilité de filtrage de la solution après étape de dissolution
- » La composition CaCO_3 / MgCO_3 dépend de la carrière d'origine



Microstructure du ciment hydraté



Perspectives : MEB in-situ dans un microscope dit « environnemental »



Merci de votre
attention