

## I.1. Introduction

Ce premier chapitre apporte quelques notions bibliographiques utiles à la compréhension du domaine de l'industrie cimentaire. Des généralités sur les constituants de base d'un ciment Portland seront exposées un premier temps. Dans un second temps, l'hydratation de ciment fera l'objet d'une description globale. L'objectif de cette présentation est de dévoiler les principaux composants d'un ciment, responsable de cet effet magique de cohésion qu'il assure après son durcissement, c'est le pouvoir liant d'un ciment.

## I.2. Définition d'un ciment

La Norme NF EN 197-1 (2001) mentionne que le ciment est une matière inorganique finement moulue qui, gâchée avec de l'eau, forme une pâte qui fait prise et durcit par suite de réactions et processus d'hydratation et qui, après durcissement, conserve sa résistance et sa stabilité, même sous l'eau.

Le ciment Portland est un liant hydraulique artificiel qui permet de coller entre eux les grains de sable et les granulats utilisés dans la fabrication des mortiers et des bétons. C'est le composant principal du béton, auquel il confère un certain nombre de propriétés, et notamment la résistance. Selon la composition et la finesse de la poudre, les propriétés des ciments ne sont pas les mêmes. Sous forme de poudre fine et selon un processus de fabrication approprié, le ciment est obtenu par broyage et cuisson à 1450 °C d'un mélange de calcaire (80%) et d'argile (20%). La matière extraite du four s'appelle **le clinker** auquel on ajoute, après broyage, du **gypse** à raison de 3 à 5%. Cette formule classique est celle du ciment dit Portland.

### I.2.1. Le clinker

Le clinker est une matière pulvérulente, à base de silicate et d'aluminate de chaux, qui renferme principalement :

- Les silicates tricalciques ou Alite ( $3 \text{ CaO}, \text{SiO}_2$ ), ou  $\text{C}_3\text{S}$ . [45 à 65 %]
- Les silicates bicalciques ou Bélite ( $2 \text{ CaO}, \text{SiO}_2$ ), ou  $\text{C}_2\text{S}$ . [15 à 30 %]
- L'aluminate tricalcique ou Céliste 2 ( $3 \text{ CaO}, \text{Al}_2\text{O}_3$ ), ou  $\text{C}_3\text{A}$ . [05 à 15 %]
- L'aluminoferrite tricalcique ou Céliste 1 ( $4 \text{ CaO}, \text{Al}_2\text{O}_3, \text{Fe}_2\text{O}_3$ ), ou  $\text{C}_4\text{AF}$ . [10 à 20 %]

Cette composition minéralogique du clinker est obtenue à partir de la réaction de ses constituants (oxydes) entre eux sous l'effet de cuisson. La composition chimique moyenne qui varie selon les matières premières (Calcaire et argile) peut avoir l'allure présentée dans le tableau I-1 :

**Tableau I-1.** Composition chimique moyenne de clinker.

Oxydes	Teneurs (%)	Sources
CaO	55 à 70	Calcaire
SiO <sub>2</sub>	18 à 24	Argile
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	4 à 8	
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1 à 8	
MgO	0 à 5	Calcaire et argile
SO <sub>3</sub>	0 à 3	
Alcali (K <sub>2</sub> O, Na <sub>2</sub> O)	0 à 2	

Les diverses étapes dans la formation du clinker peuvent se résumer comme suit [SCK 04] :

- De 20 à 100 °C : évaporation de l'eau libre.
- De 100 à 300 °C : adsorption de l'eau par certains minéraux.
- De 300 à 900 °C : élimination de l'eau chimique (liée) contenue surtout dans l'argile.
- A partir de 500 °C : changement de structure des minéraux silicatés (déshydroxylation).
- De 600 à 900 °C : décarbonatation des calcaires et des dolomies.
- A partir de 800 °C : formation de la bélite (C<sub>2</sub>S) et de certaines combinaisons intermédiaires des aluminates et ferrites.
- A partir de 1250 °C : formation de la phase liquide et commencement de formation de C<sub>3</sub>S.
- Jusqu'à 1450 °C : fin des réactions de formation de l'alite et cristallisation de l'alite et de la bélite.
- 1300 à 1240 °C : trempe du clinker avec formation de phases vitreuses de l'aluminate et alumino-ferrite de calcium.

### I.2.2. Les additions

Le ciment Portland □ *simple* □, désigné par CEM I selon la norme NF 197-1, est obtenu en substituant le clinker de 0 à 5% en masse par le sulfate de calcium (gypse). La substitution d'une quantité de clinker (6 à 35% en masse) par des ajouts (additions) permet d'obtenir un ciment Portland composé désigné, selon la même norme, par CEM II (A ou B). D'autres types de ciment peuvent être obtenus en augmentant le taux de substitution. L'utilisation des ajouts dans la fabrication des ciments se diffère selon la nature de l'ajout, le type de ciment voulu et les

performances visées pour ce dernier. La norme NF 197-1 donne la classification de ces ajouts et des ciments résultants ainsi que les plages de substitution permises (Tab. I-2).

#### **I.2.2.1. *Le laitier des hauts fourneaux (S)***

Silicates de calcium et de magnésium vitrifiés obtenus par refroidissement rapide du laitier fondu provenant de la fusion de minerai de fer dans un Haut Fourneau. Le rapport massique  $(\text{CaO} + \text{MgO})/(\text{SiO}_2)$  doit être supérieur à 1.

#### **I.2.2.2. *Les pouzzolanes (P, Q)***

Substances naturelles siliceuses ou alumino-siliceuses ou une combinaison de celles-ci, elles peuvent être naturelles d'origine volcanique ou artificielle. Les pouzzolanes ne durcissent pas par eux-mêmes lorsqu'elles sont mélangées avec de l'eau mais, lorsqu'elles sont finement broyées, elles réagissent à température ambiante, en présence d'eau, avec l'hydroxyde de calcium dissous, pour former des composés de silicates de calcium et d'aluminates de calcium générateurs de résistances. La teneur en  $\text{SiO}_2$  réactif doit être au moins égale à 25% en masse.

##### **I.2.2.2.1. *Les pouzzolanes naturelles (P)***

Les pouzzolanes naturelles sont en général des matériaux d'origine volcanique ou bien des roches sédimentaires ayant une composition chimique et minéralogique appropriée.

##### **I.2.2.2.2. *Les pouzzolanes artificielles (Q)***

Les pouzzolanes naturelles calcinées sont des matériaux d'origine volcanique, des argiles, des schistes ou des roches sédimentaires, activés thermiquement. Le Métakaolin est obtenu par calcination d'une argile kaolinique, il fait l'objet de la norme NF P18-513, en tant qu'ajout, de pouzzolane artificielle.

#### **I.2.2.3. *Les cendres volantes (V, W)***

Elles sont obtenues par précipitation électrostatique ou mécanique de particules pulvérulentes récupérées dans les filtres des centrales thermiques qui brûlent du charbon.

##### **I.2.2.3.1. *Les cendres volantes siliceuses (V)***

C'est est une poudre fine constituée de particules principalement sphériques ayant des propriétés pouzzolaniques. Elle est essentiellement constituée de silice réactive et d'alumine. La proportion d'oxyde de calcium réactif doit être inférieure à 10 % en masse.

**I.2.2.3.2. Les cendres volantes calciques (W)**

C'est une poudre fine ayant des propriétés hydrauliques et/ou pouzzolaniques. Elle est essentiellement constituée d'oxyde de calcium réactif, de silice réactive et d'alumine. La proportion d'oxyde de calcium réactif ne doit pas être inférieure à 10 % en masse. Les cendres volantes calciques peuvent contenir des taux élevés de chaux libre, ce qui provoque l'expansion des mortiers et bétons.

**I.2.2.4. Schistes calcinés (T)**

Ils sont des matériaux résultant du traitement thermique à plus de 800 °C de schistes (bitumineux) dans des fours spéciaux. En raison de la composition des matériaux naturels et du procédé de production, le schiste calciné contient des phases du clinker, principalement du silicate bicalcique et de l'aluminate monocalcique. Il contient également, outre de petites quantités de chaux libre et de sulfate de calcium, des quantités plus importantes d'oxydes réagissant de façon pouzzolanique, notamment  $\text{SiO}_2$ . En conséquence, le schiste calciné finement broyé présente, outre des propriétés pouzzolaniques, des propriétés fortement hydrauliques, comme le ciment Portland.

**I.2.2.5. Calcaire**

Sa teneur en  $\text{CaCO}_3$  doit être supérieure ou égale à 75 %. On distingue:

- **LL** : Calcaire dont le TOC (Total Organic Carbon) est  $< 0,20$  % en masse.
- **L** : Calcaire dont le TOC est  $< 0,50$  % en masse.

L'objectif de cette distinction réside dans le fait qu'un béton confectionné avec un ciment contenant des proportions élevées en calcaire à haute teneur en TOC risque de ne pas accuser une haute résistance au gel-dégel.

**I.2.2.6. Fumée de silice (D)**

La fumée de silice provient de la réduction de quartz de grande pureté par du charbon dans des fours à arc électrique utilisés pour la production de silicium et d'alliages de ferrosilicium, elle est formée de particules sphériques contenant au moins 85 % en masse en silice amorphe.

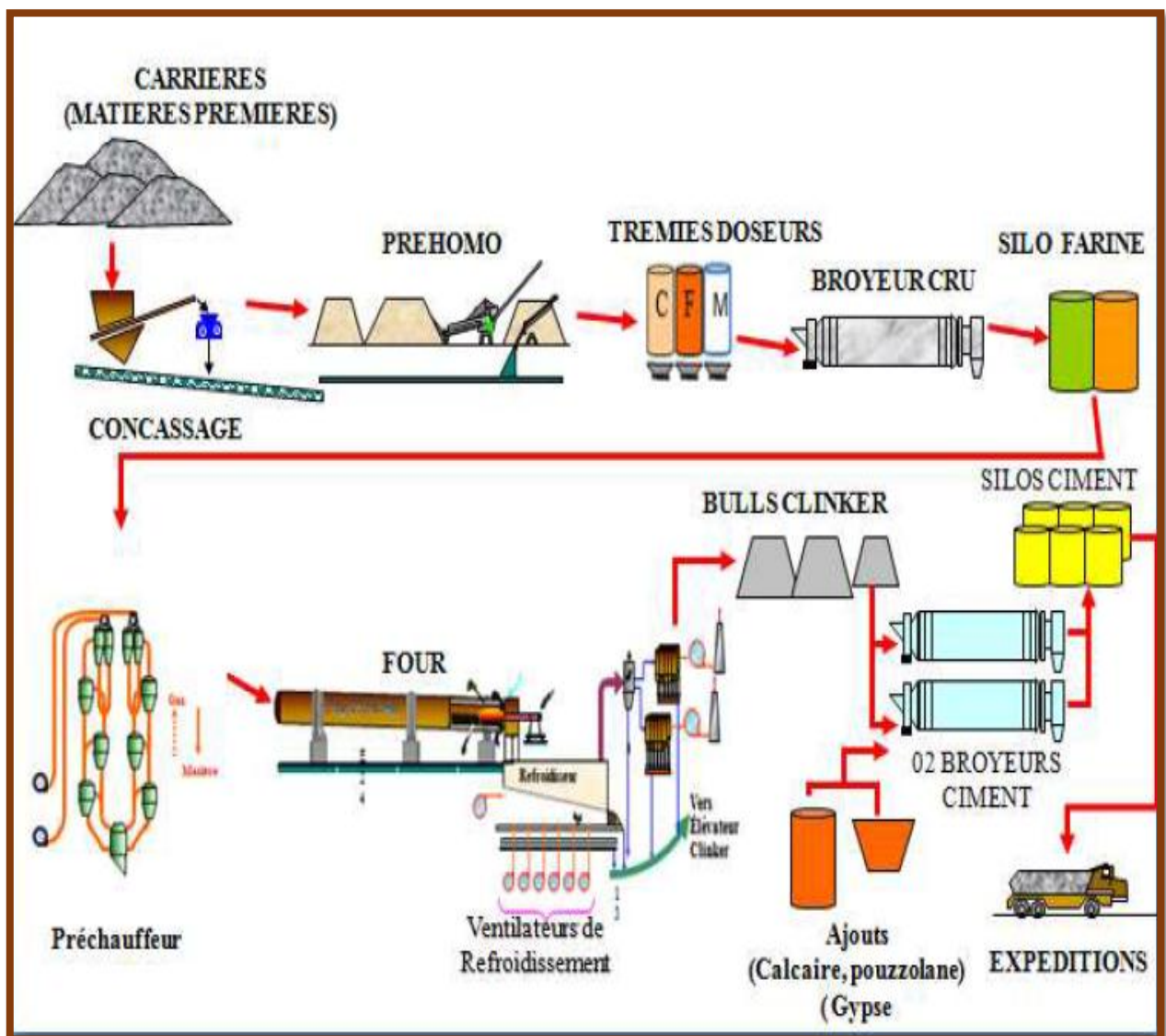
Principaux types	Notation des 27 produits (types de ciment courant)		Composition (pourcentage en masse) <sup>a)</sup>										Constituants secondaires
			Constituants principaux										
			Clinker	Laitier de haut fourneau	Fumée de silice	Pouzzolanes		Cendres volantes		Schiste calciné	Calcaire		
						Naturelle	Naturelle calcinée	Siliceuse	Calcaire				
K	S	D <sup>b)</sup>	P	Q	V	W	T	L	LL				
CEM I	Ciment Portland	CEM I	95-100	—	—	—	—	—	—	—	—	—	0-5
	Ciment Portland au laitier	CEM III/A-S	80-94	6-20	—	—	—	—	—	—	—	—	0-5
		CEM IIB-S	65-79	21-35	—	—	—	—	—	—	—	—	0-5
	Ciment Portland à la fumée de silice	CEM III/A-D	90-94	—	6-10	—	—	—	—	—	—	—	0-5
	Ciment Portland à la pouzzolane	CEM III/A-P	80-94	—	—	6-20	—	—	—	—	—	—	0-5
		CEM IIB-P	65-79	—	—	21-35	—	—	—	—	—	—	0-5
		CEM III/A-Q	80-94	—	—	—	6-20	—	—	—	—	—	0-5
		CEM IIB-Q	65-79	—	—	—	21-35	—	—	—	—	—	0-5
CEM II	Ciment Portland aux cendres volantes	CEM III/A-V	80-94	—	—	—	—	6-20	—	—	—	—	0-5
		CEM IIB-V	65-79	—	—	—	—	21-35	—	—	—	—	0-5
		CEM III/A-W	80-94	—	—	—	—	—	6-20	—	—	—	0-5
		CEM IIB-W	65-79	—	—	—	—	—	21-35	—	—	—	0-5
	Ciment Portland au schiste calciné	CEM III/A-T	80-94	—	—	—	—	—	—	6-20	—	—	0-5
		CEM IIB-T	65-79	—	—	—	—	—	—	21-35	—	—	0-5
	Ciment Portland au calcaire	CEM III/A-L	80-94	—	—	—	—	—	—	—	6-20	—	0-5
		CEM IIB-L	65-79	—	—	—	—	—	—	—	21-35	—	0-5
		CEM III/A-LL	80-94	—	—	—	—	—	—	—	—	6-20	0-5
		CEM IIB-LL	65-79	—	—	—	—	—	—	—	—	21-35	0-5
	Ciment Portland composé <sup>c)</sup>	CEM III/A-M	80-94	← 6-20 →								—	0-5
		CEM IIB-M	65-79	← 21-35 →								—	0-5
CEM III	Ciment de haut fourneau	CEM III/A	35-64	36-65	—	—	—	—	—	—	—	—	0-5
		CEM III/B	20-34	66-80	—	—	—	—	—	—	—	—	0-5
		CEM III/C	5-19	81-95	—	—	—	—	—	—	—	—	0-5
CEM IV	Ciment pouzzolanique <sup>c)</sup>	CEM IV/A	65-89	—	← 11-35 →					—	—	—	0-5
		CEM IV/B	45-64	—	← 36-55 →					—	—	—	0-5
CEM V	Ciment composé <sup>c)</sup>	CEM V/A	40-64	18-30	—	← 18-30 →			—	—	—	—	0-5
		CEM V/B	20-38	31-50	—	← 31-50 →			—	—	—	—	0-5

Tableau I-2. Types de ciment [NF EN 197-1]

### I.3. Principe de fabrication des ciments courants

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  $\text{SiO}_2$ , l'alumine  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , et l'oxyde ferrique  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  nécessaires au processus de formation du clinker.

Cependant, ces matières premières peuvent contenir d'autres éléments tels que la magnésie  $\text{MgO}$ , des sulfates, des sulfures, des alcalis  $\text{K}_2\text{O}$  et  $\text{Na}_2\text{O}_3$  dont les pourcentages doivent être contenus en deçà de limites précises. La fabrication du ciment comporte les étapes suivantes :



**Fig. I-1.** Schéma de la fabrication du ciment.

### **I.3.1. Extraction**

L'extraction consiste en général pour le calcaire, à abattre la roche à l'explosif, dans des carrières généralement à ciel ouvert, de façon à la fragmenter en blocs chargés ensuite dans des dumpers pour alimenter les concasseurs, alors que l'argile, beaucoup plus meuble est exploitée au moyen d'excavateurs ou de roues pelles avant d'être transportée par camions.

### **I.3.2. Concassage**

Les matériaux extraits des carrières présentant des granulométries grossières allant jusqu'à 1 m le concassage effectué le plus souvent sur les lieux mêmes de l'extraction a pour but d'en limiter la granulométrie à 50, voire 100 mm au maximum. Les matériels utilisés à cette fin peuvent être mobiles, ou fixes.

### **I.3.3. Préparation du cru**

La préparation du cru au cours de laquelle on réalise le mélange homogène du calcaire et de l'argile dans des proportions définies en fonction de leurs compositions chimiques particulières, mais toujours proches du rapport 80 de calcaire pour 20 d'argile, peut se faire suivant différents procédés, le résultat final devant permettre l'obtention d'un clinker dont la teneur moyenne des différents oxydes constitutifs.

Elle peut être réalisée suivant quatre procédés différents :

- Fabrication par voie humide (la plus ancienne).
- Fabrication par voie semi-humide (en partant de la voie humide).
- Fabrication par voie sèche (la plus utilisée).
- Fabrication par voie semi-sèche (en partant de la voie sèche).

La fabrication par voie sèche, comporte les phases suivantes :

#### **I.3.3.1. Pré homogénéisation**

Cette phase qui a pour but de réaliser un mélange préliminaire, consiste à déposer les matériaux constitutifs du cru en couches successives, de faible épaisseur, formant le « tas de pré homogénéisation ».



### I.3.3.2. Broyage-séchage

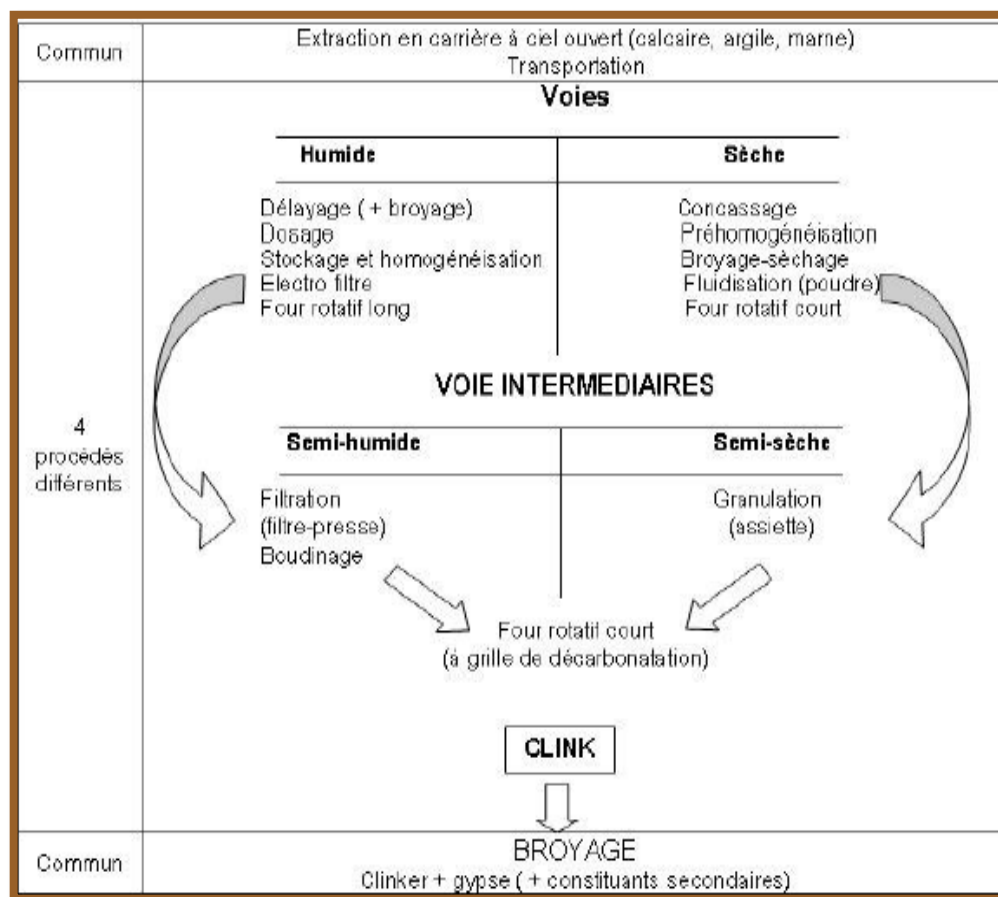
Repris à l'aide de roues pelles ou de gratteurs, le mélange précédent est envoyé à la station de broyage afin d'être réduit en une poudre de grains inférieurs à 160 microns.

### I.3.3.3. Séparation

Cette phase consiste, suivant le type de séparateur utilisé, à renvoyer au broyeur les particules insuffisamment broyées et à récupérer les fines contenues dans les gaz.

### I.3.3.4. Homogénéisation

C'est au cours de cette phase que grâce à un brassage pneumatique ou mécanique vigoureux, peut être obtenu un produit parfaitement homogène, de caractéristiques chimiques uniformes, apte à être cuit.



**Fig. I-2.** Différents procédés de fabrication de ciment.



### **I.3.4. Cuisson**

Réalisée dans des fours rotatifs dont les dimensions les plus courantes sont de l'ordre de 5 m de diamètre et de 80 à 100 m de longueur dans le procédé par voie sèche (de 150 m dans le procédé par voie humide), à une température comprise entre 1400 et 1500 °C, la cuisson permet la transformation du cru en clinker, le cycle du traitement comportant les phases suivantes :

- le préchauffage qui s'effectue dans un échangeur de chaleur situé à l'amont du four, les gaz chauds provenant du four y brassant la farine à contre-courant ;
- la décomposition des argiles qui se situe au-dessus de 500°C;
- la décarbonatation des calcaires qui s'effectue à 950°C dans la partie médiane du four dont les températures sont comprises entre 550 et 1000°C ;
- la formation du clinker ou clinkérisation à 1450 °C qui s'effectue en partie aval du four près du brûleur.

### **I.3.5. Refroidissement**

Cette opération a pour but d'abaisser la température du clinker qui est de l'ordre de 1200 à 1450 °C à la sortie du four à environ 50/250 °C suivant les types de refroidisseurs. Cette opération a également une incidence sur la qualité du ciment, un refroidissement trop lent pouvant amener la libération de chaux libre et la transformation du C3S en C<sub>2</sub>S qui entraîne une baisse des résistances.

### **I.3.6. Broyage**

Il est réalisé en continu dans des broyeurs alimentés à partir des stocks de clinker et des différents constituants et ajouts. Le broyage a pour objectif, d'une part de réduire les granules de clinker en poudre, d'autre part de procéder à l'ajout du gypse (dont le rôle est de réguler le phénomène de prise), ainsi qu'à celui des éventuels autres constituants (laitier, cendres...), ce qui permet d'obtenir les différents types de ciments normalisés.

### **I.3.7. Stockage, Ensachage et Expédition**

A la sortie du broyeur, le ciment est transporté vers des silos de stockage, pour être soit ensaché soit expédié en vrac. L'ensachage, qui dans les pays industrialisés ne représente qu'environ 30 % de la production de ciment, s'effectue dans des sacs en papier kraft à l'aide de

machines capables de remplir de 2000 à 4000 sacs par heure. La livraison en vrac est assurée par camions, wagons ou péniches.

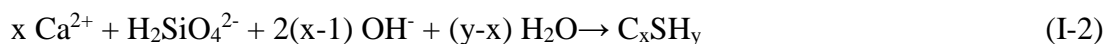
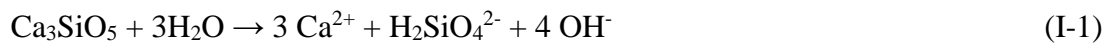
#### I.4. Hydratation du ciment Portland

Lors de la mise en contact eau - ciment, la réaction d'hydratation débute. Elle peut être dissociée en différentes phases successives, dont la plus connue est celle où se succèdent les périodes de gâchage, dormante, de pré-prise, d'accélération (ou de prise) et de durcissement. Henri Le CHATELIER (1887) a décomposé l'hydratation en 3 phases successives :

- La dissolution des constituants de ciment.
- La formation de solutions saturées par rapport aux différents hydrates.
- La précipitation et la cristallisation de ces hydrates dans les vides inters granulaires.

##### I.4.1. Hydratation des C<sub>3</sub>S (Alite) et C<sub>2</sub>S (Bélite) [FRA 07]

La réaction d'hydratation de l'alite se décompose en trois phases :



Dès que le C<sub>3</sub>S est en suspension, il se dissout selon l'équation (I-1). Après diffusion des ions, la solution devient saturée puis sursaturée pour former des C<sub>x</sub>SH<sub>y</sub> de stœchiométries variables notées généralement C-S-H selon l'équation (I.2). Du fait de la continuité d'augmentation en ions de calcium et d'hydroxydes, l'équation (I-3) décrit la précipitation de ceux-ci sous forme de Portlandite. La réaction complète peut se résumer selon l'équation (I-4)



La réaction des C<sub>2</sub>S et ses produits d'hydratation sont similaires à ceux cités pour les C<sub>3</sub>S. Par ailleurs et contrairement à l'Alite, l'hydratation de la Bélite est généralement plus lente et la Portlandite résultante est plus faible. La réaction complète s'écrit selon l'équation suivante:



##### I.4.2. Hydratation du C<sub>3</sub>A (Célite 2) et effet du gypse (sulfate de calcium)

Du fait qu'il est très réactif, l'hydratation du C<sub>3</sub>A s'effectue très rapidement en présence d'eau pour former des phases hydratées intermédiaires (C<sub>2</sub>AH<sub>8</sub>, C<sub>4</sub>AH<sub>19</sub>, C<sub>4</sub>AH<sub>13</sub>) ou encore appelées AFm (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-mono). Ces phases évoluent ensuite, sous l'effet d'une température minimale de 30 °C, et disparaissent au profit d'une phase plus stable (Hydrogarnet : C<sub>3</sub>AH<sub>6</sub>) à une vitesse

qui dépend, selon Gmira [AHM 03], de la température, du rapport liquide/solide d'hydratation, de la taille des grains et de la concentration en  $\text{CO}_2$ .

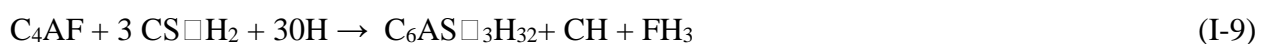


Le gypse est ajouté au clinker afin de régler la prise et éviter le phénomène de fausse prise décrite par les équations (I.6 et 7). Ce dernier réagit avec le  $\text{C}_3\text{A}$  pour donner de l'Ettringite ( $\text{C}_6\text{AS}\square_3\text{H}_{32}$ ). A l'épuisement du gypse, l'ettringite réagit avec le  $\text{C}_3\text{A}$  restant pour donner une phase Afm (monosulfoaluminates de calcium hydraté) (I.8). S'il reste encore du  $\text{C}_3\text{A}$ , il réagit avec ces Afm pour former des composants de moins en moins riches en sulfates.



#### I.4.3. Hydratation du $\text{C}_4\text{AF}$ (Célite 1) [PIE 03]

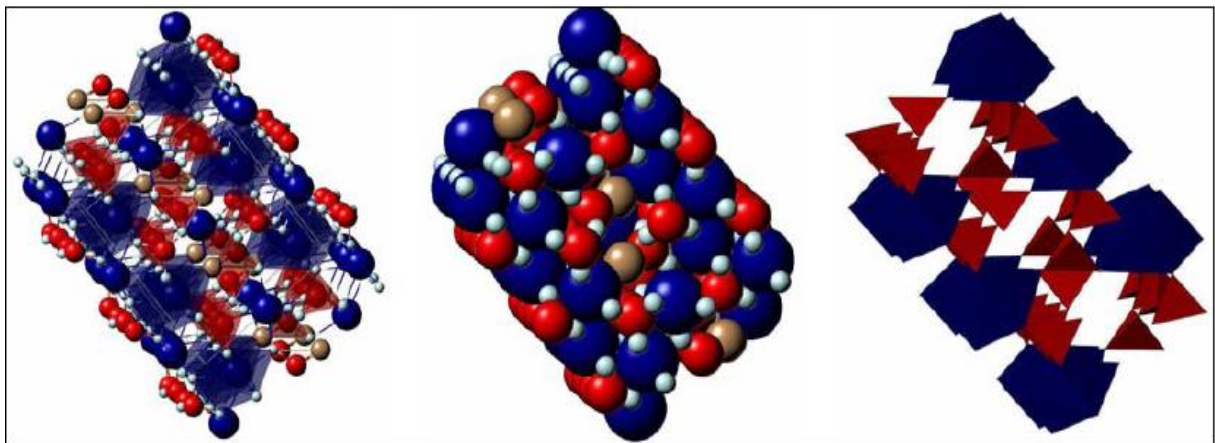
Il est courant de comparer les réactions d'hydratation du  $\text{C}_4\text{AF}$  à celles du  $\text{C}_3\text{A}$ . Les compositions chimiques des produits formés sont en effet semblables, à l'exception des aluminoferrites substitués aux aluminates. Les réactions sont cependant plus lentes dans le cas du  $\text{C}_4\text{AF}$  et libèrent moins de chaleur. La réactivité du  $\text{C}_4\text{AF}$  dépend de sa proportion en fer, une augmentation de celle-ci se traduisant par un ralentissement de l'hydratation du  $\text{C}_4\text{AF}$ . La fraction de fer qui n'a pas réagi au terme des deux réactions initiales (équations I-9 et I-10) se retrouve sous la forme d'hydroxyde de fer amorphe ( $\text{FH}_3$ ), il y a alors également formation de Portlandite et d'ettringite (équation I-11).



#### I.4.4. Produits d'hydratation

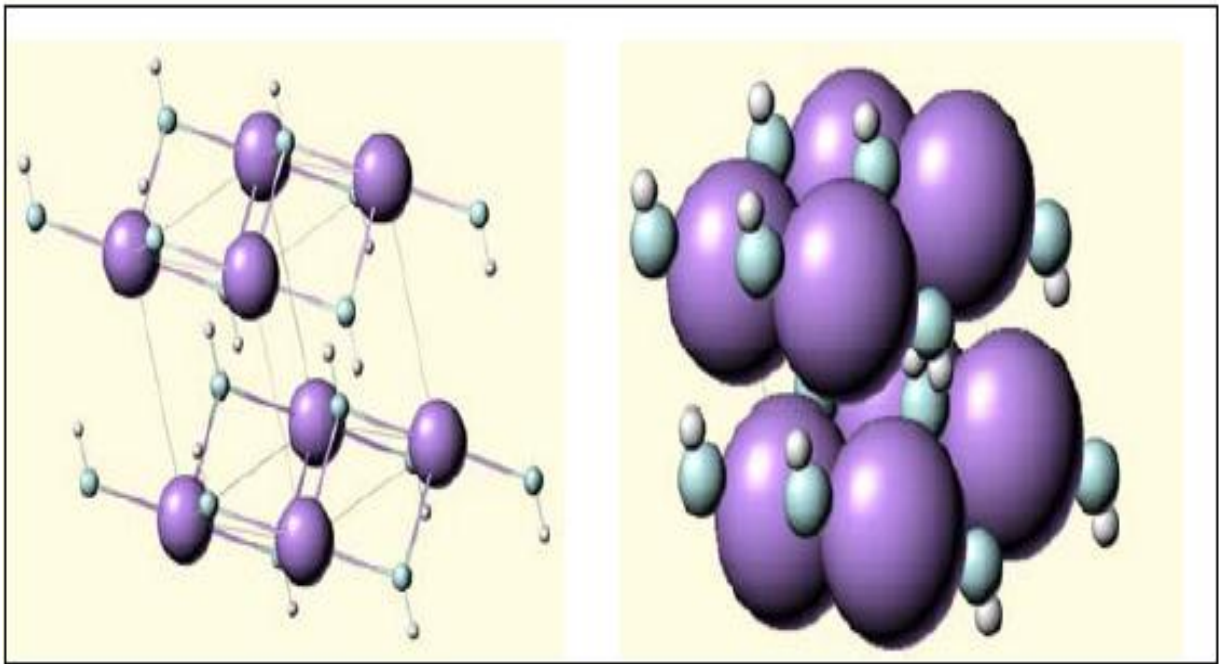
Après l'hydratation d'un ciment, les produits les plus importants sont le gel des silicates de calcium hydratés (Fig. I-3) et la Portlandite (Fig. I-4). Les quantités de C-S-H et de  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  formées dépendent essentiellement du rapport E/C et du temps de réaction. En moyenne, une pâte de ciment hydratée contient de 50 à 70% de C-S-H et de 25 à 27% de  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  de la masse du ciment [IZA 04]. L'hydratation peut générer également jusqu'à 15% de sulfoaluminates AFt et AFm et jusqu'à 14% d'eau libre et des vides. Wild et Khatib [WIL 97] ont montré que cette valeur pour la Portlandite n'est que théorique, expérimentalement ils ont prouvé que

l'hydratation ne converti que 20% de la masse du ciment en Portlandite. Cet hydrate très cristallisé est souvent peu important, de point de vue résistance mécanique, contrairement à la durabilité où il joue un rôle très important dans la protection des armatures contre la corrosion. Quant aux C-S-H, responsables des propriétés liantes du ciment, ils sont très peu cristallisés, voire amorphe, d'où on les considère comme un gel. Il s'agit d'un matériau poreux (28% de son volume) et vitreux, contenant une quantité d'eau importante mais variable, sa structure dépend essentiellement du rapport Ca/Si, plus de 30 modèles de C-S-H sont connus actuellement selon [MAT 10]. Giles [GIL 06] indique que les modèles les plus proches de la nanostructure des C-S-H sont : la **Tobermorite**  $14 \text{ \AA}^\circ$  ( $\text{Ca}_4\text{H}_4\text{Si}_6\text{O}_{18} \cdot 8\text{H}_2\text{O}$  avec  $\text{Ca/Si} = 0,66$ ) et la **Jennite** ( $\text{Ca}_8\text{H}_4\text{Si}_6\text{O}_{18}(\text{OH})_8 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  avec  $\text{Ca/Si} = 1,33$ ). Ces deux modèles cristallins obtenus à partir d'analogies structurales avec des C-S-H naturels, possèdent des structures en feuillet semblables à celle des C-S-H naturels. L'hydratation du ciment peut produire aussi d'autres phases à des teneurs plus inférieures, telles que citées au tableau I-2.



*Ca (gros bleu), Si (intermédiaire rouge), OH (intermédiaire marron), O (petit turquoise)*

**Fig. I-3.** Représentation structurale du C-S-H selon Merlino (1999) [FRA 07].

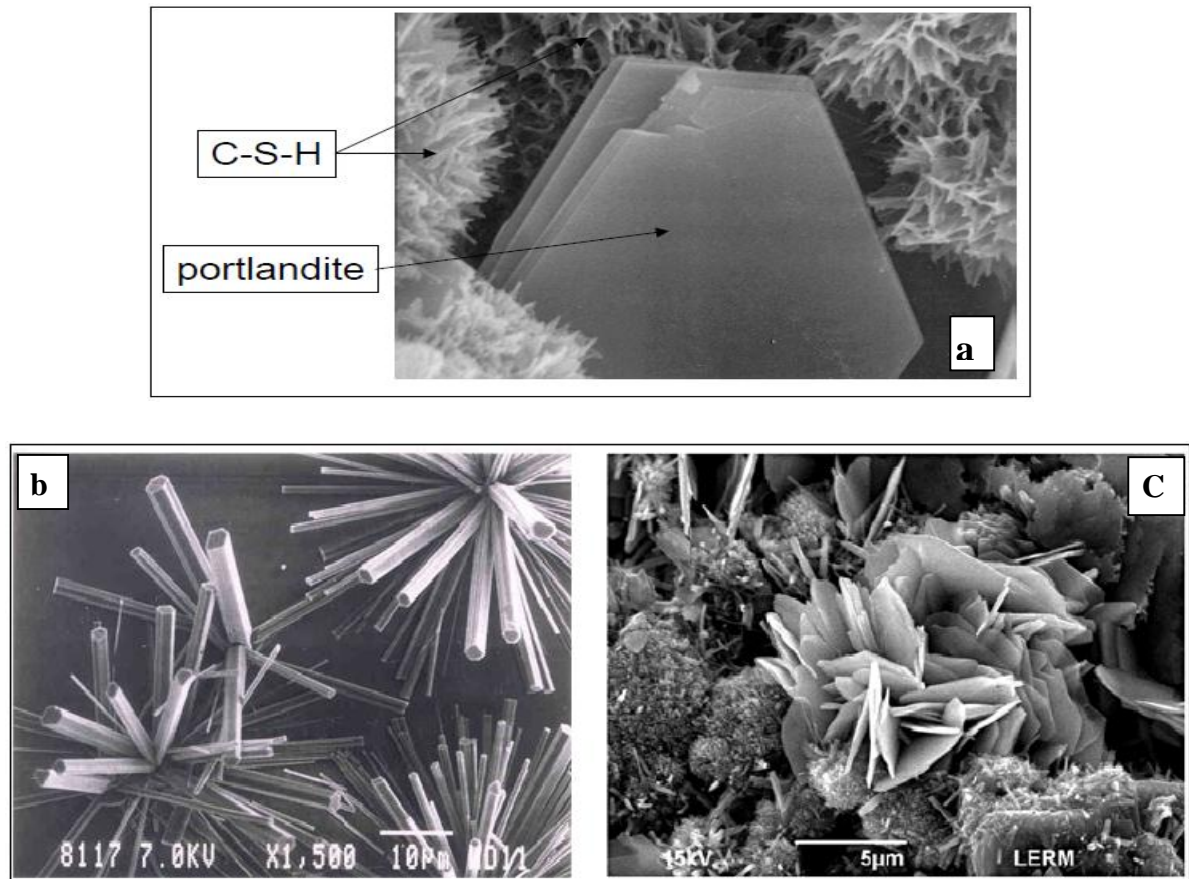


*Ca (grosse sphère mauve), O (petite sphère blanche), OH (sphère intermédiaire turquoise)*

**Fig. I-4.** Représentation structurale de la Portlandite selon Henderson (1962) [FRA 07].

#### **I.4.5. Avancement d'hydratation**

Les bilans réactionnels et la stœchiométrie des réactions d'hydratation du ciment ne sont pas faciles à établir. Parmi les causes principales de cette difficulté on trouve l'hétérogénéité minéralogique et chimique des composants de ciment que renferme le clinker ( $C_3S$ ,  $C_2S$ ,  $C_3A$  et  $C_4AF$ ). A ces constituants majeurs s'ajoutent des composants minoritaires (sulfates, alcalins et chaux libre) et également du gypse, mélangé au clinker lors de son broyage. La seconde difficulté réside dans le caractère très amorphe des principaux produits de l'hydratation du ciment, cas des C-S-H, CAH et CASH, et cristallin pour la Portlandite et l'ettringite (Fig. I-5) [PIE 03].



**Fig. I-5.** Produits d'hydratation observés au MEB : a) C-S-H et CH, b) Ettringite, c) AFm.

Afin de quantifier l'avancement d'hydratation dans une pâte de ciment, des études récentes [PIE 03, MAR 07, AME 09, MAT 10, AKL 11] sont intéressées par ce processus réactionnel, en mesurant ce que l'on appelle : degré d'hydratation. Le degré d'hydratation caractérise l'évolution de la réaction d'hydratation et l'évolution du matériau dans le temps (de la phase fluide vers une phase solide). Il est généralement donné par le rapport entre la masse de l'eau liée à l'hydratation du ciment à un instant donné ( $t$ ) et la masse d'eau nécessaire pour l'hydratation complète du ciment à temps infini. Pour ce faire, plusieurs méthodes sont proposées dans la littérature, à savoir :

- La diffractométrie aux rayons X (DRX)
- La résonance magnétique nucléaire (RMN)
- Analyses thermiques (ATG, ATD, DSC)
- Les microscopies optique et électronique
- La mesure de la chaleur d'hydratation
- Suivi de la contraction Le Chatelier
- La mesure de la résistance mécanique.



**I.4.5.1. Microscopies optique ou électronique :**

Ces techniques de microscopie consistent à obtenir une image d'une section d'éprouvette qu'on analyse ensuite pour déterminer, en fonction des différences de teintes observées sur l'image, les proportions de ciment anhydre, de ciment hydraté, de granulats, de porosité, etc. L'image de la section est prise après polissage. En microscopie optique, c'est la lumière qui transmet l'image de la section, en microscopie électronique à balayage MEB, on utilise la méthode des électrons rétrodiffusés [Arbogast, 1996].

**I.4.5.2. Diffractométrie des rayons X :**

La diffractométrie des rayons X (DRX) permet de quantifier les phases cristallisées dans un échantillon. Elle ne convient pas pour quantifier les phases mal ou pas cristallisées. Dans une éprouvette de pâte de ciment en cours d'hydratation, les phases cristallisées sont :  $C_3S$  et  $C_2S$  anhydres, Portlandite, ettringite, monosulfoaluminate de calcium hydraté. A l'inverse, le  $C_3A$ , le  $C_4AF$ , les C-S-H, la fumée de silice et les cendres volantes sont des phases peu ou pas cristallisées.

Le principe de la DRX consiste à envoyer un faisceau de rayons X sur l'échantillon finement broyé (méthode Debye et Scherrer) et à mesurer l'intensité des rayons diffractés dans différentes directions de l'espace. Un cristal se caractérise par une signature (intensités données dans des directions données) et peut donc être détecté dans un spectre. On peut utiliser la DRX de manière uniquement qualitative, pour classer grossièrement les phases cristallisées présentes par ordre d'abondance, mais aussi en tirer des résultats quantitatifs, par exemple par la méthode des ajouts dosés ou méthode d'addition [Waller, 1999].

**I.4.5.3. Résonance magnétique nucléaire :**

Contrairement à la DRX, la résonance magnétique nucléaire (RMN) s'adapte bien à l'étude de matériaux peu ou pas cristallisés. Elle a, en particulier, montré son utilité dans l'étude des ciments et de leur produits d'hydratation [Zanni et al, 1995]. Aujourd'hui l'utilisation de la RMN est largement répandue. Elle est de plus en plus utilisée depuis le début des années 80 pour suivre l'hydratation de pâtes, mortiers ou bétons [Zanni et al, 1996]. Le principe de la RMN consiste à exciter pendant un temps très court les noyaux de  $S_i$  présents dans l'échantillon à tester. En revenant à leur état d'équilibre, ces noyaux émettent à leur tour un champ magnétique. En étudiant la forme de cette « réponse », on peut déterminer les proportions de noyaux présents dans diverses « configurations ».



**I.4.5.4. Calorimétrie :**

La calorimétrie ne mesure pas directement une quantité de liant hydraté mais une grandeur proportionnelle à cette dernière: la chaleur d'hydratation créée par les réactions chimiques dans le ciment touché par l'eau, et produites au cours des réactions d'hydratation. Les méthodes calorimétriques sont de quatre types [Malek, 1992] :

- Méthode de la chaleur de solution.
- Calorimétrie isotherme
- Calorimétrie semi-adiabatique
- Calorimétrie adiabatique

La chaleur de solution est la méthode actuellement préconisée dans les normes américaine (ASTM) et britannique (BS). Elle consiste à dissoudre un corps dans un bain d'acide et à mesurer l'élévation de température qui en découle. La chaleur d'hydratation s'obtient en faisant la différence entre la chaleur de solution du béton frais et celle du béton durci. Cette méthode est particulièrement adaptée au suivi calorimétrique d'éprouvettes sur le long terme (plusieurs mois, voire plusieurs années), ce qui suppose d'avoir préparé un nombre d'éprouvettes en conséquence.

Dans un essai de calorimétrie isotherme, on plonge l'éprouvette dans un bain maintenu à température constante. La chaleur d'hydratation est "pompée" par conduction, et mesurée tout au long de l'essai. La chaleur d'hydratation en découle par intégration. Cette méthode est surtout utilisée pour la calorimétrie à court terme (quelques jours) du fait de son imprécision sur le long terme. En effet, le flux mesuré devient alors très faible, parfois du même ordre de grandeur que la précision de la mesure elle-même.

En calorimétrie semi-adiabatique (NF 196-9), l'éprouvette est placée dans une enceinte relativement isolante sur le plan thermique. L'étalonnage de l'enceinte permet de calculer les pertes que subit l'échantillon testé, généralement en fonction de la différence de température mesurée entre l'échantillon testé et un échantillon témoin. La chaleur d'hydratation totale est la somme de la chaleur dissipée (perdue) et de celle accumulée dans l'éprouvette. La calorimétrie semi-adiabatique devient rapidement peu précise du fait des grosses incertitudes sur la chaleur dissipée quand la température de l'éprouvette est redescendue à une valeur proche de l'ambiante. Le principe de la calorimétrie adiabatique est d'empêcher les échanges de chaleur avec le milieu extérieur. Ce type de calorimétrie a été décrit en détail par Morabito [Morabito, 1994].

#### **I.4.5.5. Analyses thermiques**

Les analyses thermiques, qui recouvre la thermogravimétrie (ATG) et l'analyse thermique différentielle (ATD), mesure les quantités d'eau (sous différentes formes : eau « libre », eau des C-S-H et de l'ettringite, eau de la Portlandite) et de CO<sub>2</sub> (le plus souvent sous forme de calcite) dans les échantillons testés. Cette méthode est choisie dans notre étude, C'est une technique d'analyse thermique qui consiste en la mesure de la perte de masse d'un échantillon de mortier en fonction de l'âge d'échantillon et le rapport eau sur ciment, pour une plage de température .

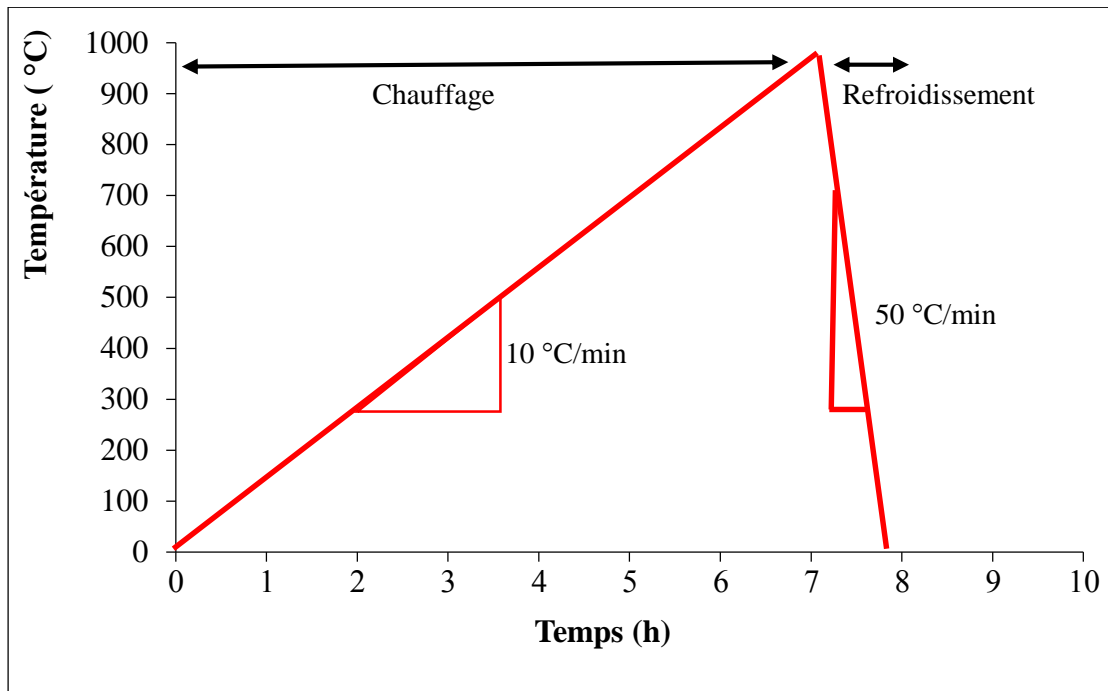
### **I.5. Quantification de l'hydratation**

L'hydratation de ciment est l'opération qui permet aux minéraux C<sub>3</sub>S, C<sub>2</sub>S, C<sub>3</sub>A et C<sub>4</sub>AF de réagir avec de l'eau pour produire des phases hydratées dont les principales sont les silicates de calcium hydraté C-S-H, la Portlandite Ca(OH)<sub>2</sub> et l'ettringite C<sub>6</sub>AS□<sub>3</sub>H<sub>32</sub>. Il est bien connu que l'hydratation engendre un certain nombre de phénomènes. Pour la « suivre », on peut donc mesurer soit les quantités de réactifs ayant réagi (ciment hydraté, eau non évaporable) ou n'ayant pas réagi (ciment anhydre, eau libre), soit des grandeurs caractérisant les phénomènes que résultent l'hydratation tels que : la chaleur dégagée par l'hydratation, les variations dimensionnelles d'une éprouvette, la résistance mécanique, etc.

Dans ce cadre, si on choisit de suivre l'hydratation par l'évolution de la variable « quantité de ciment hydraté », on définit alors le « degré d'hydratation » du ciment comme la proportion massique de ciment qui, à un instant donné, a réagi avec de l'eau pour former des hydrates.

Sous l'effet des hautes températures, ces hydrates se décomposent en libérant de l'eau, ce qui permet d'enregistrer des pertes de masse par l'analyse thermogravimétrique ATG [AME 09]. L'évaluation de ces pertes de masse permet de quantifier les quantités d'eau ayant réagi avec le ciment (eau non-évaporable), ce qui est le principe de cette technique. La difficulté de cette méthode (ATG) réside en la détermination des intervalles de température correspondante à chaque hydrate et qui varient selon les auteurs [PIE 03].

La technique thermogravimétrique consiste à mettre un échantillon de poudre finement broyée sous l'effet de température entre 20 à 1000 °C (Fig. I-6) avec une vitesse de montée de 10 °C/min et de refroidissement de 50 °C/min. La perte de masse due aux C-S-H et de Portlandite pour chaque variante est prise dans des intervalles de températures choisies à partir des courbes ATG obtenues. Cette analyse permet permis de quantifier la teneur de la matrice durcie en eau relative à la présence des hydrates.



**Fig. I-6.** Cycle de température pour l'analyse thermique ATG.

### I.5.1. Le degré d'hydratation

Le degré d'hydratation peut être défini comme étant le rapport entre la quantité de ciment ayant réagi à l'instant « t » par rapport à celle initiale [MAT 10], d'une façon plus généralisée, il présente le rapport de la valeur d'une propriété (physique ou chimique) considérée à l'instant donné à sa valeur ultime [AKL 11].

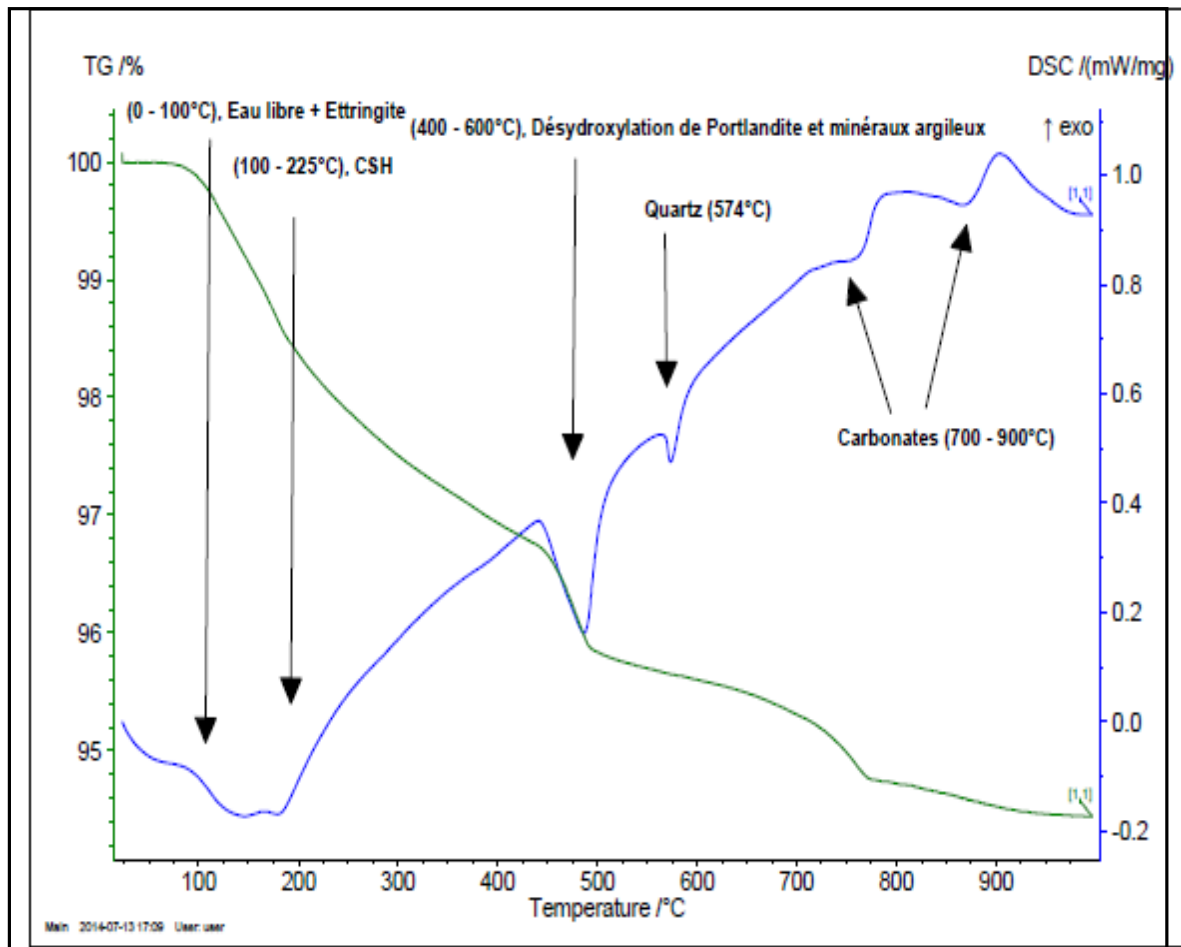
Le degré d'hydratation a un lien direct avec la formation des hydrates dans le ciment, notamment C-S-H et CH [MOU 03], du fait qu'à la formation des derniers cristaux de Portlandite, cela correspond théoriquement à un degré d'hydratation de 100%. Son principe repose sur l'hypothèse de la conservation de masse, il donne à un moment donné, le taux d'hydratation d'un ciment par rapport à celui maximal que ce ciment peut atteindre s'il consomme la totalité de son eau. Pour le calculer, l'analyse thermogravimétrique ATG est l'une des techniques les plus utilisées.

Contrairement à la résistance mécanique, l'ATG des mortiers présente un outil très pertinent, dans la mesure où elle peut identifier s'il s'agit d'une maturation chimique ou physique. L'effet de remplissage ne peut en aucun cas produire des C-S-H, alors que les réactions chimiques d'hydratation le peuvent. La perte de masse due à la déshydratation des C-S-H, peut permettre l'évaluation de la teneur des mortiers en ce gel [SOR 13]. Ceci est possible par l'ATG, à travers l'évaluation de cette perte dans les plages de température correspondante aux C-S-H.

La figure I-7 montre qu'une poudre de mortier, finement broyée, peut connaître quatre phénomènes caractérisés par des pics endothermiques, suivis par des pertes de masse. Tous d'abord une perte de masse à 80 °C indiquant le départ de l'eau libre et de l'Ettringite [CAS 04, LOT 07, AGU 13]. Un pic plus intéressant, entre 100 et 225 °C, est lié à la déshydratation des C-S-H [AGU 13, TIR 15]. La zone entre 400 °C et 600 °C correspond à la déshydroxylation de la Portlandite [SOR 13, HAM 13, PIE 03] et le changement du Quartz  $\alpha$  en Quartz  $\beta$  à 574 °C. Le dernier changement (600 – 900 °C) concerne la décarbonatation des carbonates que contient le clinker [LOT 07, ALB 13].

D'autres produits d'hydratation peuvent se manifester dans la zone entre 225 et 400 °C sur la courbe ATG, il s'agit de : Gehlinites ( $C_2ASH_8$ ) à 150 – 270 °C, Tétra aluminates hydratés ( $C_4AH_{13}$ ), à 270–310 °C et des Hydrogrenats  $C_3AH_6$  à 310–400 °C [ALB 13]. Ces hydrates ne sont pas facilement détectés, du fait que leur faible quantité dans la matrice hydratée.

Afin de mesurer les pertes de masse relatives aux C-S-H et CH, il est difficile de déterminer les températures frontalières de ces hydrates. Les valeurs de température qui existent dans la littérature sont très variables [PIE 03, AME 09, AKL 11], spécialement en ce qui concerne les C-S-H, où la température qui distingue l'eau libre et l'eau liée peut prendre des valeurs entre 100 et 145 °C. Si aucun séchage préalable n'est effectué, Pierre Mounanga [PIE 03] pense que l'échantillon contient, au moment de l'essai, à la fois de l'eau évaporable et de l'eau non-évaporable, et il estime que la température frontalière entre ces deux types d'eau est à 100 °C, valeur choisie aussi par Hamidi [HAM 13]. La deuxième température frontalière pour les C-S-H est à 225 °C, elle a été tirée à partir du point d'inflexion du thermogramme de la figure I-7 [SIL 16]. Martin [CYR 14] a pris la même plage de température pour cette déshydratation, sauf qu'il a ajouté qu'entre 200 et 225 °C, des phases de Gehlinites ( $C_2ASH_8$ ) ont été détectées. De ce fait, la teneur en C-S-H est généralement recherchée dans l'intervalle **100 à 225 °C** et celle de CH est le plus souvent estimée entre **400 et 600 °C**.



**Fig. I-7.** Analyses thermiques DSC et ATG d'un mortier de ciment durci [SIL 16].

### I.5.2. Méthodes de calcul du degré d'hydratation

Expérimentalement, le degré d'hydratation se détermine :

- Soit à partir de la quantité de ciment ayant ou n'ayant pas réagi à l'instant  $t$ . On parle alors de méthode directe.
- Soit à partir du suivi de l'évolution d'une propriété commune aux différentes réactions d'hydratation (exotherme, accroissement de la quantité d'eau liée...etc.). Ces méthodes sont dites indirectes [PIE 03].

Pour le calculer, plusieurs techniques ont été proposées dans la littérature : [PIE 03, MAR 07, MAT 10, AKL 11]. Selon ces auteurs, le degré d'hydratation est donné par la formule suivante :

$$\alpha(t)(\%) = \frac{m_{el}(t)}{W_{el}(\infty).m_c} \quad (I-12)$$

Avec :

$$m_{el} = (\Delta m_{(100 \text{ à } 1000 \text{ }^{\circ}\text{C})}(t)) - (\Delta m_{(600 \text{ à } 1000 \text{ }^{\circ}\text{C})}(t)) + dm_{(100 \text{ à } 1000 \text{ }^{\circ}\text{C})}(t) - m_c \cdot PAF$$

Où :  $\Delta m$  sont les pertes de masses enregistrées par ATG dans les plages de températures correspondantes à l'instant (t). La perte de masse  $d_m$  est relative à la courbe de référence.

- $W_{el}$  : proportion massique d'eau nécessaire pour l'hydratation complète (à 100%) du ciment (en g/ g de ciment) déduit de la formule de Bogue :

$$W_{el} = \left[ \frac{(C3S \cdot 0,24) + (C2S \cdot 0,21) + (C3A \cdot 0,4) + (C4AF \cdot 0,37)}{100} \right] \quad (\text{I-13})$$

- $m_c$  : masse de ciment incluse dans l'échantillon (en g).

$$m_c = \frac{m_{\text{échantillon}}}{\left(1 + \frac{E}{C} + \frac{S}{C}\right)(1 + PAF)} \quad (\text{I-14})$$

Où : PAF est la perte au feu du ciment à 1000 °C, E/C est le rapport eau – ciment et S/C est celui de sable – ciment.

Cette formule à été récemment reformulée et simplifiée par certains chercheurs, ce qui a permet de développer des équations plus simples, basées sur les pertes de masse enregistrées dans les plages de températures relatives à chacune des phases hydratées. Deboucha et al, [DEB 17] ont rapporté que la décomposition des hydrates d'une matrice cimentaire sous l'effet de température, lors d'une analyse thermique ATG, peut connaître trois phases principales. Entre 25 et 400 °C, phase relative à l'eau évaporable et la décomposition des hydrates, entre 400 et 600 °C qui représente la déshydroxylation de la Portlandite (notée **Ldx**) et qui reste très variable d'un auteur à l'autre. La troisième phase est comprise entre 600 et 800 °C et est relative à la décarbonatation du calcaire et notée **Ldc**. Cependant, la première phase est divisée, à son tour, en deux parties : entre 25 et 105 °C liée à l'évaporation de l'eau libre, et entre 105 et 400 °C liée à la décomposition des hydrates et notée **Ldh**. Les auteurs ont présenté trois méthodes permettant le calcul du degré d'hydratation sur la base des spectres de l'analyse thermogravimétrique ATG. La méthode de Bhatti [BHA 86] repose sur la formule suivante :

$$\alpha(t)(\%) = \frac{W_B}{0,24} \quad (\text{I-15})$$

Avec :

$$W_B = Ldh + Ldx + 0,41Ldc \quad (\text{I-16})$$

La valeur 0,41 représente le facteur de conversion permettant de prendre en compte l'eau liée contenue dans la Portlandite carbonatée.  $W_B$  est la quantité d'eau chimiquement liée à l'instant  $t$ . La valeur de 0,24 est la proportion massique d'eau nécessaire pour l'hydratation complète (à 100%) du ciment (en g/g de ciment) déduite de la formule de Bogue.  $L_{dh}$ ,  $L_{dx}$  et  $L_{dc}$  représentent les pertes de masse relatives à la décomposition des hydrates, de Portlandite et de calcaire respectivement, et déduites des spectres ATG dans les plages de température sus-citées.

La deuxième méthode est celle de Pane [PAN 05]. Elle repose sur les équations suivantes :

$$\alpha(t)(\%) = \frac{W_B}{W_{B\infty}} \quad (\text{I-17})$$

$$\text{Avec : } W_B = L_{dh} + L_{dx} + (L_{dc} - L_{dc_a}) \quad (\text{I-18})$$

Où,  $L_{dc_a}$  est la perte de masse relative enregistrée dans la plage de température entre 600 et 780 °C, due à la décomposition du  $\text{CaCO}_3$  lors des tests ATG effectués sur un ciment anhydre. La soustraction de cette perte de masse de la perte de masse totale relative à la décarbonatation est due à la perte de masse que les auteurs ont enregistrée lors des tests effectués sur des ciments anhydres.

La troisième méthode est celle de Monteagudo [MON 14]. Elle prend en considération les deux paramètres,  $L_{dc_a}$  (perte de masse relative à la décarbonatation du ciment anhydre) et 0,41(coefficient de conversion lié à la Portlandite carbonatée).

$$\alpha(t)(\%) = \frac{W_B}{W_{B\infty}} \quad (\text{I-19})$$

$$\text{Avec : } W_B = L_{dh} + L_{dx} + 0,41 (L_{dc} - L_{dc_a}) \quad (\text{I-20})$$

Les températures frontalières de ces trois méthodes sont résumées dans le tableau I-3.

Températures	Bhatty [BHA 86]	Pane [PAN 05]	Monteagudo [MON 14]
$L_{dh}$	105 – 440 °C	140 – 440 °C	105 – 430 °C
$L_{dx}$	440 – 580 °C	440 – 520 °C	430 – 530 °C
$L_{dc}$	580 – 1000 °C	520 – 1100 °C	530 – 1100 °C

**Tableau I-3.** Températures frontalières adoptées par les trois méthodes



Une autre méthode qui s'appuie sur le principe de la perte de masse mais qui n'utilise pas forcément l'ATG, a été utilisée par Farzanian et al, [FAR 16]. La méthode est basée sur l'estimation la perte de masse totale entre 105 et 1000 °C. Les auteurs de cet article pensent que la quantité d'eau non évaporable (eau chimiquement liée) peut être directement déduite de la formule suivante :

$$W_B = [M_{105} - M_{1050})/M_{1050}] - LOI \quad (I-21)$$

Où:  $M_{105}$  est la perte de masse dues à l'évaporation de l'eau absorbée dans la matrice (mortier ou pâte) et  $M_{1050}$  est la perte de masse totale de la matrice entre 105 et 1050 °C. LOI présente la perte au feu (PAF) sous 1000 °C, du ciment de l'étude.

A partir de ces équations et ces méthodes on constate que le principe est de calculer la quantité d'eau (la seule raison de perte de masse) dans les plages de température 105 à 440 °C (relatives principalement aux C-S-H), 440 à 580 °C relative à la déshydroxylation de la Portlandite et entre 600 et 1000 °C ce qui est due à la décarbonatation.

Dans cette étude on propose de calculer le degré d'hydratation d'un mortier de ciment pour différentes périodes de cure et pour différentes valeurs du rapport E/C. Le travail sera effectué sur des éprouvettes de mortier au lieu des pâtes de ciment, pour pouvoir lier les résultats du degré d'hydratation avec ceux des réponses mécaniques. Cette évaluation se fera en utilisant la formule proposée par Bhatti [BHA 86], dans laquelle :

$$\alpha(t)(\%) = \frac{W_B}{24} \quad (I-15)$$

Et :

$$W_B = Ldh + Ldx + 0,41Ldc \quad (I-16)$$

**Conclusion**

L'hydratation du ciment Portland est l'ensemble des réactions chimiques qui permettent le passage d'un état visqueux à un état solide. Ce durcissement est accompagné de la formation de certains nouveaux composants appelés: les hydrates. La quantité des hydrates formés reflète la quantité de ciment qui a entré en réaction avec de l'eau. C'est pour cette raison que leur quantification a suscité l'intérêt de beaucoup de chercheurs, en exploitant différentes méthodes et techniques. Ils ont établi que: la quantité des hydrates formés présente l'avancement d'hydratation de la matrice, ce qui est mesurable à travers le degré d'hydratation.

Théoriquement, plus la teneur en ces hydrates est importante, plus le matériau est dur, c'est à dire, la résistance mécanique augmente avec l'augmentation de la teneur en hydrates. La démarche suivie dans cette investigation entre dans le cadre de vérifier, expérimentalement, cette opinion.