

---

# Microstructure d'un Béton de Poudre Réactive Extrudable

**M. Courtial<sup>1,2</sup>, M.-N. de Noirfontaine<sup>2</sup>, F. Dunstetter<sup>2</sup>,  
P. Mounanga<sup>3</sup>, K. Cherkaoui<sup>2,3</sup>, A. Khelidj<sup>3</sup>**

<sup>1</sup>Université d'Artois, 1230 rue de l'Université, 62400 Béthune, France

<sup>2</sup>Laboratoire des Solides Irradiés, CNRS UMR 7642-CEA-Ecole Polytechnique, Ecole Polytechnique 91128 Palaiseau, France

<sup>3</sup>LUNAM Université, Université de Nantes - IUT Saint-Nazaire, GeM, CNRS UMR 6183, Institut de Recherche en Génie Civil et Mécanique, 58 rue Michel Ange, 44606 Saint-Nazaire, France

[mireille.courtial, marie-noelle.de-noirfontaine]@polytechnique.edu,  
dunstet@poly.polytechnique.fr

[pierre.mounanga, khalid.cherkaoui, abdelhafid.khelidj]@univ-nantes.fr

---

*RÉSUMÉ. Les performances exceptionnelles des Bétons de Poudre Réactive sont connues depuis les années 90. Mais leur prix de plus en plus élevé limite leur utilisation à des applications marginales, lorsque les autres bétons ne répondent plus à des exigences techniques et/ou architecturales. Notre étude vise à trouver une composition extrudable et durable face à un environnement agressif. Un mélange incorporant du quartz broyé en substitution à une partie de fumée de silice montre des propriétés intéressantes en ce sens : extrudabilité, très bonne durabilité, performances mécaniques améliorées et retrait limité. Cet exposé concerne l'étude microstructurale systématique par DRX et MEB, réalisée lors de la mise au point de la formulation retenue. Elle met en évidence le rôle joué par le superplastifiant, un polycarboxylate, sur l'hydratation du type de ciment utilisé dans les BPR.*

*ABSTRACT. The exceptional performances of reactive powder concrete are well known since the nineties. But their more and more raising price limits their use for marginal applications, when other concrete cannot answer a technical and/or architectural request. The aim of our study is to find an extrudable and sustainable composition in aggressive environment. A mix with crushed quartz in replacement of part of the silica fume shows very interesting properties: extrudability, very good durability and better mechanical strength with an improvement of shrinkage. This paper deals with the systematic study - using RXD and SEM - performed during the development of the best concrete. It highlights the effect of the polycarboxylate on the hydration of the type of cement used in RPC.*

*MOTS-CLÉS : Béton de Poudre Réactive Extrudable, BPRE, DRX, MEB, bélite, quartz broyé, superplastifiant, PCE, polycarboxylate, microstructure, alite MI*

*KEYWORDS: Extrudable Reactive Powder Concrete, ERPC, XRD, SEM, belite, crushed quartz, superplasticizer, PCE, polycarboxylate, microstructure, MI alite*

---

## 1. Introduction

Les Bétons de Poudre Réactive (BPR) introduits en France par Richard et Cheyrezy (Richard *et al.*, 1995) sont à l'origine de toute une gamme de Bétons à Ultra Hautes Performances de résistance en compression supérieure à 150 MPa. Sans nécessiter d'équipement spécifique pour leur fabrication, ces bétons présentent des qualités exceptionnelles : ils ont d'abord un caractère autoplaçant autorisant des formes variées et très fines, en diminuant le poids des structures et le temps d'exécution sur chantier. Du point de vue développement durable, un BPR contient presque trois fois plus de ciment au mètre cube qu'un béton ordinaire, ce qui consomme trois fois plus d'énergie et produit trois fois plus de CO<sub>2</sub>. Mais on sait qu'on peut souvent diviser par trois les quantités utiles de béton. On arrive ainsi à un bilan optimiste en tenant compte de la durabilité importante de ces bétons permettant ainsi de ne pas envisager de coût d'entretien et d'imaginer que lors d'une déconstruction future on obtiendra des granulats recyclés de très bonne qualité.

Les BPR sont des microbétons armés de microarmatures, dans lesquels la taille de tous les constituants est divisée par 100 par rapport à un béton ordinaire (Matte, 1999). Pour obtenir des performances exceptionnelles, la porosité des BPR est réduite à l'extrême ; ils contiennent un sable très fins (max. 600 µm), de forts dosages en ciment et fumée de silice, du quartz broyé, une teneur en eau très faible et un superplastifiant. Pour augmenter encore leurs performances, certains BPR subissent un traitement thermique : au dessus de 90°C, le quartz broyé réagit alors par réaction pouzzolanique ; au-dessus de 200°C, l'espacement des feuillettes de C-S-H (porosité nanométrique) diminue et on observe une augmentation de la cristallinité de ces hydrates. On peut encore presser les BPR traités thermiquement avant et pendant prise la prise pour augmenter leur compacité.

Mais il faut surtout retenir que le ciment est très peu hydraté et que les différents grains anhydres jouent ici le rôle de granulats idéaux à forts modules d'Young (Boumiz, 1995). Le BPR est homogène mécaniquement mais très fragile et on introduit des microfibrilles pour améliorer sa ductilité.

Dans ce travail de recherche, nous avons étudié de façon systématique la microstructure de BPR lors de la mise au point d'un mélange extrudable (BPPE) destiné à la réalisation de tuyaux en environnement agressif. Après une étude préliminaire rhéologique, cinq compositions ont été retenues : trois mélanges ont des teneurs en polycarboxylate croissantes, puis nous avons substitué une partie de la fumée de silice par du quartz broyé pour rendre le béton plus extrudable. Les matériaux de départ, puis les cinq bétons ont été caractérisés systématiquement à la fois par diffraction des rayons X et par microscopie électronique à balayage.

## 2. Matériaux et méthodes

Le ciment utilisé ici est un CEM I 52.N EN PM-ES-CP2 dont l'analyse chimique et la composition minéralogique sont données dans le tableau 1.

Oxydes	CaO	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	MgO	K <sub>2</sub> O	SO <sub>3</sub>	Na <sub>2</sub> O
Ciment	64.58	21.39	3.66	4.25	0.96	0.28	2.63	0.10
Phases	C <sub>3</sub> S	C <sub>2</sub> S	C <sub>3</sub> A	C <sub>4</sub> AF	Gypse	CaCO <sub>3</sub>		
Ciment	67.5	10.7	2.64	12.8	3.3	1.5		

**Tableau 1.** Ciment : Analyse chimique et composition minéralogique moyenne (% massique) obtenue par calcul de Bogue (données producteur)

C'est un ciment à haute teneur en silice et faible teneur en C<sub>3</sub>A, pour réduire à la fois la demande en eau, la chaleur d'hydratation et la formation d'ettringite associée à une moins bonne rhéologie. Il contient de faibles teneurs en alcalins et en sulfate ce qui favorisent la symétrie cubique du C<sub>3</sub>A, qui est la moins réactive et diminue ainsi la production d'ettringite. Dans le même but de limiter la demande en eau, on choisit un ciment relativement peu broyé (tableau 2) et (figure 1). Il contient en outre une fraction de filler calcaire pour activer la cinétique d'hydratation.

A ce ciment sont ajoutés (i) un sable fin siliceux de type CV32 (Sibelco) avec un rapport massique en fonction de la masse de ciment de 1,1 et (ii) de la fumée de silice blanche, sous-produit de l'industrie du zirconium à 93.5 % de silice amorphe (Condensil Q4) et connue pour être la plus réactive. Les trois premières compositions (figure 2) contiennent 25 % de fumée de silice (FS) dans lesquelles on fait varier la quantité de superplastifiant. Il s'agit d'un polycarboxylate (PCE) modifié en solution aqueuse à 35 % de matière sèche (Cimfluid 2002) de 0,5 à 1,8 %, qui nous permet de travailler au très faible rapport E/C constant de 0,16.

	S (cm <sup>2</sup> /g)	ρ (g/cm <sup>3</sup> )
Ciment	3 820	3.20
Sable	126	2.65
QB	10 300	2.65
FS	140 000	2.20

**Tableau 2.** Surface spécifique et masse volumique des constituants des BPRE (données producteurs)

On substitue ensuite un quart de la de fumée de silice par du quartz broyé (QB) (Millisil C400 de Sibelco). La présence de quartz broyé permet une meilleure extrudabilité, même si l'empilement granulaire n'est pas optimisé par rapport à la taille des grains de ciment. Cet ajout nécessite soit plus d'eau, soit plus d'adjuvant. Ainsi, afin de travailler à E/C constant, les deux dernières formulations notées BPRE4 et BPRE5 ont une teneur assez forte en polycarboxylate, respectivement de 1,8 et 2 % (figure 2). La procédure de malaxage est expliquée ailleurs (Cherkaoui *et al.*, 2011). Les surfaces spécifiques, masses volumiques et courbes granulométriques du sable, du quartz broyé et de la fumée de silice sont données figure 1 et tableau 2.

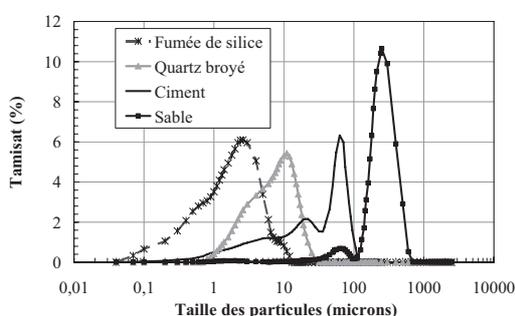


Figure 1. Distribution de taille des constituants des BPRE

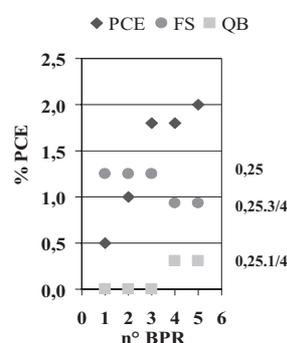


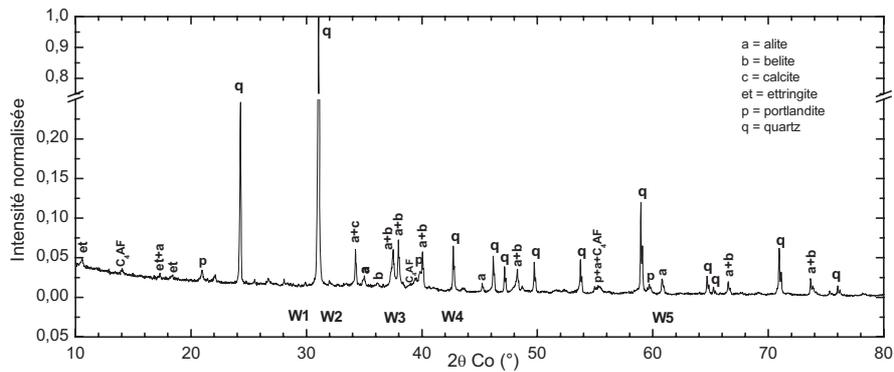
Figure 2. Composition des cinq formulations retenues

Tous les mélanges sont étudiés par DRX sur un appareil Panalytical X'Pert Pro équipé d'un tube Co. Les observations MEB sont réalisées sur un FESEM Hitachi S-4800 équipé d'un spectromètre à dispersion d'énergie permettant des microanalyses X. Les échantillons, poudres, fractures et sections polies, sont métallisés à l'or pour éviter les effets de charge. Une tension de 10 kV a été utilisée pour les images en électrons secondaires et rétrodiffusés, et une tension de 15 kV pour les analyses EDX. Les échantillons hydratés sont âgés de plus de trois mois.

### 3. Résultats et analyse

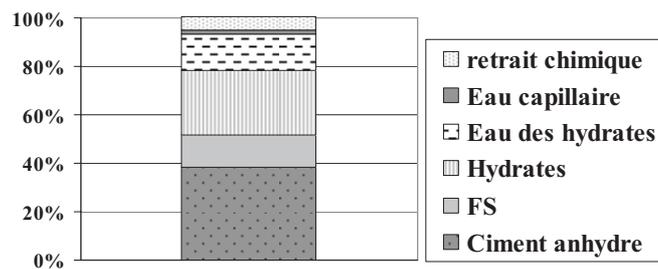
Les diffractogrammes des quatre premières compositions sont similaires, et l'un d'eux est présenté à la figure 3. L'étude préalable et systématique des constituants de base nous a permis d'analyser des diffractogrammes. Il reste dans tous les bétons une forte teneur en composés anhydres : on observe de l'alite M1 typique de ce ciment (Courtial *et al.*, 2003), de la bélite  $\beta$  et du  $C_4AF$ . L'intensité du pic de  $C_4AF$  a légèrement diminué par rapport au ciment anhydre, ce qui montre qu'il a peu réagi. Le gypse et la très faible teneur en  $C_3A$  cubique sont totalement consommés. On

observe de la portlandite et, contrairement à ce qui a été trouvé par Cheyrezy (Cheyrezy *et al.*, 1995), deux raies caractéristiques de l'ettringite sont présentes dans nos échantillons. Par ailleurs les raies des C-S-H ne sont pas observables.



**Figure 3.** Diffractogramme du BPRE1. Les raies observées dans les plages notées w1 à w5 sont caractéristiques de ce type de ciment (Courtial *et al.*, 2003.)

Le faible rapport E/C limite assez rapidement les réactions d'hydratation. Le taux d'hydratation calculé par le modèle de Powers corrigé par Jensen (Jensen *et al.*, 2001) est faible :  $\alpha=0,28$  pour les trois premiers bétons et  $\alpha=0,3$  pour les BPRE4 et BPRE5, ce qui représente entre 682 et 695 kg/m<sup>3</sup> de ciment anhydre en fin d'hydratation. Les volumes de ciment anhydre, de FS, d'eau des hydrates et des capillaires ainsi que du retrait chimique sont donnés dans la figure 4.



**Figure 4.** Pourcentages volumiques des différentes phases d'un BPRE selon le modèle de Powers-Jensen

La microstructure extrêmement compacte des BPR se retrouve sur les observations microstructurales de tous nos bétons (figure 5). Sur les images en électrons rétrodiffusés (contraste chimique), on observe (figure 5.a), une très bonne répartition des grains de sable (gris sombre) et une bonne homogénéité de la pâte liante. Comme en DRX on retrouve une forte proportion de plages anhydres (zones les plus claires) où le clinker est sous forme de grains mono ou polyminéraliques. L'espace initial entre les grains de ciment est comblé par des hydrates très denses. Les microfissures contournent les grains anhydres plus rigides ( $E_{\text{anh}} = 117\ 000$  MPa) que les hydrates ( $E_{\text{C-S-H}} = 20\ 000$  MPa) pour s'arrêter au niveau des grains de sable ( $E_{\text{SiO}_2} = 70\ 000$  MPa) en reprenant ici les valeurs de modules d'Young de Boumiz (Boumiz, 1995), obtenues sur des ciments contenant plus d'eau et par là même des C-S-H de faible densité. Sorelli *et al.* (Sorelli *et al.*, 2008) ont récemment mesuré ces modules par nanoindentation sur BPR : ils obtiennent des valeurs semblables sauf pour les C-S-H (35 000 MPa), qui dans leur cas ont une plus haute densité, comme les nôtres.

A plus fort grandissement sur une fracture de BPR3 (figure 5.b), les grains de fumée de silice bien dispersés, sont encore sphériques et faiblement hydratés.

Dans le BPRE4 la répartition du quartz broyé ajouté est homogène dans la matrice en présence de 1,8 % de superplastifiant (figure 5.c) et on retrouve systématiquement une raie du sodium, contre-ion du polycarboxylate, en analyse EDX (figure 5.d) à côté des raies du silicium et de l'oxygène de la silice.

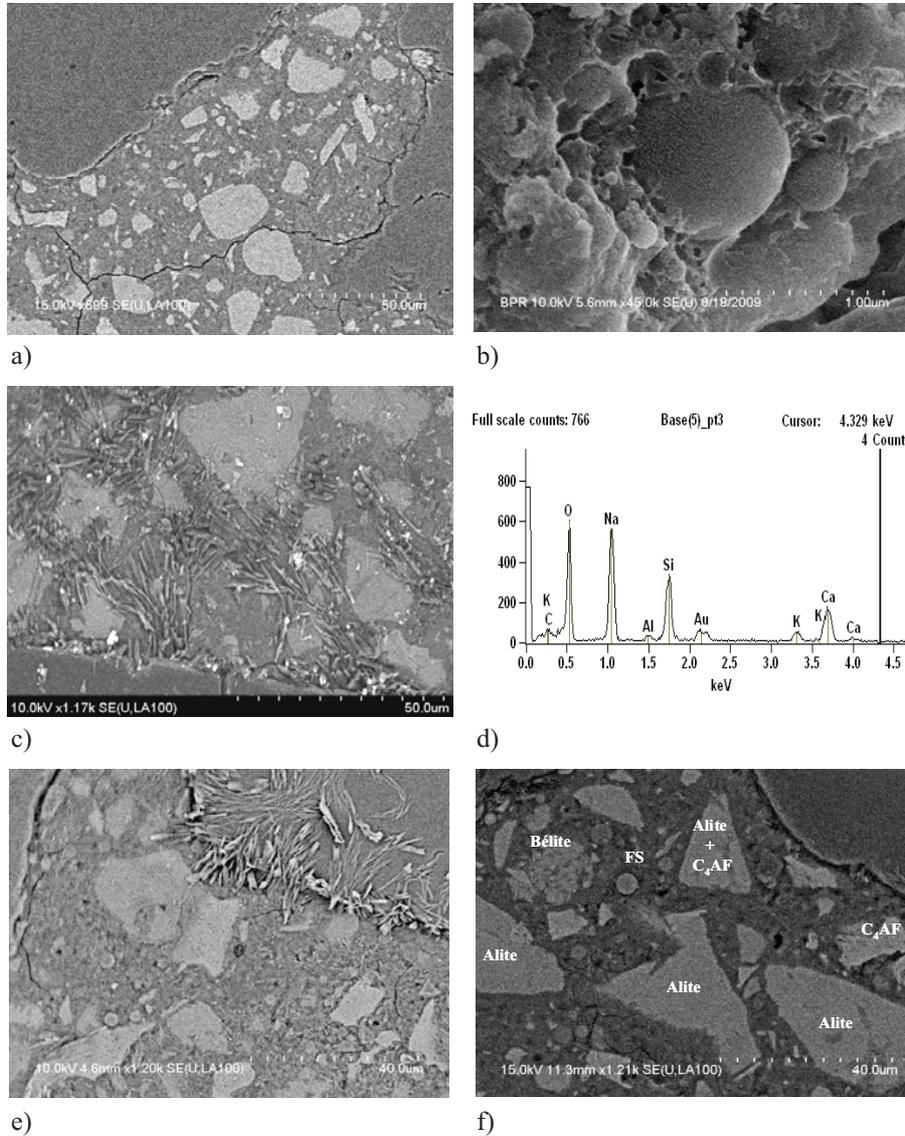
Par contre, deux phénomènes très particuliers sont observés dans le BPRE5, où le pourcentage de superplastifiant atteint 2 % :

- On observe sur la figure 5.e, que le quartz broyé apparaît comme attaché aux grains de sable, vraisemblablement par des forces électrostatiques localisées au niveau de l'aurole de transition. La liaison pâte-granulat renforcée normalement par la réaction pouzzolanique de la fumée de silice à ce niveau s'avère donc un peu moins bonne. Ensuite, le quartz broyé ne joue plus son rôle d'amélioration de la rhéologie du béton.

- Nous trouvons beaucoup moins de bélite dans la pâte : les grains polyminéraliques ne contiennent plus de bélite et les quelques grains de bélite encore observés sont en partie hydratés (en figure 5.f). Cette observation est confirmée par l'analyse Rietveld : nous observons une chute brutale de la quantité de bélite par rapport aux autres bétons. Afin de s'affranchir de tout rôle du quartz sur l'hydratation de la bélite, nous avons fait une nouvelle analyse DRX d'un béton sans quartz broyé, avec 2 % de superplastifiant. Nous retrouvons la même chute de concentration de la bélite qu'on peut attribuer à une teneur seuil de ce polycarboxylate. On peut donc penser que l'hydratation de la bélite  $\beta$  est ici précoce et qu'elle consomme l'eau au dépend de l'alite.

Le BPRE5 est pour ces deux raisons moins homogène mécaniquement que le BPRE 4. Toutes les propriétés mécaniques s'en trouvent diminuées (Cherkaoui *et al.*, 2011).

Microstructure d'un BPRE



**Figure 5.** a) BPR3 (électrons rétrodiffusés) : fissures contournant les grains anhydres. b) Fracture (électrons secondaires) de BPR3 : FS très peu hydratée. c) BPRE4 (électrons rétrodiffusés) : QB réparti dans la matrice. d) Analyse EDX du quartz broyé : contre-ion  $\text{Na}^+$  du PCE, systématiquement présent. e) BPRE5 (électrons rétrodiffusés) : QB collé sur un grain de sable. f) BPRE5 (électrons rétrodiffusés) : bélite en partie hydratée.

#### 4. Conclusion

Nous avons étudié les conditions d'obtention d'une composition de BPR extrudable. Dans la meilleure composition, nous avons substitué un quart de la quantité de fumée de silice par du quartz broyé pour améliorer l'extrudabilité. Mais travailler à rapport E/C constant très faible nous a conduit à utiliser une quantité importante de polycarboxylate sur un ciment à faible teneur en  $C_3A$ . Nous observons qu'une fois passé un seuil situé entre 1,8 % et 2 %, le superplastifiant utilisé induit une brusque chute de la proportion de bélite et une hétérogénéité dans la répartition de la teneur en quartz broyé utilisée ici. Des études sont en cours afin d'affiner ce seuil et de substituer la fumée de silice par de plus fortes teneurs en quartz broyé.

#### Références

- Boumiz A., Etude comparée des évolutions mécaniques et chimiques des pâtes de ciment et mortiers à très jeune âge, Université de Paris 7, 1995.
- Courtial M., de Noirfontaine M.-N., Dunstetter F., Gasecki G., Signes-Frehel, M., "Polymorphism of tricalcium silicate in Portland cement: a fast visual identification of structure and superstructure", *Powder Diffraction*, vol. 18, n° 1, 2003, p. 7-16
- Cherkaoui K., Mounanga P., Khelidj A., Courtial M., de Noirfontaine M.-N., Dunstetter F., « Hydratation, retrait et durabilité de bétons de Poudre Réactive Extrudables », 29<sup>èmes</sup> Rencontres Universitaires de Génie Civil - AUGC2011, Tlemcen, 29-31 Mai 2011.
- Cheyrezy M., Maret V., Frouin L., "Microstructural analysis of RPC (Reactive Powder Concrete)", *Cement and Concrete Research*, vol. 25, n°7, 1995, p. 1491-1500.
- Jensen O.M., Hansen P.F., "Water-entrained cement-based materials: I. Principles and theoretical background", *Cement and Concrete Research*, vol. 31, n°4, 2001, p. 647-654.
- Matte V., Durabilité des bétons à Ultra Hautes Performances : Rôle de la matrice cimentaire, Thèse de doctorat en cotutelle, ENS Cachan et Université de Sherbrooke, 1999.
- Richard P., Cheyrezy M., "Composition of Reactive Powder Concrete", *Cement and Concrete Research*, vol. 25, n°7, 1995, p. 1501-1511.
- Sorelli L., Constantinides G., Ulm F.-J., Toutlemonde F., "The nano-mechanical signature of Ultra High Performance Concrete by statistical nanoindentation techniques", *Cement and Concrete Research*, vol. 38, n° 12, 2008, p.1447-1456.