

CHAPITRE 2

Les ciments Portland

Partie 2 – Hydratation du ciment Portland et structure de la pâte hydratée

Ce texte est tiré d'un document préparé par:

Michel Pigeon, Professeur

Université Laval

1. Introduction

Le texte qui suit contient la plupart des données de base de ce que l'on appelle couramment la "Chimie du Ciment". Il est destiné aux étudiants en Génie et aux ingénieurs eux-mêmes et a pour but principal de sensibiliser ces personnes aux questions relatives à la nature du ciment et de ses produits d'hydratation. Cette présentation est donc plutôt générale et qualitative, et ne s'adresse pas aux scientifiques spécialistes du sujet. Ces derniers cependant trouveront peut-être intéressant de voir comment les ingénieurs abordent les questions relatives à la chimie du ciment et comment, surtout, ils les relient aux problèmes usuels de la technologie des bétons (mise en place, résistance mécanique, durabilité, etc.).

2. Introduction

Pour fabriquer du ciment Portland, on fait d'abord cuire à température très élevée, dans un four rotatif, un mélange de pierre calcaire broyée et d'argile (ou de matériaux similaires). La pierre calcaire fournit au mélange la chaux, et l'argile fournit principalement la silice et l'alumine.

Les réactions chimiques qui se produisent dans le four sont très complexes. D'ailleurs, à la température de cuisson utilisée, qui est de l'ordre de 1400 à 1600 °C, il y a seulement fusion partielle des matériaux. Le produit obtenu à la sortie du four s'appelle clinker. Le ciment Portland est ensuite fabriqué en ajoutant au clinker pulvérisé (la grosseur des particules varie à peu près entre 1 et 80 µm) une faible quantité de gypse. Le ciment Portland (la poudre grise bien connue) est un liant hydraulique, car il fait prise en réagissant chimiquement avec l'eau. C'est le ciment employé couramment dans l'industrie du béton. Nous ne parlerons pas ici des autres types d'éléments qui peuvent être utilisés (comme les ciments d'alumine).

3. Composition chimique du ciment Portland

Voici tout d'abord la liste des principaux produits chimiques dont nous aurons à parler. Lorsqu'il y a lieu, l'abréviation courante employée en chimie du ciment est donnée à côté de la formule chimique de chaque produit.

Nom du Produit	Formule chimique	Abréviation utilisée
Chaux (vive)	CaO	C
Silice	SiO ₂	S
Alumine	Al ₂ O ₃	A
Oxyde de fer	Fe ₂ O ₃	F
Eau	H ₂ O	H
Chaux hydratée	Ca(OH) ₂	
Anhydrite	CaSO ₄	
Gypse	CaSO ₄ ·2H ₂ O	
Calcite	CaCO ₃	C.C.

Le clinker contient quatre produits) ou composés, ou phases) principaux :

du silicate tricalcique	$3\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$	ou	C_3S
du silicate bicalcique	$2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$	ou	C_2S
de l'aluminate tricalcique	$3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$	ou	C_3A
du ferroaluminate tétracalcique	$4\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$	ou	C_4AF

Le clinker contient aussi d'autres produits en petites quantités :

de la chaux libre CaO

de la magnésie MgO

des alcalis Na_2O et K_2O

et d'autres de moindre importance.

Le ciment Portland contient donc, en plus de tous les produits contenus dans le clinker, du gypse. Evidemment, le ciment Portland étant fabriqué à partir de produits naturels, il est normal qu'il contienne des impuretés. De plus, les produits formés sont souvent sous forme de cristaux imparfaits. Certains cristaux peuvent contenir d'autres substances en solution solide. Il y a seulement, rappelons-le, fusion partielle dans le four, et la présence de tous les divers produits rend les réactions extrêmement complexes.

Voici un exemple typique de composition d'un ciment Portland normal :

C_3S	45,0 %
C_2S	31,0 %
C_3A	9,4 %
C_4AF	5,6 %
autres produits	9,0 %

Remarquons que les silicates représentent, dans cet exemple, 76 % du total et que les quatre principaux composés (C_3S , C_2S , C_3A et C_4AF) représentent 91 % du total. Ces proportions varient pour les différents types de ciment. Lorsque l'on fait l'analyse chimique du ciment Portland, on détermine habituellement le pourcentage de chacun des oxydes. Ainsi, pour l'exemple déjà cité les proportions des différents oxydes sont les suivantes :

CaO	63,6 %
SiO_2	22,7 %
Al_2O_3	4,7 %
Fe_2O_3	1,8 %
MgO	3,1 %
SO_3 (gypse)	2,3 %
K_2O	0,6 %
Na_2O	0,3 %
CaO libre	0,6 %
perte au feu	0,7 %
residu insoluble	0,4 %

C'est à partir de ces pourcentages que l'on calcule, au moyen d'équations déterminées par Bogue (1955), les proportions des différents composés (C_3S , etc.), car on ne détermine pas directement par analyse chimique ces proportions des différents composés (seule la diffraction des rayons X permet cette détermination directe). Ces équations nous font voir que de très petites variations dans les pourcentages des oxydes de base peuvent amener de gros changements dans les proportions des composés.

Les équations de Bogue sont les suivantes :

$$\% C_3S = (4,071 \times \%CaO) - (7,600 \times \%SiO_2) - (6,713 \times \%Al_2O_3) - (1,430 \times \%F_2O_3) - (2,852 \times \%SO_3)$$

$$\% C_2S = (2,876 \times \%SiO_2) - (0,7544 \times \%C_3S)$$

$$\% C_3A = (2,650 \times \%Al_2O_3) - (1,692 \times \%Fe_2O_3)$$

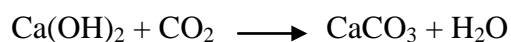
$$\% C_4AF = (3,043 \times \%Fe_2O_3)$$

Il faut bien noter au sujet de la composition du ciment Portland les deux remarques suivantes :

1. La perte au feu, indiquée au tableau des pourcentages des oxydes, peut résulter de l'hydratation prématurée des silicates et des aluminates, et de l'altération de la chaux libre, CaO , et de la magnésie, MgO , soit par simple hydratation, soit par formation de carbonates.

Examinons ce qui peut arriver dans le cas de la chaux libre. Dans le four, la calcite est transformée en chaux et en gaz carbonique :

La réaction inverse peut se produire :



(c'est d'ailleurs le principe des mortiers de chaux, et cette réaction peut se produire aussi dans les bétons durcis en contact avec l'atmosphère).

Lorsque le ciment est chauffé aux environs de $1000\text{ }^\circ\text{C}$ l'eau et le gaz carbonique qui se sont combinés au ciment s'échappent. La perte au feu est donc un indice de l'altération du ciment (bien qu'une partie de cette perte provienne du gypse).

2. Les alcalis du ciment (Na_2O et K_2O), lorsqu'ils sont présents en trop grande quantité, peuvent réagir chimiquement avec certains granulats et créer de l'expansion. ($\gg 1.5\%$)

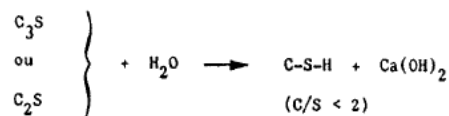
4. Étude chimique de l'hydratation du ciment portland

Le ciment Portland est hydraulique. Il réagit avec l'eau. C'est pourquoi il est si important de conserver les bétons humides le plus longtemps possible afin que les réactions chimiques puissent être les plus complètes possibles.

La réaction par laquelle une pâte de ciment Portland (un mélange d'eau et de ciment Portland) fait prise et durcit à long terme est une réaction dite d'hydratation. Il réagit d'un phénomène très complexe, impliquant plus qu'un simple attachement de molécules d'eau. Lors de l'hydratation, il y a une réorganisation complète des composés du ciment. Il se forme des composés nouveaux, hydrates, qui sont insolubles dans l'eau et qui, avec le temps, forment une masse rigide.

Réaction des silicates avec l'eau

La réaction d'hydratation du C_3S et du C_2S ne donne pas un produit très bien déterminé. En fait, c'est toute une famille de silicates de calcium hydrates qui est formée. On l'appelle C-S-H, de l'anglais "Calcium Silicate Hydrate". En ne tenant pas compte des lois de la stœchiométrie, on peut écrire :



Les particules de C-S-H sont extrêmement petites. Leur structure est variable, entre autres en fonction du degré d'avancement de la réaction d'hydratation et de l'espace disponible, et elles peuvent aussi contenir d'autres produits en solution solide.

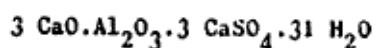
Ces deux réactions d'hydratation dégagent toutes deux beaucoup de chaleur et cette chaleur d'hydratation joue parfois un rôle important lors de la fabrication des structures en béton. Nous en reparlerons plus loin. Toutefois, la vitesse de réaction du C_3S , quoique modérée, est plus grande que celle du C_2S , et la réaction du C_3S dégage plus de chaleur que celle du C_2S .

Le C_2S et le C_3S , comme nous l'avons vu, représentent à peu à peu près 75% du ciment. Sauf au tout début de la réaction entre le ciment et l'eau, ce sont eux qui dominent le comportement de la pâte. Ils lui donnent sa résistance, et ils sont en très grande partie responsables de son durcissement. On croit que le C_3S influence surtout la prise finale et le durcissement à court terme et que le C_2S est responsable de l'augmentation de résistance à long terme. Il y a beaucoup de chaux hydratée formée lors de ces réactions (34 % dans un cas et 18 % dans l'autre). Cette chaux fait partie intégrante du réseau des particules de C-S-H.

Réaction de l'aluminate avec l'eau (et l'action du gypse)

La réaction du C_3A avec l'eau est très violente, et si rien ne l'empêche, elle cause une prise éclair. Le gypse qui est ajouté au clinker broyé retarde cette réaction. Il réagit avec le C_3A et l'eau (il s'agit en fait d'une chaîne de réactions complexes impliquant aussi les alcalis) pour former des sulfoaluminates de calcium hydrates qui sont insolubles, recouvrent les particules de C_3A et empêchent la réaction du C_3A avec l'eau de se produire rapidement.

La formule chimique du sulfoaluminate le plus connu, l'ettringite, est



La quantité de gypse ajoutée au clinker broyé doit être contrôlée avec soin. Il doit y en avoir assez pour réagir avec tout le C_3A disponible au début de la réaction entre

le ciment et l'eau, ce qui veut dire que plus le clinker est broyé finement, plus il faut du gypse, car plus il y a de C_3A disponible au début de la réaction eau-ciment. Il ne doit cependant pas y en avoir plus, car si du gypse réagit avec du C_3A après la prise, la pâte va gonfler et éclater, car la formation des sulfoaluminates crée de l'expansion.

En un sens, le C_3A est un indésirable dans le ciment, car si la pâte durcie est attaquée par des eaux sulfatées, il peut y avoir formation de sulfoaluminates et la pâte risque d'éclater. Mais d'autre part, l'alumine est nécessaire dans le ciment car elle facilite les réactions dans le four rotatif. En résumé, la réaction du C_3A , très rapide, est atténuée par la présence du gypse. Le C_3A a quand même une influence sur la prise initiale de la pâte, mais, passé cette étape il influence peu le comportement de la pâte (sauf en cas d'attaque par les sulfates). Le C_3A contribue peu en définitive à la résistance de la pâte.

Réaction du ferroaluminate tétracalcique avec l'eau (et l'action du gypse)

La réaction d'hydratation du C_4AF est encore mal connue. On sait toutefois que cette réaction dégage peu de chaleur et que le C_4AF contribue très peu au développement de la résistance de la pâte.

Problèmes liés à la prise de la pâte de ciment Portland

Deux principaux problèmes peuvent se présenter lors de la prise du ciment:

- un problème grave, la prise éclair (irréversible),
- et un problème moins grave, la fausse prise (réversible).

La prise éclair, causée, comme nous l'avons vu, par le C_3A , est irréversible. Il est impossible de surmonter cette difficulté en ajoutant de l'eau ou en re-vibrant la pâte. La fausse prise est généralement due à la transformation du gypse en anhydrite. Cette transformation peut se produire lors de la fabrication du ciment. Au contact de l'eau, l'anhydrite redevient du gypse et il y a prise rapide. Il suffit toutefois de re-vibrer le béton sans ajouter d'eau pour qu'il redevienne plastique et maniable.

La fausse prise peut aussi être causée par la formation de carbonates à partir des alcalis du ciment lors de l'entreposage. Ces carbonates, réagissant avec la chaux libérée au début de la réaction eau-ciment, forment de la calcite, ce qui occasionne une fausse prise.

5. Description physique du processus de l'hydratation

Dans le processus de l'hydratation, il y a deux phénomènes graduels et consécutifs :

- la prise de la pâte de ciment (et du béton),
- le durcissement de la pâte de ciment (et du béton).

Le béton, mélange de granulats et de pâte de ciment, reste généralement plastique durant au moins une heure après son malaxage. Cela permet de le transporter, de le placer dans les coffrages et de le compacter. Ensuite, à mesure que la prise se fait, la masse du béton devient plus rigide. De façon générale, on peut dire que la prise est complète lorsque le béton ne se déforme plus sous son propre poids et qu'il peut

supporter une certaine charge sans se déformer.

La détermination des temps de prise se fait sur des pâtes de ciment, et non sur des bétons, parce que cela est plus facile. Cette détermination est très arbitraire évidemment puisque le phénomène de la prise est très graduel.

Pour bien décrire physiquement ce processus de l'hydratation dans les pâtes de ciment et les bétons, on peut le diviser en quatre étapes comme le font Troxell, Davis et Kelly (1968) :

1. La première étape dure quelques minutes seulement après le malaxage. A ce moment, il y a dans la pâte une activité chimique intense et un grand dégagement de chaleur. C'est la réaction initiale entre l'eau et le ciment.

2. La deuxième étape dure approximativement une heure et demie, quoique de fortes variations soient possibles en fonction de la consistance des pâtes de ciment (et des bétons). Cette étape peut en fait varier entre une heure et quatre heures. L'activité chimique est faible et il y a peu de chaleur dégagée. En anglais, on l'appelle la "dormant period". Graduellement, le revêtement des produits d'hydratation autour des particules de ciment grossit. Durant cette période, le béton est plastique et maniable, et le ressuage se fait, causé par la tendance au rapprochement des particules de ciment.

3. A la troisième étape, l'activité chimique intense reprend et il y a beaucoup de chaleur dégagée. Il semble que le revêtement initial des produits de l'hydratation autour des grains de ciment se brise et que l'hydratation s'accélère. Les produits de l'hydratation se mettent alors à former des "ponts" entre les particules de ciment. La prise se fait. L'activité chimique la plus intense se fait approximativement 8 à 12 heures après le malaxage dans les bétons usuels.

4. La quatrième étape, c'est le durcissement. Elle dure un an et même plus. Graduellement, les produits de l'hydratation remplissent l'espace entre les grains de ciment. La pâte de ciment devient plus dense et plus résistante. Tant que dure la réaction, la résistance augmente. Mais le rythme de la réaction diminue à mesure que le temps passe. L'eau, en fait, met beaucoup de temps à dissoudre le ciment et cela explique, en bonne partie, la lenteur de la réaction.

Dans la prochaine section, nous allons décrire la structure de la pâte de ciment hydratée pour comprendre ce qui donne la résistance à la pâte de ciment, et pour voir comment se fait la réaction.

6. Structure de la pâte de ciment hydratée

La pâte de ciment hydratée contient :

- les produits de l'hydratation (les hydrates),
- des grains de ciment non hydratés (il en reste toujours),
- des espaces capillaires remplis d'eau (si la pâte est conservée à l'humidité),
- des bulles d'air.

Ce sont les hydrates qui donnent à la pâte de ciment sa rigidité. Ils adhèrent

fortement aux grains de ciment non-hydratés. Les hydrates comprennent :

- les silicates de calcium hydratés (les C-S-H),
- les aluminates hydratés,
- de la chaux hydratée (Ca(OH)_2)
- de l'eau adsorbée sur certains cristaux,
- des impuretés.

Les silicates de calcium hydrates représentent plus de 50% du total des hydrates, et les propriétés fondamentales de l'ensemble des hydrates dépendent, en bonne partie, des propriétés de ces silicates hydrates.

Les silicates de calcium hydrates forment un produit qui a plusieurs des caractéristiques d'un gel. On l'appelle le gel de C-S-H. L'ensemble des hydrates a donc aussi les caractéristiques d'un gel et c'est pourquoi on l'appelle fréquemment gel de ciment. Un gel, c'est une suspension ou une dispersion de matières solides (de dimensions colloïdales) en grande quantité dans un liquide. Cette suspension ou dispersion a une certaine cohésion qui est due, en partie, aux forces de surface qui sont grandes à cause de la grande surface spécifique des particules colloïdales.

Le gel de C-S-H, c'est un gel rigide qui a les propriétés d'un corps solide. La surface spécifique de ce gel est de l'ordre de $200 \text{ m}^2/\text{g}$ (1000 fois plus que le ciment non-hydraté) et les forces de surface, les forces de Van der Waals, sont grandes. Il y a certainement aussi des liens chimiques entre les particules de C-S-H et ces liens sont sûrement très importants, car la pâte de ciment hydratée a un gonflement très limité lorsqu'on y ajoute de l'eau. A l'heure actuelle, on ne connaît pas l'importance relative de ces deux types de liens entre les particules.

Les particules de C-S-H sont cristallines, mais elles sont très petites, les cristaux sont imparfaits (souvent à cause de la présence des autres produits) et elles diffractent mal les rayons X. Dans les pâtes jeunes (quelques jours), il semble que ces particules aient la forme de feuilles roulées ou de fibres en forme de tubes creux dont l'ordre de grandeur est plus petite que $1 \mu\text{m}$. Cette forme est probablement due au mécanisme même de la réaction d'hydratation.

Dans un article paru en 1977 dans la Revue Scientific American, Double et Hellawell décrivent le mécanisme de la réaction d'hydratation des ciments Portland. Brièvement, on peut dire que le revêtement initial des produits de l'hydratation, qui se forme durant la période "dormante", éclate à la fin de cette période à cause de la pression osmotique créée à l'intérieur de ce revêtement par le ciment dissous. Il se forme alors des trous dans le revêtement et le ciment dissous vient précipiter sur les bords de ces trous. Cela explique la croissance des fibres en forme de tubes creux à partir des grains de ciment. Evidemment, à la longue, la croissance de ces fibres crée des ponts entre les particules et la prise se fait (voir la représentation schématique de la pâte de ciment hydratée à la fin de la présente section). Dans les pâtes où l'hydratation est plus avancée et qui sont plus dense, les C-S-H n'ont pas cette forme. Diamond (1976) distingue en fait 4 types principaux de C-S-H selon la morphologie des particules individuelles, et il est permis de penser que la structure interne de ces particules varie aussi quelque peu en fonction de l'espace disponible et du degré d'avancement de l'hydratation, comme nous l'avons déjà mentionné.

Il est surprenant que les hydrates soient en grande partie cristallins et de dimensions non réellement colloïdales, et que la pâte de ciment hydratée ait le comportement d'un gel (c'est-à-dire gonfle lorsque l'eau y pénètre et se contracte en séchant). Ce phénomène n'est pas encore très bien compris.

Il faut ajouter enfin que le gel de C-S-H (et donc l'ensemble des hydrates) est poreux. Il contient de l'eau évaporable adsorbée semble-t-il sur les surfaces des microcristaux. Pour que les C-S-H se forment, il faut fournir non seulement l'eau nécessaire pour la réaction chimique d'hydratation proprement dite, mais aussi l'eau requise pour remplir ces pores (les "pores de gel") à 100 %. La porosité de l'ensemble des hydrates est de l'ordre de 28 %.

Les hydrates autres que les C-S-H influencent relativement peu la structure et le comportement de la pâte de ciment hydratée. Ils ont une surface spécifique beaucoup plus petite, ils se retrouvent dispersés dans la masse des C-S-H et ils ont peu de valeur du point de vue cimentation. Du point de vue de la résistance mécanique, le rôle de la chaux hydratée par exemple est probablement peu important (bien qu'encore en discussion). Cependant, dans ce cas notamment d'attaque par des eaux agressives, la présence de la chaux influence fortement le comportement de la pâte.

Il est essentiel de bien distinguer entre la porosité de l'ensemble des hydrates, causée par la porosité des C-S-H, et la porosité de la pâte de ciment hydratée, causée par la présence des espaces capillaires non remplis par les hydrates.

Les pores de gel

Les pores de gel, c'est l'espace qui contient l'eau adsorbée sur les surfaces des microcristaux. Ces pores sont très petits, de l'ordre de 15 à 20 Å d'épaisseur ou, si l'on veut, de l'ordre de quelques molécules d'eau (1 Å = 10^{-10} m). L'eau étant adsorbée sur les surfaces, elle n'a pas la mobilité de l'eau libre, elle se déplace difficilement. En fait, cette eau est légèrement comprimée (sa densité est un peu au-dessus de 1,0) à cause de l'arrangement spécial des molécules d'eau sur les parois des particules de C-S-H. La perméabilité de l'ensemble des hydrates est donc très faible, de l'ordre de 10^{-15} m/s, bien que les pores communiquent entre eux.

On mesure la porosité de l'ensemble des hydrates en les desséchant d'une manière standard. La porosité que l'on détermine dépend alors du degré de séchage qui a été fixé arbitrairement. Même une partie de l'eau combinée chimiquement peut être arrachée aux cristaux si le séchage est assez puissant. Le chiffre de 28 %, obtenu de la manière standard, est donc une valeur approximative.

Il semble que la porosité des hydrates varie peu avec le degré d'hydratation parce qu'il semble qu'à toutes les étapes de l'hydratation, des produits de propriétés à peu près similaires soient formés. Rappelons que les produits de l'hydratation du C_3S et du C_2S sont approximativement les mêmes, même si leurs vitesses de réactions sont différentes.

Les pores capillaires

Les pores capillaires sont les espaces entre les grains de ciment qui n'ont pas été remplis par les hydrates. Si la pâte est conservée à l'humidité, ces pores sont remplis d'eau. D'une autre façon, on pourrait dire que les pores capillaires contiennent l'eau qui n'a pas encore servi à l'hydratation (c'est-à-dire l'eau qui n'est pas encore combinée chimiquement ou qui n'est pas dans les pores de gel).

Les pores capillaires sont de l'ordre de grandeur de $0,1 \mu\text{m}$, bien qu'il y ait des capillaires de toutes dimensions (de très gros capillaires, appelés par Birchall et al (1981) macro-défauts, causés par des défauts de compactage, peuvent exister). L'eau dans les capillaires est donc retenue par la tension de surface, mais elle est beaucoup plus libre que l'eau dans les pores de gel.

La présence des capillaires fait que la perméabilité de la pâte de ciment hydratée est beaucoup plus grande que celle des hydrates eux-mêmes. Si les capillaires sont continus, la perméabilité de la pâte est de l'ordre de 1000 fois plus grande. Si les capillaires sont discontinus, le facteur est plutôt de 20 à 100.

On voit qu'en fait, il y a deux facteurs qui influencent la porosité de la pâte de ciment (ou la quantité de pores capillaires) : le degré d'avancement de l'hydratation et le rapport eau/ciment initial. Plus l'hydratation avance, plus les capillaires se remplissent d'hydrates et diminuent. La porosité de la pâte diminue donc avec l'hydratation, ce qui n'est pas le cas de la porosité des hydrates. En outre, plus le rapport eau/ciment est élevé, plus il y a de capillaires au départ (c'est-à-dire que les grains de ciment sont plus éloignés les uns des autres).

Pour qu'une pâte soit de bonne qualité, il faut que les capillaires soient discontinus. Voici, d'après Power (1959), un tableau donnant, en fonction du rapport eau/ciment, le temps approximatif de cure sous l'eau requis pour que les capillaires deviennent discontinus.

Rapport eau/ciment (masse)	Temps
0,40	3 jours
0,45	7 jours
0,50	14 jours
0,60	6 mois
0,70	1 an
> 0.70	impossible

Evidemment, lorsque la pâte n'est pas conservée à l'humidité, elle sèche, les capillaires se vident et l'hydratation s'arrête.

Ce sont les capillaires qui rendent la pâte de ciment susceptible aux cycles de gel et de dégel. Il est probable qu'à des températures légèrement inférieures à 0°C , l'eau gèle dans certains capillaires, mais dans les pores de gel il faut atteindre des températures au-dessous de -78°C pour que l'eau gèle. De plus la présence des capillaires diminue la résistance mécanique de la pâte de ciment hydratée. Moins il y a de capillaires, plus la résistance de la pâte est grande.

Eau contenue dans la pâte de ciment hydratée

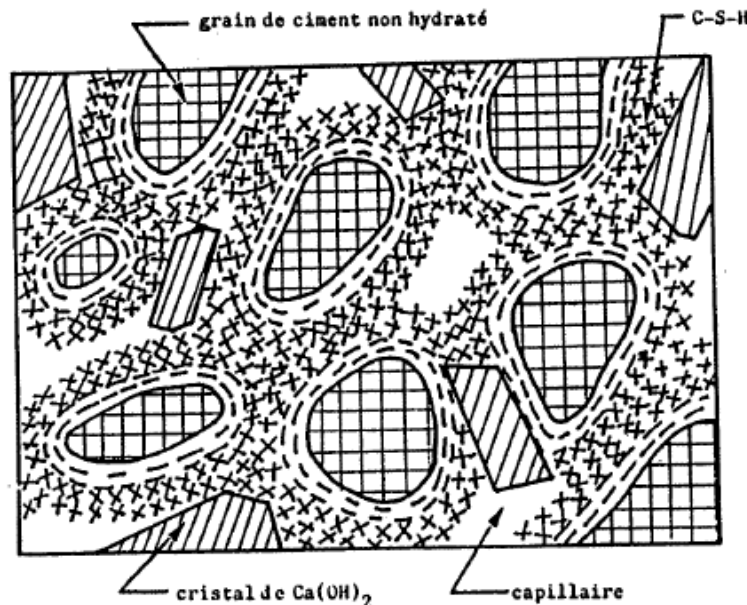
Comme nous l'avons vu, l'eau dans la pâte de ciment hydratée se retrouve sous de nombreuses formes, que nous pouvons classer de la façon suivante :

- l'eau combinée chimiquement, qui est donc très fortement retenue et qui a une densité d'environ 1,2 (une partie de cette eau est moins fortement retenue car elle ne fait pas partie de l'arrangement cristallin principal),
- l'eau zéolithique, retenue dans la structure de certains cristaux ou entre les plans de certains cristaux,
- l'eau adsorbée sur les parois des cristaux de C-S-H, retenue par les forces de surface, et légèrement plus dense que 1,0,
- l'eau dans les capillaires, plus au moins retenues par la tension de surface (cette eau s'évapore si l'humidité baisse au-dessous de 50% à peu près dans l'atmosphère ambiante),
- l'eau non évaporable, c'est-à-dire à toutes fins utiles l'eau combinée chimiquement, et
- l'eau évaporable, c'est-à-dire l'eau dans les capillaires, l'eau des pores de gel et une faible partie de l'eau combinée chimiquement.

On dit arbitrairement car, comme nous l'avons dit, la relation entre la quantité d'eau dans la pâte de ciment et le degré de séchage ne présente pas de cassure bien définies.

Représentation schématique de la pâte de ciment hydratée

Le schéma suivant nous montre une pâte de ciment partiellement hydratée (on ne montre pas les bulles d'air).



Des grains de ciment (de l'ordre de 10 à 20 μm au départ) sont partiellement dissous et recouverts de la couche d'hydrates initiale. Les C-S-H et la chaux hydratée sont déposés autour des grains.

Les capillaires, les espaces remplis d'eau entre les grains de ciment, sont, comme nous l'avons dit, de toutes les dimensions. Sur ce schéma, leur dimension est fortement exagérée. Dans cette pâte, à mesure que l'hydratation va progresser, les hydrates, principalement les C-S-H et la chaux, vont remplir les capillaires et les réduire graduellement. La pâte se densifie avec l'hydratation. Les pores de gel ne sont évidemment pas visibles sur ce schéma.

La photo suivante, prise au microscope électronique à balayage, d'une pâte hydratée environ 7 jours montre bien la complexité de la réalité.

7. Volume des produits de l'hydratation

Nous avons vu que les hydrates remplissent les espaces capillaires à mesure que la réaction eau-ciment progresse. Cependant, nous ne nous sommes pas encore préoccupés du volume qu'ils occupent. Or, il s'agit d'une donnée extrêmement importante. En fait, et c'est ce que nous allons voir, les hydrates occupent moins de volume que le volume initial de l'eau et du ciment non hydraté. Le processus de l'hydratation crée donc des vides (on appelle ce phénomène la contraction Le Chatelier), et c'est cet aspect que nous allons maintenant étudier.

Voici les données de base pour l'étude de cette question (d'après Neville, 1973) :

- L'eau non évaporable, c'est-à-dire à toutes fins utiles l'eau combinée chimiquement, représente environ du poids du ciment non hydraté,
- la densité des produits solide de l'hydratation (c'est-à-dire l'ensemble des hydrates moins l'eau contenue dans ses pores) est telle qu'ils occupent un volume absolu plus grand que celui du ciment non hydraté, mais plus petit que le total du volume du ciment non hydraté et du volume d'eau non évaporable. Le volume des produits solides de l'hydratation est égal au volume de ciment non hydrate plus 0,746 fois le volume d'eau non évaporable,
- la porosité de l'ensemble des hydrates est approximativement de 28 % et les pores sont nécessairement remplis d'eau lors de la formation des hydrates. On négligera dans les calculs la légère contraction de cette eau,
- à peu de choses près, le volume disponible aux hydrates, c'est-à-dire le volume final de la pâte de ciment, est égal au volume occupé par l'eau et le ciment non hydraté dans le mélange au départ.

Considérons l'hydratation d'une pâte de ciment pure contenant 100 g de ciment et 42 g d'eau. Le rapport eau/ciment de cette pâte, en masse, est de 0,42.

La densité du ciment non hydraté étant approximativement de 3,15, les volumes sont les suivants :

$$\text{Volume de ciment} = 100/3,15 = 31,75 \text{ mL}$$

$$\text{Volume d'eau} = 42/1 = 42 \text{ mL}$$

$$\text{Volume total du mélange au départ (c'est aussi le volume final)} = 73,75 \text{ mL}$$

Supposant l'hydratation complète, la quantité d'eau non évaporable est :

$$23/100 \times 100 \text{ g} = 23 \text{ mL}$$

Le volume des produits solides de l'hydratation est donc :

$$31,75 \text{ mL} + 0,746 \times 23 \text{ mL} = 48,9 \text{ mL}$$

La porosité de l'ensemble des hydrates étant de 28 %, nous pouvons maintenant calculer la quantité d'eau dans les pores de gel (Veg) :

$$\frac{\text{Veg}}{48,9 \text{ mL} + \text{Veg}} = 0,28 \quad \rightarrow \quad \text{Veg} = 19,0 \text{ mL}$$

On vérifie que le volume d'eau dans les pores de gel plus le volume d'eau non évaporable est égal à la quantité d'eau disponible au départ.

$$23 \text{ mL} + 19,0 \text{ mL} = 42,0 \text{ mL}$$

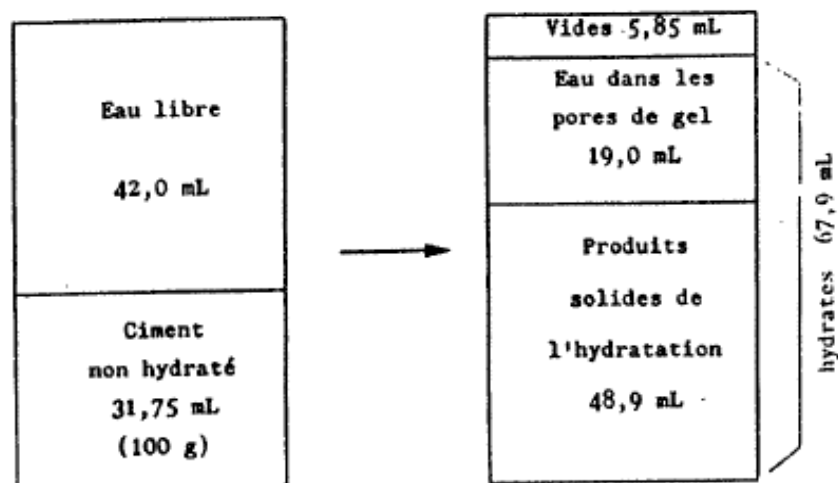
Le volume total des hydrates (les produits solides de l'hydratation plus les pores de gel) est donc :

$$48,9 \text{ mL} + 19,0 \text{ mL} = 67,9 \text{ mL}$$

Il reste donc un espace vide de :

$$73,75 \text{ mL} - 67,9 \text{ mL} = 5,85 \text{ mL}$$

Schématiquement (1) :



Note : Tout de suite, nous pouvons calculer que le volume d'hydrates (produits solides plus eau dans les pores de gel) obtenu par l'hydratation de 1 mL de ciment est de 2.14 mL. Il s'agit évidemment d'une valeur approximative car nos données de base sont approximatives.

Pour l'hydratation du ciment, on peut donc écrire :

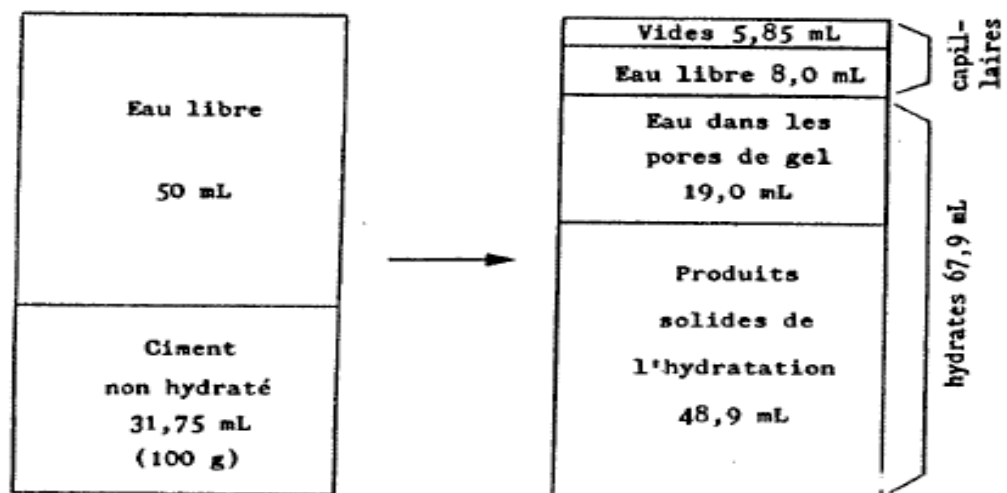
1 mL de ciment + 1.32 mL d'eau → 2,14 mL d'hydrates.

En résumé, 42 g d'eau suffisent à hydrater complètement 100 g de ciment, 23 g étant combinée chimiquement et 19 g d'eau remplissant les pores de gel. Mais, au cours de ce processus, il se crée 5,85 mL de vides, ou d'espaces capillaires vides, dans la pâte de ciment hydratée.

Qu'arrive-t-il à ces espaces vides ainsi créés ? Si le spécimen peut s'imbibber d'eau venant de l'extérieur, ces vides se remplissent d'eau. Mais si le spécimen est scellé de telle sorte qu'aucune goutte d'eau ne peut le quitter ou y entrer, il se dessèche par l'intérieur. Dans l'exemple que nous venons d'étudier, si le spécimen avait été scellé, tout le ciment n'aurait pu s'hydrater, car, à un certain point, l'humidité à l'intérieur du spécimen aurait baissé en bas du point où l'hydratation peut se produire. En fait, toujours selon Neville (1973), pour obtenir l'hydratation complète d'un spécimen scellé, le rapport eau/ciment doit être d'environ 0,50.

Étudions l'hydratation d'une pâte de ciment pure contenant 100g de ciment et 50 g d'eau. Si le spécimen de pâte est scellé, il n'y a pas d'eau qui peut y entrer ou en sortir. Mais, après hydratation complète, les pores capillaires dans la pâte de ciment hydratée sont remplis d'eau à 58%. Cela est suffisant pour maintenir l'humidité et la pression de vapeur au niveau requis pour obtenir l'hydratation complète.

Schématiquement :



Imaginons maintenant une pâte de ciment où les hydrates (les produits solides de l'hydratation plus l'eau dans les pores de gel) occuperaient tout l'espace disponible. L'hydratation étant complète, il n'y aurait pas de capillaires. Pour obtenir ce résultat, il faut que le rapport eau/ciment de la pâte soit tel que le volume initial de la pâte fournisse exactement l'espace requis pour tous les hydrates qui seront formés par l'hydratation du ciment. Se rappelant que 1 mL de ciment non hydraté donne 2,14 mL d'hydrates, le rapport eau/ciment en volume doit être :

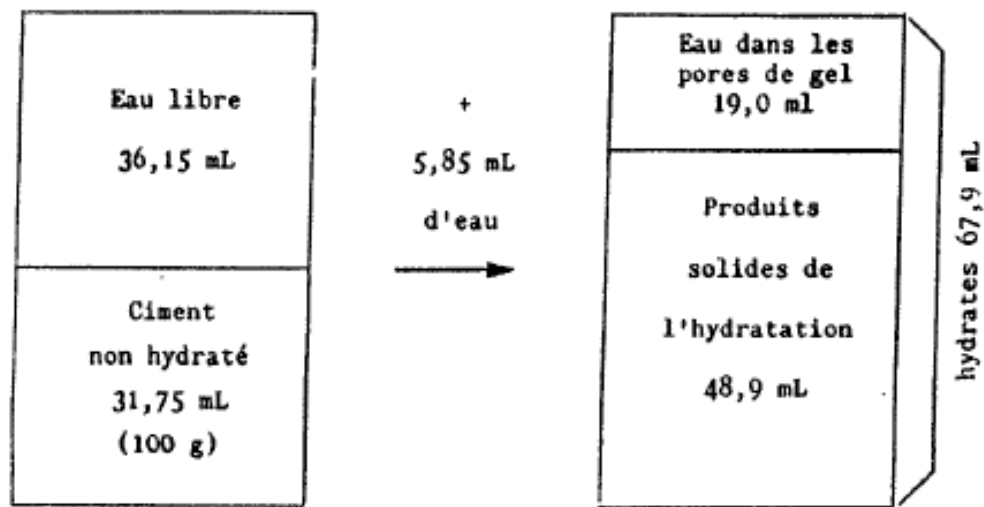
$$1 \text{ mL} / 1,0 = 1,14 \text{ mL}$$

car ainsi le volume fourni (1,14 mL + 1,00 mL) est égal au volume d'hydrates qui sera formé (2,14 mL).

En masse, ce rapport eau/ciment est: $1,14 \text{ g} / 3,15 \text{ g} = 0,3615$

Considérons donc une pâte de ciment contenant 100 g (31,75 mL) de ciment et 36,15 mL d'eau. Le volume initial de cette pâte est 67,9 mL et le volume des produits de l'hydratation de 100 g de ciment est 67,9 mL, mais requièrent, comme nous l'avons vu, 42 mL d'eau. L'hydratation du ciment ne pourra donc être complète que si un apport d'eau de l'extérieur (5,85 mL) est possible, et lorsqu'elle sera complète, il n'y aura plus de capillaires dans la pâte.

Schématiquement :



Finalemnt, étudions, en résumé, les principales conclusions que nous pouvons tirer de cette brève étude du volume occupé par les produits de l'hydratation du ciment dans des pâtes de rapport eau/ciment différents.

1. Le rapport eau/ciment de la pâte est de 0,42. Il s'agit du cas théorique où la pâte contient toute l'eau requise à l'hydratation (eau combinée chimiquement plus l'eau des pores de gel). Dans cette pâte, toutefois, il se forme des vides capillaires qui seront remplis d'eau venant de l'extérieur (si la chose est possible), ou qui dessècheront la pâte par l'intérieur, si le spécimen est scellé, et empêcheront l'hydratation d'être complète.

2. Le rapport eau/ciment de la pâte est plus grand que 0,42. A ce moment, la pâte contient plus d'eau qu'il n'en faut pour l'hydratation. Lorsque l'hydratation est complète, la pâte contient des capillaires pleins d'eau, en plus des vides capillaires créés par l'hydratation. Si le rapport eau/ciment de la pâte dépasse 0,50, l'hydratation peut être complète même si le spécimen est scellé, car les capillaires sont suffisamment remplis d'eau.

3. Le rapport eau/ciment de la pâte est de 0,36. Il s'agit du cas théorique "idéal". Lorsque l'hydratation est complète (ce qui nécessite un apport d'eau de l'extérieur),

il n'y a pas de capillaires. Les hydrates occupent tout l'espace disponible.

4. Le rapport eau/ciment de la pâte est plus petit que 0,36. Dans une telle pâte, il ne faut pas que l'hydratation soit complète pour que les hydrates occupent tout l'espace disponible, et le ciment non hydraté ne nuit pas à la résistance de la pâte. Il s'agit donc aussi d'un cas "idéal", et il faut cependant aussi qu'un apport d'eau de l'extérieur soit permis afin que les vides créés par la réaction de l'eau déjà présente dans la pâte soient remplis d'hydrates.

Toutes les différentes valeurs du rapport eau/ciment que nous venons d'étudier représentent, il ne faut pas l'oublier, des cas théoriques. Les valeurs citées sont approximatives, étant basées sur des données approximatives. Différents auteurs citent différentes valeurs. De plus, en pratique, l'hydratation n'est jamais complète, car certains gains de ciment sont trop gros. Ceci explique pourquoi la résistance augmente toujours lorsque le rapport eau/ciment diminue (pour des conditions de cure identiques). Il y a également des limites pratiques à la diminution du rapport eau/ciment, puisque les pâtes trop sèches deviennent très difficiles à compacter.

Quelques données sur les composés majeurs du ciment Portland.

Voyons en résumé les propriétés principales de ces composés (cf. Troxell, Davis et Kelly, 1968).

<u>Propriété</u>	<u>C₃S</u>	<u>C₂S</u>	<u>C₃A</u>	<u>C₄AF</u>
Vitesse de réaction	Modérée	Lente	Rapide	(Lente ?)
Chaleur libérée	Modérée	Petite	Grande	Petite
Valeur du point de vue cimentation :				
{ au début	Bonne	Mauvaise	Bonne	Mauvaise
{ très tard	Bonne	Bonne	Mauvaise	Mauvaise

REFERENCES

- Association Canadienne de Normalisation, (1977). Norme CSA3-A5-M77. Ciments Portland.
- Birchall, J.D., Howard, A.J. and Kendall, K., (1981). "Flexural Strength and Porosity of Cements". *Nature*, Vol. 289, N^o 5796, pp. 388-390.
- Bogue, R.H., (1955). "Chemistry of Portland Cement". Rheinhold (Publishers).
- Diamond, S., (1976). "Cement Paste Microstructure -An Overview at Several Levels". *Hydraulic Cement Pastes: their Structure and Properties*, Cement and Concrete Association.
- Double, D.O. and Heuawell, A. (1977). "The Solidification of Cement". *Scientific American*.
- Lea, F.M., (1970). "The chemistry of Cement and Concrete~. 3rd Edition. Edward Arnold (Publishers).
- Neville, A.M., (1973). "Properties of Concrete". 2nd Edition. Pitaan Publishing.
- Powers, T.C., Copeland, L.E. and Mann, H.M., (1959). "Capillary Continuity or Discontinuity in Cement pastes". *Journal of the Portland Cement Association, Research and Development Laboratories*, I, N^o 2.
- Troxell, G.E., Davis, H.E. and Kelly, J.W., (1968), "Composition and Properties of Concrete", 2nd Edition, McGraw-Hill Book Company.

Annexe

Les composantes d'une matrice cimentaire (Rappel et interaction)