

Au cœur du ciment / Inside cement

LES COMPOSANTS DE LA MATRICE CIMENTAIRE (RAPPELS ET INTERACTIONS)

CEMENT MATRIX COMPOUNDS (REMINDERS AND INTERACTIONS)

par / by Nouredine Rafaï, ingénieur expert Durabilité Matériaux /
Expert engineer on Material Durability, Direction Recherche & Innovation /
Research & Innovation Direction, Lerm (Arles) Laboratoire d'études et
de recherches sur les matériaux / Materials Research Laboratory, Lerm (Arles)

Dans le dernier numéro de *CBPC* (n° 889, février-mars 2008), notre saga des matériaux expliquait la naissance du ciment artificiel. L'étape suivante rappelle ici les différents composants du ciment et de la matrice cimentaire (clinker, ajouts, additions minérales et adjuvants) et évoque certaines interactions entre ces composants.

In the latest issue of CBPC (N° 889, February-March 2008), our saga on building materials covered the birth of artificial cements. This second stage will describe to us the different compounds of cement and of their cementitious matrix (clinker, additives, mineral additions and admixtures) and discuss a number of reactions that occur between these compounds.

La matrice cimentaire à base de liant hydraulique, appelée également pâte de ciment, correspond à un assemblage de phases solides, majoritairement des hydrates. L'enchevêtrement de ces hydrates assure la cohésion des matériaux, tels que mortiers et bétons, et confère à cette matrice le rôle d'une véritable colle, à l'origine de performances mécaniques parfois très élevées. Cependant, aussi compacte soit-elle, la matrice cimentaire reste, à des degrés variables, un milieu poreux, au sein duquel peuvent se produire des transports de matière (solutions liquides, gaz et particules colloïdales), des réactions chimiques ou des changements de phase. Ces phénomènes entraînent des modifications des propriétés physiques et physico-chimiques pouvant parfois affecter sérieusement la durabilité du matériau.

Ainsi, l'obtention de bonnes performances mécaniques et une durabilité suffisante

nécessitent le choix d'un ciment et une formulation du matériau cimentaire adaptés aux conditions environnantes.

LES CONSTITUANTS PRINCIPAUX DES CIMENTS

La norme EN 197-1^[1] spécifie vingt-sept types de ciments courants.

Le clinker

Le clinker, constituant de base des ciments Portland courants, est issu de la cuisson à haute température (1 450 °C), appelée clinkérisation, d'un mélange d'environ 80 % de calcaire et de 20 % d'argiles. Sa fabrication peut être réalisée selon quatre méthodes : par voie humide,

semi-humide, sèche (la plus courante) et semi-sèche.

Le clinker est composé de quatre phases minérales majeures, dites hydrauliques. Il renferme également de faibles quantités d'alcalis (Na₂O, K₂O) et des traces de métaux lourds. Il peut renfermer, par ailleurs, de faibles proportions de chaux vive (CaO) et/ou de magnésie (MgO). Ces dernières sont strictement contrôlées ; leur teneur est limitée par crainte de gonflement en présence d'eau. La distinction et la caractérisation des différentes phases du clinker peuvent être réalisées par microscopie optique sur sections polies (voir figure 1). La notation cimentière est indiquée entre parenthèses : C : CaO, S : SiO₂, A : Al₂O₃, F : Fe₂O₃.

A la sortie du four, le clinker est finement broyé avec environ 5 % de gypse (sulfate de calcium) afin de réguler sa prise. Le produit ainsi obtenu est le ciment Portland. Mélangé avec l'eau, le ciment donne une pâte de ciment composée de phases solides hydratées et d'une phase liquide interstitielle alcaline imprégnant un réseau de pores et de capillaires.

Les principales réactions d'hydratation sont schématisées ci-après. La figure 2 montre des hydrates formés dans une pâte de ciment une semaine après gâchage avec un rapport eau/ciment = 0,5 (micrographie au microscope électronique à balayage, MEB sur fracture fraîche).

Par ailleurs, les réactions d'hydratation s'accompagnent d'un dégagement de chaleur, plus ou moins important selon la composition minéralogique.

Toutes les réactions se produisent simultanément. Pour les deux premières, les coefficients stœchiométriques du CSH (silicate de calcium hydraté) ne sont qu'approximatifs, le CSH est peu ou pas cristallisé et plusieurs types de CSH existent. L'hydratation du C₃A, très rapide, est régulée par la présence de gypse pour éviter un raidissement précoce de la pâte de ciment. Celle du C₃S s'effectue également rapidement, dès la mise en contact avec l'eau. Le C₂S et C₄AF s'hydratent plus lentement. L'hydratation des grains

de clinker pouvant se poursuivre pendant plusieurs mois, voire plusieurs années.

Le début de prise correspond à l'augmentation brusque de la viscosité de la pâte de ciment et à une élévation de sa température. La fin de prise correspond à la transformation régulière et progressive de la pâte de ciment en un bloc rigide. C'est le début du durcissement.

Ce dernier dure plus longtemps et varie en fonction de la nature du liant. Le CSH développe la résistance de la pâte de ciment, et représente environ 70 % de la matrice cimentaire durcie. La portlandite participe aux résistances à très jeune âge, sa teneur est de l'ordre de 20 %. Les aluminates et les sulfo-aluminates de calcium hydratés (ettringite et monosulfoaluminates) participent également aux résistances mécaniques, et représentent environ 10 % de la matrice durcie.

Les ajouts ou additions minérales

Les ciments, dont le constituant principal est le clinker, peuvent contenir d'autres éléments minéraux, sous forme d'ajouts au clinker ayant ou non des propriétés pouzzolaniques ou hydrau-

liques. Ces mêmes constituants peuvent être introduits dans les bétons et mortiers sous forme d'additions.

Les propriétés hydrauliques signifient que le matériau a la capacité de durcir et de faire prise en présence d'eau. Les propriétés pouzzolaniques signifient que le matériau peut se combiner, en présence d'eau, à de la chaux à température ambiante et lui donner des qualités hydrauliques.

Ces constituants, quand ils se substituent à une partie du clinker, agissent sur les propriétés du matériau à l'état frais et à l'état durci. En effet, ils modifient le processus d'hydratation du ciment, la nature et la structure des produits hydratés. Leur incorporation agit ainsi sur l'ouvrabilité, la porosité, la perméabilité, la diffusivité et les résistances mécaniques des matériaux cimentaires.

Par ailleurs, leur utilisation constitue un atout d'une part économique, leur coût étant inférieur à celui du clinker, et d'autre part environnemental. On distingue :

- les additions réactives : elles réagissent avec le ciment Portland et forment des hydrates. Ce sont les additions à caractère hydraulique latent (laitier granulé de haut fourneau) ou pouzzolanique

(cendres volantes siliceuses ou calcaïques, fumées de silice), qui correspondent principalement à des co-produits industriels. Les pouzzolanes naturelles correspondent à des produits d'origine volcanique (riches en silice et en alumine) possédant naturellement des propriétés pouzzolaniques, ou à des produits (argiles et schistes par exemple) activés thermiquement. Ces derniers, sont appelés également pouzzolanes artificielles ;

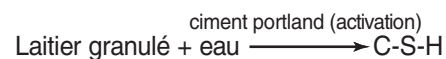
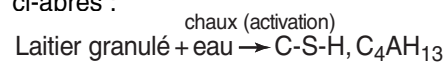
- les additions quasiment inertes (fillers calcaires) : elles ne réagissent pas avec le ciment Portland, mais modifient les propriétés des matériaux, notamment en raison de leur fine granulométrie qui assure un rôle de remplissage, améliorant certaines propriétés du matériau frais et durci.

Laitier de haut fourneau

Le laitier de haut fourneau est un co-produit de la transformation du minerai de fer en fonte brute. Il correspond à toute la matière stérile extraite du minerai. Lorsque cette dernière est refroidie très rapidement par trempage, le laitier est essentiellement vitrifié (c'est-à-dire non cristallisé) ; appelé laitier granulé, il possède des caractéristiques intéressantes en tant que constituant principal du ciment^[1] et en tant qu'addition minérale^[2].

Le laitier granulé de haut fourneau est un composé à caractère hydraulique latent, c'est-à-dire qu'une activation est nécessaire pour qu'il développe de telles propriétés. En effet, l'ajout d'eau à un échantillon de laitier vitrifié n'entraîne aucun durcissement du mélange.

Pour faire prise, le laitier doit subir une activation calcaïque, sulfatique ou sulfo-calcaïque, ou par des alcalins. Deux exemples de réactions d'hydratation et d'activation du laitier granulé sont donnés ci-après :



- Ettringite $[\text{3CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{3CaSO}_4 \cdot \text{32H}_2\text{O}]$
- Monosulfoaluminate de calcium hydraté $[\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{CaSO}_4 \cdot \text{12H}_2\text{O}]$
- Hydrogrenat $[\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{3CaO} \cdot \text{6H}_2\text{O}]$
- Hydrotalcite $[\text{Mg}_6\text{Al}_2(\text{CO}_3)(\text{OH})_{16} \cdot \text{4H}_2\text{O}]$

En présence de ciment Portland, le laitier peut être activé par la chaux que libère le clinker hydraté, et par le sulfate de calcium (régulateur de prise). Le caractère

Silicate tricalcique (alite) / <i>Tricalcic silicate (alite)</i>	$3\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$	(C3S)	50 - 70 %
Silicate bicalcique (bélite) / <i>Bicalcic silicate (belite)</i>	$2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$	(C2S)	15 - 30 %
Aluminate tricalcique / <i>Tricalcic aluminate</i>	$3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$	(C3A)	2 - 15 %
Aluminoferrite tétracalcique / <i>Tetra-calcic aluminoferrite</i>	$4\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$	(C4AF)	5 - 15 %

1 : C3S, 2 : C2S, 3 : C3A (gris / gray), 4 : C4AF (blanc / white)

Figure 1 – Microscopie optique en lumière réfléchie sur section polie d'un clinker
Optical microscopy in reflected light on polished sections of a clinker

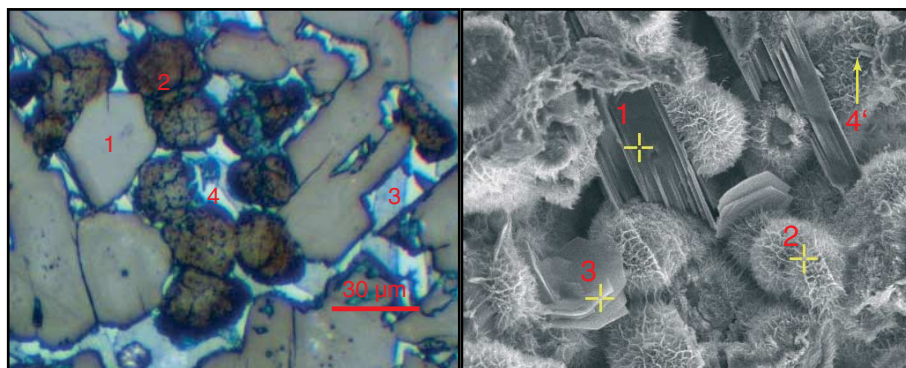


Figure 2 – Matrice cimentaire (MEB) / *Cement matrix (SEM)*

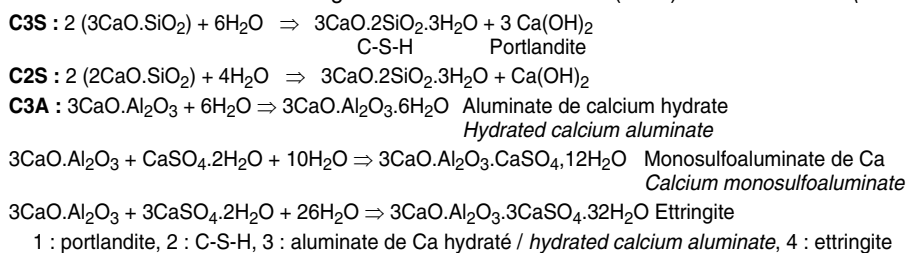


Tableau 1 – Composition chimique d'un laitier / Chemical composition of a slag
(d'après / according to Uchikawa, 1986)

Oxyde / Oxide	SiO ₂	Al ₂ O ₃	CaO	MgO	Fe ₂ O ₃	TiO ₂	MnO	S	Na ₂ O + K ₂ O	Cl ⁻	F ⁻
Quantité (% massique) Quantity (mass fraction %)	27 - 40	5 - 33	30 - 50	1 - 21	<1	<3	<2	<3	1 - 3	0,19 - 0,26	0,09 - 0,23

hydraulique (réactivité) du laitier est essentiellement influencé par son degré de vitrification, la composition chimique et minéralogique des particules, ainsi que par leur finesse.

Degré de vitrification

Il est directement lié à la vitesse de refroidissement du laitier. Un refroidissement lent entraîne la cristallisation du laitier ; sa réactivité est alors faible. Par contre, un refroidissement rapide entraîne une structure amorphe ou vitreuse conférant au laitier ses propriétés liantes. D'une façon générale, le laitier granulé contient en général au minimum 75 % de phase vitreuse.

Composition chimique

La composition chimique est également un facteur important, car elle influence le degré de vitrification obtenu lors de la trempe, ainsi que la réactivité du verre au cours de l'hydratation. Le tableau 1 présente les principaux oxydes contenus dans les laitiers, ainsi que leur plage de variation usuelle.

Quand les laitiers sont partiellement cristallisés, les principaux minéraux

1. Grain de laitier partiellement hydraté
Partially hydrated granulated slag
2. Grain de laitier totalement hydraté
Totally hydrated granulated slag
3. Hydrates

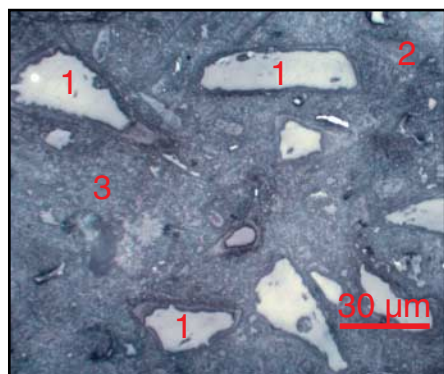


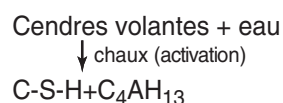
Figure 3 - Microscopie optique en lumière réfléchie sur section polie d'une matrice contenant du laitier de haut fourneau
Optical microscopy in reflected light on a polished section of a matrix containing blast furnace slag

formés sont la merwinite (C₃MS₂) et les méllilitites, qui correspondent à une solution solide avec un pôle magnésien : akermanite (C₂MS), et un pôle alumineux : géhlenite (C₂AS),

Cendres volantes

Les cendres volantes sont des co-produits de la combustion du charbon pulvérisé dans les centrales thermiques. Elles sont obtenues par dépoussiérage électrostatique ou mécanique de particules pulvérulentes provenant du courant de gaz des chaudières, alimentées au charbon pulvérisé. Les cendres obtenues par d'autres méthodes ne doivent pas être utilisées dans les ciments conformes à la norme NF EN 197-1.

Les cendres volantes se présentent généralement sous forme de sphères de verre solide (voir figure 4), et peuvent être partiellement ou totalement cristallisées. Ces sphères peuvent être creuses ou pleines et ont un diamètre compris entre un et 100 µm. Comme le laitier granulé, les cendres volantes ont besoin d'être activées pour développer des propriétés hydrauliques. Leur activation par la chaux libérée lors de l'hydratation du clinker conduit à la formation des produits suivants :



Les cendres volantes utilisées en tant que constituant principal du ciment^[1] et en tant qu'addition minérale^[3, 4] peuvent être de nature silico-alumineuse ou silicocalcique. Les premières ont des propriétés pouzzolaniques, alors que les secondes, en plus, peuvent développer des propriétés hydrauliques.

La composition chimique moyenne des cendres volantes est difficile à établir dans la mesure où ces dernières sont fortement hétérogènes en raison de plusieurs facteurs liés à la combustion du charbon (type de charbon, température de fusion, température et vitesse de refroidissement).

Fumée de silice

La fumée de silice est un coproduit industriel de la fabrication du silicium métallique ou de divers alliages de ferrosilicium. La fumée de silice est produite lors de la réduction du quartz très pur par du charbon dans un four à arc électrique. Elle est recueillie par filtration des gaz qui s'échappent lors de la combustion.

La fumée de silice se présente généralement sous forme de particules sphériques dont le diamètre moyen est de l'ordre de 0,1 µm (voir figure 5). Ces particules sont essentiellement vitreuses, ce qui en fait un produit hautement pouzzolanique.

Comme le laitier de haut fourneau et les cendres volantes, la fumée de silice peut être utilisée en tant que constituant principal du ciment^[1] et en tant qu'addition minérale^[5], notamment dans la fabrication des bétons à hautes performances (BHP). Sa réaction avec la chaux libérée au cours de l'hydratation du ciment Portland permet de former des silicates de calcium hydratés (CSH).

1. Cendre volante en cours d'hydratation
Fly ash under hydration
2. Cendre volante totalement hydratée
Totally hydrated fly ash
3. Hydrates
4. Carbone imbrûlé / *Unburnt carbon*

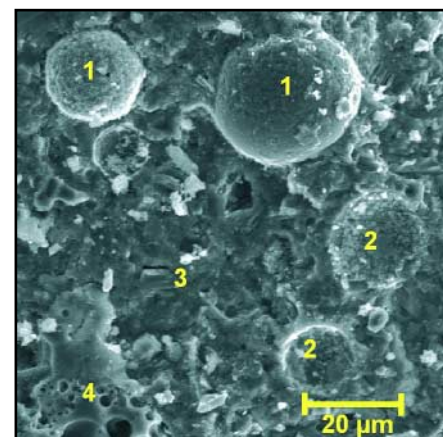


Figure 4 – Aspect d'une matrice cimentaire contenant des cendres volantes au MEB
Aspect of a cement matrix contained fly ash (SEM)

Les fumées de silice sont en général constituées de 85 à 98 % de silice. Elles présentent une surface spécifique de l'ordre de 20 à 23 m²/g.

Pouzzolanes

Les pouzzolanes naturelles sont essentiellement des substances d'origine volcanique ou des roches sédimentaires ayant une composition chimique et minéralogique appropriées. Elles sont essentiellement composées de silice, d'alumine et de fer, et développent naturellement des propriétés pouzzolaniques. Les pouzzolanes artificielles correspondent à des produits essentiellement composés de silice, d'alumine et d'oxydes de fer qui, activés thermiquement, développent des propriétés pouzzolaniques (argiles ou schistes par exemple).

Les pouzzolanes ne durcissent pas elles-mêmes en présence d'eau, mais elles réagissent à température ambiante en présence d'eau, avec l'hydroxyde de calcium Ca(OH)₂ libéré au cours de l'hydratation du clinker, pour former des CSH et des aluminates de calcium hydratés. Ces composés sont semblables à ceux formés lors de l'hydratation des matières hydrauliques. Elles peuvent être utilisées en tant que constituant principal du ciment^[1] et en tant qu'addition minérale^[6].

Fillers

Les fillers sont des produits obtenus par broyage fin ou par pulvérisation de certaines roches naturelles ou non, agissant sur certaines qualités du ciment (maniabilité, diminution de la perméabilité et de la capillarité, réduction de la fissurabilité...) grâce à leur granulométrie appropriée. Les fillers les plus utilisés en France sont des fillers calcaires^[7]. Ils sont inertes car ils n'ont aucune action chimique sur les ciments en présence d'eau. Ils jouent essentiellement un rôle de remplissage, permettant d'optimiser la compacité des bétons.

LES ADJUVANTS

Afin d'améliorer les performances du matériau à l'état frais et durci, des adjuvants sont de plus en plus ajoutés aux matrices cimentaires, en très faibles quantités (moins de 1 % par rapport au poids du ciment), généralement lors du malaxage. Les adjuvants sont des produits organiques ou minéraux classifiés par la norme européenne EN 934-2^[8]. Géné-

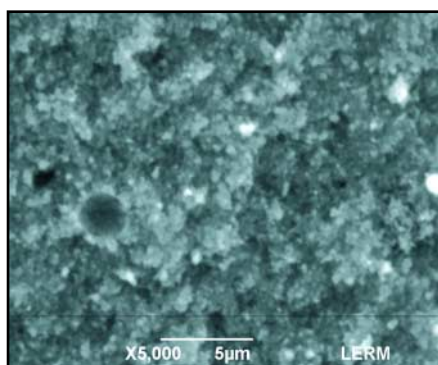


Figure 5 – Aspect d'une matrice contenant des fumées de silice (photo MEB)

Aspect of a matrix containing silica fume (photo SEM)

ralement, un adjuvant est destiné à une action principale, mais il peut présenter également des actions secondaires (effets secondaires). L'efficacité et les effets secondaires peuvent varier, notamment en fonction du ciment. Les mécanismes d'interaction adjuvant-ciment (ou adjuvant-adjuvant quand plusieurs adjuvants sont utilisés) ne sont pas encore totalement cernés. Il est généralement conseillé de réaliser des essais de convenance dans les conditions du chantier. Bien qu'il soit d'une grande utilité pratique, l'adjuvant n'est pas un remède à un mauvais dosage ou à une mise en œuvre incorrecte.

La classification des adjuvants est la suivante :

- plastifiants réducteurs d'eau : ce sont des produits à base de lignosulfonate. Dosés entre 0,3 et 0,5 % du poids de ciment, ils se fixent par adsorption à la surface du ciment, provoquant une défloculation des grains et une lubrification de la pâte, améliorant ainsi la maniabilité en réduisant la quantité d'eau (5 à 10%) ;
- superplastifiants hautement réducteurs d'eau : ils provoquent les mêmes effets que les plastifiants, mais avec une intensité plus importante permettant une réduction d'eau de 15 à 25 %. Ce sont des produits de synthèse ; les plus utilisés sont les résines mélamines sulfonées, les naftalène-sulfonates et les vinyl sulfonates ;
- rétenteurs d'eau : généralement utilisés en poudre, ils permettent de réduire le ressuage et d'améliorer la cohésion (des bétons à faible dosage en ciment) ;
- entraîneurs d'air : ils permettent la formation et la stabilisation de très nombreuses bulles dans la matrice (diamètre compris entre quelques microns et quelques dizaines de microns). Ils augmentent la résistance au gel et

améliorent également la plasticité et l'ouvrabilité ;

- accélérateurs : ils augmentent la vitesse d'hydratation et entraînent une prise plus rapide. Deux types se distinguent : les accélérateurs de prise (alcalis, carbonates et sulfates de sodium ou de potassium), et les accélérateurs de durcissement (chlorure et carbonates). Les adjuvants à base de chlorures sont à éviter dans les bétons armés. L'utilisation des accélérateurs induit une augmentation des résistances initiales, mais peuvent entraîner une légère diminution des résistances à 28 jours ;
- retardateurs : ils retardent plus ou moins l'hydratation et le début de prise. Ils compensent les effets de haute température et prolongent la période avant la prise (utilisés pour le pompage des bétons pour les grandes structures...). Ce sont les métaux lourds Pb, Zn, Sn, sucre, acide gluconate, tartrique.

The cementitious hydraulic binder based matrix, also known as cement paste, corresponds to a solid phase assembly, consisting primarily of hydrates. The entangled hydrates provide adhesion of the materials, such as in mortars and concretes, and truly act as glue, and sometimes are at the origin of some very high mechanical performances. Nevertheless, no matter how compact it may be, the cementitious matrix remains, more or less, a porous media, in which material transport (liquid solutions, gases and colloidal particles), chemical reactions, and phase variations can occur. These phenomena bring about changes in the physical and physico-chemical properties which can sometimes have a serious effect on the strength of the material.

Thus, to obtain good mechanical performances and sufficient strength requires selecting cement and a cementitious material formula which are suitable for the overall conditions.

MAJOR CONSTITUENTS OF CEMENT

The EN 197-1 [1] standard specifies twenty seven traditional cement types.

Clinker

Clinker, a basic constituent of ordinary Portland cements, is obtained from firing a mixture of about 80% limestone and 20% clay at high temperature (1,450 °C) through a process known as clinkerisation, of a mix containing 80% of limestone and 20% clays. It can be produced by four methods: wet, semi-wet, dry (most frequent) and semi-dry.

Clinker is composed of four major mineral phases, known as hydraulic phases. It also holds low quantities of alkalis (Na₂O, K₂O) and traces of heavy metals. Moreover, it sometimes holds low proportions of quicklime (CaO) and/or magnesia (MgO). The latter are strictly monitored; their content needs to be limited for fear of swelling in the presence of water. The distinguishing properties and the characterisation of the different phases can be determined by optical microscopy on polished thin sections (see figure 1).

After being discharged from the kiln the clinker is finely ground with about 5% gypsum (calcium sulphate) in order to regulate its setting properties. The product thus obtained is Portland cement. Mixed with water, cement yields a blended cement paste constituted of three solid hydrated phases and of one alkali interstitial liquid phase that impregnates a network of pores and capillaries.

The major hydration reactions are set-out hereinafter. Figure 2 shows hydrates formed in a cement paste one week after mixing with a water/cement ratio of 0.5), (micrograph taken with a SEM (scanning electron microscope) on a fresh broken sample).

Besides, hydration reactions release a more or less significant amount of heat depending on the mineral composition of the cement.

All of the reactions occur simultaneously. During the first two reactions, the calcium-silicate-hydrate (C-H-S) stoichiometry is only approximate, CSH does not crystallise much or not at all, and several types of CSH are present.

The very fast C₃A hydration, is slowed by the addition of gypsum to avoid early stiffening of the cement paste. C₃S hydration also occurs rapidly, immediately on contact with water. C₂S and C₄AF hydrates more slowly. The hydration of clinker grains may carry on for several months or years.

Initial setting corresponds to the sudden increase in the cement paste's viscosity and to its increase in temperature. The final setting corresponds to the regular and progressive transformation of the cement paste into a rigid block. This is the beginning of the hardening process. The latter takes longer and changes depending on the nature of the binder. CSH increases the strength of the cement paste, and represents about 70% of the hardened cement matrix. Portlandite contributes to very early strengths; its content is about 20%. Aluminates and hydrated calcium sulfo-aluminates (ettringite and mono sulfo-aluminates) also contribute to mechanical strengths, and represent about 10% of the hardened matrix.

Mineral additions and admixtures

Cements, constituted mainly of clinker, may also contain other mineral components as additives to the clinker and may or may not have pozzolanic or hydraulic properties. These same constituents can be introduced in concretes and mortars as additives.

Hydraulic properties mean that the material has the capacity to harden and to set in the presence of water. Pozzolanic properties mean that the material can combine, in the presence of water, with lime at ambient temperature and to impart hydraulic properties to it.

These constituents, when substituted for part of the clinker, act on the properties of the material both in their fresh state and hardened state. Indeed, they change the cement's hydration process and the hydrated product's structure. Their incorporation thus acts on their workability, porosity, perviousness, diffusivity and on the mechanical strengths of cementitious materials.

Moreover, their uses constitute both an economic advantage, their cost being less than for clinker, and an environmental advantage. We generally make a distinction between:

– added reagents: they react with the Portland cement and form hydrates. These include additives having latent hydraulic properties (blast furnace slag) or pozzolanic (silicate or calcareous fly-ashes, silica fume), that mainly involve industrial by-products. Natural pozzolans involve products of volcanic origin (rich in silica and in alumina) that have natural pozzolanic properties, or thermally activated products (clays

and schists for example). The latter, are also referred to as artificial pozzolans;

– nearly inert additives (limestone fillers): they do not react with the Portland cement but they modify the properties of the materials, especially due to their fine particle sizing to work as a filler thus improving some properties of the freshly hardened material

Blast furnace slag

Blast furnace slag is a by-product that results from processing iron ore to make pig iron. It includes all of the waste extracted from the ore. When the latter is very rapidly cooled by quenching, the resulting slag is basically vitrified and generally referred to as granulated slag (which means non crystallised). Granulated slag shows interesting characteristics as a major constituent of cement [1] and as a mineral additive [2].

Granulated slag is essentially a compound with latent hydraulic properties, i.e. that it requires to be activated to achieve these properties. Obviously, adding water to a sample of vitrified slag will not cause the mixture to harden in any way. To set, the slag must be submitted to a calcareous, sulfatic or sulfo-calcareous activation or by alkalis. Two examples of hydration reactions and granulated slag are given hereafter:

Granulated slag + water
↓ lime (activation)
C-S-H, C₄AH₁₃

Portland cement (activation)
Granulated slag + water → C-S-H

Ettringite [3CaO.Al₂O₃.3CaSO₄.32H₂O]
Hydrated calcium monosulfoaluminate [CaO.Al₂O₃.CaSO₄.12H₂O]
Hydrogrenat [Al₂O₃.3CaO.6H₂O]
Hydrotalcite [Mg₆Al₂(CO₃)(OH)₁₆.4H₂O]

In the presence of Portland cement, the slag can be activated by the lime which is freed by the hydrated clinker and by the calcium sulphate (a set regulator) The hydraulic properties of the slag (reactivity) are primarily influenced by its degree of vitrification, by its chemical and mineralogical composition of the particles as well as by their fineness.

Degree of vitrification

The degree of vitrification is directly proportional to the cooling speed of the slag. Slow cooling leads to the crystallisation of the slag; its reactivity in this

case is low. On the other hand, a rapid cooling of the slag will result in an amorphous or vitreous structure that gives the slag its binding properties. Generally, the granulated slag will usually contain a minimum of 75% of vitreous phase.

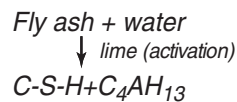
Chemical composition

The chemical composition of the slag is also an important factor given that it influences the degree of vitrification achieved during quenching as well as the reactivity of the glass during hydration. Table 1 shows the major oxides contained in the slag as well as the range of their typical variations. The main minerals formed, when the slags are partially crystallised, are merwinite (C_3MS_2) and melilites that include a solid solution with a magnesium pole figure: akermanite (C_2MS), and an aluminium pole figure: gehlenite (C_2AS).

Fly ash

Fly ash is a by-product of burning pulverised coal in coal-fired power plants. It's obtained by electrostatic or mechanical precipitation of the fine particles collected from the gas stream of the pulverised coal-fired boilers. Fly ash obtained by other methods should not be used in cements according to the NF EN 197-1 standard.

Fly ash are usually in the form of solid glass spheres (see figure 4) and can be partially or totally crystallised. These spheres can be hollow or solid and have a diameter of between one and 100 μm . Similarly to the granulated slag, fly ash also requires to be activated in order to achieve hydraulic properties. Their activation by the lime liberated during the hydration of the clinker leads to the formation of the following products:



The fly-ash used both as a major constituent of cement^[1] and as a mineral additive^[3, 4] may be of a silico-alumina or silico-calcareous nature. The former have pozzolanic properties whereas the latter, in addition to this, can achieve hydraulic properties

The average chemical composition of fly-ash is difficult to establish to the extent that fly-ash is highly heterogeneous due to several factors which are linked to coal combustion (type of coal, melting temperature, cooling temperature and speed).

Silica fume



Also available in French

Clay bricks and rooftiles

Manufacturing and properties

The objective of this book is to outline the present state of the science in this industry and techniques in the field as clearly as possible. The book deals with raw materials (clay in the quarry

and additives in the clay mixture), process fundamentals (mixture preparation, product shaping, drying, firing, etc.), machines and plants, and it also reviews the impact on the environment and the industry's search for quality.

The mechanical, thermal, hydric and durability properties of heavy clay products are also examined. The perspectives that new technological developments offer to users, and the recent product evolutions are also reviewed. Finally, the new European standardisation and the CE marking are briefly described.

This book is, above all, for those with a basic scientific knowledge and who are not familiar with this material, but use it or have an interest in it: ceramic engineers, building engineers and technicians, architects, real estate experts, students, and anyone concerned by tiles and bricks.

This book is a collective work: it was written by Dr Michel Kornmann, former Technical Director of the CTMNC (Technical Centre for Construction Materials), with the help of a number of engineers from the Technical Centre for Construction Materials specialised in ceramics.

Size: 160 x 250 mm
 Number of pages: 292 - 72 figures and 71 tables + numerous appendices
 ISBN : 2-904845-32-1 - Unit selling price: 45 € (Excluded VAT) + shipment
Société de l'Industrie Minérale - 17 rue St-Séverin - 75005 Paris - France
 Tel. +33 (0)1 53 10 14 74 - Fax +33 (0)1 53 10 14 71
 Email : c.grau@lasim.org

Downloadable order form on:
www.lasim.org/docs/bdc/bdc_kornmann_en.pdf

ORDER FORM

Order now your copy to:
 Société de l'Industrie Minérale - 17 rue St-Séverin - 75005 Paris
 Tel.: +33 (0)1 53 10 14 70 - Fax: +33 (0)1 53 10 14 71

COMPANY:

Name / Surname:

Address:

Postal Code:

Town:

Country:

Tel.: **Fax:**

EEC VAT registration number:

Please send me **copy/copies of the book Clay bricks and rooftiles – Manufacturing and properties at the price of:**

France: 45,00 € + VAT 5,5 % (2,48 €) + shipment 7,12 € = **54,60 € TTC**
 Abroad: **45 € + shipment (on request)**

by cheque Payment enclosed:
 by bank transfer or credit card (contact us)

Name **Signature**

For all information, contact Claire GRAU
 Tel.: +33 (0)1 53 10 14 74 - Fax: +33 (0)1 53 10 14 71 - Email: c.grau@lasim.org

Precipitated silica fume is an industrial by-product of metallic silicon production or of various ferrosilicon alloys. It is produced during the reduction of very pure quartz with coal in an electric arc furnace and recovered by filtering the combustion exhaust gases.

Silica fumes usually come in the shape of very finely divided spherical particles that have an average diameter of about 0.1 µm (see figure 5). These particles are basically vitreous in nature, which makes it a highly pozzolanic product.

Similarly to blast furnace slag and to fly ash, precipitated silica fumes can be used as a major constituent of cement^[1] and also as a mineral additive^[5], especially for making high performance concretes (HPC). Its chemical reaction with the lime freed during the hydration of Portland cement makes it possible to form hydrated calcium silicates.

Precipitated silica fumes usually contain 85 to 98% silica. They have a specific surface area of about 20 to 23 m²/g.

Pozzolana

Natural pozzolana are basically products of volcanic origins or sedimentary rocks that have the appropriate chemical and mineralogical composition. They are primarily composed of silica, alumina and iron, and are able to naturally achieve pozzolanic properties. Artificial pozzolana correspond to products essentially composed of silica, alumina and iron oxides, which thermally activated, develop pozzolanic properties (clays or schists for example).

Pozzolana do not harden on their own when mixed to water, but they do react, when mixed with water at ambient temperature, with the calcium hydroxide Ca(OH)₂ that is freed during the hydration of the clinker, to form CSH and hydrated calcium aluminates. These compounds are similar to those formed during the hydration of hydraulic materials. They may be used as major constituent of cement^[1] and as a mineral addition^[6].

Fillers

Fillers are products that are obtained by fine grinding or by pulverizing rocks found in nature or not, that react because of some of the properties of cement (workability, reduction of perviousness and capillarity, reduction of cracking) thanks to their suitable particle sizing. The most

used fillers in France are calcareous fillers^[7]. These fillers are inert given that they do not react chemically with cements in the presence of water. They basically play a filling role that allows optimizing the compactness properties of concretes.

ADMIXTURES

In order to improve the performances of the material in its fresh and hardened state, admixtures are more and more often added to the cementitious matrices, in small quantities (less than 1% as compared to the cement weight), usually during the mixing operation. Admixtures are organic or mineral products classed under European standard EN 934-2 [8]. Generally, an admixture is designed for a main purpose, but secondary benefits can also result from its addition. The efficiency and the secondary benefits can vary, depending in particular on the cement. The admixture/cement interaction mechanisms (or admixture-admixture when several admixtures are used) are not as yet quite understood. It's usually recommended to carry out suitability tests for given site conditions. Although they are very useful in practice, admixtures are not to be confused as a remedy against poor mixing or implementation practices.

Admixtures are classified as follows:

- water reducing plasticisers: these are lignosulfonate based products. When added in quantities of between 0.3 and 0.5% by weight of cement, they bond by adsorption to the cement surface, bringing about a deflocculation of the particles and a lubrication of the paste, thus improving workability by reducing the amount of water (5 to 10%);
- highly water reducing superplasticizers: they bring about the same effects as the plasticizers but with greater intensity and make it possible to reduce water by 15 to 25%. These are synthetic products; the most commonly used are sulfonated melamine resins, naphthalene sulfonate and vinyl sulfonate compounds;
- water retentive agents: usually used in powder form, they make it possible to reduce bleeding and to improve cohesion (for concretes of low cement contents);
- air-entraining agents: they make it possible to form and to stabilise a large number of air bubbles in the matrix (diameter between a few microns to some

tens of micron). They increase resistance to freezing and also improve plasticity and workability;

- setting agents: they increase the hydration speed and cause the concrete to set more rapidly. There are two types of setting agents (alkalis, carbonates and sodium or potassium sulphates), and hardening agents (chlorides, carbonates). Chloride based admixtures should be avoided in reinforced concretes. The use of setting agents results in an increase of the initial strength, but can also result in slightly lowering the 28-day strength;
- retarders: they delay more or less the hydration and the setting of the cement mixtures. They compensate for the effects of high temperature and extend the period prior to setting (used for pumping concretes for major structures). They include heavy metals e.g. Pb, Zn, Sn, sugar, gluconic and tartaric acids. ■

Documents de référence Reference documents

- [1] NF EN 197-1 (P 15-101-1) : Ciment - Part. 1 : Composition, spécifications et critères de conformité de ciments courants
- [2] NF P 18-506 : Additions pour béton hydraulique - Laitier vitrifié moulu de haut fourneau
- [3] NF EN 450 (P 18-050) : Cendres volantes pour béton - Définitions, exigences et contrôle de qualité
- [4] P 18-050-1 (NF EN 450-1 + A1) : Cendres volantes pour béton - Partie 1 : Définition, spécifications et critères de conformité
- [5] P 18-502-1 et 2 (NF EN 13263-1 et 2) : Fumée de silice pour béton - Partie 1 : Définitions, exigences et critères de conformité. Partie 2 : Évaluation de la conformité
- [6] NF P 18-308 : Bétons - Pouzzolane
- [7] NF P 18-508 : Additions pour béton hydraulique - Additions calcaires. Spécification et critères de conformité
- [8] EN 934-2 : Adjuvants pour béton, mortiers et coulis – Partie 2 : adjuvants pour béton – définition, exigences, conformité, marquage et étiquetage.