

Chapitre I : Le ciment

I-1 Introduction:

Le ciment est un produit moulu du refroidissement du clinker qui contient un mélange de silicates et d'aluminates de calcium porté à 1450 – 1550 °C, température de fusion. Le ciment usuel est aussi appelé liant hydraulique, car il a la propriété de s'hydrater et de durcir en présence d'eau et par ce que cette hydratation transforme la pâte liante, qui a une consistance de départ plus ou moins fluide, en un solide pratiquement insoluble dans l'eau. Ce durcissement est dû à l'hydratation de certains composés minéraux, notamment des silicates et des aluminates de calcium. L'expression de (pâte de ciment durcissant) sera utilisée pour désigner la pâte de ciment dans la transformation d'un état plus ou moins fluide en un état solide. Le composé de base des ciments actuels est un mélange de silicates et d'aluminates de calcium résultant de la combinaison de la chaux (CaO) avec la silice (SiO₂), l'alumine (Al₂O₃), et l'oxyde de fer (Fe₂O₃). La chaux nécessaire est apportée par des roches calcaires, l'alumine, la silice et l'oxyde de fer par des argiles. Les matériaux se trouvent dans la nature sous forme de calcaire, argile ou marne et contiennent, en plus des oxydes déjà mentionnés, d'autres oxydes et en particulier Fe₂O₃, l'oxyde ferrique. Le principe de la fabrication du ciment est le suivant: calcaires et argiles sont extraits des carrières, puis concassés, homogénéisés, portés à haute température (1450 °C) dans un four. Le produit obtenu après refroidissement rapide (la trempe) est le clinker. Un mélange d'argile et de calcaire est chauffé. Au début, on provoque le départ de l'eau de mouillage, puis au-delà de 100 °C, le départ d'eau d'avantage liée. A partir de 400°C commence la composition en gaz carbonique (CO₂) et en chaux (CaO), du calcaire qui est le carbonate de calcium (CaCO₃). Le mélange est porté à 1450-1550 °C, température de fusion. Le liquide ainsi obtenu permet l'obtention des différentes réactions. On suppose que les composants du ciment sont formés de la façon suivante: une partie de CaO est retenu par Al₂O₃ et Fe₂O₃ en formant une masse liquide. SiO₂ et CaO restant réagissent pour donner le silicate bicalcique dont une partie se transforme en silicate tricalcique dans la mesure où il reste encore du CaO non combiné [1].

I-2 Histoire des ciments:

Le ciment aurait été inventé par les Égyptiens et a été amélioré par les civilisations suivantes par l'ajout de chaux à de l'argile. Les Grecs d'Italie le renforcèrent avec des cendres pouzzolaniques (cendres volcaniques de la région de Pouzzoles), et cet usage a été repris et généralisé par les Romains. Jusqu'à l'Époque moderne, le ciment est un liant, souvent une chaux, additionnée d'adjuvant comme les tuiles ou briques concassées, dont l'argile possède des propriétés hydrauliques. La pouzzolane (terre volcanique de Pouzzoles, dans la région de Naples, en Italie) est très utilisée comme adjuvant. Le ciment ne prit son acception contemporaine qu'au XIX^e siècle, lorsque Louis Vicat identifia le phénomène d'hydraulicité des chaux en 1817, et celle des ciments, qu'il appelait chaux éminemment hydrauliques, ou chaux limites, en 1840. La recherche sur l'hydraulicité des chaux débuta à la fin du XVIII^e siècle pour aboutir vers 1840, à la fabrication des ciments modernes. Elle concernait les chaux grasses, non hydrauliques, qui ne durcissent pas sous l'eau, les chaux hydrauliques qui durcissent même sous l'eau, les chaux éminemment hydrauliques (riches en argiles) qui se

Solidifient très rapidement, et les chaux limites (trop riches en argiles) qui se solidifient très rapidement puis se décomposent, si elles ne sont pas cuites au degré de fusion pâteuse.

En 1796, James Parker découvrit sur l'Île de Sheppey, en Grande Bretagne, le ciment prompt (une chaux éminemment hydraulique ou ciment naturel à prise rapide, cuit à 900 °C comme les chaux naturelles ordinaires) qu'il baptisa commercialement ciment romain. Ce ciment acquit par la suite, de 1820 à 1920 environ, une grande réputation. Il fut fabriqué dans toute l'Europe et servait à faire des moulages au gabarit, ou à fabriquer des pierres artificielles de ciment moulé. Au début du XIXe siècle, toute l'Europe s'active, la France surtout, pour ne rien devoir aux Britanniques ni à la pouzzolane italienne. Et le Français Louis Vicat découvrit en 1817 le principe d'hydraulicité des chaux - concernant la proportion d'argile et la température de cuisson - et publia ses travaux sans prendre de brevet. En 1824, le Britannique Joseph Aspidine déposa un brevet pour la fabrication d'une chaux hydraulique à prise rapide qu'il appela commercialement le ciment Portland, car la couleur de son produit ressemblait aux célèbres pierres des carrières de la péninsule de « Portland » situées en Manche. C'est un ciment similaire à ceux que décrit Vicat, encore que son brevet soit imprécis. Mais il fallut attendre 1840, et la découverte des principes d'hydraulicité des ciments lents (dits aujourd'hui ciments Portland) toujours par Louis Vicat (société Vicat) - une cuisson à la température de fusion pâteuse soit 1 450 °C qui permet d'obtenir le clinker - pour voir une réelle fabrication de ces ciments modernes, et voir apparaître ensuite une architecture de béton coffré puis de béton armé.

La première usine de ciment a été créée par Dupont et De marle en 1846 à Boulogne-sur-Mer. Le développement n'a pu se faire que grâce à l'apparition de matériel nouveaux, comme le four rotatif et le broyeur à boulets. Les procédés de fabrication se perfectionnèrent sans cesse, et le temps nécessaire pour produire une tonne de clinker, constituant de base du ciment, est passé de quarante heures en 1870, à environ trois minutes actuellement [2].

I-3 Les étapes de fabrication du ciment

La fabrication du ciment est un procédé complexe qui exige un savoir-faire, une maîtrise des outils et des techniques de production, des contrôles rigoureux et continus de la qualité.

Ce procédé comporte les étapes de fabrication suivantes :

I-3-1 L'extraction et la préparation des matières premières

Les matières premières sont extraites des parois rocheuses d'une carrière à ciel ouvert par abattage à l'explosif ou à la pelle mécanique ou encore par ripage au bulldozer. La roche est reprise par des dumpers vers un atelier de concassage. Pour produire des ciments de qualités constantes, les matières premières doivent être très soigneusement échantillonnées, dosées et mélangées de façon à obtenir une composition parfaitement régulière dans le temps [2].

I-3-2 Le séchage et le broyage:

Pour favoriser les réactions chimiques qui suivent, les matières premières doivent être séchées et broyées très finement (quelques microns) dans des broyeurs à boulets ou dans des broyeurs à meules verticaux.

Ces derniers, plus récents, sont plus économiques en énergie et permettent un séchage plus efficace.

Ensuite 3 voies sont possibles : la voie humide, la voie sèche et semi-sèche.

La première est plus ancienne et implique une grande consommation d'énergie pour évaporer l'eau excédentaire. Dans ces procédés, les matières premières sont parfaitement homogénéisées et séchées lors de l'opération de broyage afin d'obtenir la farine. Celle-ci peut être introduite directement dans le four sous forme pulvérulente (voie sèche), ou préalablement transformée «granules» par humidification (voie semi sèche) [3].



Figure 1-1 Le broyeur de la matière première [3].

I-3-3 La Cuisson:

La cuisson se fait à une température voisine de 1450°C dans un four rotatif, long cylindre tournant de 1,5 à 3 tour/minute et légèrement incliné.

La matière chemine lentement et se préchauffe le cru à environ 800°C. A la sortie du four, un refroidisseur à grille permet d'assurer la trempe des nodules incandescents et de les ramener à une température d'environ 100°C. Tout au long de la cuisson, un ensemble de réactions physico-chimiques conduit à l'obtention du clinker

* la décarbonatation du carbonate de calcium (calcaire) donne de gypse.

*la marne se scinde en sa constituante silice et alumine qui se combinent à la chaux pour former des silicates et aluminates de chaux. Ce phénomène progressif constitue la **clinkérisation** [3].

•Un four horizontal rotatif cylindrique

En acier (avec revêtement intérieur réfractaire) de 50 à 90 m de long, de 4 à 5 m de diamètre, légèrement incliné et tournant de 1 à 3 tours/minute. La matière pénètre à l'amont du four (en partie haute) où s'achève la décarbonatation, et progresse jusqu'à la zone de clinkérisation (environ 1450 °C). Le temps de parcours est de l'ordre d'une heure. Sous l'effet de la chaleur, les constituants de l'argile, principalement composée de silicates d'alumine et d'oxydes de fer, se combinent à la chaux provenant du calcaire pour donner des silicates et des aluminates de calcium. Tout en améliorant la qualité des produits, les industriels ont fortement réduit au cours des dernières années la consommation d'énergie nécessaire à la cuisson, qui est de plus en plus apportée par des combustibles de substitution. En outre, l'industrie cimentière contribue aussi à la protection de l'environnement en valorisant les sous-produits industriels, inutilisables pour d'autres emplois. Les rejets des usines sont sensiblement inférieurs aux normes.



Figure1-2 : Four horizontal rotatif cylindrique.

I-3-4 Le broyage du clinker

Pour obtenir un ciment aux propriétés hydrauliques actives, le clinker doit être à son tour broyé très finement. Ce broyage s'effectue dans des broyeurs à boulets. Les corps broyant sont constitués de boulets d'acier qui, par choc, font éclater les grains de clinker et amènent progressivement le ciment à l'état de fine farine, ne comportant que très peu de grains supérieurs à 80 microns. A la sortie du broyeur, un cyclone sépare les éléments suffisamment fins des autres qui sont renvoyés à l'entrée du broyeur. C'est également lors du broyage que l'on ajoute au clinker le gypse (3 à 5%) indispensable à la régulation de prise du ciment.

On obtient alors le ciment. Les ciments avec "ajouts" sont obtenus par l'addition au clinker, lors de son broyage, d'éléments minéraux supplémentaires contenus par exemple dans les

Laitiers de Hauts fourneaux, les cendres de centrales thermiques, les fillers calcaires, les pouzzolanes naturelles. Ainsi sont obtenues les différentes catégories de ciments qui permettront la réalisation d'ouvrage allant du plus courant au plus exigeant [3].



Figure 1-3 : Concassage et broyage de clinker [3].

I-3-5 Les expéditions

Après le broyage, le ciment est sous sa forme définitive, tel que nous le connaissons sur les chantiers. Il est alors stocké dans des silos verticaux qu'il faut entretenir régulièrement. En effet au bout d'un certain temps, le ciment sèche dans les silos et s'entasse. Il faut donc qu'il se renouvelle régulièrement dans les silos afin qu'il n'y stagne pas. Pour se faire, on installe, des injections d'air dont la pression est plus forte vers l'extérieur et moins forte vers le centre du silo. En tête du silo un aspirateur d'air est également mis en place pour dégonfler le silo. Par ce procédé, le ciment acquière les propriétés d'un fluide et ne se bloque plus, économisant des pertes qui peuvent être conséquentes. Le ciment est ensuite extrait de ces silos par un bec verseur. Ensuite, les ciments quittent l'usine en sacs ou en vrac.

I-4 Principe de fabrication des ciments portland :

Sans vouloir entrer dans le détail de la fabrication des ciments, il est cependant nécessaire d'en connaître les principes généraux et les différentes phases. Les matières premières entrant dans la fabrication du clinker sont le calcaire et l'argile dans des proportions respectivement proches de 80 et 20 %, Le calcaire apporte le calcium, l'argile apporte la silice SiO_2 , L'alumine Al_2O_3 et l'oxyde ferrique Fe_2O_3 , nécessaires au processus de formation du clinker. Ces matières premières contiennent par ailleurs d'autres éléments que ces oxydes fondamentaux, tels de la magnésie MgO , des sulfates, des sulfures, des alcalis K_2O et Na_2O ..., dont les pourcentages doivent être contenus en deçà de limites précises [4].

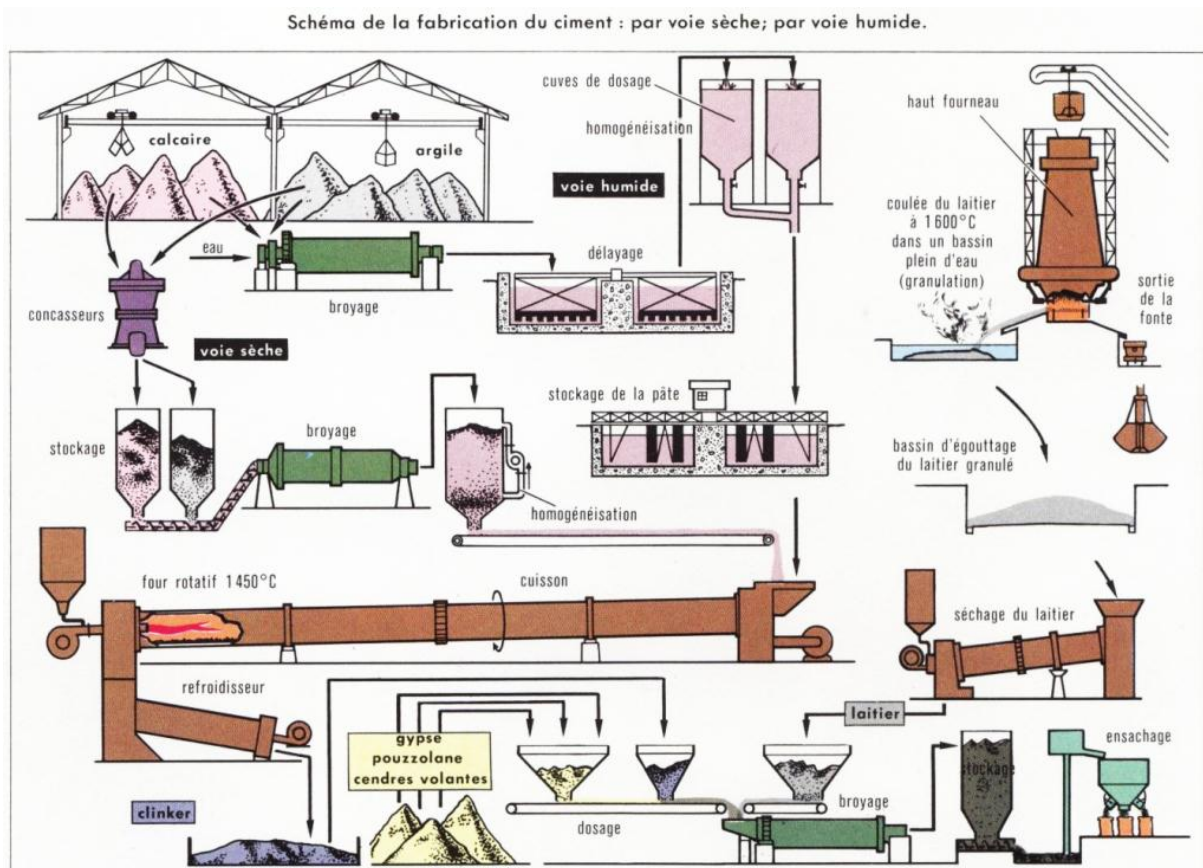


Figure 1-4 Fabrication du ciment.

Il existe 4 méthodes de fabrication du ciment (voir figure 1.1) qui dépendent essentiellement du matériau:

- Fabrication du ciment par voie humide (la plus ancienne).
- Fabrication du ciment par voie semi-humide (en partant de la voie humide).
- Fabrication du ciment par voie sèche (la plus utilisée).
- Fabrication du ciment par voie semi-sèche (en partant de la voie sèche) [5].

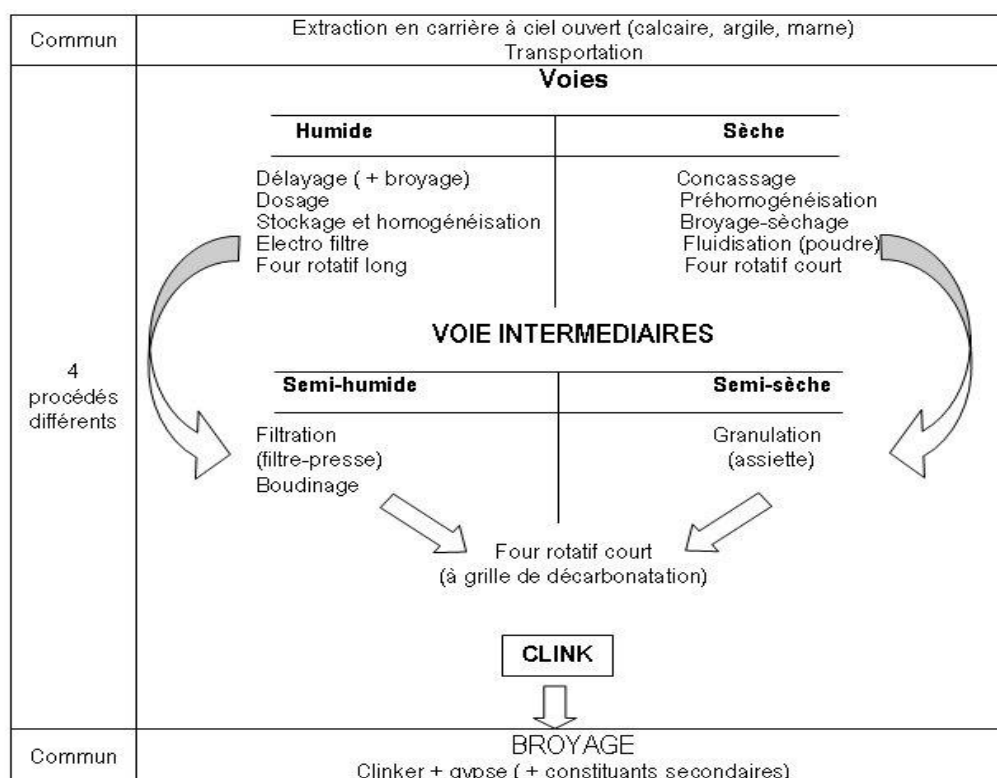


Figure 1-5 Le schéma de la fabrication du ciment[5].

On distingue deux types de la fabrication :

I-4-1 Fabrication par voie humide :

Cette voie est utilisée depuis longtemps. C'est le procédé le plus ancien, le plus simple mais qui demande le plus d'énergie.

Dans ce procédé, le calcaire et l'argile sont mélangés et broyés finement avec l'eau de façon, à constituer une pâte assez liquide (28 à 42% d'eau). On brasse énergiquement cette pâte dans de grands bassins de 8 à 10 m de diamètre, dans lesquels tourne un manège de herse.

La pâte est ensuite stockée dans de grands bassins de plusieurs milliers de mètres cubes, où elle est continuellement malaxée et donc homogénéisée. Ce mélange est appelé le cru.

Les analyses chimiques permettent de contrôler la composition de cette pâte, et d'apporter les corrections nécessaires avant sa cuisson.

La pâte est ensuite envoyée à l'entrée d'un four tournant, chauffé à son extrémité par une flamme intérieure. Un four rotatif légèrement incliné est constitué d'un cylindre d'acier dont la longueur peut atteindre 200 mètres. On distingue à l'intérieur du four plusieurs zones, dont les 3 zones principales sont :

- Zone de séchage.
- Zone de décarbonatation.

- Zone de clinkerisation.

Les parois de la partie supérieure du four (zone de séchage - environ 20% de la longueur du four) sont garnies de chaînes marines afin d'augmenter les échanges caloriques entre la pâte et les parties chaudes du four.

Le clinker à la sortie du four, passe dans des refroidisseurs (trempe du clinker) dont il existe plusieurs types (refroidisseur à grille, à ballonnets). La vitesse de trempe a une influence sur les propriétés du clinker (phase vitreuse).

De toute façon, quel que soit la méthode de fabrication, à la sortie du four, on a un même clinker qui est encore chaud d'environ 600-1200 °C. Il faut broyer celui-ci très finement et très régulièrement avec environ 5% de gypse CaSO_4 afin de «régulariser» la prise.

Le broyage est une opération délicate et coûteuse, non seulement parce que le clinker est un matériau dur, mais aussi parce que même les meilleurs broyeurs ont des rendements énergétiques déplorables.

Les broyeurs à boulets sont de grands cylindres disposés presque horizontalement, remplis à moitié de boulets d'acier et que l'on fait tourner rapidement autour de leur axe (20 t/mn) et le ciment atteint une température élevée (160°C), ce qui nécessite l'arrosage extérieur des broyeurs. On introduit le clinker avec un certain pourcentage de gypse en partie haute et on récupère la poudre en partie basse.

Dans le broyage à circuit ouvert, le clinker ne passe qu'une fois dans le broyage.

Dans le broyage en circuit fermé, le clinker passe rapidement dans le broyeur puis à la sortie, est trié dans un cyclone. Le broyage a pour but, d'une part de réduire les grains du clinker en poudre, d'autre part de procéder à l'ajout du gypse (environ 4%) pour réguler quelques propriétés du ciment portland (le temps de prise et de durcissement).

A la sortie du broyeur, le ciment à une température environ de 160 °C et avant d'être transporter vers des silos de stockages, il doit passer au refroidisseur à force centrifuge pour que la température de ciment reste à environ 65 °C [2].

I-4-2 Fabrication par Voie sèche :

Les ciments usuels sont fabriqués à partir d'un mélange de calcaire (CaCO_3) environ de 80% et d'argile ($\text{SiO}_2 - \text{Al}_2\text{O}_3$) environ de 20%. Selon l'origine des matières premières, ce mélange peut être corrigé par apport de bauxite, oxyde de fer ou autres matériaux fournissant le complément d'alumine et de silice requis.

Après avoir finement broyé, la poudre est transportée depuis le silo homogénéisateur jusqu'au four, soit par pompe, soit par aéroglisseur.

Les fours sont constitués de deux parties:

- Un four vertical fixe, préchauffeur (cyclones échangeurs de chaleur).
- Un four rotatif.

Les gaz réchauffent la poudre crue qui circule dans les cyclones en sens inverse, par gravité. La poudre s'échauffe ainsi jusqu'à 800 °C environ et perd donc son gaz carbonique (CO₂) et son eau. La poudre pénètre ensuite dans un four rotatif analogue à celui utilisé dans la voie humide, mais beaucoup plus court.

La méthode de fabrication par voie sèche pose aux fabricants d'importants problèmes techniques:

1-La ségrégation possible entre argile et calcaire dans les préchauffeurs: En effet, le système utilisé semble être néfaste et en fait, est utilisé ailleurs, pour trier des particules. Dans le cas de la fabrication des ciments, il n'en est rien. La poudre reste homogène et ceci peut s'expliquer par le fait que l'argile et le calcaire ont la même densité (2,70). De plus, le matériel a été conçu dans cet esprit et toutes les précautions ont été prises.

2-Le problème des poussières: Ce problème est rendu d'autant plus aigu, que les pouvoirs publics, très sensibilisés par les problèmes de nuisance, imposent des conditions draconiennes. Ceci oblige les fabricants à installer des dépoussiéreurs, ce qui augmente considérablement les investissements de la cimenterie.

Les dépoussiéreurs sont constitués de grilles de fils métalliques portés à haute tension et sur lesquels viennent se fixer des grains de poussière ionisée. Ces grains de poussière s'agglomèrent et sous l'action de vibreurs qui agitent les fils retombent au fond du dépoussiéreur où ils sont récupérés et renvoyés dans le four. En dehors des pannes, ces appareils ont des rendements de l'ordre de 99%, mais absorbent une part importante du capital d'équipement de la cimenterie.

3- Le problème de l'homogénéité du cru est délicat:

Nous avons vu comment il pouvait être résolu au moyen d'un pré homogénéisation puis d'une homogénéisation [2].

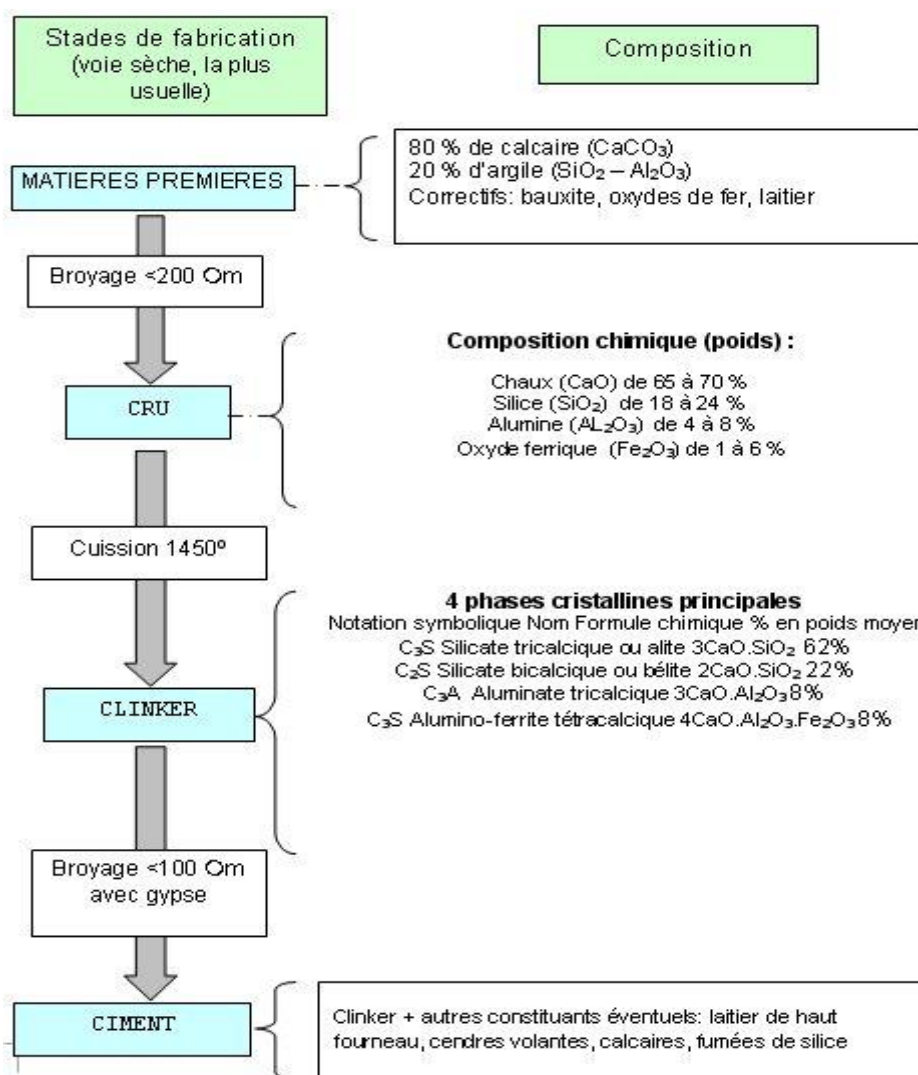


Figure 1-6 Fabrication du ciment par voie sèche [2].

I-5 Constituants principaux du ciment et les additions :

I-5-1 Constituants du clinker :

I-5-1-1 Préparation de la matière première :

Le mélange de calcaire et d'argile est broyé, en un mélange très fin, qu'on appelle Le " cru " des corrections de composition peuvent être effectués en incorporant des ajouts en faible proportion.

Le produit cuit (clinker) est refroidi, puis broyé avec une petite quantité de gypse (additif indispensables destiné à régularisé la prise) dans d'énormes broyeurs à boulets est amené ainsi à une grande finesse de mouture.

Afin de rendre la matière plus réactive (plus grande la surface spécifique, plus la réactivité chimique est importante). Selon le cas, on ajoute ainsi au broyage du laitier de haut fourneau, des cendres volantes, ou des pouzzolanes et fillers (calcaire ou tuf) [2].

Les compositions chimiques et minéralogiques du clinker sont comprises dans les limites données par Le tableau (1.1) ci –dessous [6]:

Composants minéralogiques	Teneurs limites (%)	Teneur moyenne (%)
C_3S	40-70	60
C_2S	00-30	15
C_3A	02-15	08
C_4AF	00-15	08
Oxydes	-	-
CaO	60-69	65
SiO_2	18-24	21
Al_2O_3	04-08	06
Fe_2O_3	01-08	03
MgO	< 05	02
K_2O, Na_2O_3	< 02	01
SO_3	< 03	01

Le Tableau 1-1 Composition chimique et minéralogique du clinker [6].

I-5-1-2 Qualité du clinker :

Dans la fabrication du ciment, une bonne préparation (mélange) est calculée pour avoir un rapport (rapport de saturation en chaux) m proche de 1.

$$m = CaO / (2.8 SiO_2 + 1.18 Al_2O_3 + 0.65 Fe_2O_3) \text{ [02].}$$

Si $m=1$ toute la chaux est consommée.

L'art du cimentier consiste à se rapprocher au maximum de cette valeur, Mais en réalité on prend une quantité de quelque pour cents inférieure à ces valeurs.

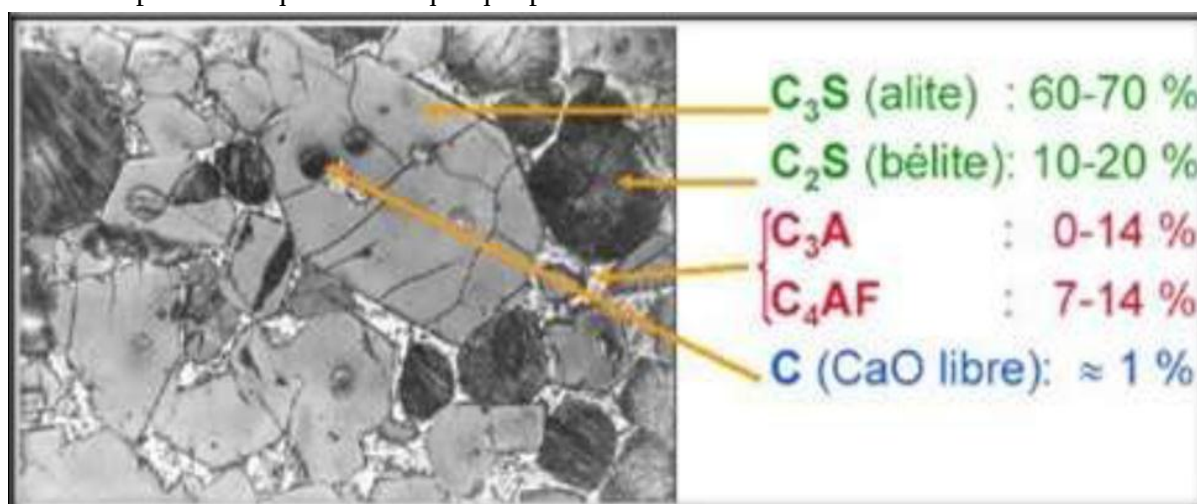


Figure 1-7 : Microphotographie d'un clinker [2].

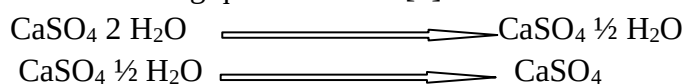
I-5-2 Le Sulfate de Calcium (Le gypse - CaSO_4):

Le gypse est une roche blanche, d'aspect mat, finement cristallin, tendre (rayable à l'ongle) et de densité 2.3. Quelques traces jaunes de soufre peuvent apparaître. Il est constitué en majeure partie de sulfate de calcium hydraté ($\text{CaSO}_4 \cdot 2(\text{H}_2\text{O})$). Le gypse est très pur (souvent 98%) et ne nécessite pas de purification lors de son exploitation.

Le sulfate de calcium (gypse $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) est un régulateur de prise ajouté en faible quantité aux autres constituants du ciment au cours de sa fabrication de 3 à 5% de la masse du ciment.

La teneur en SO_3 ne doit pas dépasser 3.5% dans le ciment. Pour chaque nature de clinker, il existe un pourcentage optimal de gypse qui donne à la fois les meilleurs résistances et le retrait minimal.

Pendant le broyage sous l'effet de la température atteinte pendant le broyage et le stockage. Le gypse va se déshydrater en plâtre, éventuellement en anhydrite et modifier le comportement rhéologique du ciment [2].



L'addition de gypse au clinker a pour but de régulariser la prise du ciment, notamment de ceux qui contiennent des proportions importantes d'aluminate tricalcique. Grâce à ce gypse, la prise du ciment, c'est-à-dire le début de son durcissement, s'effectue au plus tôt une demi-heure après le début de l'hydratation. Sans gypse, la prise serait irrégulière et pourrait intervenir trop rapidement [6].

I-6 Principales Catégories des Ciments:

D'après la norme ENV 197-1 définit 5 types de ciment dont la composition doit être conforme au Tableau [1].

Désignations	Notation	Clinker	Autres constituants	Constituants secondaires
Ciment Portland	CPA -CEM I	95-100	----	0-5
Ciment Portland composé	CPJ-CEM II/A CPJ-CEM II/B	80-94 65-79	6-20 21-35	--- ---
Ciment de haut fourneau	CHF-CEM III/A CHF-CEM III/B CLK -CEM III/C	35-64 20-34 5-19	36-65 66-80 81-95	0-5 0-5 0-5
Ciment pouzzolanique	CPZ-CEM IV/A CEM-CPZ IV/B	65-90 45-64	10-35 36-55	0-5 0-5
Ciment composé	CLC-CEM V/A CLC-CEM V/B	40-64 20-39	18-30 31-50	0-5 0-5

Tableau 1-2 Principales catégories de ciment [1].

Avec les notations abrégées correspondantes qui sont comme suit : CEM pour indiquer que le produit est un ciment. Un chiffre romain 1, 2, 3, 4 ou 5 pour indiquer le type de ciment. Pour le ciment 2, 3, 4 et 5 une lettre A, B, C pour indiquer la proportion des constituants. Le nombre indiquant la classe de résistance 32,5, 42,5, 52,5 suivi le cas échéant de la lettre R pour signaler une résistance élevée au jeune âge (2 jours) [1].

Classe de ciments	Résistance à 2 jours (MPa)	Résistance minimale à 28 jours (MPa)	Résistance maximale à 28 jours (MPa)
32,5		$\geq 32,5$	$\leq 52,5$
32,5R	$\geq 13,5$	$\geq 32,5$	$\leq 52,5$
42,5	$\geq 12,5$	$\geq 42,5$	$\leq 62,5$
42,5R	≥ 20	$\geq 42,5$	$\leq 62,5$
52,5	≥ 20	$\geq 52,5$	-
52,5R	≥ 30	$\geq 52,5$	-

Tableau 1-3 caractéristique mécanique des ciments courants [6].

Classes « R », rapides, présentent aux jeunes âges des caractéristiques mécaniques plus élevées et leur intérêt particulièrement dans certaines circonstances telles que bétonnage trouvant par temps froid, décoffrage rapide, préfabrication...

Il y a lieu de distinguer les valeurs spécifiées pour chaque classe de ciment par la norme (tableau précédent), la probabilité étant statiquement de 95 % pour les résistances minimales et de 90 % pour les résistances maximales, et les valeurs garanties que le fabricant doit respecter à 100 % et qui sont indiquées dans le tableau (1.4) ci-dessous :

Classe des ciments	Résistances garanties à 2 jours (MPa)	Résistances garanties à 7 jours (MPa)	Résistances garanties à 28 jours (MPa)
32,5		17,5	30
32,5R	12	-	30
42,5	10	-	40
42,5R	18	-	40
52,5	18	-	50
52,5R	28	-	50

Tableau 1-4 résistances garanties des ciments courants [6].

I-7 Les Constituants anhydres du ciment (CPA) :

I-7-1 Composition chimique :

Le ciment portland résulte du broyage du clinker qui se présente sous forme de nodules durs et cristallisés de teinte grise foncée. Le clinker est obtenu par cuisson vers 1450°C d'un mélange bien précis de calcaire (80%) et d'argile (20%) auquel on ajoute 5% de gypse ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) destinée à régulariser la prise [1].

Les principaux oxydes (Tableau 1-5) sont en % pondéral d'après l'analyse chimique par fluorescence X d'un clinker de ciment portland. Qui consiste à exciter l'échantillon à l'aide d'un tube à RX et d'analyser le spectre (en longueurs d'onde ou en énergie) de rayons X émis. Ce spectre est représentatif de la composition élémentaire de l'échantillon.

Elément	CaO	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	MgO	SO ₃	K ₂ O	Na ₂ O	TiO ₂
Fourchette(%)	62 à 68	18 à 24	4 à 8	2 à 5	0 à 5	0 à 5	0 à 2	0 à 2	0 à 2
Moyenne (%)	66,6	21,9	6,3	2,5	1	0,8	0,2	0,2	0,2

Tableau 1-5 Composition chimique du clinker.

I-7-2 Performance des ciments :

Pour contrôler la qualité et la régularité de la fabrication du clinker à partir des oxydes dans les cimenteries .Certains modules ou indice chimiques sont nécessaires à calculer.

Module hydraulique de Michaelis (M_h) compris entre (1.7 et 2.3) :

$$M_h = \frac{CaO}{SiO_2 + Al_2O_3 + Fe_2O_3}$$

Module silicique de Kühl compris entre (1.5 et 5)

$$M_h = \frac{SiO_2}{Al_2O_3 + Fe_2O_3}$$

Modules alumino -ferrique (M_{af}) de Kühl compris entre (1.5 et 2.5) :

$$M_{af} = \frac{Al_2O_3}{Fe_2O_3}$$

Indice d'hydraulicité de Vicat compris entre (0.4 et 0.5):

$$HI = \frac{SiO_2 + Al_2O_3}{CaO + MgO}$$

Les composés sont exprimés en moles et non en pour-cent.

Indice de saturation en chaux de Kühl compris entre (0.85 et 1) :

$$LSI = \frac{CaO}{2,8 \times SiO_2 + 1,1 \times Al_2O_3 + 0,7 \times Fe_2O_3}$$

Facteur de saturation de Lea Parker compris entre (0.85 et 1):

$$M_{sat}^{(LSF)} = \frac{CaO}{2,8 \times SiO_2 + 1,18 \times Al_2O_3 + 0,65 \times Fe_2O_3}$$

-C'est le rapport de la chaux (CaO) totale dans le mélange à la chaux susceptible de se combiner avec les autres oxydes (SiO₂, Al₂O₃, Fe₂O) plus le Msat est élevé plus les résistances le sont aussi.

I-7-3 Composition minéralogique :

Les compositions minéralogiques des ciments Portlands est fonction du mélange

(Clinker + 5% de gypse) mais aussi de la température de cuisson du clinker et des conditions de refroidissement (trempe à l'air) [01]. Il contient quatre principaux composants:

- Le silicate tricalcique (alite) : $3\text{CaO}, \text{SiO}_2 : \text{C}_3\text{S}$
- Le silicate bicalcique (bélite) : $2\text{CaO}, \text{SiO}_2 : \text{C}_2\text{S}$
- L'aluminate tricalcique (célite) : $3\text{CaO}, \text{Al}_2\text{O}_3 : \text{C}_3\text{A}$

I-7-3-1 Le silicate tricalcique (Alite) C_3S :

- Se forme vers 1400 à 1450 °C, sa densité $d= 3.15$
- Il contient, en solution, des impuretés MgO , Al_2O_3 et Fe_2O_3
- Se présente en gros cristaux pseudo hexagonaux jointifs ou maclés, la taille varie suivant la cuisson de 10 à 50 μm Figure (1-3).

Les réactions d'hydratation du C_3S sont plus rapides que celle de C_2S . Et libérant une quantité de chaleur proche du double de celle libérée par C_2S , ce qui donne au ciment une résistance initiale rapide et élevée.

I-7-3-2 Le silicate bicalcique (belite) C_2S :

Il existe plusieurs formes allotropiques, la forme la plus active se trouve dans le ciment portland est la forme β qui possède des propriétés hydrauliques .Se forme entre 1200 à 1300 °C, sa densité $d=3.28$.

Il contient en suspension solide, des impuretés P_2O_5 (anhydre phosphorique) et BaO (oxyde de baryum) Les cristaux ont souvent des formes arrondies de taille de 30 μm en moyenne suivant la cuisson (voir figure 1-8).

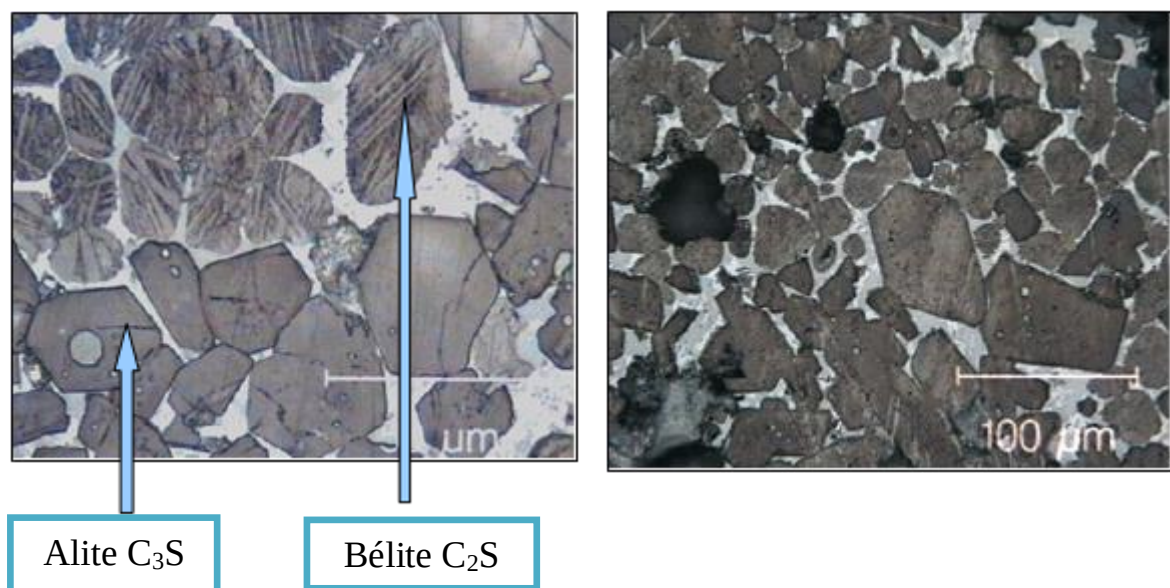


Figure 1-8 Image de clinker en microscope optique (section polie).

I-7-3-3 Les aluminates tricalciques (C₃A):

- Le C₃A à une densité proche de 3,04.
- Il existe plusieurs aluminates parmi lesquels, on peut citer 3 composés présentant des propriétés hydrauliques.
- CA et C12A17 que l'on trouve dans les ciments alumineux.
- L'hydratation des C₃A est très rapide et exothermique (l'ajout du gypse au clinker a pour effet de contrôler sa cinétique d'hydratation)
- Le C₃A contribue à la prise du ciment par contre, il contribue assez peu à la résistance finale.

Le C₃A contient des impuretés (Na₂O) et se présente sous plusieurs formes allotropiques dont la réactivité vis-à-vis de l'eau est variable.

I-7-3-4 L'alumino-ferrite tétracalcique :

Il forme un solide de C₂A et C₂F (C₄AF, C₆A2F), leurs réactions d'hydratation sont voisines de celles du C₃A.

I-7-3-5 La chaux CaO libre :

Elle est cristallisée dans le système cubique, sa densité est de 3.18 sa présence dans le ciment est proscrite ($\leq 2\%$) notant cependant les problèmes posés par son hydratation.



Volume molaire : $56/3.18 = 17.6 \text{ cm}^3$ $74/2.34 = 31.6 \text{ cm}^3$ $100 \Delta V/V = 80\%$ Extinction de la chaux provoque un gonflement important ce qui conduit à des désordres en cas d'hydratation tardive de CaO.

I-7-4 Composition potentielle du ciment (équation de bogue) :

Les Tableaux (1-6) et (1-7) illustrent les compositions minéralogiques des clinkers

Le clinker	
Formules chimiques	Formules de Bogue
Le silicate tricalcique (3CaO, SiO ₂) : C ₃ S	4.07. CaO – 7.6.SiO ₂ -1.43.Fe ₂ O ₃ -6.72.Al ₂ O ₃
Le silicate bicalcique (2CaO,SiO ₂) : C ₂ S	2.87.SiO ₂ – 0.75.C ₃ S
L'aluminate tricalcique (3CaO,Al ₂ O ₃) :C ₃ A	2.65.Al ₂ O ₃ – 1.69.Fe ₂ O ₃
L'alumino-ferrite tétracalcique (4CaO,Al ₂ O ₃ ,Fe ₂ O ₃) : C ₄ AF	3.04.Fe ₂ O ₃

Tableau 1-6 Composition potentielle d'après les formules Empiriques de BOGUE.

Constituants	Alite	Bélite	Célite	Célite
Notations cimentières simplifiée	C ₃ S	C ₂ S	C ₃ A	C ₄ AF
Notations cimentières détaillée	3CaO, SiO ₂	2CaO, SiO ₂	3CaO, Al ₂ O ₃	4CaO, Al ₂ O ₃ , Fe ₂ O ₃
Teneurs (%)	50-75	07-30	0-16	04-20

Tableau 1-7 Compositions minéralogiques moyennes des clinkers.

On peut remarquer que la méthode empirique de Bogue qui se base sur la composition chimique conduit aux mêmes résultats de quelques pour-cent près comparativement aux méthodes modernes comme exprimés aux (Tableaux 1-7).

- La séquence des réactions et les formules sont exprimées comme suit:
- Le C₄AF se forme en premier
- Le C₃A se forme ensuite
- La chaux (CaO) et SiO₂ restant se combinent pour former C₂S et C₃S.
-

I-7-5 Composition chimique des minéraux :

Le Tableau (1-8) montre bien la microstructure élémentaire des quatre minéraux selon une analyse par microsonde électronique de casting : analyse élémentaire ponctuelle (les résultats sont donnés sous forme d'oxyde).

Oxyde	C ₃ S	C ₂ S	C ₃ A	C ₄ AF
CaO	74.2 ± 0.5	64.2 ± 0.6	57 ± 2.0	50.7 ± 0.5
SiO ₂	24.5 ± 0.3	30.8 ± 0.8	4.4 ± 0.1	3.8 ± 0.2
Al ₂ O ₃	1.6 ± 0.2	2.2 ± 0.4	25.2 ± 0.9	17.4 ± 0.6
Fe ₂ O ₃	0.57 ± 0.07	0.63 ± 0.06	6.9 ± 0.6	18.5 ± 0.7
MgO	0.34 ± 0.02	0.16 ± 0.02	0.66 ± 0.01	1.96 ± 0.09
SO ₃	0.30 ± 0.06	1.2 ± 0.2	0.4 ± 0.1	0.09 ± 0.04
K ₂ O	0.03 ± 0.01	0.3 ± 0.05	0.1 ± 0.04	0.03 ± 0.01
TiO ₂	0.18 ± 0.03	0.13 ± 0.05	0.5 ± 0.1	2 ± 0.2

Tableau 1-8 Microstructure élémentaire des quatre minéraux.

I-8 Hydratation du ciment Portland :

I-8-1 Introduction :

Le ciment est un liant hydraulique, il se combine à l'eau en donnant des hydrates stables qui lui confèrent une résistance mécanique. La réaction chimique d'hydratation du

Ciment conduit donc à la formation d'une pâte qui, après prise, durcit progressivement à l'air ou dans l'eau.

Les mécanismes fondamentaux de l'hydratation du ciment ont été mis en lumière, dès la fin du siècle dernier, par Henri Le Chatelier. Il a notamment décrit les trois phénomènes concomitants qui concourent au phénomène de prise :

- la dissolution des constituants du ciment dans l'eau.
- la formation de solutions sursaturées par rapport aux différents hydrates.
- la précipitation et la cristallisation de ces hydrates dans les vides inters granulaires

I-8-2 Hydratation des composants du ciment Portland :

Lorsque le ciment entre en contact avec l'eau, une réaction exothermique instantanée se produit avec une forte libération de chaleur, cette période dite de pré-induction est de courte durée (10 – 20 minutes). Elle est suivie d'une période relative inactivée appelée période d'induction ou période dormante au cours de laquelle le dégagement de chaleur est faible, mais jamais nul.

La durée de cette période peut varier entre 2 et 8 heures.

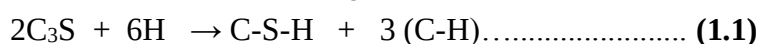
La période d'induction est très importante quant à l'ouvrabilité des bétons et mortiers, car à sa fin s'amorce la prise du ciment avec un fort dégagement de chaleur qui correspond à la période d'accélération associée au début de prise et de durcissement du ciment.

Pour comprendre les changements chimiques et physiques qui se produisent au cours de l'hydratation du ciment portland, il est essentiel d'étudier séparément les réactions des silicates et des aluminates.

I-8-2-1 Hydratation du silicate tricalcique C_3S :

L'hydratation des silicates produit des gels de silicate de calcium hydraté et l'hydroxyde de

Calcium. La réaction du C_3S avec de l'eau est la suivante:



Où C-S-H représente le $3CaO.2SiO_2. 3H_2O$ (Silicate de calcium hydraté) et (C-H) représente le $Ca(OH)_2$ (Portlandite).

Les hydrates ainsi obtenus au cours de l'hydratation du C_3S (figure 1.9) sont :

- les silicates de calcium hydratés (C-S-H) qui occupent entre 60 et 70% du volume de solide d'une pâte de ciment complètement hydratée. Ils ont une structure en feuillets formées de cristaux très petits et mal cristallisés.
- La surface spécifique est très élevée (100 - 700 m²/g).
- La cohésion des feuillets de C-S-H est due aux forces de Van Der Waals entre leurs parties colloïdales.

L'autre composant principal dans l'hydratation des silicates tricalciques est l'hydroxyde de calcium C-H (ou Portlandite) qui occupe entre 20 à 25% du volume des solides de la pâte de ciment complètement hydratée.

La portlandite a une morphologie hexagonale prismatique. Elle participe peu au développement de la résistance. En fait, la présence de la portlandite peut être un risque, parce qu'elle est fortement soluble et susceptible à l'attaque d'acide et de sulfate [7].

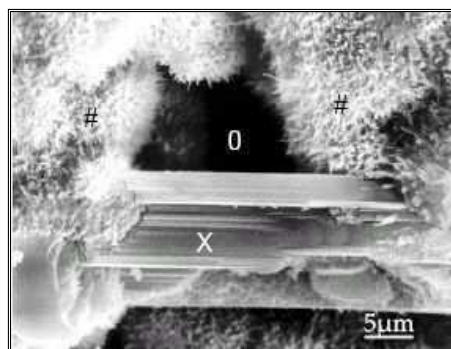


Figure 1-9 C-S-H fibreux avec Cristal de Portlandite (X) entre des C-S-H (#), La porosité est repérée par (O).

I-8-2-2 Hydratation du silicate bi calcique C_2S :

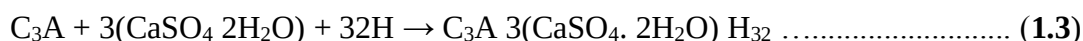
Une fois hydraté, C_2S donne aussi des C-S-H. La réaction est donnée par:

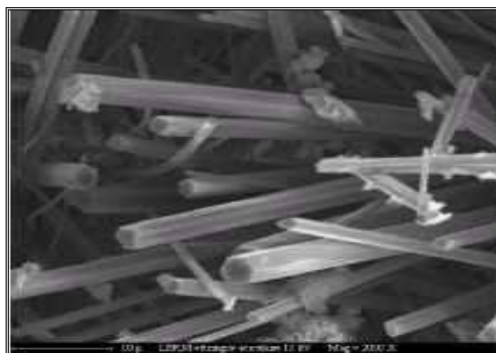
$$2C_2S + 4H \rightarrow C-S-H + CH \dots \dots \dots (1.2)$$

Les études calorimétriques ont montré des résultats semblables à ceux de l'hydratation de C_3S mais avec moins d'évolution de la chaleur. Selon des calculs de stoechiométrie, l'hydratation de C_3S produirait 61% de gel de C-S-H et 39% de CH alors que l'hydratation de C_2S produirait 82% de gel de C-S-H et seulement 18% de CH, donc une quantité plus élevée de C_2S dans le ciment aurait comme conséquence plus de résistance. Pour la résistance au jeune âge, cependant, plus de C_3S est nécessaire, parce que sa vitesse de réaction est plus élevée.

I-8-2-3 Hydratation de l'aluminate tricalcique C_3A :

L'hydratation des aluminates est considérablement influencée par la présence du gypse ($CaSO_4 \cdot 2H_2O$). En l'absence du gypse, la réaction de C_3A avec de l'eau est très violente et mène au raidissement immédiat de la pâte, connu sous le nom de prise rapide. En présence du gypse, les C_3A réagissent d'abord pour former le trisulfoaluminate hydraté (Ettringite) qui se cristallise en aiguilles à base Hexagonale (figure 1.10). La réaction est donnée par:

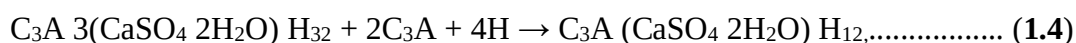




**Figure 1-10 Microscopie Electronique à Balayage, ettringite aciculaire
(Aiguille) dans un béton.**

Le gypse ajouté au clinker (3 à 5% en poids) n'est pas en teneur suffisante pour transformer tous les aluminates en étringite.

Il apparaît donc secondairement un monosulfoaluminate qui se cristallise en plaquettes hexagonales [10]. La réaction est donnée par :



Les aluminates hydratés ainsi obtenus occupent 15 à 20% du volume de la pâte de ciment complètement hydratée [2].

I-8-2-4 Hydratation de l'aluminoferrite tétracalcique C_4AF :

Le C_4AF réagit avec le gypse avec un mode semblable que celui de C_3A , mais dans ce cas, la réaction est beaucoup plus lente.

Dans la première étape de la réaction, le C_4AF produit une forme élevée de sulfoaluminate de calcium qui réagit avec l'excès de C_4AF pour donner une basse forme de sulfoaluminate.

Ces sulfoaluminates occupent environ 15-20% du volume de solides dans la pâte. La réaction du C_4AF dégage peu de chaleur et participe peu au développement de la résistance. L'hydratation des aluminates est de grande importance pratique parce qu'ils affectent les propriétés de prise du ciment[2] .

I-9 CONCLUSION:

Les systèmes industriels de production cimentière sont caractérisés par une complexité importante. La fabrication du ciment nécessite un colossal apport de calcaire, qui est extrait des carrières calcaires. Après concassage et homogénéisation de ce dernier avec l'argile et d'autres matières premières, la première étape de la fabrication est la calcination du carbonate de calcium, qui est suivie de la cuisson de l'oxyde de calcium ainsi produit, avec de la silice, de l'alumine et de l'oxyde de fer, à des températures élevées pour former le clinker. Le clinker obtenu est ensuite broyé, après ajout de gypse et d'autres constituants, pour donner le ciment. La clinkérisation a lieu dans un four rotatif, celui-ci pouvant faire partie d'un système de cuisson du type à four long en voie humide ou sèche, d'un système à four et préchauffeur à grille (four Lepol) en voie semi-humide ou semi-sèche, d'un système à four avec préchauffage en cyclones ou d'un système à four avec préchauffeur / précalcinateur. On considère que la meilleure technique disponible pour la production du clinker est le four en voie sèche avec multicyclones et précalcination.

Les fours en voie sèche d'installation récente atteignent en règle générale des capacités de l'ordre de 3 000 tonnes de clinker/jour. Dans le but d'améliorer la qualité du clinker et d'abaisser les coûts de production, de nombreuses cimenteries ont adopté des mesures primaires générales telles que l'optimisation de la conduite du procédé, l'emploi de systèmes gravimétriques modernes pour l'alimentation en combustibles solides, l'optimisation des connexions des refroidisseurs et le recours à des systèmes de gestion de l'énergie.