

N° 780

Une vie de ciment

Expériences de chimie sur la mise en œuvre et les propriétés d'un matériau

par J.-L. VIGNES

Centre de Ressources Pédagogiques en Chimie :
Économie - Industrie - EXC-1, ENS de Cachan.

M. MORANVILLE et J.-P. BOURNAZEL

Département Génie Civil - ENS de Cachan - 94235 Cachan Cedex

Les expériences présentées dans cet article sont destinées à illustrer, au laboratoire, différents aspects d'un matériau largement utilisé dans la vie courante. Ces expériences font appel à du matériel disponible dans les collèges et les lycées et à des produits facilement accessibles ne présentant pas de grandes difficultés d'utilisation. Elles peuvent, en particulier, être mises en œuvre dans le cadre des nouveaux programmes de chimie de la classe de troisième ainsi que des futurs programmes des bacs professionnels «arts de la pierre», «construction, bâtiment, gros œuvre», «travaux publics».

1. PRÉSENTATION CHIMIQUE DES CIMENTS [1, 7]

1.1. Matières premières

Le clinker, principal constituant d'un ciment, est obtenu à partir d'un mélange (appelé «cru») de 80 % de calcaire (CaCO_3) et de 20 % d'argile (silicoaluminatée). Ces matières premières sont d'un accès facile et par exemple, en France, elles sont présentes partout, sauf en Bretagne et dans le Massif Central. Elles sont exploitées à ciel ouvert. Des roches naturelles, les calcaires marneux, ont une composition qui est proche de celle du cru. Des correcteurs, minerai de fer qui apporte Fe_2O_3 , bauxite pour Al_2O_3 , calcaire pour CaO , sable pour SiO_2 sont ajoutés pour atteindre la composition souhaitée. Les calcaires doivent être exempts de magnésium (teneur < 2 %) car MgO libre, contrairement à CaO , ne se lie pas à SiO_2 . MgO , en s'hydratant lors de la prise augmente fortement de volume provoquant la chute de la résistance mécanique en compression du mortier ou du béton.

1.2. Fabrication industrielle

Nous ne décrivons que celle du ciment Portland, ciment le plus utilisé.

1.2.1. Principe

Les matières premières (calcaire et argile) réagissent, principalement à l'état solide, vers 1 450°C dans un four rotatif : c'est le phénomène de clinkérisation. Le solide obtenu appelé clinker est refroidi brusquement à l'air puis broyé finement. On ajoute lors du broyage de 3 à 5 % de gypse qui sert de régulateur de prise. Le clinker, avant broyage, est peu réactif avec l'eau.

Principaux constituants du clinker et notation des cimentiers

Compte tenu de la complexité des formules chimiques et pour éviter des écritures longues et fastidieuses les cimentiers ont mis au point un système de notations bien particulier qui permet de décrire assez rapidement les principaux éléments qui entrent dans la composition du clinker. Les désignations suivantes sont adoptées : C pour CaO, S pour SiO₂, A pour Al₂O₃, F pour Fe₂O₃, H pour H₂O... Les principaux constituants du clinker sont les suivants :

Constituant	Formule chimique	Notation cimentière	Pourcentage pondéral
Silicate tricalcique	Ca ₃ SiO ₅	C ₃ S	51 %
Silicate dicalcique	Ca ₂ SiO ₄	C ₂ S	26 %
Aluminate tricalcique	Ca ₃ Al ₂ O ₆	C ₃ A	11 %
Aluminoferrite de calcium	Ca ₂ A/FeO ₅	C ₄ AF	1 %

Tableau 1

L'observation au microscope optique permet de distinguer les cristaux de C₃S de forme polygonale de ceux de C₂S de forme arrondie. Les aluminates C₃A et C₄AF forment la phase interstitielle.

Le mélange de ces composés se forme lors du chauffage de calcaire et d'argile. Il est très difficile d'obtenir, pur, chacun des produits et cela ne présente pas d'intérêt industriel.

Des constituants secondaires, autres que le gypse, peuvent être ajoutés au clinker pour donner naissance aux ciments composés. Ces constituants peuvent être du laitier de haut fourneau, des pouzzolanes,

des cendres volantes, du calcaire finement broyé (fillers) ou des fumées de silice. Le laitier de haut fourneau, qui est un sous-produit de la fabrication de la fonte, est hydraulique (nous préciserons, plus loin, cette définition) : il donne les mêmes hydrates que le clinker. Les pouzzolanes, roches volcaniques riches (50 à 65 %) en silice amorphe réactive étaient déjà utilisées par les romains : elles étaient mélangées à de la chaux, pour former des bétons. Elles ont la propriété de fixer, en partie, l'hydroxyde de calcium $\text{Ca}(\text{OH})_2$, formé lors de la prise du ciment, en donnant des composés stables susceptibles eux-mêmes de faire prise. Les cendres volantes sont des sous-produits de la combustion de la houille et sont récupérées dans les centrales thermiques à charbon : en fonction de leur composition elles peuvent présenter des propriétés pouzzolaniques ou hydrauliques. Les fillers calcaires, contenant au moins 75 % de CaCO_3 , finement broyés, n'ont a priori, aucune propriété liante mais sont utilisés pour augmenter la compacité du squelette granulaire. On en trouve parfois quelques pour-cent dans le ciment.

1.2.2. Procédés de fabrication

Les matières premières sont finement broyées (0,1 mm) afin d'obtenir le «cru» de composition suivante :

- CaCO_3 : 77 %,
- Al_2O_3 : 5 à 10 %,
- SiO_2 : 10 à 15 %,
- Fe_2O_3 : 2 à 3 %.

On distingue deux principaux procédés de fabrication :

- dans le *procédé par voie sèche*, la matière première (en poudre) est préchauffée à 800°C par les gaz issus du four de cuisson puis, arrive partiellement décarbonatée, dans le four de cuisson (four rotatif d'une longueur de 50 à 80 m qui tourne à la vitesse de 1 à 2 tours/minute). La cuisson a lieu durant environ une heure, en continu. Ce procédé est le plus utilisé car il est le plus économe en énergie mais il nécessite la mise en œuvre de moyens importants de captation des poussières. Actuellement, celles-ci représentent moins de 0,02 % de la production (en trente ans, les émissions ont été divisées par cent) ;
- dans le *procédé par voie semi-sèche*, la poudre est agglomérée sous forme de boulettes de 10 à 20 mm de diamètre par ajout de 12 à 14 % d'eau, séchée et préchauffée comme précédemment.

En 1993, en France : 96 % de la production est réalisée par voies sèche et semi-sèche. Les 4 % restants étant obtenus par l'utilisation d'un procédé, en cours de disparition, par voie humide.

Les capacités de production atteignent jusqu'à 4 300 t/jour de clinker. La plus grande cimenterie, dans le monde, exploitée par Mitsubishi Mining and Cement, est située à Kanda au Japon. La production de clinker de cette seule cimenterie est de 6,5 millions de t/an avec l'utilisation de cinq fours fonctionnant en parallèle.

La consommation énergétique est importante (environ un quart du prix de revient du ciment) pour le fonctionnement des broyeurs et le chauffage des fours. En 1994, en France, la consommation (hors électricité) a été de un million et demi de tonnes équivalent pétrole soit 16 % de l'énergie totale utilisée dans l'industrie. Toutefois, en vingt ans, l'industrie cimentière a réduit de près de 40 % sa consommation d'énergie. La combustion de sous-produits du raffinage pétrolier et de divers résidus (voir ci-dessous) fournit actuellement la moitié de l'approvisionnement énergétique.

Incinération de résidus industriels

Les fours à ciment fonctionnent à très haute température et permettent ainsi la destruction de nombreuses molécules organiques. Ils sont utilisés pour incinérer des résidus industriels. Par exemple, la cimenterie de La Malle, exploitée par Ciments Lafarge, dans les Bouches-du-Rhône, peut incinérer, sans dégagement toxique, 50 à 60 % des pneus usagés de la région Provence-Alpes-Côte d'Azur, soit 10 000 t/an et couvre ainsi 10 % de ses besoins énergétiques.

1.3. Mise en œuvre : réactions d'hydratation

Le ciment est essentiellement utilisé pour fabriquer le béton : mélange, dans des proportions bien définies, de ciment, de sable, de granulats et d'eau. Le béton forme, après prise, une véritable roche artificielle qui présente l'avantage de pouvoir être moulée à froid.

Le ciment a la particularité de durcir (c'est le phénomène de prise) en présence d'eau. Après durcissement, le ciment hydraté conserve sa résistance et sa stabilité même au contact de l'eau. Les matériaux qui possèdent cette propriété sont appelés liants hydrauliques. La quantité d'eau ajoutée est, pour les bétons courants, de 50 % de la masse de

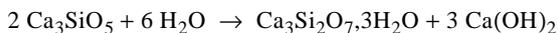
ciment (les professionnels du génie civil utilisent le terme de rapport Eau/Ciment (E/C) qui est donc, en général, de 0,5).

La prise d'un ciment (clinker + gypse) met en jeu de nombreuses réactions complexes. Toutefois, on peut considérer que la prise s'effectue en trois étapes principales :

- Tout d'abord une partie des constituants du ciment passe en solution dans l'eau. A ce stade, des réactions solide-liquide sont mises en œuvre. Les particules de ciment réagissent d'abord par leur surface. La vitesse de dissolution, particulièrement pour les silicates de calcium, étant lente mais par contre la précipitation des hydrates formés étant rapide, ceux-ci enrobent les particules non complètement hydratées diminuant du même coup la vitesse d'hydratation. Celle-ci se ralentit s'en jamais devenir nulle. On peut ainsi observer, sur des ciments vieux de plus d'un siècle, la présence de grains non hydratés à cœur et comprendre que la résistance mécanique d'un ciment continue à augmenter au cours du temps, plusieurs mois ou années après la prise ;
- Au contact de l'eau, en solution, les constituants du ciment donnent des composés hydratés, ces réactions sont exothermiques ;
- Les composés hydratés formés sont très peu solubles. Dans le cas des silicates de calcium, il se forme d'abord un silicate de calcium colloïdal qui se transforme ensuite, en s'enrichissant en calcium, en un silicate fibreux qui assure la cohésion du ciment et donne le phénomène de prise. Lors de cette précipitation, les hydrates formés enrobent les granulats et les grains de sable présents dans le béton et assurent ainsi la cohésion du mélange granulaire.

Principales réactions d'hydratation

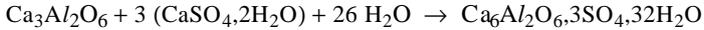
Les silicates de calcium donnent des silicates de calcium hydratés de compositions variables, proches de la formule $\text{Ca}_3\text{Si}_2\text{O}_7, 3\text{H}_2\text{O}$ selon les réactions simplifiées suivantes :



Le silicate de calcium hydraté est le principal constituant d'un ciment après prise. Il donne au ciment sa résistance mécanique.

L'hydroxyde de calcium ou portlandite donne au ciment, en grande partie, ses propriétés chimiques (voir chapitre 1.5.2).

En l'absence de gypse, la dissolution des aluminates de calcium est immédiate. Il en est de même pour la précipitation des aluminates de calcium hydratés. Ces derniers enrobent les grains de silicate de calcium bloquant leur dissolution. Pour éviter cela, on ajoute systématiquement du gypse qui joue un rôle de régulateur de prise. Il empêche la formation immédiate d'aluminate de calcium hydraté en donnant d'abord du trisulfoaluminate de calcium ou ettringite selon la réaction suivante :



Le trisulfoaluminate de calcium se transforme ensuite en monosulfoaluminate de calcium ($\text{Ca}_4\text{Al}_2\text{O}_6, \text{SO}_4, 12\text{H}_2\text{O}$) puis en aluminate tétracalcique ($\text{Ca}_4\text{Al}_2\text{O}_7, 13\text{H}_2\text{O}$).

1.4. Différents types de ciments, normes

1.4.1. Les différents ciments

Les ciments sont subdivisés en cinq catégories principales qui sont repérées par des chiffres romains :

Type I : ciments Portland,

Type II : ciments Portland composés,

Type III : ciments de haut fourneau,

Type IV : ciments pouzzolaniques,

Type V : ciments au laitier et aux cendres.

Ces cinq types de ciments sont des ciments normalisés au niveau européen (norme NF P 15-301). Leurs compositions sont données dans le tableau 2. D'autres liants existent, et sont, en général, normalisés sous d'autres normes exclusivement françaises. Il s'agit principalement des ciments suivants :

– *Ciments blancs* : ce sont des ciments Portland, la matière première présentant la particularité d'être exempte d'oxyde de fer et des divers autres oxydes métalliques susceptibles de colorer le ciment. Ce ne sont pas des ciments normalisés, ils ne sont utilisés que pour obtenir des effets architectoniques.

– *Ciments de laitier à la chaux* : ce sont des ciments composés essentiellement de laitier granulé de haut fourneau et de chaux hydraulique (ces dernières sont fabriquées à partir de calcaire contenant de 5 à 20 % d'argile, dans des fours à 1 000-1 200°C). Ces ciments sont notés CLX et normalisés sous la norme NF P 15-306.

- *Ciments à maçonner* : notés CM, norme NF P 15-307, ils ont des propriétés proches mais inférieures, de celles du ciment Portland.
- *Ciments naturels* : ils résultent de la cuisson de roches naturelles (calcaire marneux) qui ont des compositions proches de celle du cru utilisé pour fabriquer le ciment Portland.
- *Ciments prompts* : notés CNP, norme NF P 15-314, ils sont fabriqués à plus basse température (1 000°C) que les ciments Portland. Ils sont principalement constitués de silicate dicalcique, d'aluminate calcique et de sulfoaluminate de calcium. Ils sont à prise et à durcissement rapide (moins de huit minutes).
- *Ciments alumineux fondus* : notés CA, norme NF P 15-315, ils sont obtenus par fusion, à très haute température, d'un mélange de calcaire et de bauxite ferrugineuse. Pauvres en SiO_2 (4 à 10 %), ils sont par contre riches en Al_2O_3 (40 à 45 %). Ils sont réfractaires : ils peuvent être utilisés jusqu'à 1 200°C, alors que l'emploi des ciments Portland est limité à 350°C. Ce sont des ciments à haute résistance mécanique mais d'un emploi très délicat. La prise est lente mais le durcissement est très rapide. La chaleur d'hydratation est très élevée ce qui oblige à prendre des précautions vis-à-vis de la dessiccation initiale.

1.4.2. Désignation des ciments normalisés

Les ciments sont identifiés par l'abréviation CEM (pour cement, ciment en anglais) puis par leur type (I à V) et par un chiffre indiquant leur classe de résistance (valeur minimale de la résistance à la compression mesurée à vingt-huit jours et donnée en N/mm^2 ou MPa). Ainsi un ciment Portland artificiel de classe de résistance 32,5 MPa se notera :

CEM I 32,5

Cette norme NF P 15-301 se substitue officiellement à l'ancienne norme depuis le 1^{er} janvier 1995. Il a été admis, pour habituer les professionnels du BTP, que durant une période d'un an, à compter du 1^{er} juin 1994, la double notation ancienne - nouvelle norme peut être inscrite sur les sacs de ciment. Ainsi la dénomination précédente peut s'écrire : CPA-CEM I 32,5.

La norme oblige également le producteur de ciment à porter quelques lettres supplémentaires pour des ciments particuliers :

- PM : pour les travaux en mer,
- ES : pour les travaux en eau à haute teneur en ions sulfates,

Désignation	Notation	Clinker	Laitier de haut fourneau S	Fumée de silice D ⁿ	Cendres volantes		Schistes calcinés T	Calcaires L	Constituants secondaires ^m
					Pourzonales naturelles Z	Cendres siliceuses V			
Ciment Portland	CPA-CEM I	95 - 100	—	—	—	—	—	—	0 - 5
Ciment Portland composé	CP1-CEM II/A	80 - 94	—	—	—	6 - 20 ⁿ	—	—	—
	CP1-CEM II/B	65 - 79	—	—	—	21 - 35 ⁿ	—	—	—
Ciment de haut fourneau	CHF-CEM III/A	35 - 64	36 - 65 ⁿ	—	—	—	—	—	0 - 5
	CHF-CEM III/B	20 - 34	66 - 80 ⁿ	—	—	—	—	—	0 - 5
	CLR-CEM III/C	5 - 19	81 - 95	—	—	—	—	—	0 - 5
Ciment pouzzolanique	CPZ-CEM IV/A	65 - 90	—	—	10 - 35 ⁿ	—	—	—	0 - 5
	CPZ-CEM IV/B	45 - 64	—	—	36 - 55 ⁿ	—	—	—	0 - 5
Ciment au laitier et aux cendres	CLC-CEM V/A	40 - 64	18 - 30 ⁿ	—	—	18 - 30 ⁿ	—	—	0 - 5
	CLC-CEM V/B	20 - 39	31 - 50 ⁿ	—	—	31 - 50 ⁿ	—	—	0 - 5

Il est entendu que les valeurs indiquées se réfèrent au moyen de ciment. A l'exclusion des sulfates de calcium et des additifs.
 2) Les conditions, les conditions peuvent être de filler ou bien un ou plus des constituants principaux du ciment.
 3) La proportion de fumée de silice est limitée à 10% dans tous les ciments.
 4) La proportion de filler est limitée à 5%.
 5) Le fabricant est tenu à une déclaration de composition stipulant les constituants utilisés et la proportion de chacun d'eux : il s'applique à ne pas faire varier ces proportions au-delà d'une fourchette de 4-5 points. Le clinker étant ainsi un constituant. La forme et les modalités d'application de cette déclaration sont définies dans l'annexe II de la présente norme.

Tableau 2 : Types de ciment et composition (les valeurs sont données en pourcentage en masse).

– CP : à faible chaleur d'hydratation initiale et à teneur en sulfures limitée.

Les ciments atteignant rapidement une résistance élevée sont définis par des valeurs minimales de résistance à deux jours, les désignations normalisées sont alors suivies de la lettre R.

1.5. Propriétés des ciments

1.5.1. Propriétés mécaniques

Les ciments, utilisés essentiellement pour la confection de bétons, confèrent au matériau des propriétés de résistance mécanique élevée, en compression. La résistance mécanique à la traction est par contre de douze à quatorze fois plus faible que celle en compression. Ainsi un béton ordinaire possède une résistance à la compression, mesurée à vingt-huit jours, de l'ordre de 40 à 50 MPa, cette résistance peut atteindre des valeurs de 100 à 150 MPa dans le cas de bétons à haute et très hautes performances. L'utilisation de béton armé permet de donner au béton la résistance mécanique à la traction de l'acier. Dans le cas du béton précontraint, le béton subit, en général, à l'aide de câbles d'acier, une compression préalable qui permet, lors de la mise en service de l'ouvrage, de maintenir toutes les parties comprimées.

1.5.2. Propriétés chimiques

La durabilité d'un ciment ou d'un béton est liée, dans un environnement donné, à ses propriétés chimiques qui sont essentiellement celles de l'hydroxyde de calcium.

La libération d'hydroxyde de calcium lors de la prise, donne au ciment un pH fortement basique (13 à 13,5). Ce pH très élevé se traduit par la nécessité de se protéger la peau lors de la mise en œuvre du ciment afin d'éviter ce qui était appelé autrefois la gale du ciment. Il présente par contre l'avantage de passiver l'acier utilisé dans le béton armé et donc de le protéger de la corrosion (voir l'expérience du paragraphe 3.2.3).

Le pH élevé du ciment le rend sensible aux attaques acides : l'hydroxyde de calcium mais aussi le silicate de calcium hydraté passent en solution. Cette solubilité en milieu acide peut être utilisée avec profit, par exemple, pour éliminer les traces de ciment après la réalisation d'un carrelage (voir l'expérience du paragraphe 3.2.2).

Lorsque le ciment est en contact régulier avec l'eau de pluie, l'hydroxyde de calcium, légèrement soluble dans l'eau (1,3 g/L à 20°C), sera, au cours du temps, entraîné ce qui augmentera la porosité du ciment. Par ailleurs, également au cours du temps, l'hydroxyde de calcium se carbonate au contact de l'atmosphère. Tous ces phénomènes de vieillissement se traduisent par une diminution du pH et si celui-ci devient inférieur à neuf, les armatures d'acier ne sont plus passivées, le fer s'oxyde en donnant des produits d'oxydation plus volumineux que le fer de départ et cela se traduit par l'éclatement du ciment et une corrosion accélérée du fer.

L'hydroxyde de calcium porté à une température élevée ($> 400^\circ\text{C}$), température qui peut être atteinte lors d'un incendie, se déshydrate en oxyde de calcium CaO . Après refroidissement, en présence de l'humidité atmosphérique, l'oxyde de calcium se réhydrate lentement avec une augmentation considérable de volume ce qui entraîne l'éclatement du matériau ($\rho_{\text{CaO}} = 3,25 \text{ g.cm}^{-3}$, $\rho_{\text{Ca(OH)}_2} = 2,24 \text{ g.cm}^{-3}$) (voir l'expérience du paragraphe 3.2.4).

1.6. Utilisations des ciments et bétons

La construction et les travaux publics constituent le seul débouché du ciment. En France, en 1994, la consommation de ciment a été de 20,2 millions de tonnes, répartie à 65,5 % pour la construction de bâtiments et 34,5 % dans les travaux publics. La répartition détaillée de la consommation a été la suivante :

Logements neufs :	23,5 %	Ouvrages d'art :	4,0 %
Entretien des bâtiments :	20,5 %	Bâtiments d'État :	3,5 %
Bâtiments professionnels :	18,0 %	Voirie :	2,5 %
Routes, autoroutes :	17,5 %		

La construction d'un logement neuf consomme de l'ordre de dix-sept tonnes de ciment, qui représentent environ 2,5 % du prix de revient.

2. L'INDUSTRIE CIMENTIÈRE [1, 8 et 9]

2.1. Caractéristiques

Pour construire une cimenterie, les investissements sont très importants et ils s'amortissent sur une longue période. En conséquence, la profession est très concentrée (en France quatre producteurs indépendants) et les principaux groupes industriels sont implantés dans plusieurs pays.

La localisation géographique des usines est liée au marché et à la présence des matières premières : le ciment est un produit pondéreux de faible valeur. Il faut limiter le plus possible le coût du transport.

2.2. Productions mondiales

En 1994, en 10^6 t et () consommation en kg/habitant.
Monde : 1 389, Union Européenne (1993) : 146.

Chine :	405 (331)	Corée du Sud :	52
ex URSS :	95	Allemagne :	36 (595)
Japon :	92 (643)	Italie :	33 (609)
États-Unis :	76 (329)	Thaïlande :	33
Inde :	61	Turquie :	30

- Principaux pays exportateurs (en 1990) :
- Japon : $5,9 \cdot 10^6$ t, Grèce : $5,8 \cdot 10^6$ t.
- Premier importateur mondial : États-Unis : $14 \cdot 10^6$ t en 1989.
- Principaux pays consommateurs en kg/habitant :
- Luxembourg : 1 185 Portugal : 768.

Principaux producteurs mondiaux : en 1993, en millions de tonnes

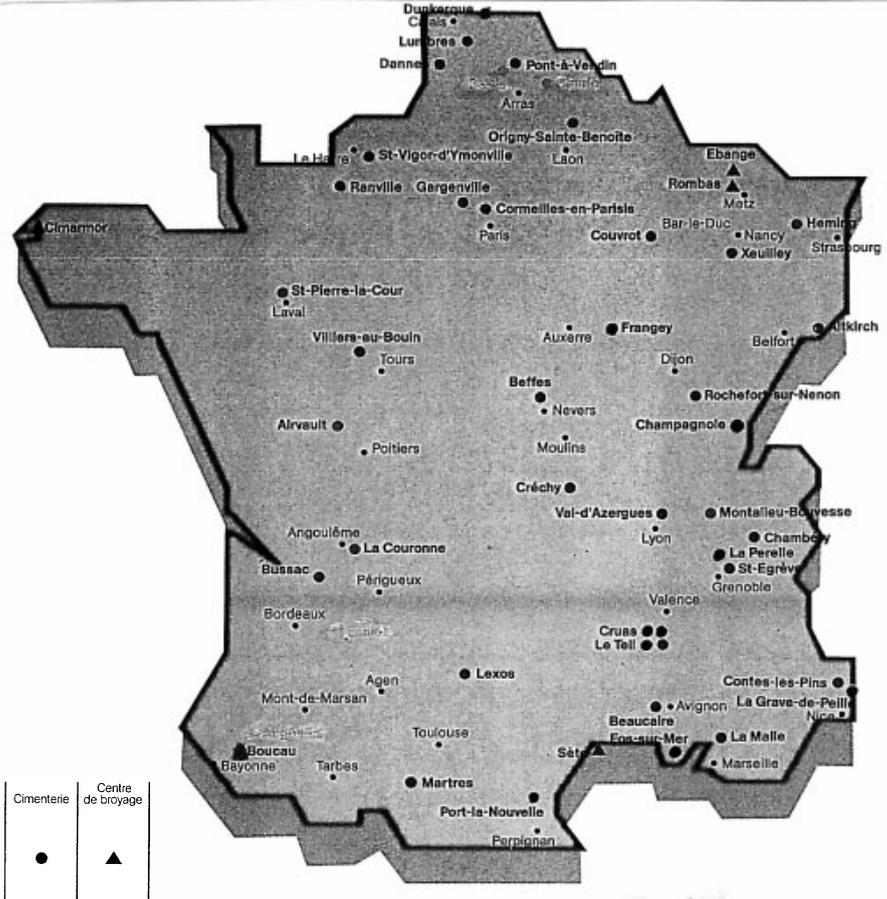
Holderbank (Suisse) :	51	
Ciments Lafarge (France) :	43	
Italcementi, Ciments Français (Italie, France) :		39
Heidelberger (Allemagne) :	34	
Cemex (États-Unis) :	26	

2.3. Situation française : en 1994

- Chiffre d'affaires (1993) : 10,9 milliards de francs.
- Effectifs : 6 255 personnes.
- Production : $20,2 \cdot 10^6$ t, seizième rang mondial. Le plus haut niveau de production a été atteint en 1974 : $33,3 \cdot 10^6$ t.
- Exportations : $1,3 \cdot 10^6$ t de ciment et $1,2 \cdot 10^6$ t de clinker, principalement vers l'Allemagne, les États-Unis, l'Italie.
- Importations : $1,4 \cdot 10^6$ t de ciment et $0,3 \cdot 10^6$ t de clinker, principalement de Belgique.

Sociétés cimentières françaises, usines et centres de broyage, en 1994

Nous remercions le Syndicat Français de l'Industrie Cimentière qui nous a permis de reproduire ce document



CIMENTS DE L'ADOUR

Boucau (Pyrénées-Atlantiques)

CIMENTS ET ENGRAIS DE DANNES ET DE L'EST (CEDEST)

Dannes (Pas-de-Calais) – Ebange (Moselle)
Heming (Moselle)

CIMENTS DE CHAMPAGNOLE

Champagnole (Jura)
Rochefort-sur-Nenon (Jura)

SOCIÉTÉ DES CIMENTS FRANÇAIS

Airvault (Deux-Sèvres) –
Beaucaire (Gard)
Beffes (Cher) – Bussac (Charente-Maritime)
Couvrot (Marne) – Cruas (Ardèche) – Gargenville (Yvelines) – Ranville (Calvados) – Rombas (Moselle) – Villiers-au-Bouin (Indre-et-Loire)

CIMENTS LAFARGE

Cimarmor (Finistère) – Contes-les-Pins (Alpes-Maritimes) – Cormelles-en-Parisis (Val-d'Oise) – Cruas (Ardèche) – Frangey (Yonne) – La Couronne (Charente) – Lafarge (Ardèche) – La Malle (Bouches-du-Rhône) – Lexos (Tarn-et-Garonne) – Martres (Haute-Garonne) – Port-la-Nouvelle (Aude) – Saint-Pierre-la-Cour (Mayenne) – Saint-Vigor-d'Ymonville (Seine-Maritime) – Sète (Hérault) – Val-d'Azergues (Rhône)

LAFARGE FONDU INTERNATIONAL

Dunkerque (Nord) – Fos-sur-Mer (Bouches-du-Rhône) – Le Teil (Ardèche)

CIMENTS D'ORIGNY

Altkirch (Haut-Rhin) – Lumbres (Pas-de-Calais) – Origny-Sainte-Benoîte (Aisne)

VICAT

Chambéry (Savoie) – Créchy (Allier)
La Grave-de-Peille (Alpes-Maritimes)
La Pérelle (Isère) – Montalieu (Isère)
Pont-à-Vendin (Pas-de-Calais)
Saint-Egrève (Isère) – Xeuilley (Meurthe-et-Moselle)

Figure 1 : Localisation géographique des cimenteries, en France.

– Quarante cimenteries dont dix de plus d'un million de tonnes de capacité (figure 1).

Producteurs : en 10^6 t, en 1991

Ciments Lafarge :	9,4	Ciments d'Origny :	2,4
Ciments Français :	7,9	Cedest :	1,8
Ciment Vicat :	4,1	Ciments de Champagnole :	0,5

Ciment d'Origny et Cedest (acheté, en mai 1994) sont filiales du groupe suisse Holderbank.

3. ILLUSTRATIONS EXPÉRIMENTALES

Matériel et produits

– Ciment Portland (CEM I 32,5) disponible en sacs de 25 ou 50 kg chez les marchands de matériaux. Les besoins sont d'environ 200 g par expérience.

– Le gâchage du ciment peut être réalisé dans tout récipient d'un volume suffisant pour assurer proprement un mélange homogène, à l'aide d'une spatule. Nous avons utilisé des capsules émaillées de 800 mL à 1 L.

– La prise du ciment peut être réalisée dans des récipients jetables : pots de yaourts, gobelets en plastique de 200 mL.

– Balance de portée 400 g, précise au gramme. En l'absence de balance ou de pèse-lettres, la plupart des expériences peuvent également être réalisées en mesurant des volumes sachant que le volume occupé par 200 g de ciment anhydre non tassé est d'environ 200 mL.

Risques et précautions particuliers

Aucun, sinon éviter de mettre le ciment en contact avec la peau (si le cas se produit, un rinçage à l'eau est efficace). Sitôt la fin du gâchage verser le ciment dans le récipient jetable et rincer tous les ustensiles utilisés. Lors du nettoyage, rincer abondamment afin d'éviter de boucher les éviers. Éviter de laisser des thermomètres ou électrodes en verre dans le ciment lorsque celui-ci durcit.

3.1. La prise du ciment

3.1.1. Étude de l'hydratation du ciment

Afin d'étudier la prise d'un ciment dans un temps raisonnable avec des élèves nous proposons d'accélérer celle-ci en ajoutant au ciment Portland classique du ciment prompt dans les proportions : 60 % ciment prompt - 40 % ciment CEM I 32,5.

Matériel et produit complémentaire

- Thermomètre, thermistance ou thermocouple éventuellement relié à une table enregistreuse.
- Ciment prompt disponible dans les drogueries sous des quantités de 1 kg.

Expérience

A 200 g de mélange 60 % ciment prompt - 40 % ciment Portland, ajouter 100 g d'eau du robinet et gâcher rapidement. Noter l'heure. Transvaser la pâte obtenue dans un récipient jetable et placer un thermomètre, thermistance ou thermocouple au sein du ciment. Si l'on dispose d'une possibilité d'enregistrement automatique de l'élévation de température en fonction du temps démarrer l'enregistrement. Sinon noter la température toutes les cinq minutes. Pour une température ambiante de 20°C, nous avons obtenu la courbe représentée sur la figure 2. Le maximum de température, qui correspond sensiblement à la fin de la prise, est obtenu en vingt-cinq minutes. Cette durée peut varier en fonction de la nature des ciments prompt et CEM I utilisés.

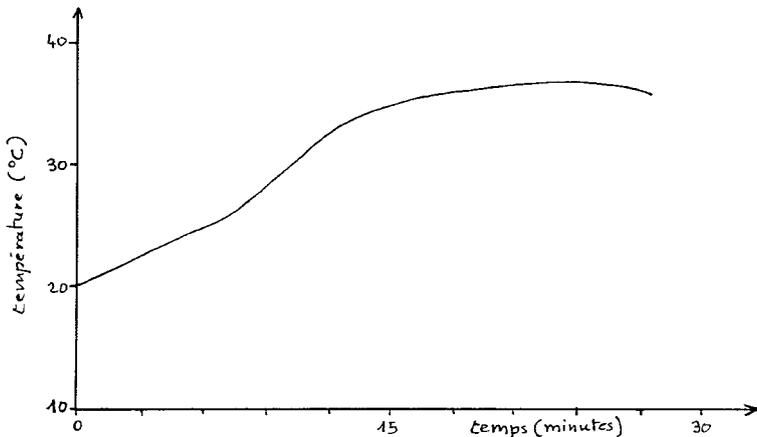


Figure 2 : Évolution, au cours du temps, de la température d'un ciment (60 % ciment prompt - 40 % ciment Portland), lors de sa prise.

Par comparaison, dans le cas d'un ciment prompt pur ce maximum est atteint en six minutes, alors qu'il est de sept heures pour un ciment CEM I pur. Dans ce dernier cas la prise étant lente, la masse de ciment utilisé faible, les échanges thermiques avec l'environnement sont importants et il est difficile d'observer l'échauffement du ciment.

Interprétation

Les premières réactions qui interviennent lors de la mise en présence du ciment et de l'eau sont des réactions de dissolution partielle des constituants du ciment. Cette dissolution est lente dans le cas d'un ciment CEM I, plus rapide pour un ciment prompt. Le début d'élévation de température qui a lieu après trois à sept heures pour un ciment CEM I, caractérise le début de prise : il correspond aux réactions d'hydratation. Les hydrates formés précipitent, c'est le phénomène de prise qui pour un ciment CEM I dure quelques heures. A la fin de la prise le ciment cesse d'être déformable.

Lors de l'expérience décrite ci-dessus, les échanges thermiques avec l'environnement sont importants et l'échauffement reste limité : le ciment atteint 30 à 35°C. Dans le cas d'ouvrages volumineux, par exemple des barrages, la température peut atteindre 60°C, et le refroidissement durer plusieurs mois, la conductibilité thermique d'un béton étant faible.

L'hydratation des constituants du ciment, leur précipitation et donc le durcissement se produisent au cours de la prise et se poursuivent au cours d'une période très longue (tableau 3). En pratique, on donne la résistance d'un ciment après vingt-huit jours.

2 jours	7 jours	28 jours	90 jours	1 an	10 ans
0,35	1	1,5	1,7	1,8	2,2

Tableau 3 : Évolution du rapport de la résistance d'un ciment à celle atteinte en sept jours, en fonction du temps [2].

3.1.2. Étude de l'influence de la température sur la prise d'un ciment

Matériel complémentaire

- Réfrigérateur r.
- Étuve réglée à environ 60°C.

Expérience

A 200 g de ciment Portland, ajouter 100 g d'eau du robinet. Mélanger le tout de façon homogène et transvaser dans un récipient jetable. Noter l'heure. Réaliser trois ciments identiques. Laisser le premier à la température ambiante que l'on note, porter le second dans un réfrigérateur (température de 3°C) et le troisième dans une étuve à 60°C. Toutes les heures observer si la prise a eu lieu et noter l'instant où elle est réalisée. Nous avons constaté les temps de prise suivants :

- Température ambiante de 20°C : 7 h.
- Réfrigérateur à 3°C : 17 h.
- Étuve à 60°C : 3 h.

Interprétation

On constate que le début de prise d'un ciment dépend de la température. Un temps chaud accélère la prise, un temps froid la retarde. La température joue sur la solubilité des constituants du ciment anhydre et sur les vitesses d'hydratation. Plus la température est élevée, plus la solubilité et les vitesses d'hydratation augmentent.

3.1.3. Étude du rôle de divers adjuvants sur la prise d'un ciment

Produits complémentaires

- Chlorure de calcium $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.
- Saccharose ou sucre alimentaire.

Expérience

A 200 g de ciment Portland ajouter 100 g d'eau dans laquelle ont été dissous 4 g de chlorure de calcium hydraté. Réaliser la même expérience en remplaçant le chlorure de calcium par 2 g de saccharose ou de sucre. Comparer le temps de prise avec celui d'un ciment sans adjuvant. L'ajout de chlorure de calcium a permis une prise en quatre heures au lieu de sept heures. L'ajout du sucre qui s'est traduit par une élévation brutale de la température du ciment, a empêché la prise du ciment. Un ajout moindre de sucre (< 1 g) permet de retarder la prise de plusieurs heures.

Interprétation

Le chlorure de calcium augmente les vitesses d'hydratation. Les carbonates, aluminates, sulfates, chlorures de sodium ou de potassium jouent le même rôle. Ce sont des accélérateurs de prise.

Le sucre forme des composés peu solubles qui enrobent les grains de ciment anhydre et retardent ainsi leur hydratation. Les gluconates et phosphates alcalins jouent le même rôle. Ce sont des retardateurs de prise et celle-ci, si la quantité ajoutée est importante, peut être même arrêtée. Ils sont employés par temps chaud, pour le transport du béton sur de longues distances, pour la mise en œuvre de grands volumes de béton (barrages)...

3.2. Étude de quelques propriétés du ciment

3.2.1. Caractérisation du pH d'un ciment

Lors de la prise d'un ciment, la formation d'hydroxyde de calcium Ca(OH)_2 donne au ciment un pH qui est compris entre 13 et 13,5.

Matériel et produits complémentaires

- Ciment ou béton déjà pris.
- Phénolphtaléine.
- Éventuellement pH-mètre et bécher de 200 à 400 mL.

Expérience

Sur un morceau de ciment ou béton dont la prise a eu lieu, depuis quelques heures, mois ou années, placer une goutte de phénolphtaléine. Observer le rosissement de celle-ci sur les grains de ciment. Cette observation est plus facile sur un ciment blanc.

L'utilisation d'un pH-mètre permet d'observer l'augmentation immédiate du pH dès l'ajout d'eau à un ciment anhydre. Dans un bécher, placer 100 mL d'eau du robinet et mesurer le pH (7,5 dans notre cas). Ajouter, en agitant, peu de ciment anhydre, environ 20 g. On constate que le pH augmente rapidement pour atteindre 12,5 à 13. Travailler avec une faible quantité de ciment afin d'éviter sa prise qui poserait des problèmes pour récupérer intactes les électrodes.

3.2.2. Attaque acide d'un ciment

Matériel et produits complémentaires

- Ciment ou béton déjà pris.
- Acide chlorhydrique 6 mol.L⁻¹.
- Acide sulfurique 3 mol.L⁻¹.
- Solution aqueuse de thiocyanate de potassium 0,1 mol.L⁻¹.
- Deux béchers de 100 à 250 mL.

Expérience

Placer quelques morceaux de ciment déjà pris dans un bécher contenant de l'acide chlorhydrique. On constate l'apparition immédiate d'un dégagement gazeux et l'acide chlorhydrique se colore en jaune. Pour information, la neutralisation complète de 20 g de ciment anhydre nécessite environ 50 mL de HCl 3 mol.L⁻¹.

Interprétation et applications

Le dégagement gazeux est du dioxyde de carbone qui peut être caractérisé à l'aide d'un tube à dégagement barbotant dans de l'eau de chaux. Ce dioxyde de carbone provient de la décomposition du carbonate de calcium car un ciment contient très souvent du calcaire (de l'ordre de quelques pour-cent). Du carbonate de calcium se forme également, au cours du temps, par carbonatation de la chaux. La coloration jaune est due à la dissolution partielle de l'aluminoferrite de calcium et à la formation de complexes entre les ions Fe³⁺ en solution et les ions chlorure de l'acide. Pour s'assurer de la présence des ions Fe³⁺ en solution, on peut sur un prélèvement, ajouter quelques gouttes de solution de thiocyanate et constater la formation d'un complexe rouge caractéristique.

Parallèlement à la dissolution du carbonate de calcium, l'hydroxyde de calcium passe en solution, ainsi que, plus lentement, le silicate de calcium hydraté. En définitive, l'attaque acide solubilise une partie des constituants du ciment. Cette propriété est utilisée lorsque l'on désire nettoyer un carrelage des traces de ciment déposées lors de son élaboration : il faut associer une attaque acide (à l'aide d'acide chlorhydrique) à un brossage et à un entraînement du ciment décollé par de l'eau.

Une attaque par de l'acide sulfurique donne initialement un dégagement gazeux qui diminue rapidement par formation de gypse peu soluble à la surface des particules de carbonate ou d'hydroxyde de calcium.

3.2.3. Étude de la passivation de l'acier des armatures d'un béton armé

Les armatures d'acier placées dans un béton armé permettent d'augmenter sa résistance en traction. Le ciment présente la particularité, grâce à son pH élevé, d'être un milieu qui protège le fer de l'oxydation.

Matériel et produits complémentaires

- pH-mètre.
- Millivoltmètre.
- Microampèremètre.
- Bécher de 200 à 400 mL.
- Électrode de fer (par exemple fer à béton ou clou).
- Électrode de cuivre (fil de cuivre).
- Électrode de référence au calomel.
- Électrode de verre.
- Agitateur magnétique, éventuellement.
- Chlorure de sodium.

Expérience

Réaliser le montage schématisé sur la figure 3. Mesurer le pH entre l'électrode de référence et l'électrode de verre, mesurer le potentiel (E) entre l'électrode de fer et l'électrode de référence, mesurer le courant de corrosion (I_{cor}) entre l'électrode de cuivre et l'électrode de fer. Les électrodes de cuivre et de fer auront été protégées sur leur partie située au niveau de la surface de la solution, par exemple par de l'adhésif ou une gaine plastique, de telle sorte que la surface métallique en contact avec la solution, donc susceptible de se corroder, reste constante et ne fluctue pas avec l'agitation de la solution.

Placer dans le bécher 100 mL d'eau du robinet dans laquelle on aura dissous environ 1 g de chlorure de sodium afin de partir d'une solution conductrice. Mesurer le pH, le potentiel et le courant de corrosion. Ajouter, tout en agitant, une faible quantité de ciment

anhydre (environ 20 g). Mesurer le pH, le potentiel et le courant de corrosion, dès l'ajout de ciment, puis régulièrement au cours du temps.

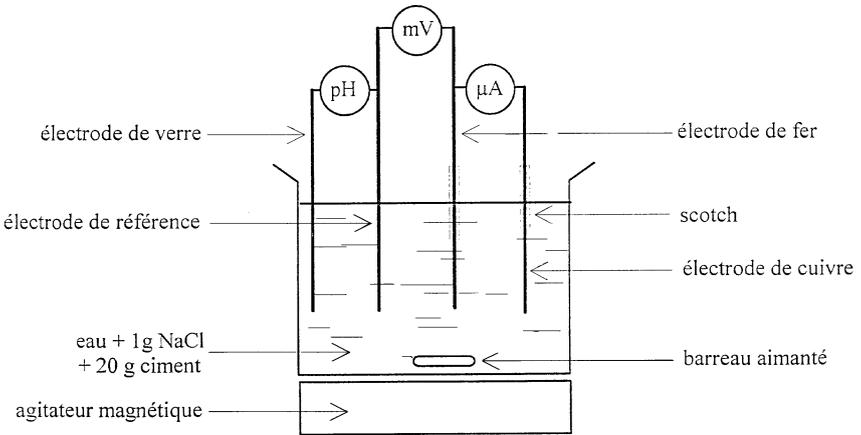


Figure 3 : Étude de la passivation du fer dans un béton : schéma du montage expérimental.

Remarque : L'expérience peut être simplifiée si l'on ne dispose pas d'un pH-mètre. Il suffit de relever le pH à l'aide d'un papier pH.

Observations

Avant ajout de ciment, les valeurs suivantes sont obtenues :

- pH = 6,1,
- $E = -580$ mV/électrode au calomel,
- $I_{\text{CORR}} = 20$ μA dans le sens de la corrosion du fer.

Dès l'ajout de ciment on obtient :

- pH = 12,
- $E = -460$ mV/électrode au calomel,
- $I_{\text{CORR}} = 40$ μA , toujours dans le sens de la corrosion du fer.

Après quelques minutes (cinq minutes) :

- pH = 12,3,
- $E = -420$ mV/électrode au calomel,
- $I_{\text{CORR}} = 2$ μA , valeur qui diminue lentement au cours du temps.

Interprétation

Avant ajout de ciment, on mesure le courant de corrosion entre le cuivre et le fer : le fer s'oxyde.

Dès l'ajout de ciment, le pH augmente, par libération d'hydroxyde de calcium, le courant de corrosion augmente brutalement puis plus lentement. Ce phénomène fugace correspond à une oxydation très rapide du fer pour former une couche d'oxyde, couche de corrosion qui le protégera ultérieurement. Quand cette couche devient suffisamment imperméable à la poursuite de la corrosion, le courant de corrosion diminue : le fer est passivé. Les conditions de l'expérience et en particulier l'agitation de la solution, indispensable pour la fiabilité des mesures, qui abrase, en partie, la couche protectrice formée sur l'acier ne permet pas d'obtenir une couche de bonne qualité qui permettrait de diminuer plus nettement le courant de corrosion.

Ces observations sont en accord avec les données thermodynamiques à partir desquelles a été construit le diagramme potentiel - pH du fer (figure 4). En présence de ciment, à pH 12,5, le fer se trouve à un potentiel de -170 mV/électrode à hydrogène, c'est-à-dire qu'il est dans la zone de passivation du diagramme de Pourbaix [10].

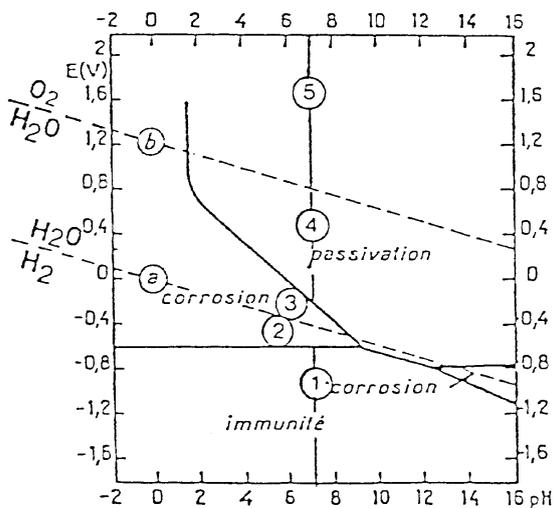


Figure 4 : Diagramme potentiel - pH du fer d'après [10].

3.2.4. Stabilité d'un ciment après chauffage

Matériel complémentaire

Four permettant d'atteindre 600°C ou 1 000°C.

Expérience

Placer un échantillon de ciment déjà pris dans le four durant environ vingt-quatre heures à 600°C ou 1 000°C. Afin de limiter la fissuration du ciment par un départ trop brutal d'eau, effectuer la montée en température du four avec l'échantillon à l'intérieur. Après refroidissement sortir le ciment et le laisser en contact avec l'air ambiant. A la sortie du four, la résistance mécanique du ciment est peu affectée, malgré la présence possible de fines fissures. Après quelques jours, le ciment augmente de volume, les lèvres des fissures s'écartent, la cohésion du ciment disparaît. En quelques semaines, un ciment chauffé à 1 000°C est totalement tombé en poussière.

Interprétation et conséquences

Le chauffage déshydrate divers constituants du ciment, en particulier l'hydroxyde de calcium. Le départ d'eau se traduit par une contraction du ciment (retrait de dessiccation). Après refroidissement, au contact de l'humidité atmosphérique, l'oxyde de calcium se réhydrate, en augmentant de volume : le matériau en ciment éclate et tombe en poussière.

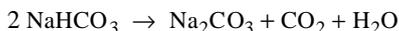
En conséquence, l'analyse et la surveillance des bâtiments ayant subi un incendie est impérative. Afin d'éviter que le bâtiment incendié ne s'écroule de lui même quelques jours ou mois plus tard, il est, en général, rapidement rasé.

3.3. Le béton cellulaire

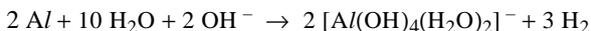
Ce matériau est un ciment qui présente la particularité d'être très léger. Cette légèreté est liée à l'utilisation de granulats peu denses ou à la présence de pores [11]. Nous décrirons l'obtention de ce dernier type de béton cellulaire qui est très utilisé dans les pays scandinaves, en Allemagne et en Russie car c'est un bon isolant thermique.

Le pH du ciment peut être mis à profit pour, lors de la prise, réaliser des réactions chimiques susceptibles de libérer un gaz qui expansera la pâte de ciment. C'est exactement le même type de réaction (l'effet de la température remplaçant celui du pH) qui se produit lors de la

fabrication de biscuits ou de gâteaux à l'aide de levure chimique [1]. Si la levure chimique est de l'hydrogénocarbonate de sodium, comme cela est souvent le cas, dès 60°C, l'hydrogénocarbonate de sodium libère du dioxyde de carbone qui fait «lever» la pâte selon la réaction :



Dans le cas du béton cellulaire, c'est l'aluminium qui joue le rôle de la levure. En milieu basique, la réaction suivante avec formation d'ion aluminat AlO_2^- hydraté a lieu :



Le dihydrogène qui se dégage se rassemble en bulles qui éclatent à la surface du ciment pâteux ou forment des pores au sein de la masse du ciment. Le ciment obtenu est poreux et sa masse volumique apparente est de 0,4 à 0,8 g.cm⁻³ (celle d'un ciment classique est d'environ 1,5 g.cm⁻³).

Produit complémentaire

Aluminium en poudre fine.

Expérience

L'expansion étant importante, en travaillant avec des gobelets en plastique de 200 mL, il faut utiliser deux fois moins de ciment que dans les expériences avec le ciment classique. Prendre 100 g de ciment, ajouter 0,25 g de poudre d'aluminium, mélanger puis introduire 50 g d'eau. Après obtention d'une pâte homogène, transvaser dans un gobelet en plastique. L'expansion est rapide et l'échauffement important. La prise a lieu en quelques heures. La masse volumique apparente obtenue est de : 0,76 g.cm⁻³. Après avoir enrobé le ciment dans un film plastique étanche à l'eau, afin d'éviter que celle-ci ne remplisse les pores, on constate que le ciment flotte sur l'eau.

REMERCIEMENTS

Nous tenons à remercier pour leur aide, les techniciens du département de chimie de l'ENS de Cachan et plus particulièrement Mme D. JALASJA, Mlle M. TOURAULT et S. MARTIN, ainsi que les étudiants en première année (1994-95) de l'ENS de Cachan et du Magistère de Physico-chimie Moléculaire de l'Université d'Orsay qui ont bien voulu tester les expériences.

BIBLIOGRAPHIE

- [1] J.-L. VIGNES, G. ANDRÉ et F. KAPALA : «*Données industrielles, économiques, géographiques sur des produits chimiques (minéraux et organiques), métaux et matériaux*», sixième édition, 1994, Union des Physiciens et Centre de Ressources Pédagogiques en Chimie : Économie et Industrie - EXC-1 (ENS de Cachan).
- [2] M. VENUAT : «*Ciments et bétons*», Collection Que Sais-Je, PUF, troisième édition, 1978.
- [3] Fiches Techniques de l'Association Technique de l'Industrie des Liants Hydrauliques - 8, rue Viliot - 75012 PARIS.
- [4] Centre d'Information sur le Ciment et ses applications - 41, avenue de Friedland - 75008 PARIS.
- [5] M. REGOURD : «*L'hydratation du ciment Portland*», chapitre 11, Le béton hydraulique, Presses de l'ENPC, p. 193-222.
- [6] A. FOLLIOU et M. BUIL : «*La structuration progressive de la pierre de ciment*», chapitre 12, Le béton hydraulique, Presses de l'ENPC, p. 223-236.
- [7] R. DRON et I.-A. VOINOVITCH : «*L'activation hydraulique des laitiers, pouzzolanes et cendres volantes*», chapitre 13, Le béton hydraulique, Presses de l'ENPC, p. 237-246.
- [8] Documents et rapports annuels du Syndicat Français de l'Industrie Cimentière - 41, avenue de Friedland - 75008 PARIS.
- [9] Économie et Géographie n° 233, mars 1986.
- [10] M. POURBAIX : «*Atlas d'Équilibres Electrochimiques*», Gauthiers-Villars, Paris, 1963, p 307-321.
- [11] J.-P. LEVY : «*Les Bétons légers*», Eyrolles, Paris, 1955, p. 117-127.

Adresses des fabricants français de ciment

- Ciments Français - Tour générale - 92088 PARIS LA DÉFENSE - Cedex 22.
- Ciments Lafarge - 3-5, boulevard Louis Loucheur - 92214 SAINT-CLOUD Cedex.
- Société Vicat - Tour GAN - 16, place de l'Iris - 92082 PARIS LA DÉFENSE.
- Ciments d'Origny - 15, boulevard de l'Amiral Bruix - 75016 PARIS.
- Cested - B.P. 37 - 57101 THIONVILLE.