
Performances des Ciments Sur-Sulfatés

C. Baux¹, M. Laurans¹, C. Lanos², A. Pierre², J. Guilbert², M. Guillaume², A. Phelipot-Mardelé²

¹ K&Co Rennes, 20 av. des Buttes de Coësmes, Bat. 11, CS70839, 35708 Rennes CEDEX 7, christophe.baux@kandco.eu

² UEB - LGCGM, Equipe Matériaux Thermo-Rhéologie, INSA-IUT, Rennes – christophe.lanos@univ-rennes1.fr

RÉSUMÉ. Les ciments sur-sulfatés (CSS), sacrifiés sur l'autel de la productivité, pourraient constituer une alternative au ciment Portland ordinaire, tant du point de vue de l'impact CO₂ que de la réalisation de mortiers et bétons à bas pH. Le renouveau des ciments sur-sulfatés passe donc par une confrontation au contexte normatif nouvellement entré en vigueur. Dans ce papier, nous présentons les premiers résultats obtenus au laboratoire sur l'optimisation des compositions et des conditions de cure de tels ciments.

ABSTRACT. Super-sulfated cement (SSC) has been abandoned because of their lack of reactivity. Nevertheless, it could be an alternative to Ordinary Portland Cement (OPC) in terms of CO₂ impact as well as in the field of low pH mortars and concretes. Thus, super-sulfated cement must be reinvestigated according to the new European standards. Our first results on the optimization of the composition and of the curing conditions of such cements are presented herein.

MOTS-CLÉS : valorisation, ciment sur-sulfaté, impact environnemental, composition, cure, résistances mécaniques.

KEY WORDS: valorization, super-sulfated cement, environmental footprint, composition, curing, mechanical strength.

Introduction

Dans le contexte mondial actuel, les préoccupations écologiques en termes de préservation de l'environnement et développement durable sont présentes dans tous les débats et à tous les niveaux (politique, économique, sociétal). Le monde de la construction, par la quantité de matières premières exploitées et par la quantité de matériaux produits ne peut ignorer ce changement de mentalité. De gros efforts sont faits en ce sens pour réduire l'impact de la production de matériaux de construction sur l'épuisement des ressources naturelles et les émissions de CO₂.

Au niveau des liants hydrauliques, plusieurs solutions plus ou moins pertinentes existent (Juenger *et al.*, 2010)(Gartner, 2004). Parmi ces solutions, figure le ciment sur-sulfaté (CSS). Longtemps exploité pour la construction d'ouvrages en zone portuaire ou des bétons de masse, le ciment sur-sulfaté est tombé en désuétude face aux contraintes de productivité. En effet, la montée en résistance des mortiers et bétons de CSS, comme celle des ciments au laitier de haut fourneau, est plus lente que celle des mortiers et bétons de ciment Portland ordinaire (Michel, 2009). Une renaissance du ciment sur-sulfaté semble envisageable compte tenu de son faible impact CO₂ (le ciment sur-sulfaté est constitué de plus de 70% de laitier de haut-fourneau et sa fabrication ne nécessite pas de cuisson haute température contrairement au ciment Portland ordinaire). D'ailleurs, une norme européenne dédiée aux ciments sur-sulfatés a vu le jour en avril 2010 (NF EN 15743). Cette norme reprend tout ou partie du contenu de l'ancienne norme française (NF P15-313). A un détail près : là où la norme française imposait un taux de gâchage E/L = 0,40 ; la norme européenne reprend les conditions d'exécution des mortiers selon la norme EN 196-1 (c'est-à-dire E/L = 0,50). Il est donc nécessaire de revisiter et d'optimiser les compositions et conditions de maturation des mortiers et bétons de CSS pour pouvoir proposer des ciments « verts » conforme à la norme en vigueur. Nous présentons les premiers résultats obtenus au laboratoire sur des ciments sur-sulfatés constitués en très grande majorité de sous-produits industriels recyclés (laitiers de haut-fourneau et gypse chimique activé thermiquement, Kerysten® K&Co) et dont le bilan CO₂ est estimé (hors transport) à 50 kg/t de CSS produit.

Tableau 1. Gamme de formulation normalisée des ciments sur-sulfatés (norme NF EN 15743)

| Type | Notation | Composition (% massiques) | | | |
|------|------------------------|------------------------------|-------------------------|----------------------|------------------------------|
| | | Constituants principaux | | Autres constituants | |
| | | Laitier de haut fourneau (S) | Sulfate de calcium (Cs) | Clinker portland (K) | Constituants Secondaires (A) |
| SSC | Ciment sur-sulfaté SSC | $S \geq 75\%$ | $5 \leq Cs \leq 20$ | $0 \leq K \leq 5$ | $0 \leq A \leq 5$ |

Les essais sont réalisés sur la base du mortier normal (rapport massique liant:sable = 1:3) avec deux taux de gâchage ($E/L = 0,4$ et $0,5$) caractéristiques des anciennes et nouvelles normes liées aux CSS. Quatre types de conservation sont utilisés : salle humide, immersion à 20°C , immersion à 40°C et ambiante à 20°C . Les mesures de retrait et de variations pondérales sont suivies durant 90 jours. Les performances mécaniques sont évaluées à 2, 7, 28, 60 et 90 jours. Les échéances à 60 et 90 jours ne répondent pas à des demandes de la norme mais sont intéressantes à étudier compte tenu de la réactivité des ciments sur-sulfatés.

Les résultats obtenus avec les différentes formulations de liant sont comparés aux limites de classement indiquées par la norme (tableau 2).

Tableau 2. Classes de résistances normalisées des ciments sur-sulfatés (norme NF EN 15743)

| Classe de résistance | Résistance à la compression (MPa) | | | | Temps de début de prise (min) | Stabilité, expansion (mm) |
|----------------------|-----------------------------------|-----------|---------------------|-------------|-------------------------------|---------------------------|
| | Résistance à court terme | | Résistance courante | | | |
| | 2 jours | 7 jours | 28 jours | | | |
| 32,5L | - | ≥ 12 | $\geq 32,5$ | $\leq 52,5$ | ≥ 75 | - |
| 32,5N | - | ≥ 16 | | | | - |
| 42,5L | - | ≥ 16 | $\geq 42,5$ | $\leq 62,5$ | - | - |
| 42,5N | ≥ 10 | - | | | | - |
| 52,5L | ≥ 10 | - | $\geq 52,5$ | - | - | - |
| 52,5N | ≥ 10 | - | | | | ≤ 10 |

L : faible résistance à court terme ; N : résistance à court terme ordinaire

Protocole expérimental

Quatre compositions de ciments sur-sulfatés sont réalisées. Afin de limiter les variables, la quantité de laitier de haut fourneau est fixée à 85% conformément aux meilleurs résultats disponibles dans la littérature (Bijen *et al.*, 1981)(Erdem *et al.*, 1993)(Stark, 1999).

Dans un premier temps, seuls, les taux de ciment Portland et de gypse activé thermiquement évoluent :

- 85% de laitier de haut fourneau granulé moulu
- $(15 - x)\%$ de gypse thermiquement activé (Kerysten®, K&Co)
- $x\%$ de CEM I 52,5R (Lafarge – Le Teil) avec $0 \leq x \leq 5$.
- un superplastifiant commercial (SemperActis® DP20, K&Co), est utilisé si nécessaire pour ajuster la maniabilité du mortier.

La composition chimique et les caractéristiques physico-chimiques du laitier et du gypse activé thermiquement (Kerysten® ; K&Co) sont indiquées dans les tableaux 3 et 4.

Tableau 3. *Caractéristiques physico-chimiques du laitier utilisé dans cette étude*

| Laitier de Haut Fourneau Granulé Moulu (conforme à la norme NF EN 15167-1) | | | | | | | | | | |
|--|--------------------------------|--------------------------------|------|------------------------|-----|------------------|-----------------|---------------|-----------------|-----------------------|
| SiO ₂ | Al ₂ O ₃ | Fe ₂ O ₃ | CaO | MgO | MnO | TiO ₂ | SO ₃ | Cl | S ²⁻ | Na ₂ O eq. |
| 35,9 | 11,2 | 0,3 | 42,3 | 8,0 | 0,4 | 0,7 | 0,2 | 0,01 | 1,0 | 0,7 |
| Surface spécifique Blaine | | | | Masse Vol. Abs. | | | | Refus à 32 µm | | |
| 4300 cm ² /g | | | | 2890 kg/m ³ | | | | < 5% | | |

Tableau 4. *Caractéristiques physico-chimiques du gypse chimique thermo-activé*

| Teneur en CaSO ₄ | Diamètre moyen (D ₅₀) | Masse Vol. App. | Surface BET N ₂ |
|-----------------------------|-----------------------------------|-----------------------|----------------------------|
| ≥ 92% | 10 µm | 700 kg/m ³ | ≥ 8 m ² /g |

Chaque mortier est confectionné selon la norme NF EN 196-1 modifiée (pour tenir compte des différents taux de gâchage) :

- CSS : 450 g
- sable normal : 1350 g
- eau pour E/L = 0,40 (NF P15-313) : 180 g
- eau pour E/L = 0,50 (NF EN 15743) : 225 g

Pour chaque composition de CSS, 20 séries d'éprouvettes 4x4x16 cm³ sont réalisées :

- 5 échéances pour les essais mécaniques : 2, 7, 14, 28, 60 et 90 jours
- 4 ambiances de cure : laboratoire 65% HR 20°C, salle humide 95% HR 20°C, immersion à 20°C et immersion à 40°C.

Après réalisation des éprouvettes, les moules sont recouverts, afin de limiter l'évaporation d'eau, et placés 24h00 en salle humide. Les éprouvettes sont ensuite démoulées, répertoriées et stockées selon les ambiances de conservation choisies et jusqu'aux échéances fixées dans le cadre de cette étude. Les éprouvettes sont inventoriées comme suit :

- MLxKyCCC avec :
 - o x = {1, 2, 3, 4} pour différencier les 4 taux de ciment Portland utilisés,
 - o y = {0,4 ; 0,5} en référence aux taux de gâchage utilisés,

- CCC pour différencier les conditions de conservation : LAB, HUM, I20 et I40 (respectivement laboratoire, salle humide, immersion à 20°C et immersion à 40°C).

Une étude complémentaire consiste à retenir la formulation de CSS donnant les meilleures performances mécaniques comme référence et de modifier la formulation du CSS en utilisant un gypse chimique non activé thermiquement. Le suivi massique et dimensionnel des éprouvettes ainsi formulées est réalisé sur 28 jours et selon les conditions normalisées de conservation (immersion à 20°C). Les performances mécaniques sont mesurées à 2, 7 et 28 jours.

Résultats et discussion

Les résultats des essais mécaniques (résistance en traction mesurée par flexion 3 points et résistance à la compression) sont représentés sur les figures ci-dessous. Les figures 1 à 8 montrent l'influence du taux de ciment Portland dans la composition du CSS et des conditions de conservation sur les performances mécaniques des mortiers étudiés. Pour des raisons de confidentialité, les valeurs de teneur en ciment Portland ne sont pas précisées, elles sont repérées sur les figures par quantité croissante (A<B<C<D).

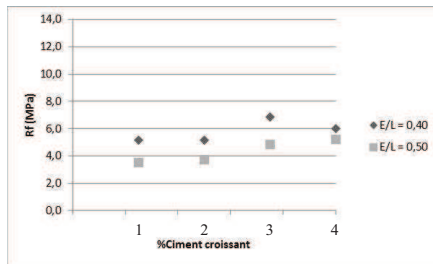


Figure 1. Rf 3 points (MPa) à 28 jours en fonction du taux de ciment Portland – conservation salle humide

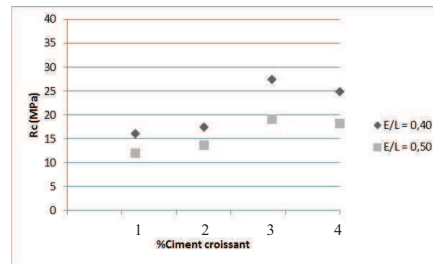


Figure 2. Rc (MPa) à 28 jours en fonction du taux de ciment Portland – conservation salle humide

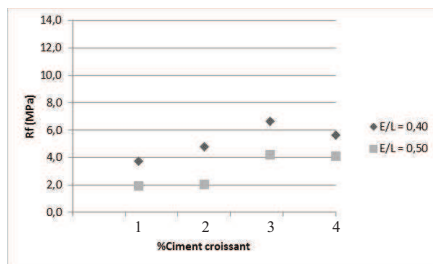


Figure 3. Rf 3 points (MPa) à 28 jours en fonction du taux de ciment Portland – conservation ambiante

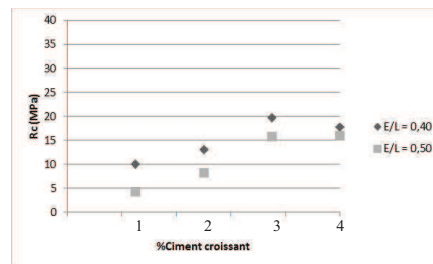


Figure 4. Rc (MPa) à 28 jours en fonction du taux de ciment Portland – conservation ambiante

Performance des Ciments Sur-Sulfatés.

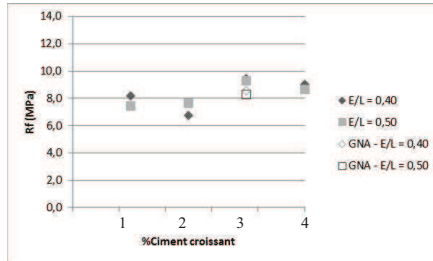


Figure 5. Rf 3 points (MPa) à 28 jours en fonction du taux de ciment Portland – conservation immergée 20°C

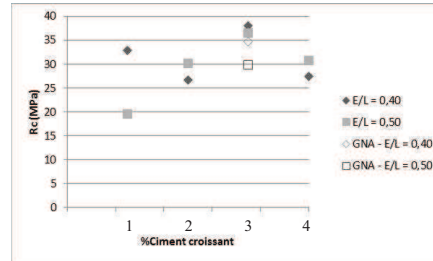


Figure 6. Rc (MPa) à 28 jours en fonction du taux de ciment Portland – conservation immergée 20°C

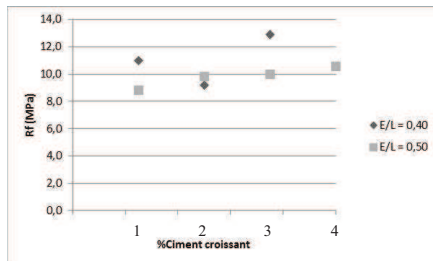


Figure 7. Rf 3 points (MPa) à 28 jours en fonction du taux de ciment Portland – conservation immergée 40°C

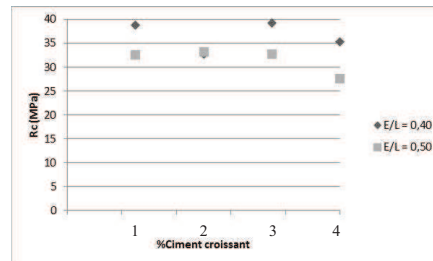


Figure 8. Rc (MPa) à 28 jours en fonction du taux de ciment Portland – conservation immergée 40°C

Les résultats montrent que les conditions de maturation des mortiers jouent un rôle déterminant sur les performances mécaniques. Les cures en immersion permettent d'atteindre des niveaux de résistances nettement plus élevés que dans des conditions de conservation humide ou ambiante. Il existe un optimum de teneur en ciment Portland dans la composition des CSS. Cet optimum apporte le meilleur compromis résistance mécanique / vitesse de montée en résistance dans tous les cas de conservation considérés. Les résultats sont regroupés dans le tableau 5. Il apparaît que le CSS ML3K0,5 répond aux exigences de la norme NF EN 15743 et rentre dans la classe de résistance 32,5N.

La formulation du CSS sélectionnée a servi de référence pour la comparaison avec un CSS identique, formulé avec du gypse chimique non activé. Les résistances mécaniques obtenues sont placées, pour comparaison, sur les figures 5 et 6. A 28 jours en présence de CSS utilisant du gypse non activé, les niveaux de performances obtenus ne permettent pas d'atteindre ceux observés dans le cas des gypses activés thermiquement, et ce quels que soient les taux de gâchage considérés.

Tableau 5. *Sélection des compositions de CSS satisfaisant aux exigences de la norme NF EN 15743 (conservation immergée à 20°C).*

| Résistance à la compression des mortiers aux différentes échéances (en jours) | | | | | |
|---|--------|--------|--------|--------|--------|
| E/L – taux de ciment n° | 2 | 7 | 28 | 60 | 90 |
| 0,40 – 1 | 2 MPa | 14 MPa | 33 MPa | 40 MPa | 39 MPa |
| 0,40 – 2 | 4 MPa | 15 MPa | 27 MPa | 52 MPa | 60 MPa |
| 0,40 – 3 | 9 MPa | 18 MPa | 38 MPa | 29 MPa | 52 MPa |
| 0,40 – 4 | 13 MPa | 21 MPa | 28 MPa | 38 MPa | 54 MPa |
| 0,50 – 1 | 1 MPa | 12 MPa | 20 MPa | 32 MPa | 30 MPa |
| 0,50 – 2 | 3 MPa | 14 MPa | 30 MPa | 33 MPa | 45 MPa |
| 0,50 – 3 | 5 MPa | 17 MPa | 37 MPa | 36 MPa | 46 MPa |
| 0,50 – 4 | 5 MPa | 15 MPa | 31 MPa | 41 MPa | 46 MPa |

Tableau 6. *Influence de l'activation thermique du gypse sur les performances mécaniques des mortiers (conservation immergée à 20°C).*

| Résistance à la compression des mortiers aux différentes échéances (en jours) | | | | |
|--|------|-------|--------|--------|
| Activateur sulfatique | E/C | 2 | 7 | 28 |
| GTA | 0,40 | 9 MPa | 18 MPa | 38 MPa |
| GNA | 0,40 | 7 MPa | 18 MPa | 35 MPa |
| GTA | 0,50 | 5 MPa | 17 MPa | 37 MPa |
| GNA | 0,50 | 5 MPa | 16 MPa | 30 MPa |
| <i>GTA : gypse chimique thermiquement activé ; GNA : gypse chimique non activé</i> | | | | |

On peut également remarquer que les résistances des CSS évoluent notablement au-delà de 28 jours. Cet effet est très marqué pour le taux de gâchage de 0,40 et pour le dosage optimum en ciment Portland (dans le cas de la cure par immersion à 20°C).

La deuxième série de figures (figures 9 à 12) illustre la montée en résistance des mortiers testés en fonction des teneurs en ciment Portland dans la composition des CSS et des conditions de cure.

Performance des Ciments Sur-Sulfatés.

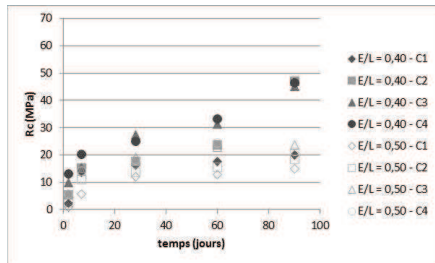


Figure 9. Evolution de R_c (MPa) en fonction du taux de ciment Portland, du taux de gâchage et du temps – conservation salle humide

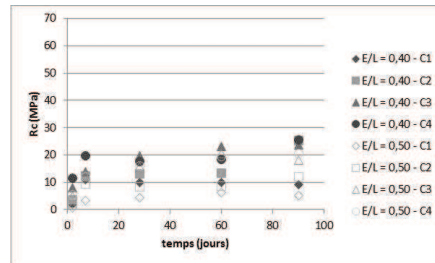


Figure 10. Evolution de R_c (MPa) en fonction du taux de ciment Portland, du taux de gâchage et du temps – conservation ambiante

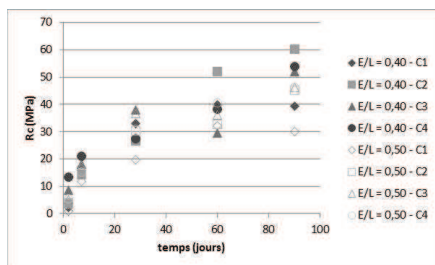


Figure 11. Evolution de R_c (MPa) en fonction du taux de ciment Portland, du taux de gâchage et du temps – conservation immergée à 20°C

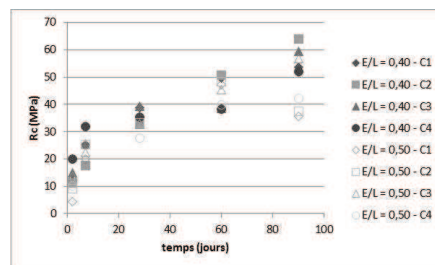


Figure 12. Evolution de R_c (MPa) en fonction du taux de ciment Portland, du taux de gâchage et du temps – conservation immergée à 40°C

Les cinétiques de durcissement des mortiers réalisés s'avèrent légèrement plus lentes que celles d'un ciment Portland pur mais les performances mécaniques sont très satisfaisantes.

Les résultats montrent que la teneur en ciment Portland dans la composition du CSS joue également un rôle déterminant sur la vitesse de montée en résistance des mortiers considérés. En d'autres termes, une teneur en ciment faible à modérée favorise l'obtention de résistances mécaniques élevées mais à un rythme plus lent que pour des teneurs en ciment fortes. A contrario, les fortes teneurs en ciment Portland limitent les résistances mécaniques obtenues à long terme mais présentent une cinétique de durcissement plus rapide.

L'évolution des résistances en compression ne semble pas stabilisée à 90 jours pour les taux de gâchage $E/L = 0,40$, laissant présager des niveaux de résistance à terme très intéressants. Cette évolution ne saurait être associée à un effet pouzzolanique lors du durcissement. Il est plus vraisemblable que la réaction du laitier, lorsqu'elle est correctement activée, puisse perdurer jusqu'à consommer

l'ensemble des réactifs potentiels. Un couplage de l'analyse physico-chimique à l'étude mécanique s'impose donc pour comprendre comment l'apport sulfatique peut conduire à une telle régulation.

Conclusion et perspective

Le travail réalisé au cours de cette étude montre qu'il est tout à fait possible d'obtenir des ciments sur-sulfatés conformes à la nouvelle norme européenne (classe de résistance 32,5N) à condition d'optimiser la teneur en ciment portland dans le CSS considéré. L'utilisation de gypse thermiquement activé comme activateur sulfatique est préférable pour réduire le temps de prise et améliorer la montée en résistance des mortiers formulés. L'utilisation de gypse chimique non activé reste possible mais ne permet pas d'obtenir des classes de résistance de liant très élevées.

Le recours à une adjuvantation limitant la teneur en eau constitue cependant une alternative particulièrement intéressante pour produire des bétons techniques adaptés à des environnements agressifs dont les résistances mécaniques à long terme peuvent être importantes.

Par ailleurs, les différents résultats obtenus sur ces liants non conventionnels permettent également d'étayer différentes théories liées aux réactions chimiques associées au durcissement de tels mélanges. La comparaison des résultats obtenus sur une même formulation de liant CSS, mais en faisant varier la nature et l'origine de l'apport en sulfate de calcium, vient conforter le point de vue courant considérant que le développement de composés sulfo-alumineux au sein de ces mélanges constitue un point clé dans les phénomènes de prise et de durcissement.

Bibliographie

Bijen J., Niël E., « Supersulphated cement from blastfurnace slag and chemical gypsum available in the Netherlands and neighbouring countries », *Cem. Conc. Res.*, vol. 11, n° 3, 1981, pp. 307-322.

Erdem E., Ölmez H., « The mechanical properties of supersulphated cement containing phosphogypsum », *Cem. Conc. Res.*, vol. 23, n° 1, 1993, pp. 115-121.

Gartner E., « Industrially interesting approaches to "low-CO₂" cements », *Cem. Conc. Res.*, vol. 13, n° 9, 2004, pp. 1489-1498.

Juenger M.C.G. et al., « Advances in alternative cementitious binders », *Cem. Conc. Res.*, 2010, article sous presse, doi:10.1016/j.cemconres.2010.11.012.

Michel M., Accélération de ciment au laitier par du ciment sulfo-alumineux, Thèse de doctorat, INSA de Lyon, 2009.

Stark J., *Modern concrete materials: binders, addition and admixtures*, Londres, Editions Thomas Telford Ltd., 1999, pp. 349-360