

Détermination d'un modèle structural pour un polymorphe du ciment anhydre

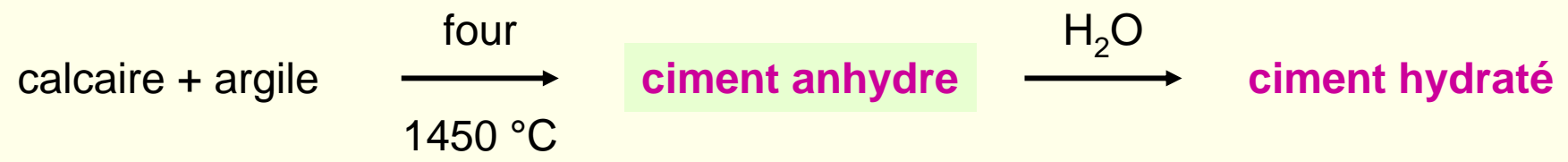
M. Courtial, F. Dunstetter, M.-N. de Noirfontaine, M. Signes Frehel



Effet des éléments mineurs sur le ciment
Couplage chimie - propriétés

Le ciment : qu'est-ce que c'est ?

Le ciment :



Le ciment anhydre

clinker = 4 composés majoritaires
+ ...

2 silicates
2 aluminates

C_2S C_3S : très majoritaire
 C_3A C_4AF

C = CaO
S = SiO₂
A = Al₂O₃
F = Fe₂O₃
H = H₂O

Le silicate tricalcique C_3S

7 polymorphes

3 connus
2 dans le clinker

T1 M3 R
(T1) M1 + mélanges

Questions posées :

structure M1 ??
quantification clinker : quel polymorphe ??

Structure du Silicate Tricalcique

● Ce que l'on savait :

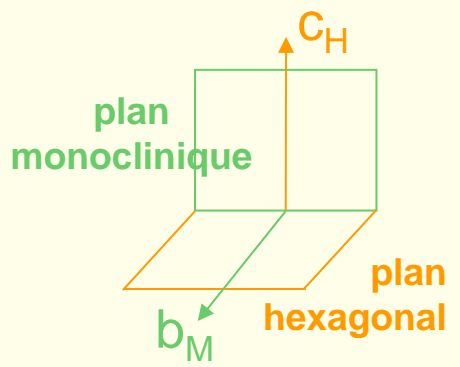
1. 7 polymorphes, structures complexes

T °C 620°C 920°C 980°C 990°C 1070°C 1080°C

3 connus **T1** **T2** **T3** **M1** **M2** **M3** **R**

clinker *clinker*

pas de monocristal



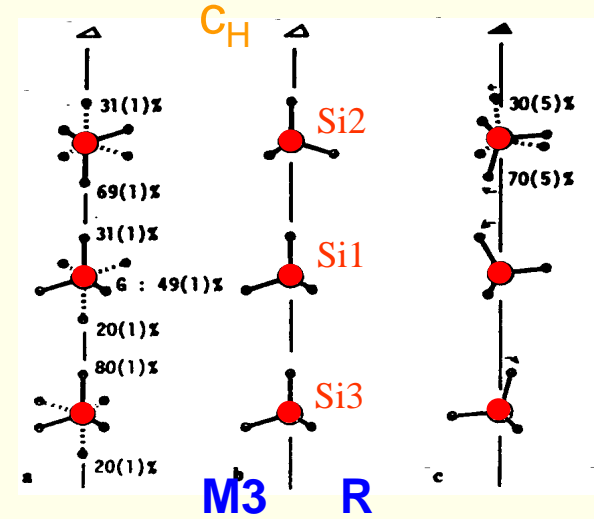
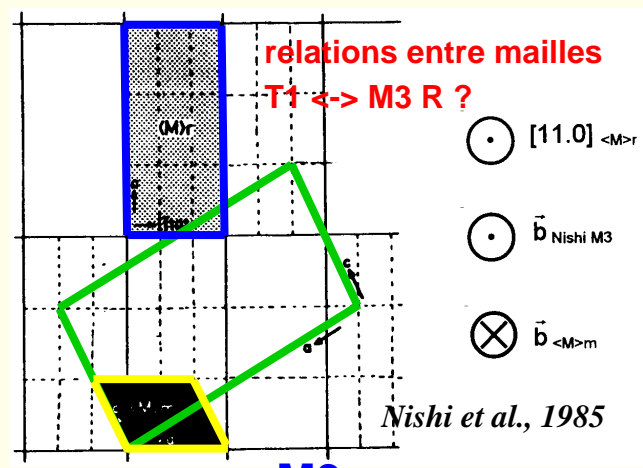
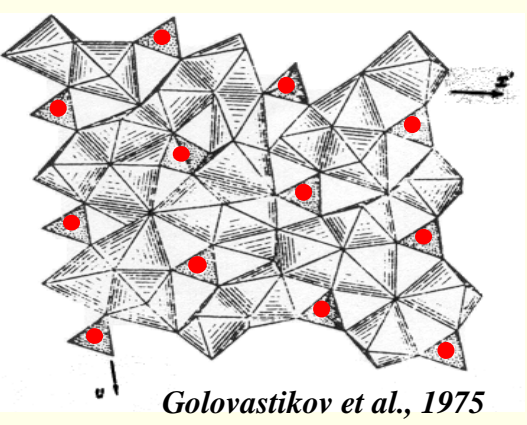
- basses symétries : 3 tricliniques, 3 monocliniques et 1 rhomboédrique
- grandes mailles, jusqu'à 324 atomes dont 228 atomes indépendants

2. relations peu claires entre les polymorphes

plans hexagonaux : polyèdres Ca

plans monocliniques

désordre orientationnel des SiO₄



T1

M3

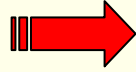
M3

R

Relations de surstructure \Rightarrow modèle structural pour le polymorphe M1

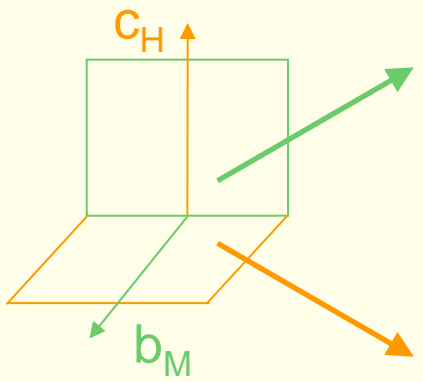
1. Symétrie : pseudo-rhomboédrique \Rightarrow pseudo-monoclinique

pseudo-rhomboédrique
orthohexagonal

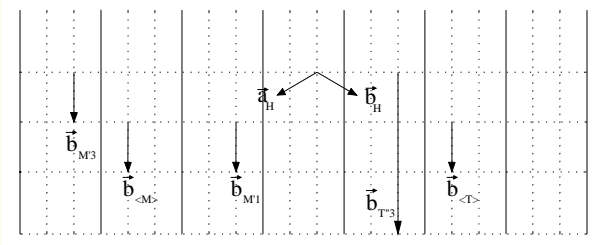
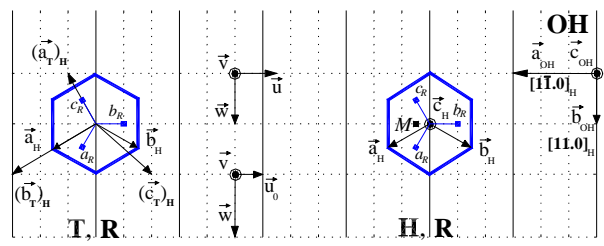
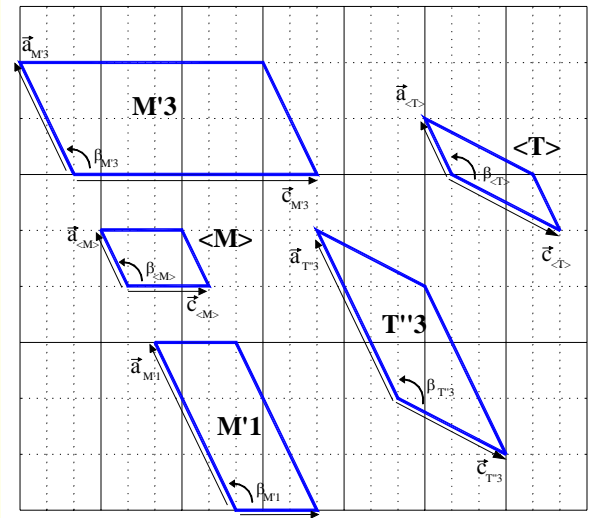
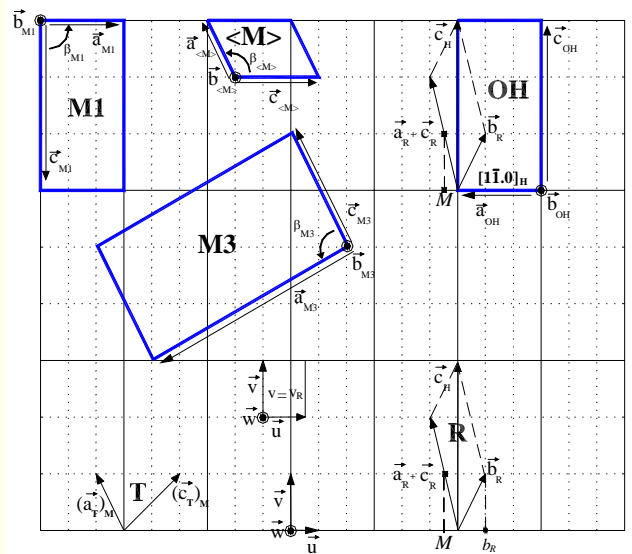


pseudo-monoclinique

plan monoclinique



plan hexagonal

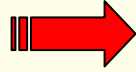


Relations de surstructure ⇒ modèle structural pour le polymorphe M1

1. Symétrie : pseudo-rhomboédrique ⇒ pseudo-monoclinique

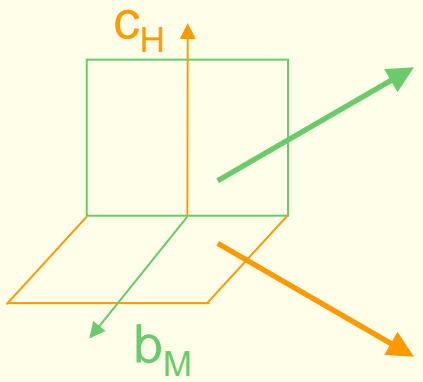
T1 → 3T1 pseudo-mono
 centring translations
 0,0,0
 2/3, 1/3, 2/3
 1/3, 2/3, 1/3

pseudo-rhomboédrique orthohexagonal

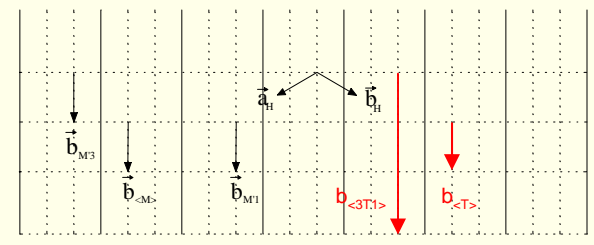
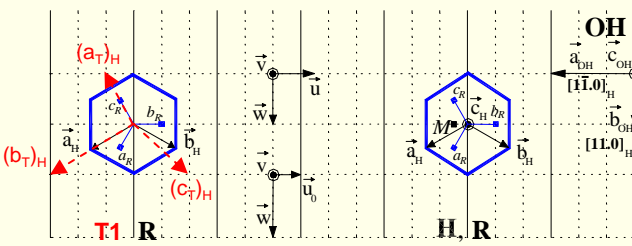
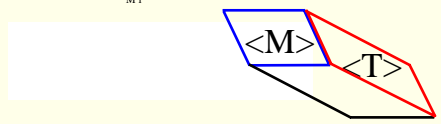
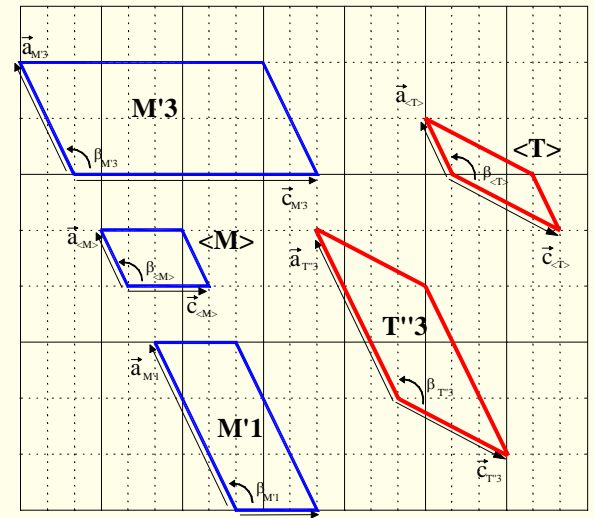
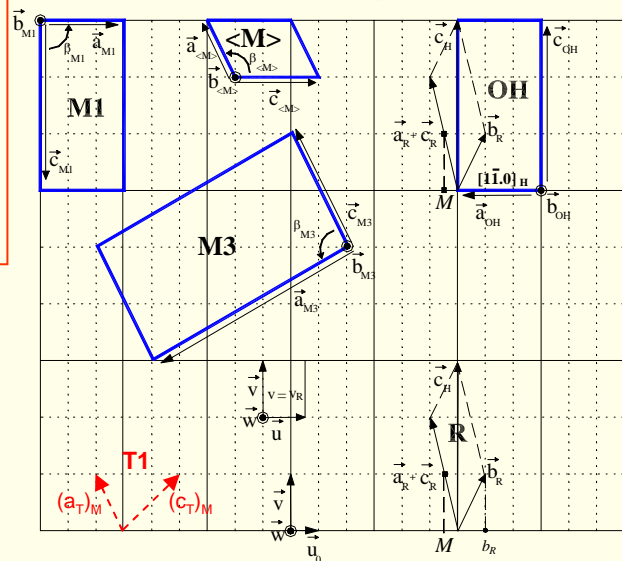


pseudo-monoclinique

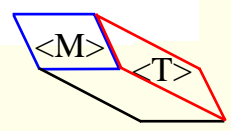
plan monoclinique



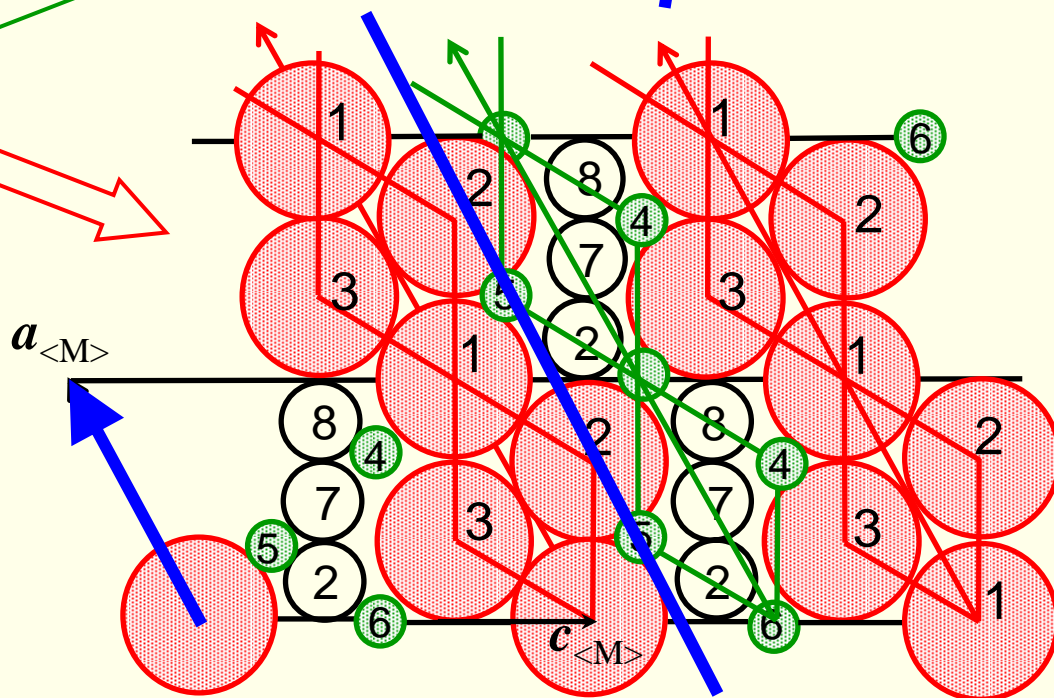
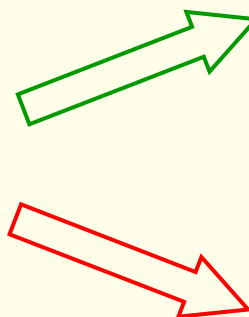
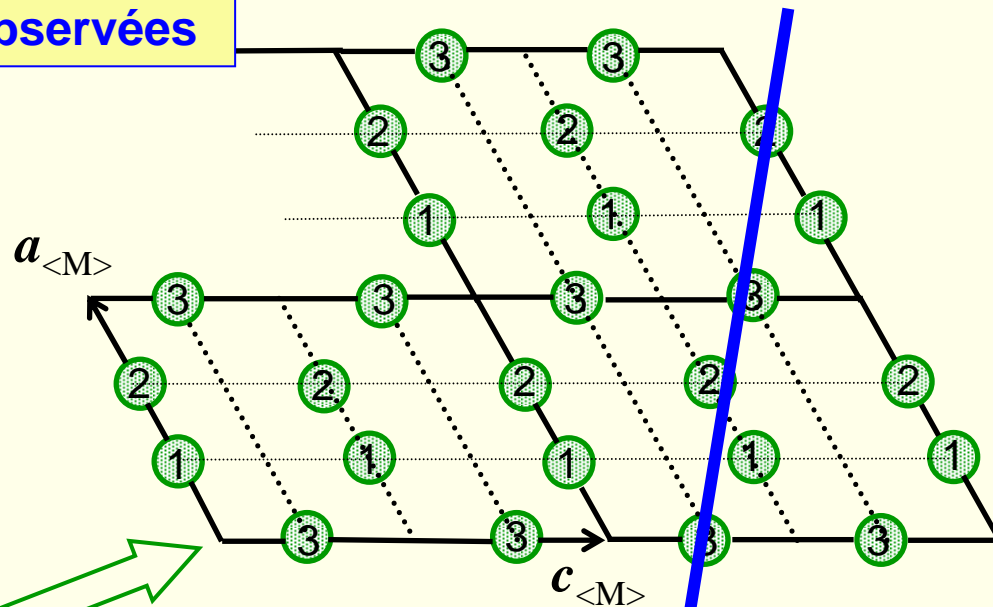
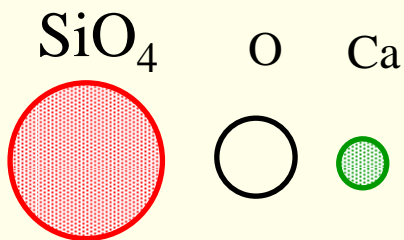
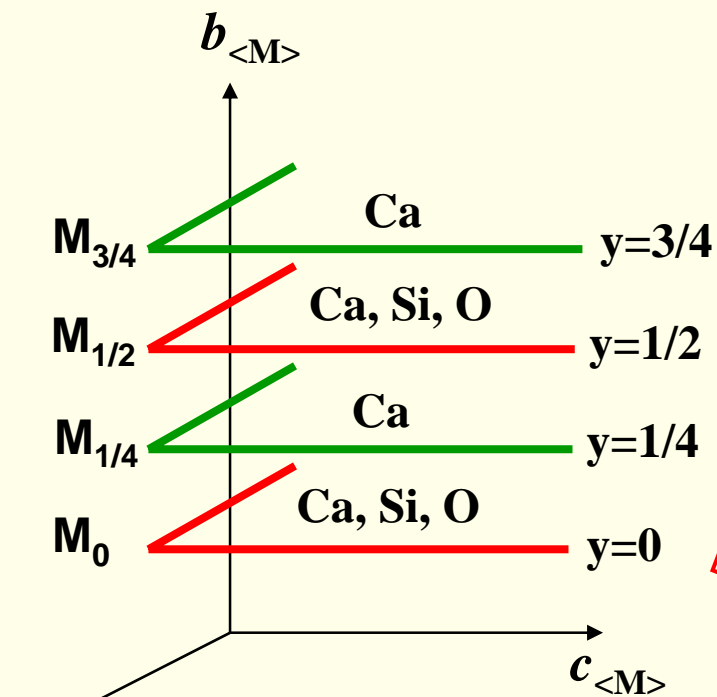
plan hexagonal



2. Polymorphes = surstructures d'une brique de base unique



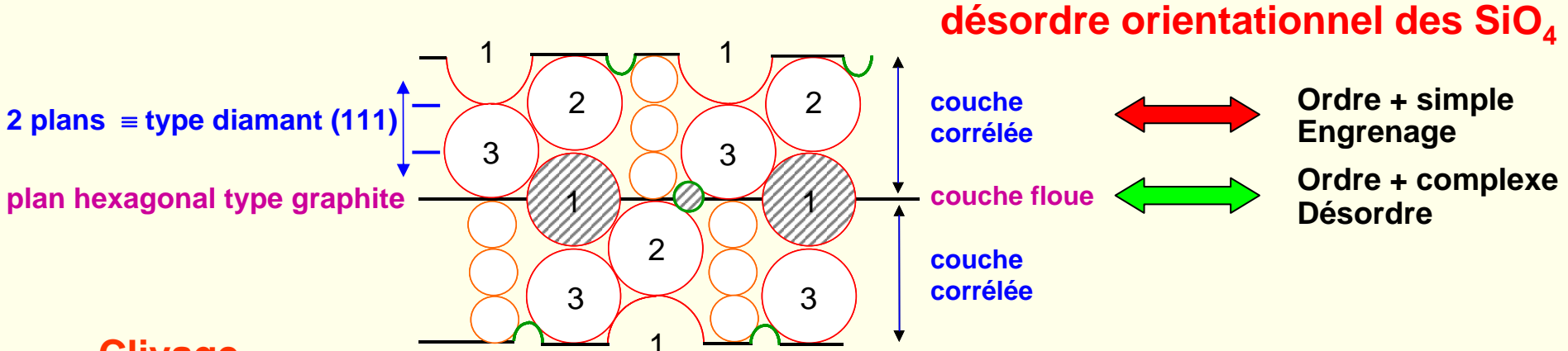
Liens avec les surstructures observées



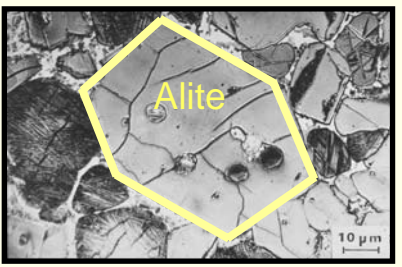
Organisation des plans hexagonaux : éléments structuraux 2D

Liens avec 1. ordre/désordre orientationnel et 2. clivage

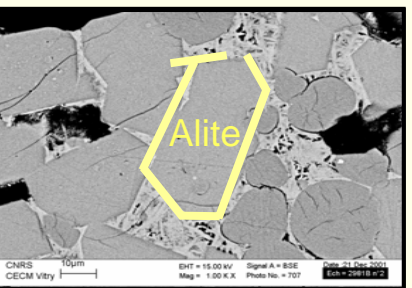
3 familles de plans \implies 2 types de couches



Clivage

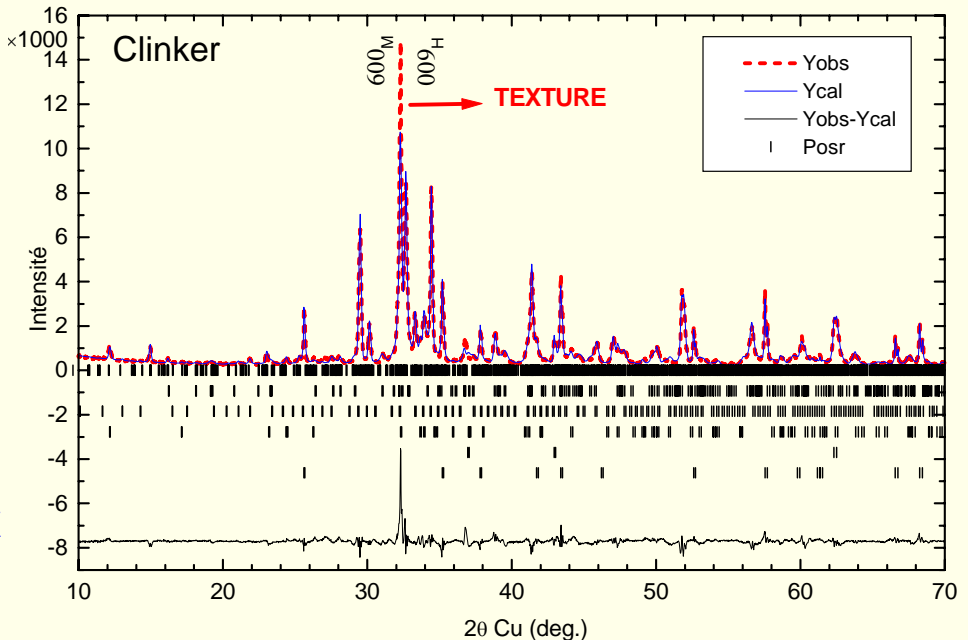


microscopie optique



MEB

diffraction des rayons X



Pourquoi polymorphes M1 ou M3 dans le clinker ?

- **T ambiante :** T1 stable \longrightarrow rarement observé : M1 et M3
 - **Les impuretés :** stabilisent les polymorphes observés
 - Mg stabilise M3
 - SO₄ stabilise M1
- bien connu résultats anciens
- nos échantillons

- **Contraintes économiques + Europe :**

économiser l'énergie
recycler déchets industriels

charbon pétrole
pneus farines animales (1998)

- **De nouvelles impuretés**

pneus \longrightarrow Zn

farines animales (1998) \longrightarrow P 70-80 % organique \rightarrow flamme
20-30 % minérale \rightarrow cendres riches en P

\longleftarrow Q : quels effets

- sur les polymorphes stabilisés ??
- sur le ciment ??

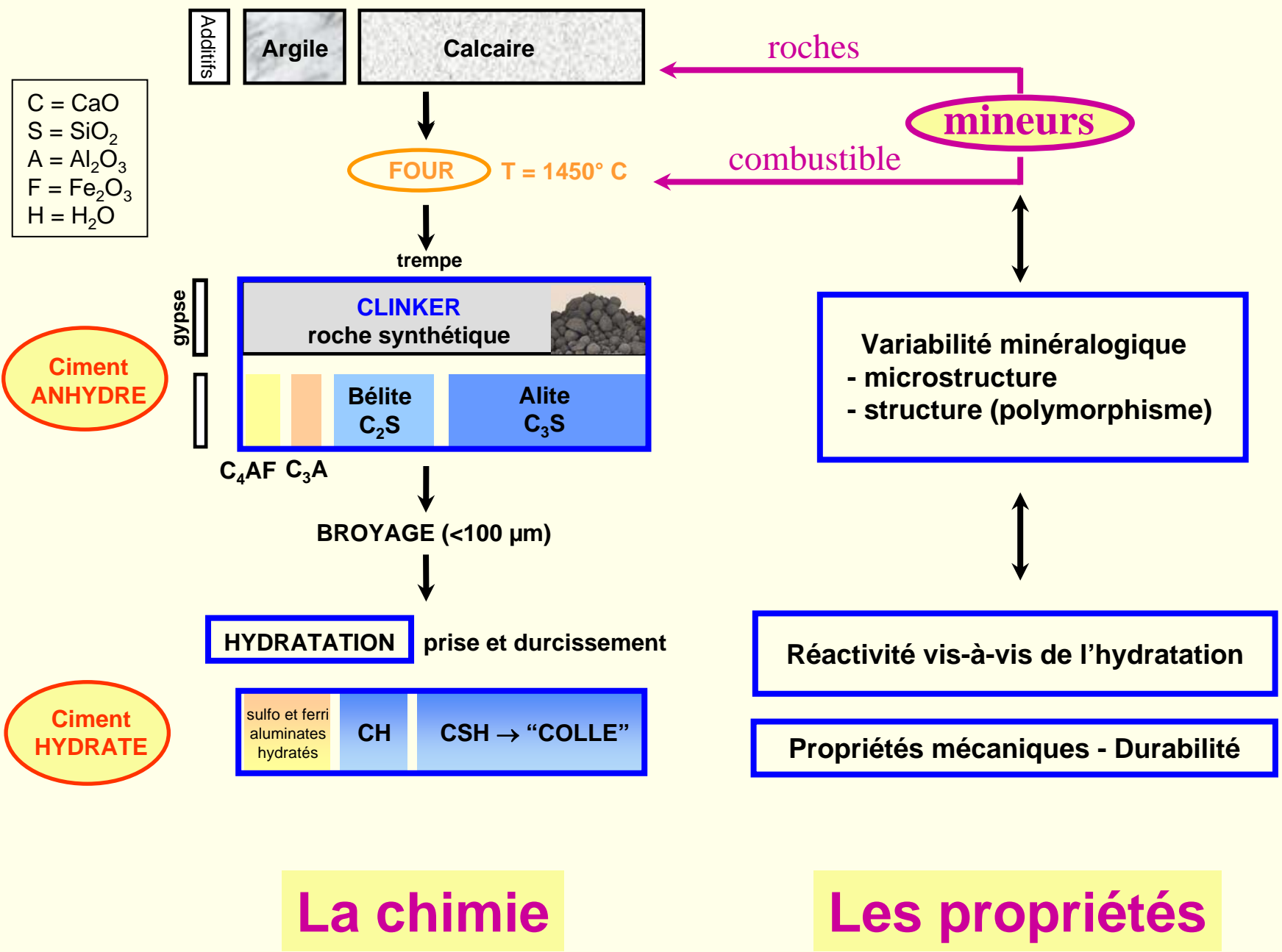
Détermination d'un modèle structural pour un polymorphe du ciment anhydre

M. Courtial, F. Dunstetter, M.-N. de Noirfontaine, M. Signes Frehel



Effet des éléments mineurs sur le ciment
Couplage chimie - propriétés

Le ciment et les éléments mineurs



C = CaO
S = SiO₂
A = Al₂O₃
F = Fe₂O₃
H = H₂O

Ciment ANHYDRE

Ciment HYDRATE

La chimie

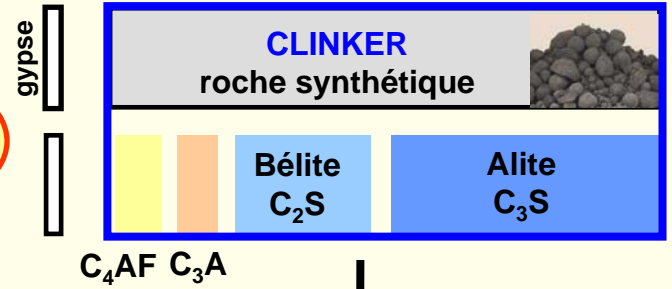
Les propriétés

Le ciment et les éléments mineurs

C = CaO
 S = SiO₂
 A = Al₂O₃
 F = Fe₂O₃
 H = H₂O



trempe



BROYAGE (<100 μm)

HYDRATATION prise et durcissement

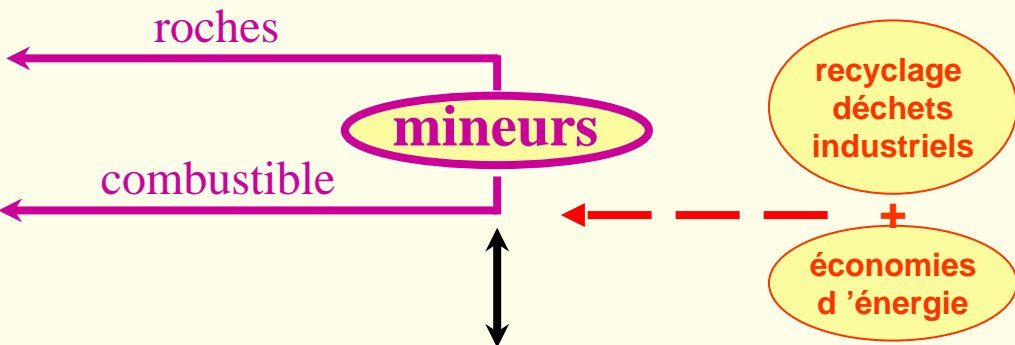


Ciment ANHYDRE

Ciment HYDRATE

Industriel :

2 objectifs parallèles



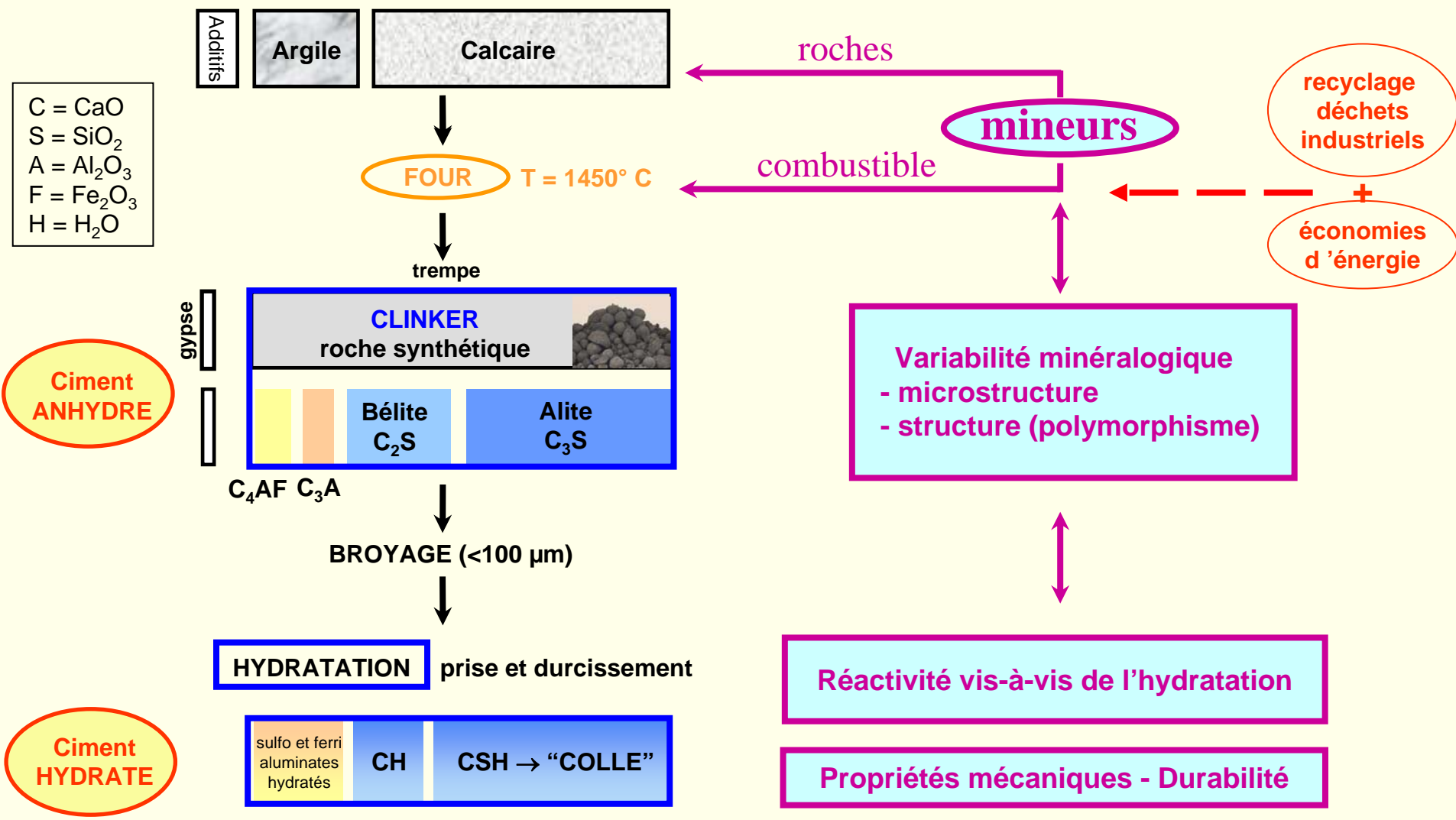
Variabilité minéralogique
 - microstructure
 - structure (polymorphisme)

Réactivité vis-à-vis de l'hydratation

Propriétés mécaniques - Durabilité

économie d'énergie + recyclage
 contrôler les effets sur la production

Le ciment et les éléments mineurs



2 objectifs parallèles

Fondamental :

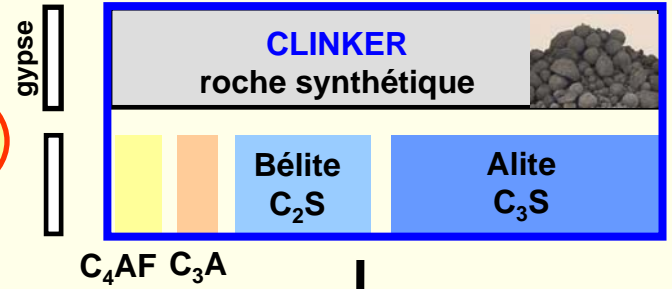
comprendre ce qui se passe

Le ciment et les éléments mineurs

C = CaO
S = SiO₂
A = Al₂O₃
F = Fe₂O₃
H = H₂O



↓
trempe



↓
BROYAGE (<100 μm)

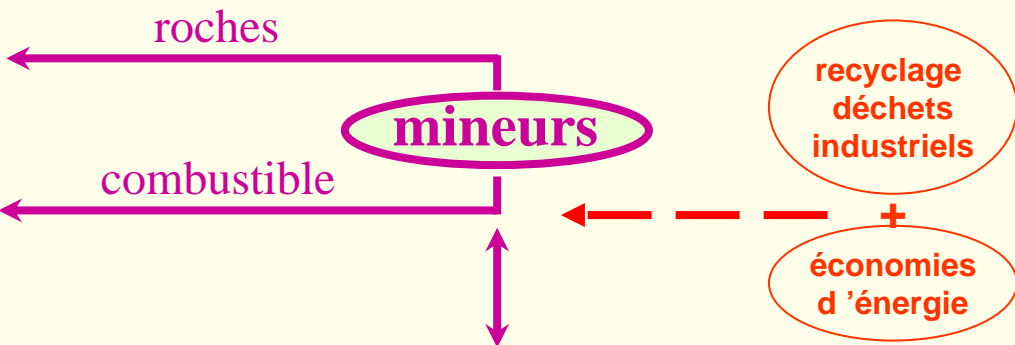
HYDRATATION

prise et durcissement



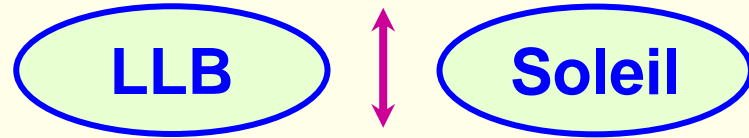
Ciment ANHYDRE

Ciment HYDRATE



Variabilité minéralogique

- microstructure
- structure (polymorphisme)



Réactivité vis-à-vis de l'hydratation

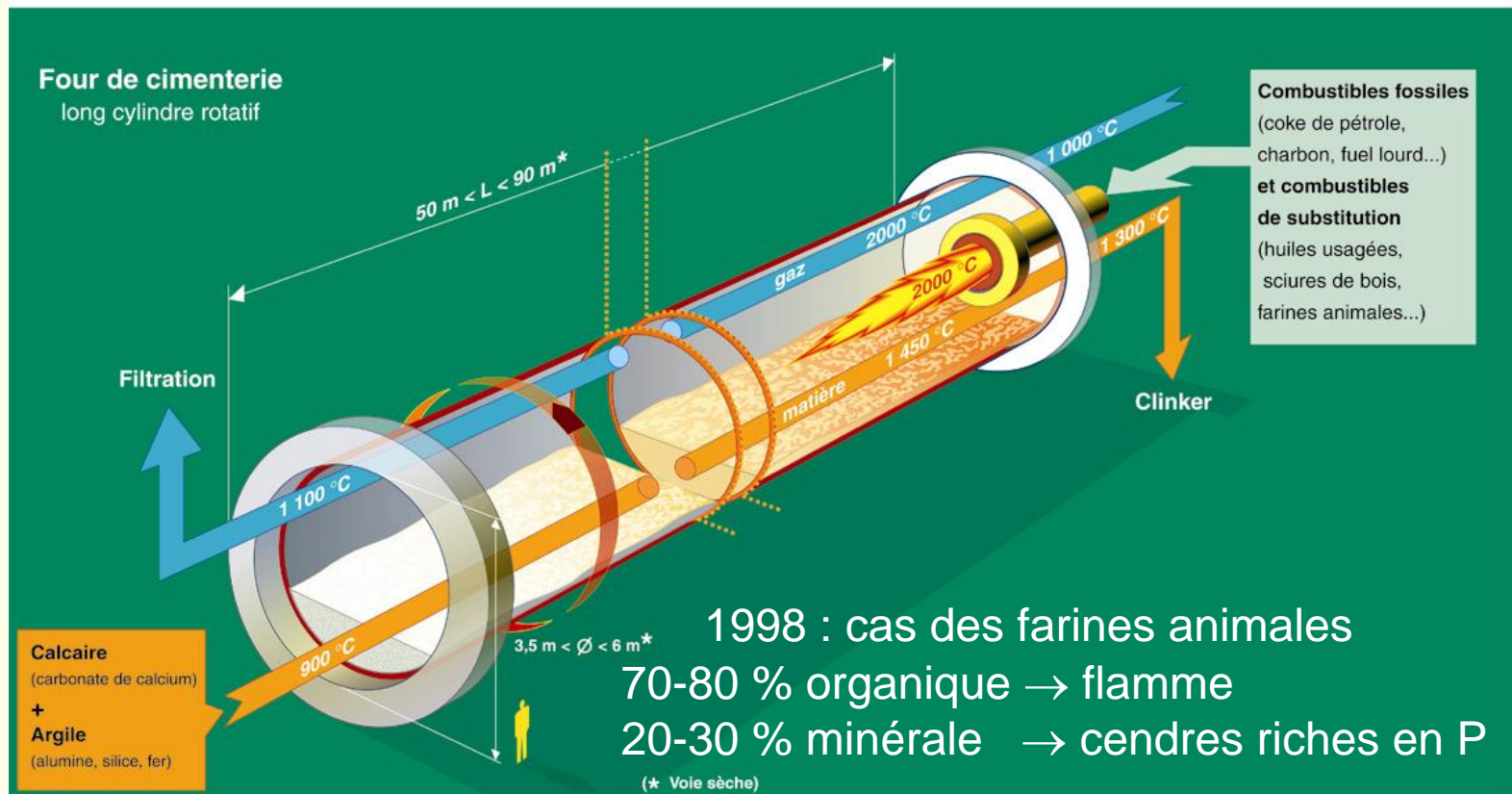
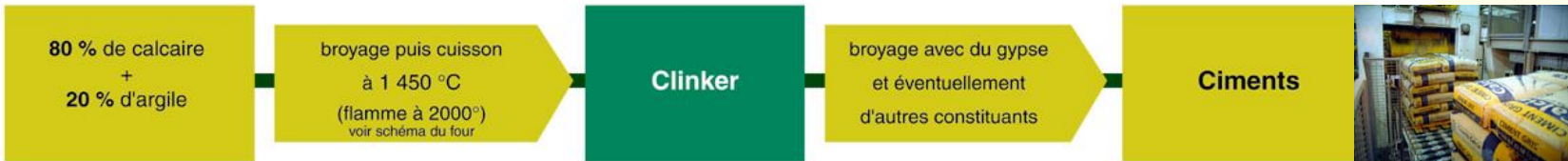
Propriétés mécaniques - Durabilité

2 objectifs parallèles



PROCÉDÉ DE FABRICATION DU CIMENT

Principales étapes de la fabrication du ciment



Les équipes impliquées



CEA / DRECAM

LSI

Frédéric Dunstetter
Mireille Courtial (IUT Béthune)

CEA-CNRS-X
Palaiseau

cristallographie

SCM /
LSDRM

Thibault Charpentier
Francine Brunet

CEA-CNRS
Saclay

RMN du solide

CNRS

CECM

Marie-Noëlle de Noirfontaine
Sandrine Tusseau-Nenez
Caroline Girod Labianca
Thèse CECM-CTG

CNRS
Vitry

cristallographie
microstructure MEB/MET
thermodynamique
mécanique

CALCIA ITALCEMENTI

CTG

Bénigne Bollotte
Marcel Signes-Frehel
Gilles Gasecki

Guerville

synthèse
caractérisations normalisées

Résultats et projets

● Déjà acquis : cristallographie

Thèse M-N de Noirfontaine (LSI-CALCIA)

- Liens entre les polymorphes connus
- Structure polymorphe M1
- Des modèles qui marchent bien pour les mélanges de phases en Rietveld
- Validés sur échantillons modèles de synthèse et composés réels

● En cours : phases anhydres

Thermodynamique des diagrammes de phases : thèse Caroline Girod Labianca

- Calcul fonctions thermodynamiques $G(x,T)$ pour les oxydes
thermo des mélanges formalisme CALPHAD dans ThermoCalc

RMN

- Ordre local dans les anhydres

● En projet : cristallographie et cinétique

● Polymorphes : cristallographie

synchrotron : f (T, composition)

- Structures encore inconnues T_2 T_3 M_2
- Amélioration des modèles existants
- Autres impuretés

résolution et flux

diagramme de phases
- phases pures / bien connues
- nouvelles compositions

● Cinétique : effets (conjointes) de la trempe et des impuretés

synchrotron : f (T, composition, vitesse trempe)

- Cinétique de dissolution des anhydres
- Cinétique de précipitation des hydrates (1ers stades)

résolution et flux

voir les phases

● Effets sur la dynamique de l'eau

neutrons : structure / quasi-élastique

- Etude de l'eau dans les hydrates
- Lien avec des études de RMN

spécificité des neutrons

- voir hydrogène
- quasi-élastique



...