

Généralités sur les matériaux cimentaires

1.1 Les matériaux cimentaires

1.1.1 Le Ciment portland

Le ciment est une poudre minérale très fine, constituée de silicates et d'aluminates de chaux qui s'hydratent en présence d'eau et qui durcissent progressivement à la suite de réactions chimiques. Sa fabrication se fait en plusieurs étapes :

- Extraction des calcaires (CaCO_3) et argiles ($\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$) des carrières.
- Concassage des matériaux puis homogénéisation : 80% de calcaire / 20% d'argile.
- Cuisson dans un four jusqu'à 1450-1550°C.
- Refroidissement (trempe) du mélange, le clinker est alors obtenu.

Plusieurs réactions se produisent à la température de fusion (1450-1550°C) :

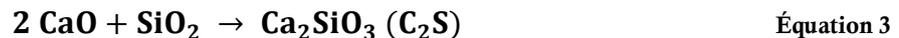


Tableau 1: Proportions des principaux constituants du clinker [2], [3]

Composants	Proportions
C₃S (Silicate tricalcique ou Alite)	50 - 70 %
C₂S (Silicate bicalcique ou Bélite)	15 - 30 %
C₃A (Aluminate tricalcique ou Céliste)	5 - 10 %
C₄AF (Aluminoferrite tétracalcique)	5 - 15 %

Le clinker (mélange obtenu) est broyé et une source de sulfates (gypse ou anhydrite) est ajoutée à hauteur de 3 à 5 %, ce dernier est indispensable car il permet la régulation de la prise du ciment. Cette dernière étape permet l'obtention du ciment Portland. D'autres éléments peuvent être ajoutés au clinker pour obtenir différents types de ciments :

- Fumée de silice : sous-produit de l'industrie du silicium composé de plus de 95 % de SiO_2 amorphe.
- Cendres volantes : fine poudre provenant de la combustion du charbon (SiO_2 , Al_2O_3 et Fe_2O_3).
- Laitier de haut-fourneau : sous-produit provenant de l'industrie métallurgique.
- Pouzzolane : roche volcanique de structure alvéolaire constituée de scories basaltiques.

1.1.2 L'hydratation

1.1.2.1 Hydratation du ciment Portland

L'hydratation est l'ensemble des réactions chimiques qui interviennent lorsque la poudre de ciment est mélangée avec de l'eau. Ces réactions chimiques se produisent en différentes étapes décrites pour la première fois en 1887 par Henri Le Chatelier [4]:

1. Les quatre constituants principaux du ciment (C_3S , C_2S , C_3A et C_4AF) se dissolvent.
2. L'eau de gâchage s'enrichit en calcium, silicium, aluminium, alcalins et sulfates. Il y a sursaturation de la solution vis-à-vis des phases hydratées.
3. La limite de sursaturation étant atteinte, il y a précipitation des hydrates (Portlandite (CH) et Silicates de calcium hydratés (C-S-H)).
4. Cette précipitation fait diminuer la concentration des espèces en solution et permet un nouveau passage en solution des composés anhydres.

1.1.2.2 Hydratation des silicates

Au contact de l'eau (H), les C_3S se dissolvent très rapidement et conduisent à la précipitation de silicates de calcium hydratés (C-S-H) et de portlandite (CH). Les C-S-H formés présentent un rapport CaO/SiO_2 (C/S) variant entre 1,5 et 1,7. Pour un rapport de 1,7, le bilan de ces réactions peut s'écrire comme ceci [5] :



Les C_2S ont une cinétique lente mais donnent les mêmes hydrates que les C_3S , seules les quantités diffèrent.



1.1.2.3 Hydratation des aluminates

Le C_3A est une phase qui réagit extrêmement vite en contact de l'eau. C'est pour cette raison que du sulfate de calcium est rajouté au clinker afin de ralentir et contrôler ces réactions d'hydratation qui conduisent à la formation de sulfoaluminate de calcium hydraté. Il s'agit le plus souvent de l'ettringite ($C_6A\bar{S}_3H_{32}$) et de monosulfoaluminate de calcium hydraté ($C_4A\bar{S}H_{12}$).

1.2 Les principales phases hydratées

1.2.1 La Portlandite $\text{Ca}(\text{OH})_2$

La Portlandite (hydroxyde de calcium) représente environ 25 % en volume des produits d'hydratation pour une pâte de ciment Portland (ou CEMI) durcie. Elle provient de l'hydratation des C_3S et C_2S . Elle se dissout et précipite dans les pores du matériau et contribue avec les alcalins (Na_2O et K_2O) à la basicité de la solution interstitielle du béton ($\text{pH} = 12,5$ à $13,5$).



L'équilibre chimique de la portlandite dans un milieu cimentaire sans présence d'alcalins s'établit à un pH de l'ordre de $12,45$ à 25°C . Ce dernier monte à $13,5$ en présence des bases alcalines. La portlandite cristallise sous forme de cristaux hexagonaux plus ou moins développés dans la pâte de ciment.

1.2.2 Les silicates de calciums hydratés (C-S-H)

Les C-S-H sont les principaux composés et hydrates de la pâte de ciment après hydratation (Figure 1). Ils résultent de l'hydratation des C_3S et des C_2S . On les appelle également le « gel de C-S-H » à cause de leur caractère gorgé d'eau et le fait qu'ils ont un faible taux de cristallisation. Ils désignent un ensemble de particules contenant du calcium, du silicium et de l'eau. L'essentiel des propriétés mécaniques de la matrice cimentaire est apporté par les C-S-H.

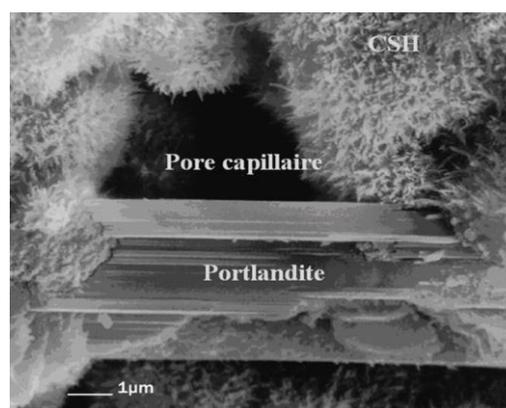


Figure 1 : Portlandite et C-S-H [6]

1.2.3 Autres phases

Il s'agit principalement des phases issues de l'hydratation des C_3A et C_4AF :

- L'ettringite (trisulfoaluminate de calcium hydraté ou AFt) (Figure 2)
- Le monosulfoaluminate de calcium hydraté (AFm)

Ces phases cristallisent sous forme d'aiguilles à base hexagonale et plaquettes hexagonales [7].

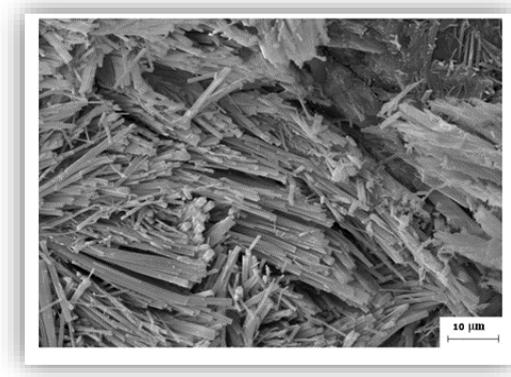


Figure 2 : Aiguilles d'ettringite [8]

1.3 Structure poreuse des matériaux cimentaires

La porosité est un paramètre déterminant quant aux propriétés de transport des matériaux cimentaires. Cette porosité est d'autant plus influente quand elle est interconnectée [9]. La distribution porale est un paramètre tout aussi important.

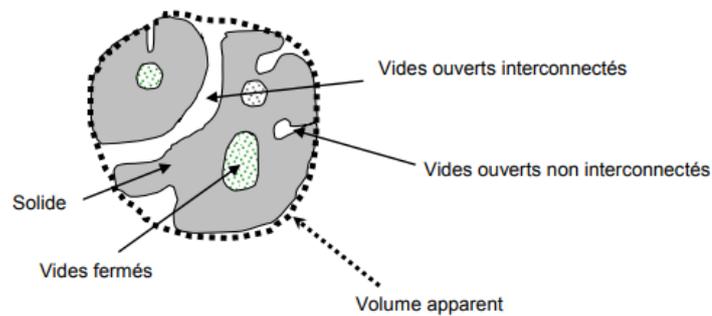


Figure 3 : Schéma représentatif d'un matériau poreux [9]

La porosité P du matériau représente le rapport du volume des vides V sur le volume total de l'échantillon V_T :

$$P = \frac{V}{V_T} \quad \text{Équation 8}$$

Pour une pâte de ciment, on peut distinguer deux familles de pores : les pores capillaires et les pores des hydrates. La porosité des hydrates correspond à la porosité induite par la structure en « hérisson » des C-S-H. Il s'agit d'une porosité très fine (diamètre < 20 nm).

Powers [10] fait l'hypothèse que cette porosité des hydrates ne dépend pas du rapport eau/ciment et de l'état d'avancement de l'hydratation. Feldman et al [11] Daimon et al [12] distinguent deux gammes de pores dans la porosité des C-S-H : des larges pores inter-cristallites situés entre les particules du gel, et des petits pores intracristallites situés à l'intérieur des particules de C-S-H. Tennis et al [13] distinguent également une porosité inter-cristallite et une porosité intra-cristallite.

Les pores capillaires sont des pores de grand diamètre (supérieur à 10-30 nm) [10], définis comme l'espace entre les grains de ciment non comblé par les hydrates. La porosité capillaire forme un réseau continu de pores interconnectés. Le volume et la taille de ces pores décroît avec l'avancement de l'hydratation. Le rayon critique se situant au niveau du pic des pores capillaires et défini comme étant le rayon à partir duquel il se forme un chemin continu d'écoulement à travers le matériau. Il diminue avec le rapport eau/ciment (Figure 4) [14], [15]. Les pores capillaires influencent donc très fortement les phénomènes de transport dans les matériaux cimentaires.

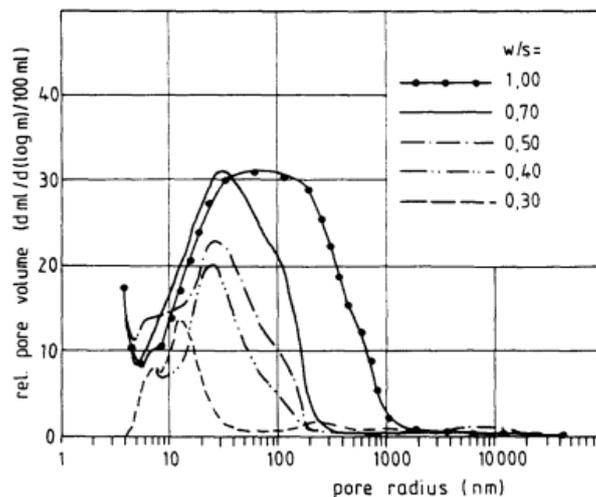


Figure 4 : Evolution du pic de la porosité capillaire en fonction du rapport E/C des pâtes de ciment CEM I [14], [15]

Pour les mortiers et les bétons, les granulats apportent une autre porosité supplémentaire. Il s'agit d'une macroporosité qu'on peut assimiler aux pores de l'ITZ (Interface Transition Zone). Il s'agit d'une zone de transition formée à l'interface granulat / pâte [16].

1.4 Quelques grandeurs caractéristiques de l'état hydrique des matériaux cimentaires

L'état hydrique des matériaux cimentaires est un paramètre important et influe notamment sur les propriétés de transfert. Il peut être caractérisé par ces deux grandeurs :