

I.1. Introduction :

Ce chapitre présente le ciment portland et les principes de base des mécanismes d'hydratation. Dans un premier temps nous rappelons la définition et les principaux constituants de ciment ensuite quelques études sur la température l'eau et le gypse, afin de définir les caractéristiques de ciment portland qui peut être déterminé expérimentalement par des différentes méthodes.

I.2. Ciments Portland**I.2.1.Définition et historique :**

Le ciment est un liant hydraulique, c'est-à-dire un matériau finement moulu qui, gâché avec de l'eau, forme une pâte qui fait prise et durcit par suite de réactions et de processus d'hydratation et qui, après durcissement conserve sa résistance et sa stabilité même sous l'eau.

En 1824 l'écossais _"Aspdin"" obtint un brevet d'invention, sur la fabrication d'un liant à partir du mélange de chaux et d'argile qu'il appela "ciment Portland" à cause de l'aspect présenté par ce liant durci qui rappelait celui de la pierre calcaire de la Presqu'île de Portland [1].

Ainsi, le XXe siècle a ouvert la voie aux ciments artificiels qui prendront progressivement le pas sur les liants à base de chaux. L'utilisation de ces ciments artificiels sera plus manifeste à l'issue de la deuxième guerre mondiale lorsque le secteur du bâtiment produisit essentiellement des logements neufs bâtis à partir d'éléments préfabriqués et, n'utilisant plus de liants à base de chaux [1].

I.2.2.Processus de fabrication :

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. Le processus de fabrication du ciment peut se diviser en deux étapes principales. La première concerne la fabrication de la roche artificielle appelée clinker, constituant principal du ciment. La deuxième étape consiste à broyer finement ce clinker avec d'autres constituants minéraux pour obtenir un ciment ayant des propriétés bien déterminées.

I.2.2.1 Elaboration du clinker :

La fabrication du clinker est un processus qui se déroule en trois grandes étapes qui sont:

a. L'extraction et la préparation des matières premières :

Les matières premières qui apportent les oxydes nécessaires pour synthétiser le clinker sont issues de carrières (Figure I.1). Le calcaire est la matière première principale et est introduite à raison de 75 à 80 % dans le mélange cru. Il contient majoritairement de la calcite CaCO_3 . Les autres oxydes sont en général apportés par l'argile (SiO_2 , Al_2O_3), le sable (SiO_2) et le minerai de fer (Fe_2O_3). Les carrières de calcaire et d'argile (Figure I.1 : étape 1) sont proches de la cimenterie pour éviter des coûts de transport trop élevés. Les matières premières sont concassées (Figure I.1: étape 2) afin de disposer des particules de taille inférieure à 50 mm. Un mélange de 80% de calcaire et de 20% d'argile est réalisé dans un hall de pré-homogénéisation. La pré-homogénéisation (Figure I.1 : étape 3) assure la micro homogénéité du mélange cru ainsi que la régularité de sa composition chimique [2].

b. Le séchage et le broyage :

La matière crue est reprise dans les tas de pré homogénéisation par des roues pelle, puis elle est broyée et séchée (Figure I.1 : étape 4). A ce stade, des ajouts peuvent être nécessaires pour ajuster la composition du mélange cru. Ainsi l'alumine peut être apportée grâce à la bauxite ou au laitier de haut-fourneau. Le refus au tamis de 160 μm doit être inférieur à 1,5%. Le broyeur a cru assure également le séchage de la mouture, appelée aussi farine [2].

c. La cuisson :

L'étape de cuisson du cru comporte deux phases : une phase de décarbonatation partielle de la poudre crue dans un pré-calciateur et une étape de cuisson dans un four rotatif. Le préchauffeur (Figure I.1 : étape 5) est une succession d'échangeurs à cyclone, qui chauffent progressivement la farine arrivant par le haut, de 50 jusqu'à 850°C. Ce sont les gaz chauds provenant du four rotatif qui assurent ce préchauffage. Cette étape assure la décarbonatation partielle du cru avant l'entrée dans le four. Le four cylindrique (Figure I.1 : étape 6), de longueur comprise entre 40 et 70 mètres, tourne à la vitesse de 1,5 à 3,5 tr/min. Grâce à la légère inclinaison du four, la matière transite pendant 30 à 60 minutes, vers la partie la plus chaude à 1450°C. Dès l'entrée dans le four à 1050°C, il se produit des réactions chimiques. La matière achève sa décarbonatation et subit plusieurs réactions à l'état solide jusqu'à 1250°C. Pour la

suite un ensemble de réactions solide-liquide constituant la clinkérisation, conduit à la formation des minéraux constitutifs du clinker. La figure (I.1) résume le processus de fabrication du clinker [2].

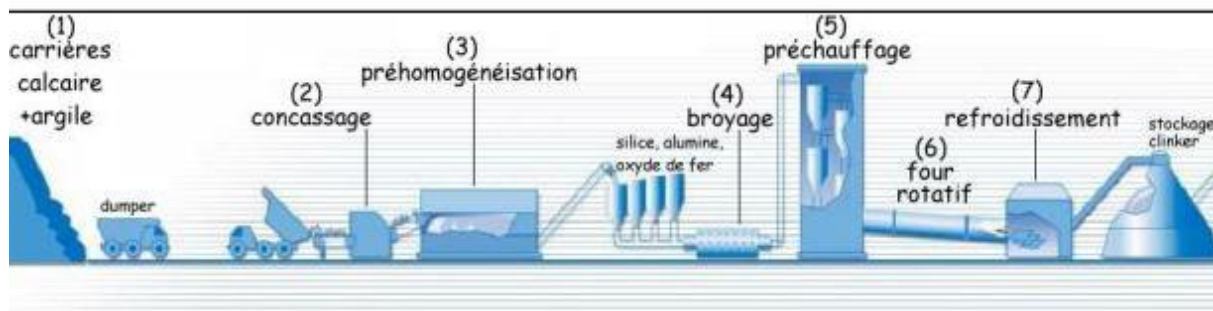


Figure I.1: Elaboration du clinker [2].

Le refroidisseur (Figure I.1 : étape 7) fige par trempe le clinker à l'état où il se trouve aux températures élevées de cuisson. La vitesse de refroidissement, particulièrement aux hautes températures, affecte le mode et la texture de cristallisation des composés du clinker, et par là-même, leur réactivité. Le choc thermique au cours du refroidissement provoque aussi un réseau de microfissures, qui sera utile par la suite, car il favorise le broyage du clinker.

I.2.2.2. Le broyage du clinker :

A la sortie du four (Figure I.2), la granulométrie du clinker est trop grossière pour que sa réactivité soit suffisante. Le broyage du clinker développe les propriétés hydrauliques du ciment et lui confère ses principales propriétés rhéologiques. A cette étape, différents minéraux naturels ou artificiels sont ajoutés simultanément (Figure I.2 : étape 8) pour ajuster la composition du mélange. Ainsi, 5% de sulfate de calcium sont ajoutés sous forme de gypse ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) ou d'hémihydrate ($\text{CaSO}_4 \cdot 1/2 \text{H}_2\text{O}$) ou d'un mélange des deux. Ce composé sert à réguler la prise du ciment en agissant sur la réaction d'hydratation du C3A.

Le clinker et ses additifs sont réduits finement dans un broyeur à boulets (Figure I.2 : étape 9). Celui-ci comporte un compartiment dégrossisseur et un compartiment finisseur. Un séparateur à cyclone récupère les particules les plus fines afin que le broyage soit plus efficace. Une valeur de surface spécifique courante du ciment après le broyage, mesurée par la méthode de Blaine est de $3200 \text{ cm}^2/\text{g}$. Pour atteindre cette surface, appelée finesse, une énergie électrique spécifique de l'ordre de 50 kWh/T doit être fournie.

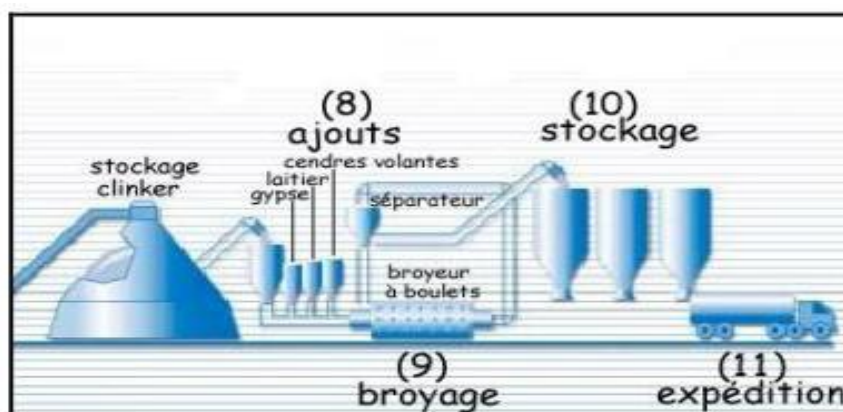


Figure I.2 : Obtention du ciment par broyage du clinker [2].

I.2.3.Principaux constituants

- Le Clinker

Le clinker est obtenu après la cuisson d'un mélange de calcaire et d'argile dans un rapport massique précis et comportant les oxydes suivants : CaO , SiO_2 , Al_2O_3 et de Fe_2O_3 . Le clinker entre dans la composition de tous les ciments (NF EN 197 1).

oxydes	CaO	SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	MgO	$\text{K}_2\text{O}, \text{NaO}_2$	SO_3
Teneurs limites(%)	60-69	18-24	4-8	1-8	<5	<2	<3

Tableau I.1 : composition en oxydes du clinker[2].

Après son refroidissement, le clinker comporte quatre phases cristallines synthétisées lors de la cuisson (Figure I.3) : deux silicates de calcium C_3S et C_2S ($\text{C} = \text{CaO}$; $\text{S} = \text{SiO}_2$), et deux aluminates de calcium C_3A et C_4AF ($\text{A} = \text{Al}_2\text{O}_3$; $\text{F} = \text{Fe}_2\text{O}_3$). Chaque phase possède ses propriétés hydrauliques spécifiques.

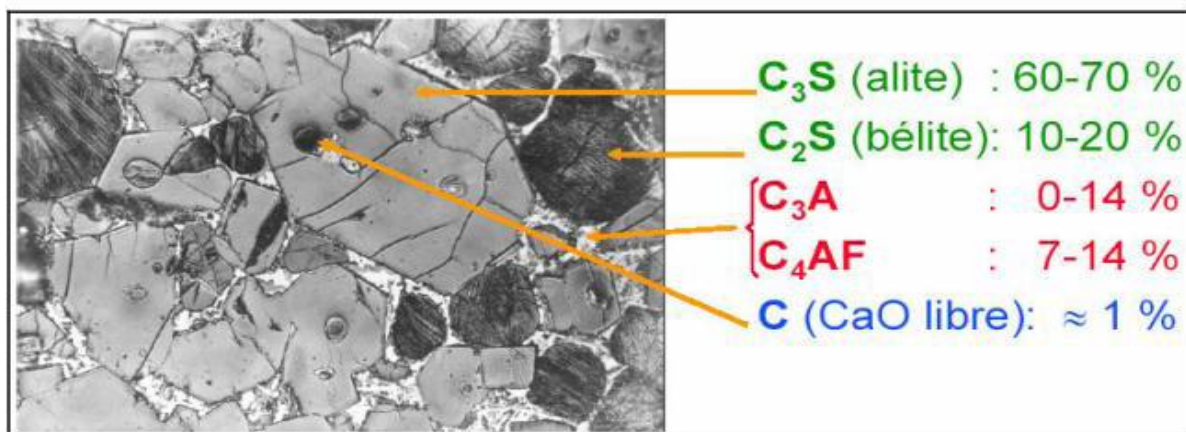


Figure I.3: Micrographie de clinker montrant ses quatre principales phases cristallines [2].

- Le Gypse :

Le gypse doit être ajouté en faible quantité (moins de 5%) aux autres constituants du ciment au cours de sa fabrication en vue de réguler la prise.

- Les ajouts minéraux :

D'après leur composition, les ajouts minéraux contiennent principalement de la silice amorphe qui réagit activement avec l'hydroxyde de calcium qui se forme lors de l'hydratation des minéraux faisant partie du clinker. Le rapport entre le clinker et l'adjuvant hydraulique (ajout minéral) est établi en fonction de l'activité de l'adjuvant et de la composition minéralogique du clinker [2].

Le tableau (I.2) présente les différents types de ciment courant en fonction des pourcentages massiques d'ajouts utilisés suivant la norme (NF EN 197 1).

Type de ciment	Clinker (K) %	Autres constituants principaux(%)	Constituant secondaire(%)
CEM I Ciment Portland artificiel (CPA)	95 à 100	0	0 à 5
CEM II Ciment Portland composé (CPJ)	65 à 94	6 à 35	0 à 5
CEM III Ciment de haut fourneau (CHF) ou (CLK)	5 à 64	36 à 95	0 à 5
CEM IV Ciment pouzzola- niques (CPZ)	45 à 89	11 à 55	0 à 5
CEM V Ciment composé	20 à 64	26 à 80	0 à 5

Tableau I.2: Classification des ciments suivant leur composition(d'après la norme NF EN 197 1)[2].

I.2.4.Hydratation du Ciment Portland :

Dans la chimie du ciment, le terme hydratation regroupe la totalité des changements qui se produisent quand un ciment anhydre ou un de ses composants se trouve en contact avec l'eau. Ces réactions sont généralement plus complexes qu'une simple conversion en hydrates.

La prise du ciment est le processus d'évolution du système vers un mélange consistant et le développement de propriétés mécaniques remarquables. Du fait de la complexité du système à étudier, les travaux sur la chimie de l'hydratation du ciment Portland se sont focalisés sur les phases les plus importantes.

I.2.4.1.Mécanismes de l'hydratation :

Pour une hydratation totale, le ciment a besoin d'une quantité d'eau équivalente à 38% de son poids. Si on ajoute davantage, les couches d'eau entre les grains de ciment deviennent suffisamment épaisses pour que, même si le ciment est totalement hydraté, les produits de réaction ne puissent plus remplir entièrement les espaces entre les grains. L'excès d'eau par rapport à la stœchiométrie altère les propriétés mécaniques du matériau final. Du fait de la forte proportion du silicate tricalcique C3S dans le ciment, l'hydratation de ce dernier se résume pour l'essentiel à l'étude du processus d'hydratation du C3S, du moins sur le long terme.

Différents mécanismes ont été proposés pour rendre compte du phénomène de l'hydratation du ciment. Cependant, le mécanisme le plus pertinent et toujours confirmé par les constatations expérimentales est celui décrit par Le Chatelier [3]. C'est un mécanisme de dissolution-précipitation : lorsqu'on ajoute de l'eau au ciment, les réactifs anhydres vont progressivement passer en solution. Or, ils sont plus solubles que les produits d'hydratation finaux. Ils vont donc sursaturer la solution et causer la précipitation d'hydrates. Ceci va diminuer la concentration des espèces en solution et donc permettre de nouveau un passage en solution des constituants anhydres. Le phénomène se poursuivant ainsi jusqu'à l'hydratation totale. Lorsqu'on mélange du ciment avec de l'eau, la pâte fraîche de ciment ainsi formée se présente comme un système dispersé constitué d'un réseau de particules dans une phase aqueuse et les principaux mécanismes d'actions de l'eau sur la pâte de ciment sont les suivants :

L'adsorption : fixation physique ou chimique en surface des molécules d'eau.

L'hydrolyse : transformation du solide et décomposition de l'eau.

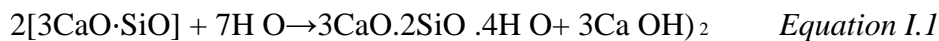
Dissolution/Solvation : rupture des liaisons ioniques dans le cristal et dispersion des ions dans le liquide qui sont rapidement hydratés.

Cristallisation : elle a lieu en deux parties, la germination (ou nucléation) qui consiste à former des assemblages (germes) aléatoirement, puis la croissance des germes qui s'effectue par accumulation d'atomes ou de molécules en couches successives au niveau de l'interface liquide/solide[3].

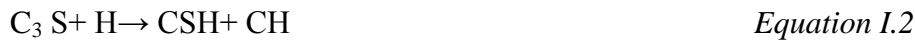
❖ Hydratation de C3S :

Les mécanismes d'hydratation du C3S et C2S sont relativement similaires.

L'hydratation du C3S conduit à la formation de deux produits distincts : la phase C-S-H (silicates de calcium hydratés) et la phase CH (Portlandite) suivant la réaction :



Ou en notation abrégée :



❖ Hydratation de C3A :

L'hydratation du C3A s'effectue très rapidement en présence d'eau pour former des phases hydratées intermédiaires (C4AH19, C4AH13, C2AH8) ou encore appelées AFm. Ces phases évoluent ensuite vers une phase plus stable (C3AH6) à une vitesse qui dépend fortement de la température, du rapport liquide/solide d'hydratation, de la taille des grains et de la concentration en CO₂. D'une manière générale, l'hydratation du C3A est grandement influencée par les conditions et le milieu d'hydratation. L'addition du gypse (sulfate de calcium) permet de réguler l'hydratation du C3A et ainsi d'éviter le phénomène de prise rapide du ciment. Après la dissolution rapide des deux composés, il se forme un trisulfoaluminate de calcium hydraté, l'étringite jusqu'à l'épuisement du gypse. La solution s'appauvrit alors en ion sulfate et l'étringite évolue vers une phase de type Afm, le monosulfate de calcium hydraté.

❖ Hydratation de C4AF :

De nombreuses études ont montré que l'hydratation des phases C4AF ou C₂ (A, F) est semblable à celle de C3A lorsque les conditions d'hydratation sont identiques [4].

La cinétique d'hydratation du ferroaluminate de calcium est par contre, beaucoup plus lente que celle de l'aluminate de calcium à température ambiante et s'accélère vers 50°C. Lors de la dissolution de la phase anhydre C4AF, l'aluminium est libéré plus facilement que le fer.

Les premiers produits d'hydratation contiennent du Fe³⁺ comme de l'Al³⁺ et tendent à évoluer vers des hydrogrenats comme dans le cas de C3A. Cependant, les avis divergent concernant la distribution du fer parmi les phases produites. Fortune et Coey [5] identifient par diffraction des

rayons X et spectroscopie Mössbauer, deux phases contenant du fer. Ils mettent aussi en évidence que la présence de chaux augmente la quantité de fer dans l'hydrogrenat.

Pour un ciment donné, les quantités de C-S-H et de Ca(OH)_2 formées dépendent essentiellement du rapport eau/ciment noté E/C et du temps de réaction. En moyenne, une pâte de ciment hydratée ordinaire contient 50 à 70 % de C-S-H et 25 à 27 % de Ca(OH)_2 . La phase C-S-H est donc la phase majoritaire dont dépend l'évolution des caractères physiques et plus particulièrement les propriétés mécaniques du matériau. La structure des C-S-H n'est pas bien définie mais toutes les observations montrent qu'elle forme un gel peu cristallin [6]. L'aspect structural de cette phase sera étudié ultérieurement. La Portlandite quant à elle, ne présente que peu d'importance de point de vue résistance mécanique (on lui attribue toutefois un rôle dans la résistance en traction), mais par contre, cet hydrate joue un rôle primordial dans le processus de durabilité [6].

I.2.4.2. Chronologie de l'hydratation :

L'hydratation du C3S implique le développement des trois réactions chimiques avancées dans le mécanisme de Le Chatelier : dissolution et sursaturation, précipitation de la phase C-S-H et précipitation de la Portlandite. Le suivi du flux thermique au cours du temps par calorimétrie isotherme permet de suivre l'évolution de l'hydratation des constituants du ciment. Concrètement, on suit l'évolution de la chaleur d'hydratation en fonction du temps et on peut distinguer cinq phases successives lors de ce processus [7] comme le montre la *figure (I-4)*.

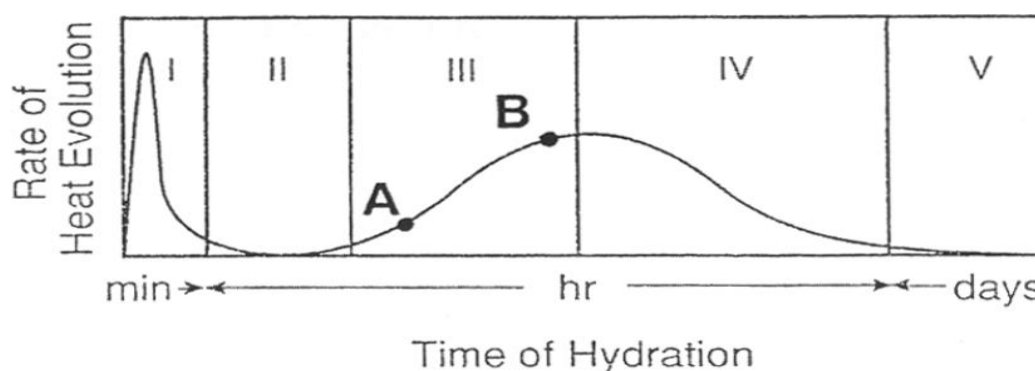


Figure I.4 : Evolution schématique de la quantité de chaleur dégagée lors de l'hydratation [4].

La période I de pré-induction est celle du gâchage, au cours de laquelle le passage en solution des ions provenant des constituants s'effectue. On observe une dissolution rapide et exothermique (pic du flux thermique) avec libération d'ions calcium, silicates, aluminates, sulfates et alcalins [4].

La période II d'induction (période dormante) se traduit par la diminution du flux thermique (inertie thermique) pendant quelques heures. La dissolution du C3S se poursuit lentement en libérant des ions calcium et des OH⁻. La phase C-S-H (*figure I-5*) se forme mais malgré la forte sursaturation en chaux de la solution, la précipitation de Portlandite (CH) ne se produit pas. Notons que si l'on considère l'hydratation de l'aluminate tricalcique (C3A) également présent dans le ciment Portland, la période dormante correspond à la réaction des ions provenant du C3A avec le gypse pour donner naissance à l'Ettringite.

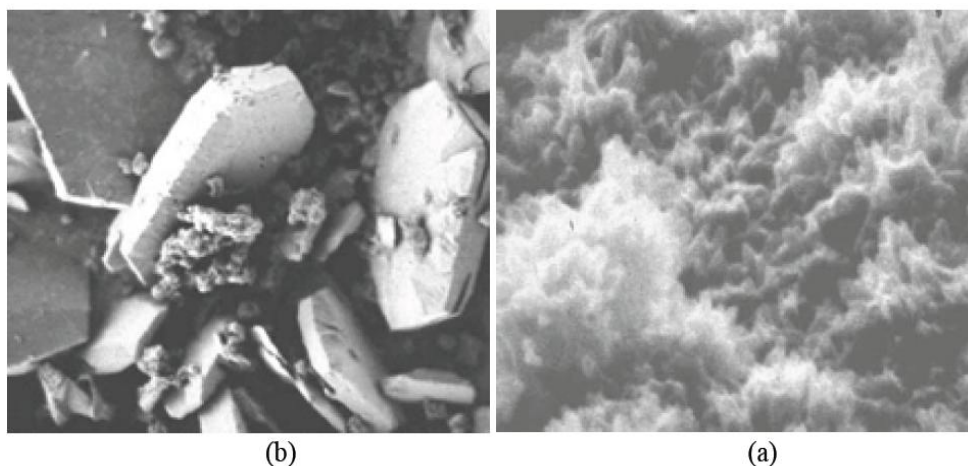


Figure I.5 : CSH (a), Portlandite (b) d'après [4]

La période III d'accélération (période de prise) est déclenchée par la précipitation de la Portlandite qui survient au bout de ≈ 5 heures et qui entraîne la dissolution de tous les constituants du ciment anhydre. L'accélération des réactions est visible dans la courbe d'évolution du flux thermique et conduit à la précipitation de l'Ettringite, de la Portlandite et des C-S-H. Le phénomène de prise résulte de cette précipitation et dépend essentiellement de trois conditions majeures [8] :

- Coagulation des particules, sous l'action des forces de Van der Waals, des forces électrostatiques et de solvation (voir ci-après).
- Connexité de la structure coagulée.
- Rigidification de la structure connexe et solidification des contacts résultants de la coagulation des C-S-H.

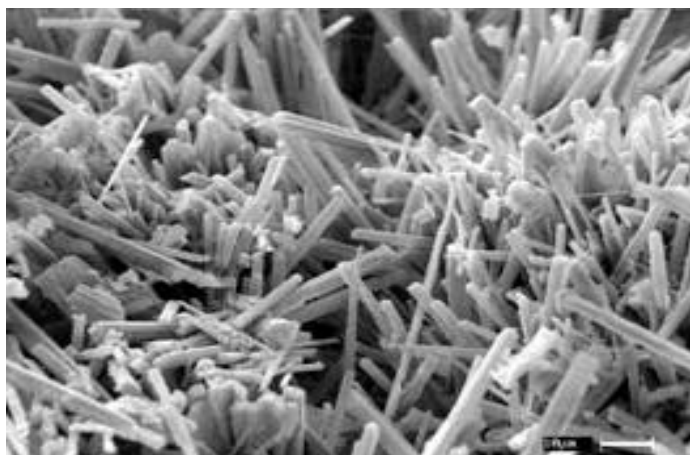


Figure I.6 :Aiguilles d'Ettringite [4]

La période IV de décélération (durcissement) se traduit par une lente diminution du flux thermique et par un ralentissement de l'hydratation. Lors de cette période, on observe le recouvrement des grains par une couche d'hydrates de plus en plus épaisse. Le durcissement fait alors suite à la fin de la prise. L'épuisement du gypse, visible avec la chute de la concentration en sulfate, déclenche un pic dans la courbe du flux thermique. La formation du monosulfoaluminate par réaction de l'Ettringite (*figure I-6*) avec l'excès d'aluminate est très exothermique et rapide, d'où la présence de ce pic. Les alcalins contenus dans le réseau cristallin de C3A sont alors libérés dans la phase aqueuse. La précipitation des hydrates intervient essentiellement au cours de la période d'accélération et de décélération. Les hydrates formés au cours de ces deux périodes sont morphologiquement distincts. Au cours de la phase d'accélération, les produits externes précipitent dans l'espace intergrain, initialement occupé par l'eau de gâchage. Les produits de précipitation internes se développent pendant la période de décélération, en remplacement de la phase solide anhydre. La structuration de la pâte et le développement ont lieu essentiellement au cours de ces deux périodes[4].

La période V de ralentissement (diffusion) se manifeste pendant plusieurs mois, voire plusieurs années après la prise. La porosité du matériau décroît de façon continue et le réseau de produits hydratés devient de plus en plus dense. La structure du matériau elle-même évolue par "recristallisation" et polymérisation des produits précédemment formés. De plus cette dernière période fait suite à l'épuisement du monosulfoaluminate et à la formation d'aluminate hydraté. Les hydrates continuent de se former dans les pores capillaires, s'enrichissent en alcalins, et par le jeu de l'équilibre de solubilité de la portlandite, deviennent de plus en plus pauvres en calcium. Au bout de 30 jours, les hydrates ne contiennent quasiment plus que du NaOH et KOH.

Ainsi, la partie solide de la matrice est caractérisée par un réseau poreux de grains de ciment, liés par des aiguilles de silicates de calcium.

L'évolution en fonction du temps de la microstructure est illustrée, dans le cas d'un mortier à faible rapport E/C, dans les *figures* de (I-7 à I-9), tirées des travaux de Vernet [7]. Les cinq figures représentent les cinq étapes présentes sur la courbe calorimétrique.

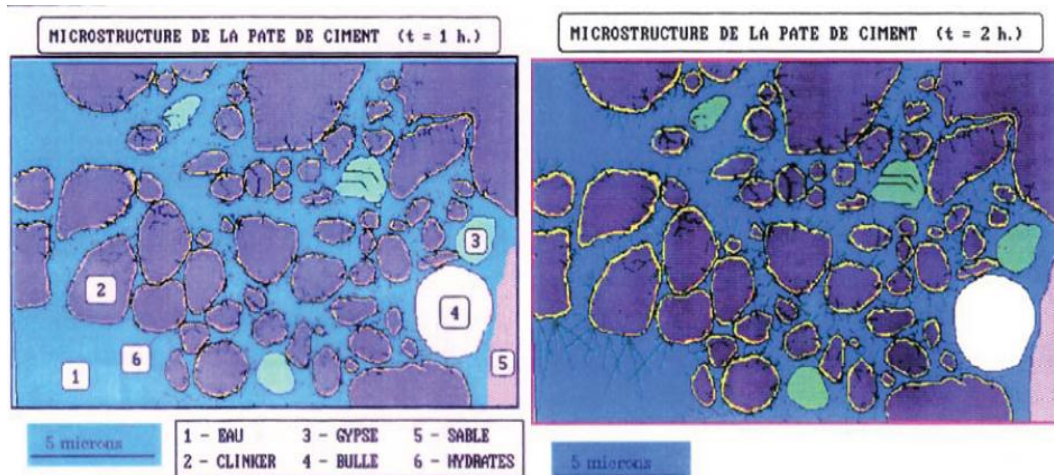


Figure I.7 : Période de début du gâchage (gauche), période dormante (droite).

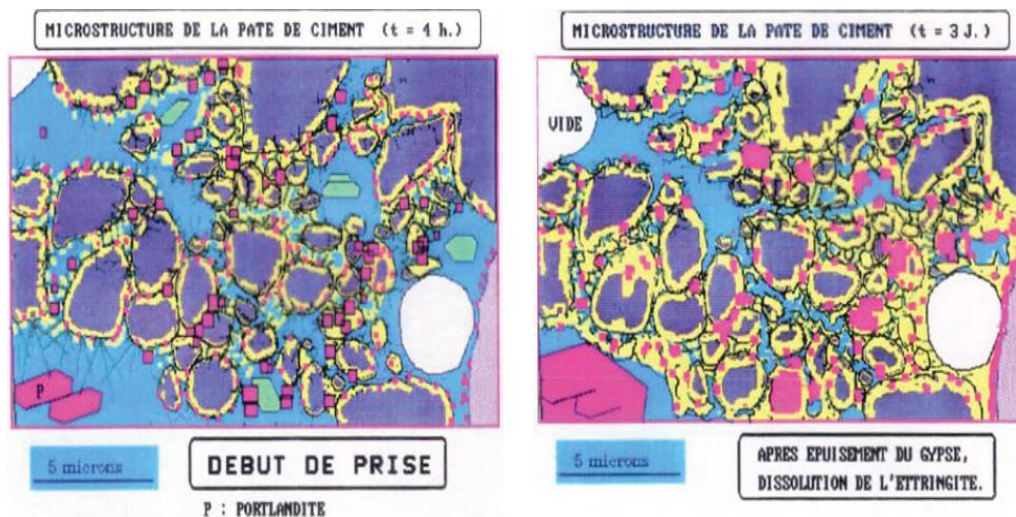


Figure I.8 : Période de prise (gauche), période de durcissement (droite).

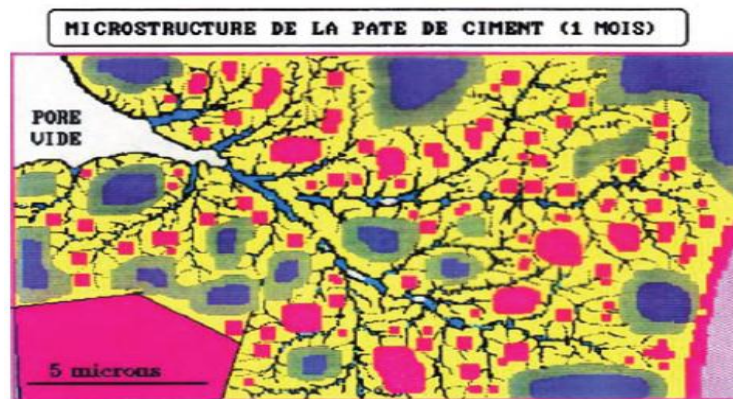


Figure I.9 :Période de ralentissement.

I.2.4.3.Facteurs influençant le processus d'hydratation :

a. Influence du rapport e/c :

Pour les faibles rapports e/c , la précipitation est plus rapide et le taux d'hydratation est plus élevé dans la période initiale. [9] a suivi le flux thermique en fonction du temps d'hydratation du ciment en utilisant la calorimétrie isotherme pour différentes valeurs de e/c : il a été constaté que lorsque la proportion de ciment est plus élevée, le pic observé est sensiblement plus fin. La pente de la phase d'accélération est identique pour les différents rapports e/c , néanmoins la phase de décélération est plus rapide pour les fractions volumiques de ciment les plus élevées. Ceci est dû à la plus faible quantité d'eau dans les capillaires quand la fraction volumique en ciment est plus élevée, puisque c'est cette eau qui est la plus disponible pour la dissolution et la précipitation des anhydres [10].

b. Influence de la température :

La température est un facteur déterminant affectant la prise et le comportement caractéristique des matériaux cimentaires. Une augmentation de la température conduit à une accélération des réactions d'hydratation et une augmentation de l'énergie thermique dégagée³. De nombreuses études récentes l'ont confirmé : [11 ; 12; 13 ; 14].

c. Influence de la pression :

[14] a constaté que la pression ($P = 90 \text{ bar}$) a un effet faible sur la cinétique d'hydratation. En effet, [14] a constaté que la pression n'influence pas l'énergie thermique dégagée. En revanche, la pression, diminue le temps d'induction, ce qui est conforme aux observations de [15] et récemment de [16] qui observent simplement une translation dans

le temps des mesures de conductivité quand la pression augmente. Il est à noter que jusqu'à des pressions de 800 bars, la structure des *C-S-H* formés n'est pas modifiée [15].

d. Influence conjuguée de la pression et de la température :

Peu d'études ont été réalisées sur l'identification de l'effet conjugué de la pression et de la température sur la cinétique d'hydratation. [14] a étudié cet effet en utilisant un calorimètre différentiel haute pression (HP micro DSC VII) à 30°C et à deux pressions différentes (atm P et $P = 90 \text{ bar}$). Ses résultats ont montré qu'il n'existait aucun effet du couplage pression – température sur la cinétique d'hydratation pour la phase d'accélération comme pour celle de la décélération pour ces conditions d'essai. Il semble donc suffisant de caractériser chaque effet seul pour caractériser l'hydratation dans les conditions de fond de puits.

e. Influence de la composition du ciment :

La composition chimique du ciment influe sur la cinétique de son hydratation car tous les composants ne réagissent pas à la même vitesse [17]. La présence ou non d'impuretés dans les grains modifierait également le processus d'hydratation à l'échelle granulaire [18]. Par ailleurs, la distribution de taille des particules du ciment a une influence significative sur la cinétique des réactions d'hydratation [19;20]. En général, à quantité d'eau initiale égale, une réduction du diamètre médian de la distribution granulométrique du ciment aboutit à une accélération de la cinétique d'hydratation. La surface spécifique du ciment, est donc également un facteur d'influence important. Plus cette surface est importante, plus le ciment sera réactif.

I.2.5.Les caractéristiques du ciment portland :

I.2.5.1.La prise (NA230 NF EN 196-3) :

Dès que le ciment anhydre a été mélangé avec de l'eau, l'hydratation commence et les propriétés de la pâte ainsi obtenue sont évolutives dans le temps. Tant que cette hydratation n'est pas trop avancée la pâte reste plus ou moins malléable, ce qui permet de lui faire épouser par moulage la forme désirée. Mais au bout d'un certain temps, les cristaux d'hydrates prenant de plus en plus d'importance, le mélange a changé de viscosité et se raidit, on dit qu'il se fait priser.



Figure I.10 :Détermination du temps de début de prise.

Le début de prise correspond au moment où l'on observe une augmentation de la viscosité, ou raidissement de la pâte, ce qui, dans la pratique, se mesure au moyen de l'aiguille normalisée (appareil de Vicat) et correspond au temps écoulé depuis le gâchage de la pâte jusqu'au moment où l'aiguille s'arrête à une distance ($d = 6 \text{ mm} \pm 3 \text{ mm}$) du fond de l'anneau de 40 mm de hauteur remplie de pâte pure de ciment (voir figure I.10).

De même, la fin de prise correspond au moment où l'aiguille ne s'enfonce plus dans l'anneau (voir figure I.11).

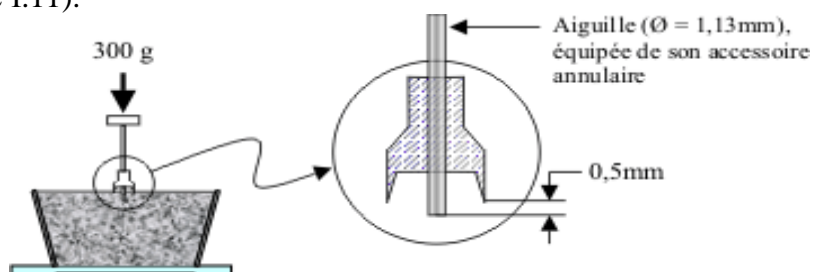


Figure I.11 :Détermination du temps de fin de prise.

Le phénomène de prise du ciment est lié à de nombreux paramètres tels: la nature du ciment, la finesse de mouture du ciment; plus son broyage a été poussé, plus le temps de prise est court, la température; alors qu'à zéro degré la prise est stoppée, plus la température ambiante est élevée plus la prise est rapide, pour un ciment donné le début de prise sera de 18 heures à 2 °C, de 5 heures à 10 °C, de 3h 30 à 20 °C et de 30 min à 35 °C (figure I.10), la présence de matières organiques dans l'eau ou dans l'un des autres constituants du béton qui ralentit la prise, l'excès d'eau de gâchage qui a, entre autres inconvénients, une action retardatrice sur la prise (figure I.14).

En fonction de leur classe de résistance, les normes spécifient un temps de prise minimum qui est, à la température de 20 °C, de:

1 h 30 pour les ciments de classes 35 et 45.

1 h pour les ciments des classes 55 et HP.

Il est à noter que pratiquement tous les ciments ont des temps de prise largement supérieurs à ces valeurs minimales, l'ordre de grandeur étant de 2 h 30 à 3 h pour la majorité des ciments.

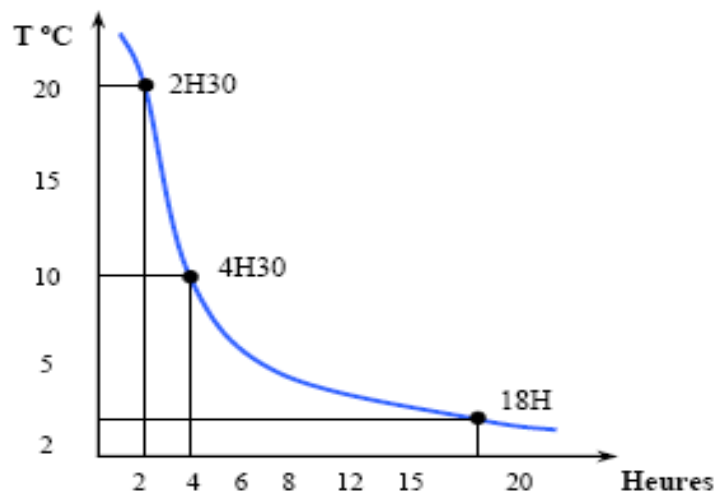


Figure I.12 : Evolution du temps de prise en fonction de la température.

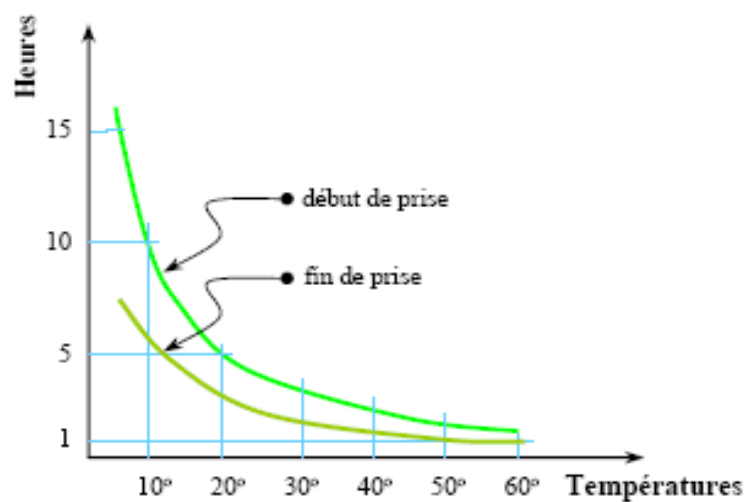


Figure I.13 : Influence de la température sur la prise des ciments.

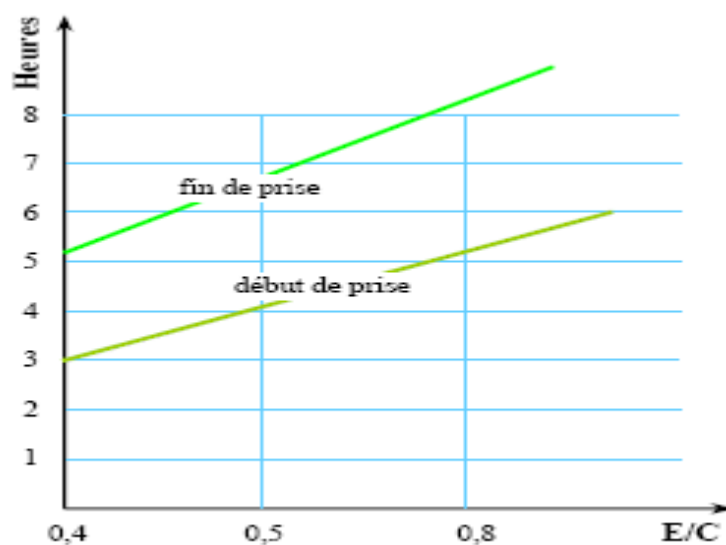


Figure I.14 :Influence du E/C sur le temps de prise

I.2.5.2.Le durcissement :

C'est la période qui suit la prise et pendant laquelle se poursuit l'hydratation du ciment, Sa durée se prolonge pendant des mois au cours desquels les résistances mécaniques continuent à augmenter.

Comme le phénomène de prise, le durcissement est sensible à la température, ce qui conduit notamment en préfabrication, à chauffer les pièces pour lesquelles on désire avoir des résistances élevées au bout de quelques heures.

La prise et durcissement des constituants du clinker :

Pour mieux comprendre les propriétés des ciments portland, il est intéressant d'étudier comment réagit en présence d'eau chacun des constituants anhydres du ciment pris isolément.

Le graphique ci-dessous montre le développement des résistances dans le temps des constituants purs du ciment portland.

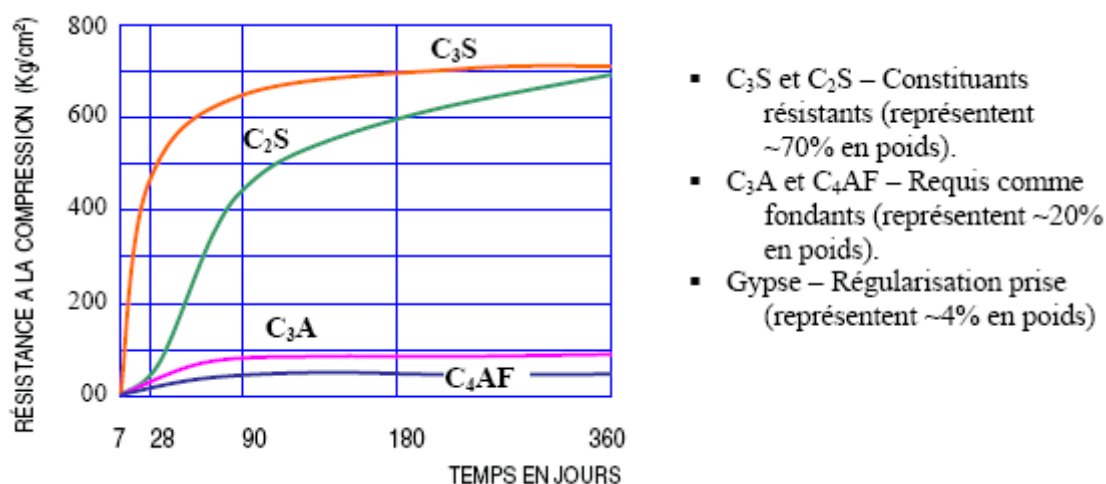


Figure I.15 : Le développement des résistances dans le temps des constituants purs du CPA.

Dans une poudre de ciment portland en contact avec l'eau, l'aluminate tricalcique (C_3A) réagit en premier, se dissout et se recristallise. Vient ensuite la réaction d'hydrolyse, de l'alite-Silicate tricalcique (C_3S) forme autour des grains une pellicule de gel et met en même temps des ions Ca^{2+} en solution. L'hydrolyse et la recristallisation de (C_3A) sont rapides.

En gâchant le ciment avec l'eau, on obtient une pâte dans laquelle l'eau entoure chaque grain de ciment en formant un réseau capillaire (voir figure I.16) Les composés anhydres du ciment sont alors attaqués en surface par l'eau pour produire des composés hydratés.

Dans le cas des silicates de calcium C_3S et C_2S , la chaux hydratée se dissout et il se dépose des cristaux de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ en plaquettes hexagones alors que les silicates de calcium hydratés forment un gel composé de fines aiguilles à la surface du ciment. Ces aiguilles se développent en dimension et en nombre tout en réduisant les interstices capillaires entre les grains. Quand les aiguilles entre les grains de ciment se rapprochent, la pâte devient plus raide. Cette rigidité est au début faible et peut encore être facilement détruite mécaniquement. C'est le début de la prise. Après quelques heures, les interstices capillaires sont partiellement comblés par le gel.

La pâte de ciment acquiert une certaine résistance. C'est le durcissement qui commence. La résistance continue à croître à mesure que le gel devient plus compact, d'une part, parce qu'il y a un accroissement de la cohésion entre les aiguilles et accroissement du feutrage des aiguilles, d'autre part, parce qu'il se formerait des joints de soudure entre les aiguilles de tobermolite des divers grains de ciment.

Dans les pâtes de ciment durcies, il reste de ce fait toujours des grains de ciment non hydratés.

L'hydratation des grains de ciment continue non seulement des mois, mais des années durant, pour autant que le gel soit entouré d'eau, car le gel de tobermolite ne peut se former qu'en présence d'eau.

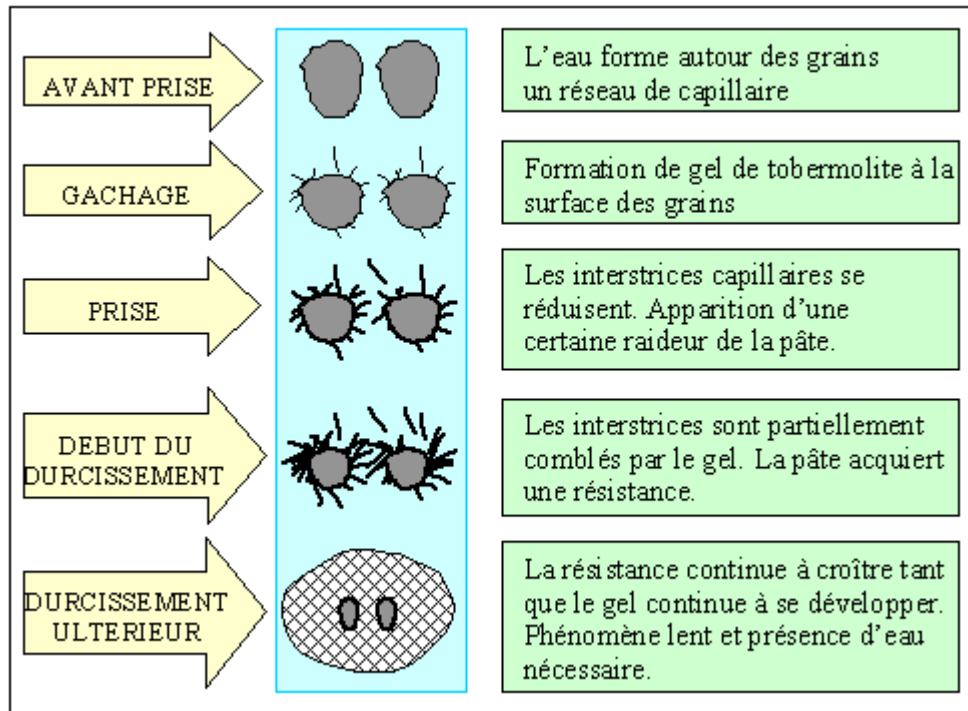
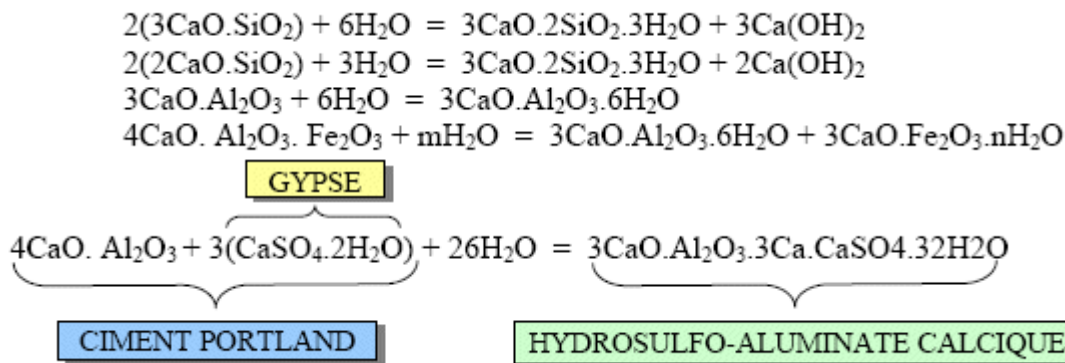


Figure I.16 :L'évolution physico-chimique de la pâte de ciment.

Quelques réactions chimiques importantes:



Les réactions d'hydratation du ciment Portland sont très complexes. Nous ne considérons que les quelques-unes utiles à connaître pour mieux comprendre les propriétés des ciments portlands.

I.2.5.3. La Finesse de Mouture (finesse de Blaine - NA231 NF EN196-6) :

Elle est caractérisée par la surface spécifique des grains de ciment, exprimée en (cm²/g).

Dans les cas courants, elle est de l'ordre de 3000 à 3500 cm²/g.

Plus la finesse de mouture est grande, plus la vitesse des réactions d'hydratation est élevée et plus ces résistances mécaniques à un âge jeune sont grandes (voir figure I.17), par contre plus le ciment est sensible à l'éventellement et plus le retrait est important. En outre, la finesse de mouture influence la plasticité et la cohésion de la pâte de ciment à l'état frais, ainsi que son pouvoir de rétention d'eau et la ressuée.

La surface massique de ciment étudié n'est pas mesurée directement, mais par comparaison avec un ciment de référence dont la surface massique est connue. Il s'agit de faire passer un volume d'air connu au travers d'une poudre de ciment. Toutes choses étant égales par ailleurs, plus la surface massique de cette poudre est importante et plus le temps t mis par l'air pour traverser la poudre est longue, Dans les conditions normalisées décrites, la surface est proportionnelle à \sqrt{t} .

L'appareil utilisé pour déterminer la finesse de mouture de ciment est appelé «Perméabilimètre de Blaine». Cet appareil est schématisé sur figure (I.18).

Il se compose pour l'essentiel d'une cellule dans laquelle est placé le ciment à tester et d'un manomètre constitué d'un tube en verre en forme de U rempli, jusqu'à son repère inférieur (N° 4) d'une huile légère. La cellule est équipée d'une grille en sa partie inférieure.

Un piston sert à tasser le ciment dans la cellule sous un volume V défini.

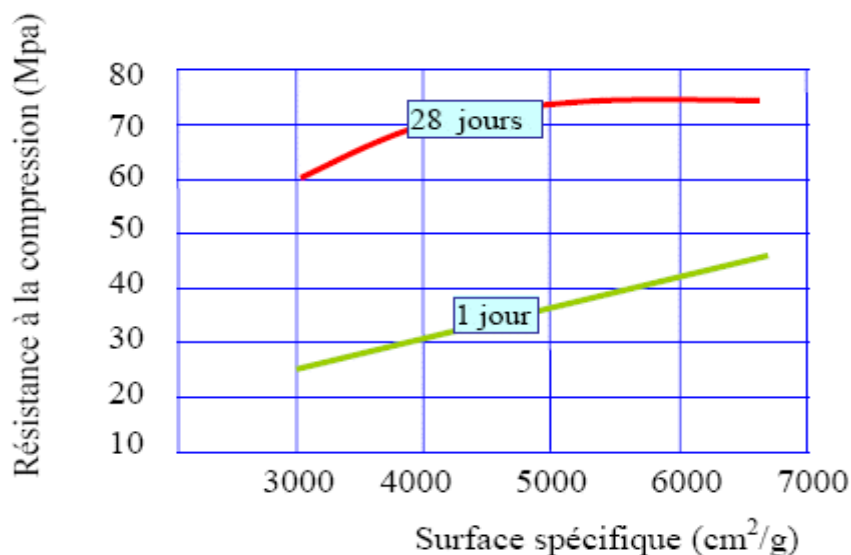


Figure I.17 :Influence de la surface spécifique sur la résistance à la compression.

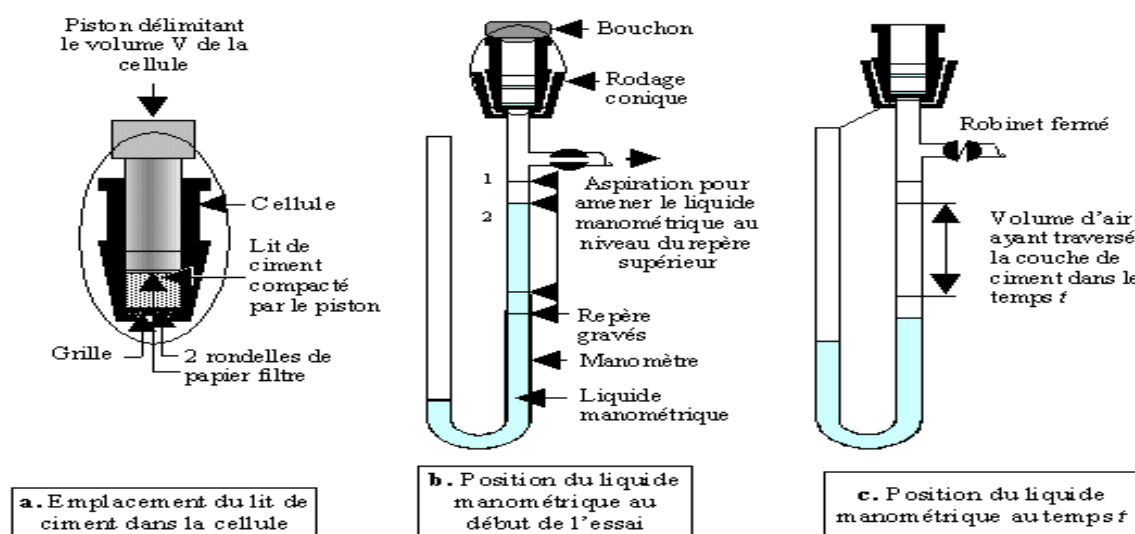


Figure I.18 : Principe de fonctionnement de Perméabilimètre de Blaine.

I.2.5.4. Le Retrait (NA440 NF P15 433) :

La pâte de ciment se rétracte dans l'air sec (alors qu'au contraire elle gonfle dans l'eau), ce phénomène se poursuivant dans le temps et ceci pendant des durées d'autant plus longues que les pièces sont massives.

C'est le retrait qui est cause des fissures que l'on observe dans des pièces en béton.

En fait il existe plusieurs types de retrait :

- Le retrait avant prise dû essentiellement à la perte prématurée d'une partie de l'eau de gâchage par évaporation et dont l'amplitude est dix fois celle du retrait hydraulique classique. Ce retrait qui provoque des contraintes de traction supérieures à la résistance du béton à la traction, qui est alors pratiquement nulle, se traduit par l'apparition, à la surface du béton encore plastique, de grosses crevasses peu profondes, pouvant être refermées par talochage.
- Le retrait hydraulique, qui découle d'une part de la contraction Le Chatelier (le volume des hydrates est inférieur au volume des constituants de départ) et d'autre part du retrait de dessiccation (contraction au séchage), est de l'ordre de 0,2 à 0,4 mm/m pour les bétons. Dans le cas de béton à faible rapport E/C, la dessiccation d'origine "endogène" (consommation de l'eau de gâchage pour hydratation) peut être prépondérante sur la dessiccation par échange avec le milieu externe.
- Le retrait thermique, qui est dû à la contraction du béton lors de son refroidissement.

L'importance du retrait hydraulique, en dehors du facteur de temps, est fonction de nombreux paramètres parmi lesquels:

- la nature du ciment.
- le dosage en eau (figure I.19).
- la propreté des sables.
- la forme et la dimension des granulats.

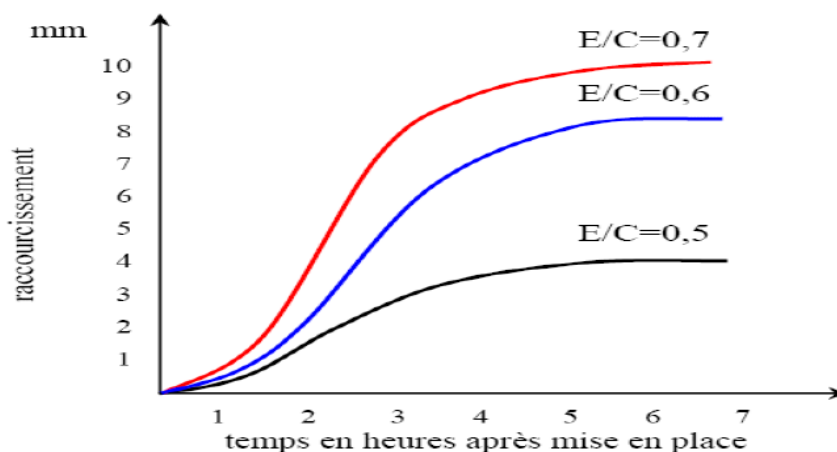


Figure I.19 :Influence du E/C sur le retrait plastique des mortier.

I.2.5.5.Chaleur d'hydratation (EN196-9 NF P15-436) :

❖ domaine d'application :

La présente Norme européenne décrit une méthode de mesure de la chaleur d'hydratation des ciments par calorimétrie semi-adiabatique, dite méthode de Langavant. L'essai a pour but de mesurer en continu la chaleur d'hydratation du ciment au cours des tout premiers jours.

La chaleur d'hydratation est exprimée en joules par gramme de ciment.

❖ Principe :

La méthode semi-adiabatique consiste à introduire un échantillon de mortier fraîchement préparé, dans un calorimètre afin de déterminer, d'après l'évolution de la température, la quantité de chaleur dégagée. À une échéance donnée, la chaleur d'hydratation du ciment contenu dans l'échantillon est égale à la somme de la chaleur accumulée dans le calorimètre et de la chaleur dissipée vers le milieu ambiant pendant toute la durée de l'essai.

L'échauffement du mortier est comparé à la température d'un échantillon inerte dans un calorimètre de référence. L'échauffement qui dépend principalement des caractéristiques du ciment est généralement compris entre 10 K et 50 K.

Le phénomène de prise du ciment s'accompagne d'une réaction exothermique dont l'importance dépend de différents paramètres, en particulier :

- la finesse de mouture: plus le ciment est broyé fin, plus la chaleur d'hydratation est élevée.
- la nature des constituants: les ciments CPA comportant presque exclusivement du clinker dégagent plus de chaleur que des ciments avec constituants secondaires.
- la nature minéralogique du clinker: plus les teneurs en aluminat tricalcique (C_3A) et silicate tricalcique (C_3A et C_3S) sont élevées, plus la chaleur d'hydratation est forte la température extérieure (voir tableau I-3).

N°	CONSTITUANTS	COMPOTEMENT DES CONSTITUANTS PURS	CHALEUR DEGAGEE
1	C_3S	<ul style="list-style-type: none"> ▪ Fait prise et durcit rapidement. ▪ Haute résistance atteinte à <i>court terme</i> 	120 cal / gr
2	C_2S	<ul style="list-style-type: none"> ▪ Réagit lentement ▪ Haute résistance atteinte à <i>long terme</i> 	62 cal / gr
3	C_3A	<ul style="list-style-type: none"> ▪ Prise de façon très désordonnée et rapide ▪ Faible résistance <p>(Pour régulariser la prise du C_3A, il faut ajouter du gypse)</p>	207 cal / gr
4	C_4AF	<ul style="list-style-type: none"> ▪ Faible résistance 	100 cal / gr

Tableau I.3 :Le Comportement et le dégagement de chaleur des constituants du clinker[9].

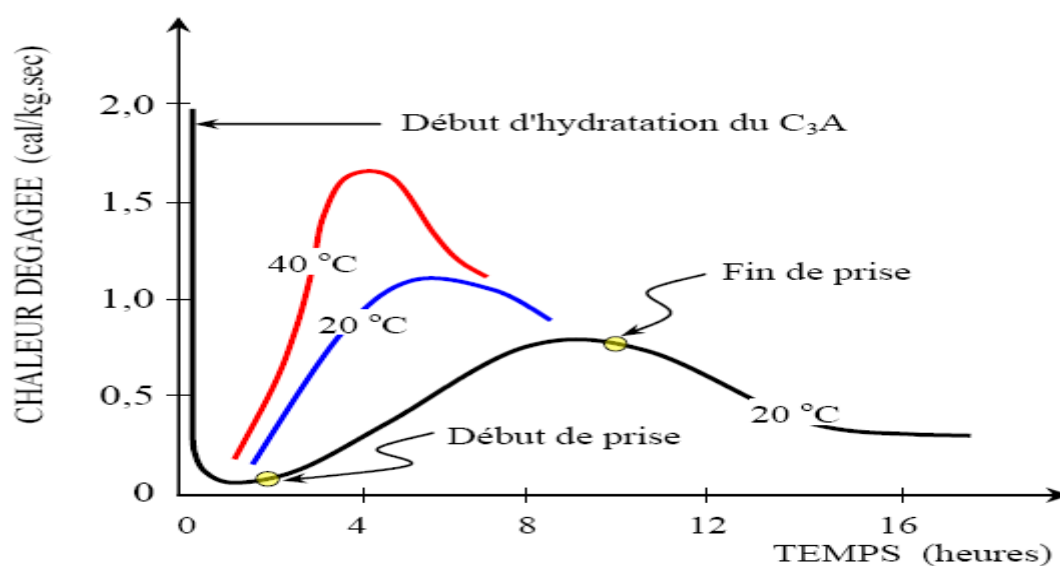


Figure I.20 :Chaleur dégagée lors de l'hydratation du CPA.

I.2.5.6. Résistance à la compression (NA 234 EN 196-1) :

Les résistances mécaniques des ciments sont déterminées par les essais sur mortier dit "normal", à 28 jours d'âges en flexion et en compression des éprouvettes (4 x 4 x 16) cm³.

La résistance du mortier est alors considérée comme significative de la résistance du ciment.

Elle dépend de la classe de ciment et est exprimée en MPa (voir Figure I.21).

Le mortier utilisé est réalisé conformément à la Norme EN 196-1.

Le sable utilisé est un sable appelé "sable normaliser CEN EN 196-1".

Pour chaque type de ciment, il existe effectivement plusieurs classes de résistances pour lesquelles les fabricants garantissent des valeurs minimales et maximales.

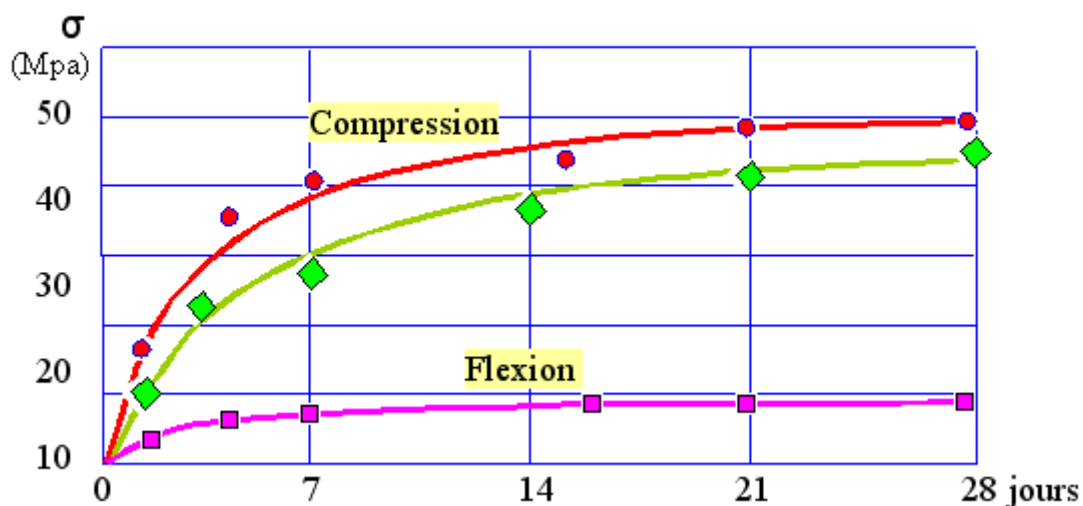


Figure I.21 : Résistance du mortier normal.

I.3. Généralités sur le température , l'eau et le gypse:

I.3.1. La température :

I.3.1.1. Résumé :

La température de cure a un rôle majeur sur le développement des propriétés mécaniques du béton. A jeune âge, tout semble montrer que c'est simplement l'augmentation du degré de réaction qui est responsable des résistances plus élevées à haute température. Les résultats obtenus dans le cadre de cette étude montrent clairement que les mécanismes

d'hydratation sont les mêmes : la chimie des hydrates générés est identique et seule la cinétique semble améliorée.

Sur le long terme, la résistance des bétons dont la cure a été conduite à basse température est largement supérieure à ceux dont la cure a eu lieu à plus haute température sans pour autant que leur hydratation soit plus élevée. Ceci est dû à un développement microstructural plus grossier, les hydrates (notamment le C-S-H) étant plus denses à haute température et distribués de manière plus hétérogène, permettent ainsi le développement d'un réseau poreux plus large, à l'origine de la perte de résistance[21].

I.3.1.2. Les études sur la température :

La maturation du béton est communément admise comme étant le paramètre primordial responsable du bon développement des propriétés du matériau. Dans des conditions de température élevée, la pâte de ciment subit des changements physiques et chimiques susceptibles d'affecter significativement les propriétés mécaniques et la durabilité des structures en béton.

De nombreuses études ont été menées afin d'élucider l'influence de la température sur les différents mécanismes impliqués durant l'hydratation (Verbeck 1968, Goto 1981, Kjellsen 1990, 91 & 92, Asaga 1992).

Une élévation de température durant les premiers stades de l'hydratation augmente le développement de la résistance mais a des conséquences néfastes sur les propriétés à long terme (Verbeck 1968, Kim 2002).

Ceci résulte d'une hydratation plus rapide mais qui favorise le développement d'un réseau poreux plus grossier. La densité et la taille des couronnes d'inner C-S-H sont augmentées (Verbeck 1968, Kjellsen 1990), la portlandite cristallise préférentiellement en clusters massifs plutôt que sous forme de fines plaquettes hexagonales (Kjellsen 1991) et les taux de sulfates mesurés dans le C-S-H sont plus importants (Kjellesen 1991, Escalente-Garcia 1998, Jennings 2000, Scrivener 1989).

Les effets de la température sur les propriétés mécaniques ont été attribués à une polymérisation accrue des chaînes de silicates (Al-Dulaijan 1990, Bentur 1979, Hirljac 1983) qui densifient et régidifient les C-S-H (Mouret 1999, Scrivener 1992).

Ces observations microstructurales restent toutefois très descriptives et qualitatives et sont rarement supportées par des mesures quantifiées.

Les liens entre le développement à jeune âge de la microstructure et les propriétés mécaniques à long terme ne sont pas clairement établis ni compris.

Une approche plus systématique et quantitative est indispensable afin de relier ces deux comportements [21,22].

I.3.2. L'eau :

I.3.2.1.Convenance :

Pour convenir à la confection de béton, les eaux ne doivent contenir ni composés risquant d'attaquer chimiquement le ciment, les granulats ou les armatures, ni particules en suspension dont la quantité pourrait modifier ses qualités originelles. La norme P 18-303 limite à cet effet le pourcentage de matières en suspension à 2 ou 5 g/l et la teneur en sels dissous à 15 ou 30 g/l suivant la nature du béton, précontraint ou non armé, spécifications qui ne différencient pas les éléments nocifs même en très faible pourcentage de ceux qui en pourcentage éventuellement plus important ne le sont pas[24].

Dans la catégorie des eaux susceptibles de convenir à la confection de béton, on trouve :

- les eaux potables (qui bien évidemment conviennent).
- les eaux de recyclage provenant du rinçage des bétonnières ou des camions malaxeurs à condition de vérifier leur aptitude dans le cas de changement de ciment ou d'adjuvant d'une gâchée à l'autre. sont utilisables. Lorsque ces eaux comportent des éléments fins provenant des matériaux entrant dans la confection des bétons (ciments. fines des sables...). il est possible de les utiliser après passage dans des bassins de décantation.
- les eaux de pluie et de ruissellement, les eaux pompées, tant qu'elles restent confirmées aux prescriptions de la norme conviennent également.

À côté, les catégories d'eaux ne devant pas être utilisées comprennent :

- les eaux usées.
- les eaux vannes ou contenant des détergents.
- les eaux industrielles susceptibles de contenir des rejets organiques ou chimiques.

Ces différentes eaux doivent obligatoirement subir des analyses concluant à leur non- nocivité avant tout emploi.

La norme autorise l'emploi d'eau de mer dans la confection des bétons qui ne sont ni armés ni précontraints, mais les spécifications du fascicule 65 A sont plus rigoureuses et en interdisent formellement l'emploi lors du gâchage. Bien que les textes officiels ne traitent pas de ce sujet, l'utilisation d'eau de mer pour le gâchage de bétons non armés ne présente pas de risque quant à la pérennité de l'ouvrage, seules des efflorescences, dues à une migration des sels, pouvant apparaître sur les parements[23].

L'analyse chimique de l'eau représentée dans le tableau suivant :

Ca	Mg	Na	K	Cl	SO ₄	CO ₂	NO ₃	Insoluble	PH
116	36	80	3	140	170	305	5	786	7.9

Tableau I.4 : Composition chimique de l'eau (mg/l) [23].

I.3.2.2.Les essais d'aptitude :

Ils comprennent :

- une inspection visuelle (matières en suspension, débris végétaux, films d'huile, couleur anormale...). Seule une eau incolore ou très légèrement jaunâtre peut convenir;
- une vérification olfactive afin de s'assurer de l'absence des matières organiques en décomposition qui rendraient l'eau malodorante;
- des essais de résistance mécanique sur mortier ou béton à 7 jours, les résultats devant être ≥ 90 % à ceux obtenus sur témoin gâché avec de l'eau potable;
- des essais de début et de fin de prise, les résultats ne devant pas excéder ± 25 % par rapport au témoin;

des analyses chimiques portant sur les teneurs en différents constituants dont le pourcentage dans l'eau doit satisfaire aux prescriptions suivantes :

Constituant	Limites en % de l'eau (en masse)		
	Béton précontraint	Béton armé	Béton non armé
Insoluble	< 0,2	< 0,2	< 0,5
Matières dissoutes	< 0,2	< 0,5	< 1,0
Carbonates + bicarbonates alcalins	< 0,1	< 0,1	< 0,1
Sulfates en SO_3	< 0,1	< 0,1	< 0,1
Sulfites en S	< 0,01	–	–
Sucres	< 0,01	< 0,01	< 0,01
Phosphates en P_2O_5	< 0,01	< 0,01	< 0,01
Nitrates en NO_3	< 0,05	< 0,05	< 0,05
Zinc	< 0,01	< 0,01	< 0,01
Sodium (Na^+) et Potassium (K^+)*	< 0,1	< 0,1	
Acidité en pH	> 4	> 4	> 4
Acidité humiques		pas de coloration	

* Cette caractéristique est impérative dans le cas d'utilisation de granulats potentiellement réactifs.

Tableau I.5 : les analyses chimiques portant sur les teneurs en différents constituants dont le pourcentage dans l'eau[23].

Quand l'une quelconque des limites indiquées dans le tableau est dépassée, l'eau peut éventuellement être utilisée, sous réserve qu'elle satisfasse aux prescriptions concernant les essais de début et fin de prise et les essais de résistance. Les effets de la présence de ces impuretés dans l'eau de gâchage, dans des proportions supérieures aux limites indiquées ci-dessus, sont rappelées ci-après :

- les insolubles peuvent être de natures diverses, dans le cas d'argile en suspension dans l'eau, on peut craindre une action sur les caractéristiques mécaniques, de même qu'avec des micro-algues qui sont des matières organiques. dans ce dernier cas à la diminution des résistances s'ajoute un effet d'entraînement d'air diminuant la compacité;
- les matières dissoutes peuvent être des sels de diverses natures, tels les chlorures dont l'action est corrosive sur les armatures et qui provoque en outre une accélération du phénomène de prise. La quantité de chlorures dans l'eau doit être ajoutée aux autres possibilités d'introduction de chlorures dans le béton (chlorures des ciments, des adjuvants, de certains sables d'origine marine...) pour rester en deçà des valeurs limites rappelées au paragraphe 3. Les autres sels ont généralement une action sur les caractéristiques mécaniques, les sels de sodium et de potassium, très solubles, ont en outre une action accélératrice: compte tenu par ailleurs qu'avec certains granulats il est indispensable de limiter la teneur en alcalins actifs du béton, les proportions de ces sels doivent donc être strictement contrôlées:

- les sulfates peuvent réagir sur le ciment pour former de l'ettringite qui s'accompagne de gonflement et peut provoquer une dislocation du béton. En faible proportion ils ont une action sur le temps de prise et de durcissement du ciment pouvant s'ajouter à l'effet du SO_4Ca du ciment.
- les ions soufre provoquent la corrosion des armatures et sont plus particulièrement à craindre dans le cas des bétons précontraints pour lesquels la teneur maximale est fixée suivant les cas à 0,2 ou 0,5% (cette dernière valeur étant pontée à 0,7 %).
- les sucres retardent la prise du ciment jusqu'à empêcher les phénomènes de prise et de durcissement s'ils sont introduits en grande quantité dans le béton.
- les phosphates et les nitrates diminuent fortement les résistances et présentent une action corrosive importante.
- le zinc a un effet retardateur sur la prise.
- les détergents provoquent la formation de mousse pendant le malaxage, d'où un pourcentage d'air entraîné non désiré pouvant réduire fortement la compacité et les caractéristiques mécaniques:
les huiles susceptibles d'être présentes dans des eaux de récupération peuvent si elles sont en trop lones proportions amoindrir les résistances[23].

I.3.2.Le gypse :

I.3.2.1.Composition du gypse :

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 ($\text{CaSO}_4 \cdot 2(\text{H}_2\text{O})$).

En France, le gypse est très pur (souvent 98%) et ne nécessite pas de purification lors de son exploitation[25].

Remarque : Les couches les plus profondes de gypse peuvent perdre leur eau de cristallisation. On obtient alors une roche composée de sulfate de calcium non hydraté (CaSO_4) appelé : Anhydrite.



Figure I.22 : Cristal de gypse.

Le gypse peut cristalliser sous des formes très diverses. En Ile-de-France, les formes les plus courantes, sont le gypse saccharoïde (à aspect de sucre) et les cristaux en "pied d'alouette" ou "fer de lance" qui se forment dans les couches de marnes séparant les masses de gypses[25].



Figure I.23 :Gypse saccharoïde



Figure I.24 :Gypse " fer de lance" ou " pied d'alouette"

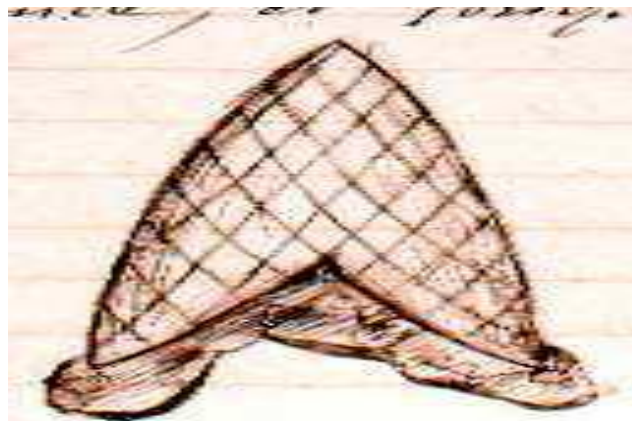


Figure I.25 :Gypse " fer de lance"

I.3.2.2. Formation du gypse :

Le gypse est une roche sédimentaire évaporitique. Il se forme au niveau des lagunes et parfois des lacs salés des régions semiarides (ex : Lacs du salar d'Uyuni en Bolivie). Dans les deux cas, de l'eau salée se retrouve piégée temporairement sans alimentation en eau douce. L'eau va alors s'évaporer rapidement. Ceci entraîne le dépôt des sels (Ca^{++} , sulfates) qui étaient dissous dans l'eau. On le classe donc, d'un point de vue chimique, dans les sels. La formation du gypse d'Ile-de-France est controversée. Les conditions de formation correspondent à celles décrites ci-dessus. Par contre l'origine du sulfate de calcium ne serait pas marine ! Ces sulfates proviendraient d'un ancien gisement gypsifère, situé à l'est de la France, qui se serait déposé au Trias. Il aurait subi une érosion via les eaux de surface qui auraient transporté ces sédiments jusqu'en milieu marin où ils se seraient redéposés [25].

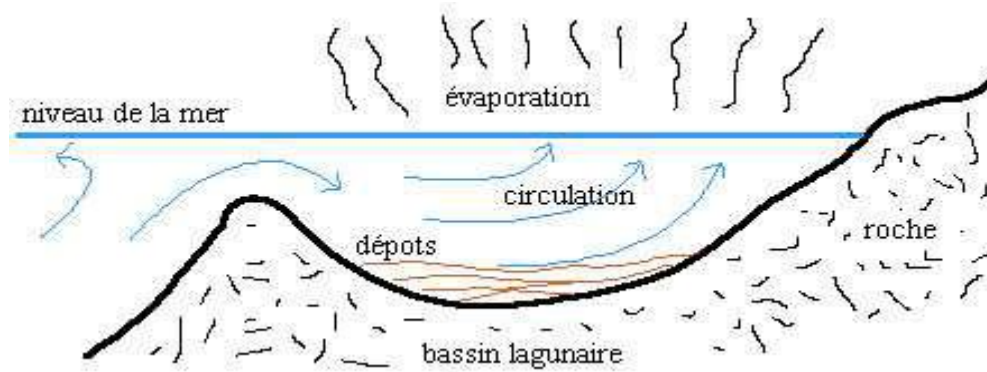


Figure I.26 : Mécanisme de formation du gypse en milieu marin lagunaire.

I.4. Conclusion :

Ce premier partie bibliographique nous a permis de rappeler la définition et l'histoire de ciment portland, ainsi que les principaux constituants, ensuite on a présenté les principes de base des mécanismes d'hydratation des matériaux à matrice cimentaire. C'est une étape indispensable pour la bonne compréhension de tous les phénomènes associés à l'hydratation. Enfin nous avons présenté quelques études sur la température, l'eau et le gypse.