

béton. Quand l'eau contient trop de sulfates, par exemple, des aluminosulfates de calcium hydratés se forment au sein du réseau, déjà établi, de silicates de calcium hydratés ; en provoquant l'expansion de ce réseau, ils disloquent le béton.

L'air, enfin, est un constituant trop négligé, alors que sa proportion atteint trois pour cent dans les bétons où on ne l'introduit pas intentionnellement. Cet air détermine la résistance au gel : dans les pays où l'hiver est rigoureux, on en insère volontairement un volume supérieur (4 à 8 pour cent), grâce à un adjuvant ajouté lors du gâchage. Nous verrons comment l'air permet le déplacement de l'eau dans le béton par temps très froid (ce qui évite la rupture), mais réduit la résistance mécanique.

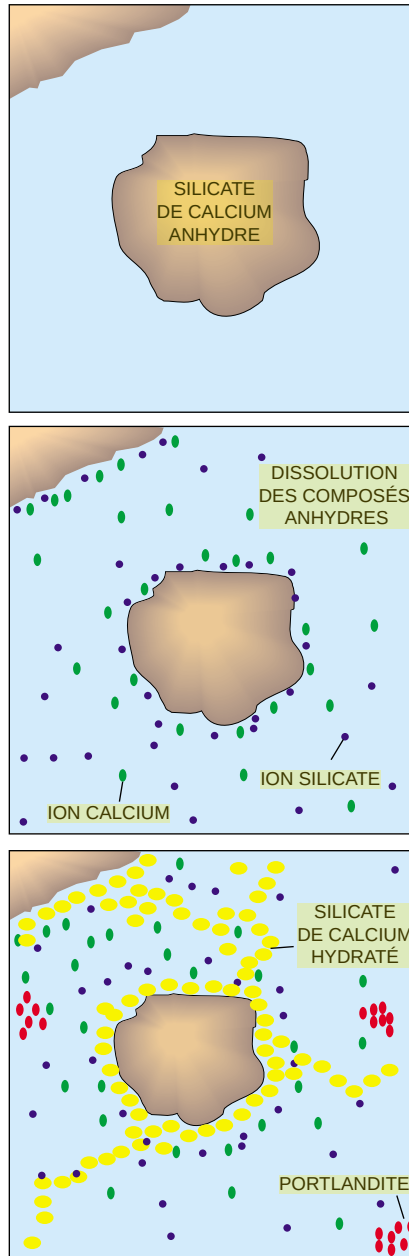
Les additifs des performances

Aux ingrédients de base, l'industrie du béton ajoute des composés variés, pour réduire les coûts ou adapter les performances. Ainsi certains sous-produits industriels qui ont des propriétés liantes sont utilisés en remplacement ou en complément du ciment. Des laitiers de haut-fourneau (composés de silice, de chaux, d'alumine et d'un peu de fer) sont broyés et mélangés à du ciment Portland pour former le «ciment au laitier». Les cendres volantes (plus riches en silice que le ciment Portland, mais moins riches en calcium) récupérées dans les gaz de combustion des centrales au charbon ont également des propriétés liantes, quand on les utilise avec du ciment Portland ; certaines cendres volcaniques, tout comme les cendres d'écorce de riz, sont aussi de bons liants pouzzolaniques (ils s'hydratent en présence de chaux).

L'intérêt des ajouts cimentaires est économique et technique. D'une part, leur utilisation dans le béton permet de valoriser des sous-produits. D'autre part, ils réduisent la viscosité, la chaleur d'hydratation ou la sensibilité à diverses agressions chimiques.

Les fumées de silice, un coproduit de la fabrication du silicium et de ses alliages, sont des additifs particulièrement utiles, parce que leur diamètre est dix fois inférieur à celui des grains de ciment : leurs particules, qui s'insèrent entre les grains de ciment, augmentent la compacité du matériau et, donc, sa résistance. En outre, la fumée

de silice réagit avec la portlandite formée lors de l'hydratation pour engendrer une quantité supplémentaire de silicate de calcium hydraté, ce qui augmente à la fois la résistance mécanique, l'imperméabilité et la durabilité. Toutefois l'utilisation des fumées de silice



2. LA PRISE DU BÉTON résulte de la formation de silicate de calcium hydraté à la surface des grains de ciment. En présence d'eau, les grains de ciment anhydre, qui sont composés de silicate de calcium anhydre (*en haut*) et d'aluminat de calcium et de fer anhydre, se dissolvent, puis s'hydratent (*au centre*). Toutefois le silicate de calcium hydraté et la portlandite (de l'hydroxyde de calcium hydraté), peu solubles, précipitent, provoquant une dissolution supplémentaire des composés anhydres. Le silicate de calcium hydraté qui se dépose ainsi forme un réseau continu qui enserré les grains de sable et assure la cohésion du béton (*en bas*).

est limitée, en raison de leur coût : elles sont souvent plus coûteuses que le ciment Portland !

Les adjuvants, utilisés en petites quantités, modifient les propriétés du béton, frais ou à l'état durci. Une petite proportion d'un réducteur d'eau, tel les lignosulfonates (des sous-produits de l'industrie du papier), évite l'aggrégation des particules de ciment : le béton reste fluide avant la prise.

Les superplastifiants, qui ont eu un impact considérable sur le génie civil au cours des 20 dernières années, ont la même action, mais ils sont encore plus efficaces : ces polymères organiques de forte masse moléculaire, par exemple les naphthalène sulfonates ou des macromolécules fabriquées spécialement, augmentent la fluidité à quantité d'eau égale. On les utilise afin de réduire la quantité d'eau tout en conservant une bonne plasticité.

Lorsque le béton doit être transporté sur de longues distances, que sa mise en œuvre est difficile ou qu'elle s'effectue par temps chaud, on utilise un retardateur de prise : ces molécules, tels des sucres, de l'acide citrique ou des phosphates, ralentissent la formation du silicate de calcium hydraté en se liant au calcium.

À l'inverse, en hiver ou pour améliorer la cadence sur un chantier de préfabrication, on utilise des accélérateurs de prise : des chlorures ou des nitrates de calcium, par exemple, libèrent des ions calcium qui augmentent la vitesse de croissance du silicate de calcium hydraté.

Plusieurs laboratoires explorent aujourd'hui le mécanisme de cette accélération. Lorsque le silicate de calcium hydraté a précipité à la surface des grains, il bloque les molécules d'eau, qui ne diffusent alors que lentement vers l'intérieur des grains. Pour des raisons encore mal comprises, les ions chlorure et nitrate favorisent la diffusion de l'eau et une croissance du silicate de calcium hydraté en volume, plutôt qu'en surface.

D'autres adjuvants ont une action esthétique : les colorants ajoutés au béton frais teintent durablement toute la masse du matériau. Toutefois ces adjuvants, comme les précédents, modifient parfois les réactions de prise ; Par exemple, le noir de fumée (du carbone presque pur) adsorbe les autres adjuvants et annule leurs effets : on doit les surdoser ou réduire la quantité de noir de fumée. Pour

obtenir une texture spéciale, on applique un désactivant, ou retardateur de surface, à la surface, afin d'éviter le durcissement des premières millimètres. Une fois la masse prise, on nettoie la partie superficielle pour exposer les granulats, choisis pour leurs qualités esthétiques.

Enfin l'emploi de fongicides ou de bactéricides dispersés dans la masse ou dans les couches superficielles ralentit le développement des micro-organismes dans les pores du béton : on évite des contaminations dans les corps de ferme ou dans les usines de produits alimentaires ou pharmaceutiques.

Un matériau vivant

L'ajout de composés variés au béton a ainsi imposé des études qui ont montré à quel point le béton est un matériau «vivant». Sa structuration progressive, de l'état plastique à celui de roche artificielle, se caractérise par le développement d'une masse hydratée, en grande partie composée de silicate de calcium hydraté, mais cette formation n'est que la conclusion d'une série d'effets.

La prise s'effectue en plusieurs étapes. La première est la diminution de l'eau présente entre les particules

solides, consommée par l'hydratation, et par la «contraction Le Chatelier», qui rapproche les grains. Cette contraction, du nom du physicien français Henry Le Chatelier (*voir l'encadré ci-dessous*) correspond à la création de vides : au total, le volume final de ciment hydraté est inférieur d'environ 10 pour cent à la somme du volume d'eau et du volume de ciment anhydre.

Puis les particules solides et les hydrates naissants s'agrègent ; les cristaux hydratés qui croissent finissent pas se rencontrer et par se souder, de sorte qu'un réseau s'étend progressivement dans tout le matériau. Quand l'hydra-

Henry Le Chatelier et le ciment

Henry Le Chatelier fut le premier physico-chimiste à s'intéresser au béton. Né en 1850 à Paris, il effectua, comme son père, ses études supérieures à l'École polytechnique. Sorti deuxième de sa promotion, il passa ensuite trois années à l'École des mines de Paris. À partir de 1895, il fut le conseiller scientifique de la Société Lafarge. De son œuvre, on retient surtout son action en faveur de l'introduction de la science dans le milieu industriel, ses études du grisou, de la chaux, des plâtres et des ciments, de la mécanique chimique, de la chimie industrielle, de la pyrométrie.

Sa thèse, soutenue en 1887, portait sur les matériaux hydrauliques, tel le plâtre. Il découvrit que, quand on chauffe le gypse (du sulfate de calcium hydraté, de formule $\text{CaSO}_4 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$) à une température de 150 °C, on ne forme pas le composé anhydre CaSO_4 (l'«anhydrite»), qui n'apparaît que vers 200 °C, mais un sulfate de calcium faiblement hydraté $\text{CaSO}_4 \cdot 0,5 \text{H}_2\text{O}$, ou semi-hydrate. C'est le plâtre usuel.

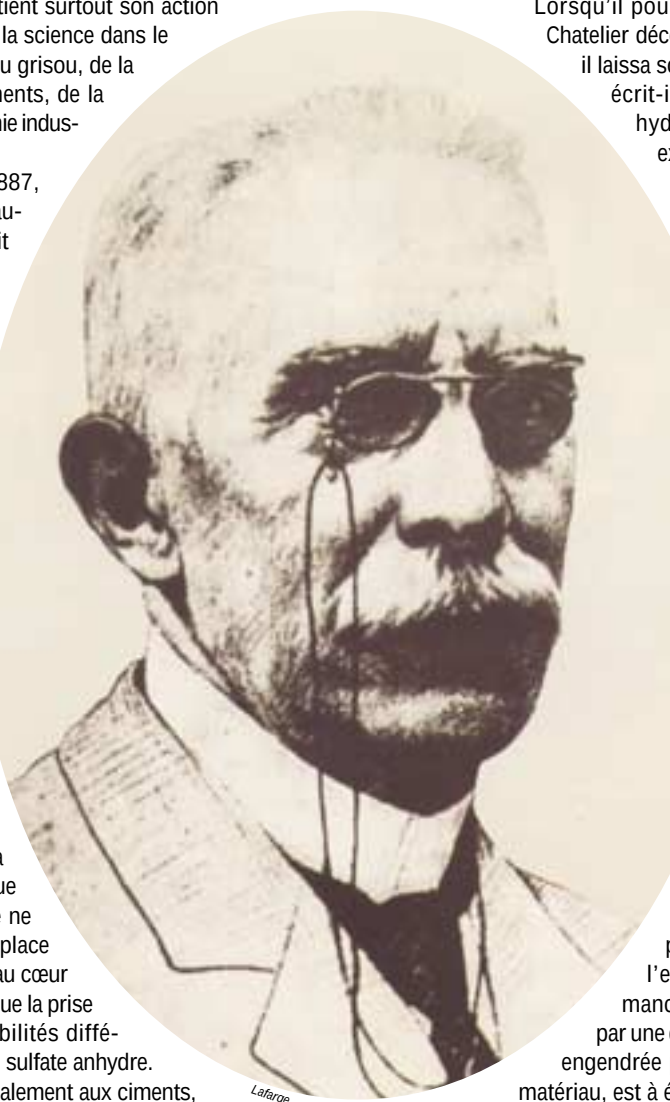
Suite à cette découverte, il s'intéressa à un fait curieux : l'hydratation du plâtre conduit à la formation d'une masse d'hydrates douée de caractéristiques mécaniques, tandis que l'hydratation de la chaux conduit à sa désagrégation. Il s'étonna que les amas d'hydrates de plâtre ne cristallisent pas en lieu et en place de l'anhydrite, mais plus loin, au cœur de la solution. Il montra alors que la prise du plâtre est due à des solubilités différentes du sulfate hydraté et du sulfate anhydre. Cette découverte s'applique également aux ciments,

qui prennent de la façon suivante : les minéraux anhydres se dissolvent dans l'eau ; comme leur solubilité est supérieure à celle du silicate de calcium hydraté, ce dernier précipite ; cette précipitation réduit les concentrations en éléments dissous et provoque une nouvelle dissolution qui engendre une nouvelle précipitation, etc.

Lorsqu'il poursuivait ses études du ciment, Le Chatelier découvrit un autre phénomène auquel il laissa son nom : «C'est un fait bien connu, écrit-il, que le durcissement des liants hydrauliques [plâtre ou ciment, par exemple] est accompagné de changements de volume plus ou moins importants ; mais les résultats obtenus jusqu'ici paraissent à première vue assez contradictoires, parce que l'on néglige habituellement de faire une distinction indispensable entre le volume absolu et le volume apparent. On suppose *a priori* qu'ils doivent varier dans le même sens ; cela n'est nullement nécessaire, et même, en réalité, c'est le contraire qui se passe.»

Le Chatelier montra que l'hydratation du ciment s'accompagne d'une diminution notable du volume absolu, et que ce phénomène permet de suivre la cinétique d'hydratation du ciment anhydre.

Aujourd'hui cette contraction, qui est resté longtemps un fait ayant peu de conséquences pratiques, devient importante : avec l'essor des bétons hautes performances, qui sont souvent caractérisés par une quantité d'eau réduite, la fissuration engendrée par le retrait dû à l'hydratation du matériau, est à éviter absolument.



Lafarge