

Naissance et triomphe du ciment Portland
Advent and triumph of the Portland cement

DU TÂTONNEMENT INDUSTRIEL À LA CHIMIE DES CIMENTS

FROM INDUSTRIAL SCALE ATTEMPTS TO REAL CEMENT CHEMISTRY

par /by Gilles Martinet, directeur général / General Manager et / and Philippe Souchu, documentaliste / Information Officer, Laboratoire d'études et de recherches sur les matériaux / Materials Research Laboratory (Lerm), Arles

Cet article fait suite à celui paru dans CBPC 889 : Entre chaux et ciment Portland, la naissance du ciment naturel. Nous y avons suivi les tâtonnements des recherches sur l'hydraulicité de la chaux, jusqu'aux travaux de Vicat qui, fort utiles aux ingénieurs, ne firent pourtant pas l'objet d'un brevet.

This article follows the previous article published in CBPC 889. "Between lime and Portland cement, the birth of natural cement." We followed the first tentative research on lime hydraulicity up to and including the works by Vicat, which although quite useful to anyone ingenious enough, were yet never the subject of a patent.

En 1824, l'Anglais Joseph Aspdin réussit à fabriquer une chaux éminemment hydraulique en cuisant à haute température un mélange de calcaire et d'argiles, qu'il appela ciment Portland.

Le dépôt et l'exploitation de son brevet par J. Aspdin la même année, valut à ce maçon, devenu un industriel, renommée, reconnaissance et, peut-être, une relative fortune. On peut lire sur une plaque de l'hôtel de ville de Leeds les mots suivants :

"En mémoire de Joseph Aspdin, de Leeds, maçon tailleur de pierre, 1779-1855. Dont l'invention du ciment Portland, brevetée le 21 octobre 1824, suivie d'un siècle d'améliorations dans sa fabrication et son usage, a fait du monde entier son débiteur."

LE BREVET D'ASPDIN

Les termes de cette plaque sont sages et conformes à l'essentiel de la littérature consacrée à l'histoire du ciment : cette date du brevet d'Aspdin n'est certainement pas celle de l'invention du ciment Portland. Il s'agit d'un repère conventionnel à partir duquel un enchaînement de progrès technologiques et scientifiques va permettre l'avènement du ciment que nous connaissons aujourd'hui sous ce nom. Mais les insuffisances du procédé d'Aspdin (qu'améliorera néanmoins son fils William) sont pointées par Redgrave, puis par Butler :

"Aspdin n'a pas indiqué la quantité exacte d'argile à employer, ce qui, pourtant, est une spécification fondamentale..." (Redgrave, 1894).

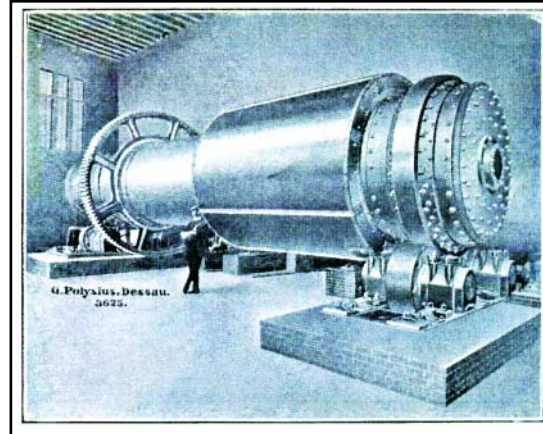


Figure 1 – Broyeur à boulets tubulaire, Allemagne / Tubular ball mill, Germany, (Schott, 1910)

"Il est à peine nécessaire d'ajouter que ce ciment diffère considérablement du ciment Portland de nos jours, dans la mesure où la calcination n'était pas portée jusqu'à vitrification, laquelle est aujourd'hui reconnue comme étant caractéristique de la cuisson du ciment, de manière à transformer la matière première mécaniquement mélangée en composés chimiques appropriés..." (Butler, 1899). Ce lecteur des travaux de Le Chatelier, dont la thèse date de 1883, aborde également la question du broyage :

"Ce qui, alors, était considéré comme un ciment parfaitement broyé, serait aujourd'hui rejeté avec mépris par le constructeur même le moins sûr..." (Butler, 1899)

Sont donc ici énoncés les trois éléments décisifs de progrès de la fabrication du ciment Portland :

- précision et régularité des proportions des mélanges argile-calcaire ;
- finesse du broyage du mélange ;
- cuisson du mélange à température convenable.

Les insuffisances d'Aspdin, qui peuvent aussi bien être comprises comme de la rétention d'information dans un secteur déjà soumis à la concurrence industrielle entre producteurs de ciments naturels, éveillèrent évidemment la curiosité d'autres fabricants de ciment. Parmi eux, c'est Johnson (employé par White) qui étudia le plus à fond le produit d'Aspdin. Il ne perça pas exactement le secret de fabrication, mais les expériences qu'il fit autour de 1845 sur ce produit lui montrèrent l'importance de la calcination du mélange, calcination pour laquelle il fixa les températures convenables et mélange pour lequel il fixa les proportions. Johnson prétendait donc être le véritable inventeur du ciment Portland et, en 1911 (il avait alors 101 ans), il écrivait que *"le ciment d'Aspdin ne ressemblait pas plus à du ciment d'aujourd'hui que la chaux ne ressemble à du fromage..."*

LES MOTEURS DE L'ÉVOLUTION DU CIMENT

Les progrès des fours sont la clé d'une cuisson adéquate du clinker et d'un processus réellement économique de fabrication.

Le premier gros défaut du four qu'utilisait Aspdin (le *bottle kiln* ou four rond) était qu'il devait être alimenté en matériau sec. Son séchage exigeait des installations et une manutention spéciales, forcément onéreuses. L'idée vint donc à Johnson, dont nous avons déjà fait la connaissance, de combiner la cuisson et le séchage préalable du mélange. Il breveta (1872), un *four à chambre* dit de Johnson, qui récupérait la chaleur du four pour sécher le mélange humide issu du broyage. Ce four, dont l'efficacité fut croissante à mesure des améliorations qui lui furent apportées, fut utilisé en Grande-Bretagne jusqu'en 1903, ce qui fit écrire à Davis que cette période de l'histoire du ciment fut *l'ère du four à chambre*. Le four à chambre de Johnson allait de pair avec l'introduction du procédé de broyage semi-humide que Goreham breveta lui aussi en 1872.

Le second défaut du four d'Aspdin était que sa température n'excédait pas celle du four à chaux et que, de plus, la cuisson y étant irrégulière : des fournées entières de matériau pouvaient être défectueuses par manque de cuisson. Comme, enfin, son fonctionnement était intermittent, sa mise en température consommait beaucoup de combustible.

Le four droit coulant ou *shaft kiln* fut introduit dans les années 1880. Il s'agissait d'une modification des fours précédents : on alimentait le four en matériau et en combustible par le haut. Le clinker cuit s'écoulait par le bas. Le process dès lors, devenait continu, d'autant plus que ce four fut adopté en Europe et qu'on en mécanisa l'alimentation et l'évacuation.

La grande révolution dans la continuité du process de production du ciment vint finalement de la mise en service du four rotatif. Th. Crampton en breveta un dès 1877. Ce fut un échec. En 1885, l'américain F. Ransome déposa un brevet et installa plusieurs fours en Angleterre, où ils connurent tous des problèmes de fonctionnement.

Ce sont encore deux Américains, Hurry et Seaman qui, en 1898, améliorèrent les fours précédents. Ils installèrent en 1900 les premiers fours rotatifs opérationnels

d'Angleterre pour l'approvisionnement en ciment des travaux du port de Douvres. La construction du premier four à tube rotatif allemand a eu lieu à la même époque, en 1896, à l'initiative de Carl von Forell. On adjoignit au four rotatif un refroidisseur qui facilitait le broyage et améliorerait la qualité du clinker. Le développement du four rotatif permit donc, en consacrant le procédé continu de fabrication, un accroissement du volume de la production et contribua également à la réalisation d'un produit plus homogène où la finesse du broyage et la liaison des éléments minéraux exigèrent finalement un retardateur de prise. C'est pour contrôler l'hydratation de l'aluminate tricalcique qu'on ajouta alors du gypse à la phase de broyage.

Parallèlement aux progrès des fours, on améliora les procédés de broyage. Si le procédé semi-humide de Goreham fut un progrès, la mise au point du broyeur à boulets – qu'on utilisa d'abord en Allemagne vers 1880 – fut décisive pour l'obtention de la finesse de la mouture et donc de la réactivité du clinker.

COMPRÉHENSION DE LA CHIMIE DU CIMENT

L'année 1887 est un tournant de l'histoire du ciment : Ransome tente d'utiliser pour la première fois le four rotatif ; c'est également l'année où Louis le Chatelier publie sa thèse : *Recherches expérimentales sur la constitution des mortiers hydrauliques*. Ces travaux sont aujourd'hui bien connus et sont la base de la chimie des ciments.

Dix ans plus tard, en 1897, A. E. Tornebohm, qui ne connaissait pas les travaux du Français, confirmera la thèse de Le Chatelier sur les constituants du clinker et nommera les phases minérales du ciment (alite, bélite, célite...)

Les recherches sur la chimie du ciment ne s'arrêteront plus et feront l'objet de confrontations internationales. On date le premier colloque sur la chimie des ciments à 1918, parce qu'il a fait l'objet d'actes publiés, mais une réunion de l'*International Association for Testing Materials* s'était tenue en 1897 à Stockholm. Une autre a eu lieu en 1901 à Budapest, puis une autre encore en 1906 à Bruxelles, réunions au cours desquelles Le Chatelier, entre autres, a fait des communications.



Figure 2 – Broyeur à boulets, coupe, Allemagne / *Cross-section of ball mill, Germany* (Redgrave, 1895)

ÉVOLUTION DE LA MATRICE

R. G. Blezard a différencié les étapes du développement du ciment Portland par l'étude minéralogique des divers assemblages. En étudiant les

assemblages minéraux non hydratés des mortiers par microscopie à lumière réfléchie, il a proposé une classification des ciments historiques :

- ciment proto-Portland ;
- ciment meso-Portland ;
- ciment Portland normal.

Selon les travaux de R. G. Blezard, le ciment proto-Portland est essentiellement un mélange calciné de calcaire et d'argile, au sein duquel la liaison CaO-SiO_2 est peu marquée, la température de cuisson ayant été trop faible pour produire un composé de synthèse. Le ciment meso-Portland reste un matériau très hétérogène. La liaison CaO-SiO_2 y est avérée, mais les phases sont pauvrement définies et le refroidissement a été lent.

Depuis le ciment meso-Portland d'Aspdin (le fils) et de Johnson, les recherches d'amélioration et la compétition industrielle ont principalement porté sur la capacité du produit hydraté à développer de la résistance. L'augmentation de la température dans les fours a permis la production de silicates à plus forte teneur en chaux, ce qui est déterminant pour la résistance du matériau. Le caractère hétérogène du ciment meso-Portland en faisait un liant à prise lente qui ne requerrait donc pas l'ajout de gypse.



Figure 3 – Four rotatif, cimenterie de Weisenau près de Mainz, Allemagne / *Rotary dryer, cement plant in Weisenau near Mainz, Germany* (Schott, 1910)

SPÉCIFICATIONS ET NORMALISATION

Le développement de l'usage du ciment Portland, surtout depuis la généralisation de l'usage du béton, amena le besoin de spécification du produit et d'essais de performances sur lesquels s'accorder. Butler introduit ainsi la partie de son ouvrage destiné aux essais des ciments :

"L'objet de l'essai du ciment est de s'assurer de sa valeur en tant que matériau de construction et, autant que possible, des caractéristiques qu'on peut attendre qu'il développe dans la mise en œuvre pratique."

Des spécifications apparurent donc dans différents pays, soit sous l'impulsion de la puissance publique pour garantir la qualité de l'approvisionnement (France), soit par la volonté des producteurs eux-mêmes. En Allemagne, dès 1877, une association des producteurs se constitua et publia aussitôt des règles de contrôle de qualité. *La norme des producteurs allemands pour la fourniture et les essais uniformes de ciment Portland* est citée in extenso par Butler (1899) et est assortie de la déclaration suivante :

"Les membres de l'Union des producteurs allemands de ciment Portland s'engagent à mettre sur le marché, sous la dénomination de ciment Portland, un matériau exclusivement formé d'un mélange dont des substances calcaires et argileuses forment les principaux ingrédients, calciné jusqu'au point de vitrification et réduit en une fine poudre." (1888). Tout contrevenant à cette définition était considéré comme contrefacteur et s'exposait à être exclu publiquement de l'Union.

En Angleterre, c'est Earle, fameux fabricant de ciment qui publia en 1898 ses *"Standard Methods of Testing Cement"* à des fins de qualité interne. Cette publication fut suivie de retirages, augmentés en 1901 et en 1904, qui préfigurent la *British Standard 12*, qui parut en décembre 1904.

CONCLUSION

C'est après la Première Guerre mondiale que se réalise réellement l'affirmation de Davis, formulée en 1924 et selon laquelle *"la fabrication du ciment a été menée comme une affaire empirique ; aujourd'hui elle s'est constituée comme l'une des plus grandes industries*

chimiques et est dirigée par le chimiste et l'ingénieur".

Doté d'un appareil industriel de production, d'un corpus de connaissances scientifiques et d'éléments consensuels de spécification et d'essais, le ciment Portland et ses usages allaient pouvoir sortir de l'ère des pionniers.

In 1824, the Englishman J. Aspdin was successful in producing a lime that was eminently hydraulic by calcining a mixture of limestone and clay that he named Portland. The submission and commercialisation of his patent by Aspdin in the same year, meant for this stonemason, then industrialist, fame, recognition and, probably a relatively large fortune. In the townhall of Leeds there is a plaque that reads:

"In memory of Joseph Aspdin of Leeds, Stonemason 1779-1855 Whose invention of Portland Cement, patented 21st October 1824 followed by a century of improvement in its manufacture and use has made the whole world his debtor"

ASPDIN'S PATENT

The words on this plaque are sober and agree with the literature devoted to the history of cement: the date on Aspdin's patent is most certainly not the date when Portland cement was invented. It is rather more like a traditional reference from which a chain of technological and scientific progress has made possible the advent of cement, as we know it today under this name. But the shortcomings of Aspdin's process (which will be nevertheless improved by his son William) have been pointed out by Redgrave and after that by Butler:

"Aspdin did not indicate the exact amount of clay to use, although this is a fundamental specification..." (Redgrave, 1894).

"It is hardly necessary to add that this cement is substantially different to today's Portland cement, to the extent where calcination was not driven to the point of vitrification, which is recognised nowadays as a basic firing property of cement,

in a manner to transform the mechanically mix raw materials into a suitable chemical compound..." (Butler, 1899). The reader of Le Chatelier's works, whose thesis dated of 1883, also tackles the issues of grinding:

"What was then considered a perfectly well crushed cement, would nowadays be rejected with contempt by the most inexperienced builder..." (Butler, 1899).

Consequently we have set out herewith the three critical components of progress that contributed in manufacturing Portland cement:

- accuracy and consistency of the clay-limestone mixture ratios;*
- grinding fineness of the mixture;*
- firing of the mixture at a suitable temperature.*

The inadequacy of Aspdin's work, which could have been left out for the purpose of withholding information in a business sector already submitted to heavy industrial competition between producers of natural cements, obviously awoke the curiosity of other cement manufacturers. Amongst them, it was Johnson (employed by White) that studied Aspdin's product the most thoroughly. He did not quite crack the manufacturing secret, but the experiments he conducted around 1845 on this product demonstrated to him the importance of calcination of the mixture, for which he determined suitable temperatures and mixtures and also determined proper ratios. Johnson therefore claimed to be the real inventor of Portland cement and in 1911 (he was then 101 years old) and wrote that "Aspdin's cement compared to today's cement was about as different as chalk and cheese..."

DRIVING FORCES IN THE DEVELOPMENT OF CEMENT

Advances made in producing better kilns are the key to provide suitable calcination of the clinker and a really economical manufacturing process.

The primary fault with the kiln used by Aspdin (the bottle kiln or round kiln) was that it had to be fed with dry materials. Drying required special facilities and handling that were inevitably costly. The idea obviously came to Johnson, whom we mentioned previously, to combine Advances made in cam1ombine ature.6d1, w2553 TD-

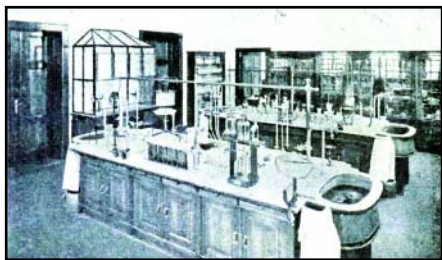


Figure 5 – Laboratoire de chimie de l'Association des producteurs allemands de ciment Portland à Carlhorst

Chemistry laboratory of the German Portland cement producers' association in Carlhorst (Schott, 1910)

ered the heat from the kiln to dry the wet mixture resulting from the grinding stage. This kiln increased its efficiency as improvements were made to it, and was used in Great-Britain until 1903, which lead Davis to write that this period of the cement history was the era of the chamber kiln. Johnson's chamber kiln operated in connection with the semi-wet grinding process patented by Goreham in the year 1872 as well.

The second fault with Aspdin's kiln was that its temperature did not exceed the temperature of a lime kiln and that, in addition to this, the firing was inconsistent: entire batches of materials could be deficient due to poor firing. Lastly, given that its operation was irregular, bringing the kiln to temperature consumed a lot of fuel.

Shaft kilns were introduced in the 1880's. It involved making changes to previous kilns: the kiln was fed with raw materials and fuel from the top. The fired clinker would exit at the bottom of the kiln. From then on the process became continuous, and all the more so given that this kiln took off in Europe where kiln feed and output were mechanised.

The big revolution in terms of process continuity for producing cement finally came by bringing the rotary kiln into service. Th. Crampton patented one as

early as 1877. It was a complete failure. In 1885, F. Ransome of the USA, submitted a patent and installed several kilns in England, where they all experienced operating problems.

It was two Americans once again, Hurry and Seaman that in 1898 improved the previous kilns. In 1900 they installed the first operating rotary kilns in England to supply cement for work on the Port of Dover.

The construction of the first German rotary kiln occurred at the same period, in 1896, under the initiative of Carl von Forell. A cooling system was added to the rotary kiln which made grinding easier and improved the quality of the clinker. The development of the rotary kiln has therefore allowed, along with the implementation of a continuous manufacturing process, to increase production volumes and also contributed in making a more homogeneous product where grinding fineness and the binding of the mineral components finally required a retarding agent. Gypsum was then added during the grinding stage in order to control the hydration of tricalcium aluminate.

In parallel with the progress made on rotary kilns, grinding processes were also improved. If Goreham's semi-wet process can be seen as a progress, the development on the other hand of the ball mill used firstly in Germany around 1880 - was a definite breakthrough for obtaining a suitable grinding fineness and consequently increase clinker reactivity.

UNDERSTANDING CEMENT CHEMISTRY

The year 1887 represents a turning point in the history of cement: Ransome attempts for the first time to use the rotary

kiln; it is also the year when Louis Le Chatelier publishes his thesis: Experimental research on the constitution of hydraulic mortars. These works are today quite well known and constitute the basis of cement chemistry.

Ten years later in 1897, A. E. Tornebohm, unaware of the Frenchman's work, confirmed Le Chatelier's thesis as regards the constituents of clinker and named the cement mineral phases known as: alite, belite, celite...

Research on cement chemistry was not ever going to stop and have been the subject of international disputes. The first known date of a Symposium on cement chemistry is 1918, as publication were issued about it but an International Association for Testing Materials Meeting was held in 1897 in Stockholm. Another one took place in 1901 in Budapest followed by another one in 1906 in Brussels, meetings in which Le Chatelier has among others, communicated.

DEVELOPMENT OF MATRICES

R. G. Blezard highlighted the difference between the various phases for developing Portland cement through mineralogical studies and mineral assemblages. By studying non-hydrated mineral assemblages of mortars using a reflected light microscope, he provided a classification of historical cements:

- proto-Portland cement;
- meso-Portland cement;
- normal-Portland cement.

According to R. G. Blezard's works, proto-Portland cement is predominantly a calcined mixture of limestone and clay, inside which the CaO-SiO₂ bond is weak, the firing temperature having been too

low to produce a synthetic compound. Meso-Portland cement remains a heterogeneous material. The CaO-SiO_2 bond has been substantiated, but the phases are poorly defined and cooling has been slow.

Since Asdpin's (the son) and Johnson's meso-Portland cement, research for improving it and market competition have mostly concentrated on the capacity of the hydrated product to develop greater strengths. Increasing kiln temperatures has allowed the production of higher lime content silicates, a determining factor in terms of material strength. The heterogeneous properties of meso-Portland cement made it a slow setting binder which consequently did not require the addition of gypsum.

SPECIFICATIONS AND STANDARDS

The development of Portland cement usage, especially since its widespread use, brought about the need to provide product specifications and performance tests that everyone could agree on. Butler thus introduced the part of his work intended for cement testing:

"The purpose of cement testing is to ensure ourselves of its value as a construction material and, as much as possible, to also ensure that it will meet the

properties we expect it will develop in practical applications."

Consequently, specifications appeared in a number of countries, spurred either by State intervention in order to guarantee the quality of the supply (France), or by the will of the producers themselves. In Germany, as soon as 1877, a manufacturer's association was constituted and it immediately published quality control regulations. The standard of the German producers for the supply and for harmonised Portland cement testing is cited in full by Butler (1899) and is accompanied by the following statement

"Members of the German Portland Cement Manufacturer's Union committed to put on the market, under the

Portland cement label, a material exclusively made from a mixture where the limestone and clay compounds constitute the major elements, calcined to the point of vitrification and ground down to a fine powder." (1888). Anyone not complying with this definition was considered as an infringer and subject to be publicly excluded from the Union.

In England, it was Earle, the famous cement producer, that published in 1898 his "Standard Methods of Testing Cement" for in-house quality purposes. This publication was followed by greater numbers of reprints in 1901 and 1904, prefiguring British Standard 12, issued on December 1904.

CONCLUSION

It was only after the First World War that