

Ciments

Mise à jour de la version : 20/12/2013

| 1 | Définitions | 1 |
|----|------------------------------------|----|
| 2 | Lois, normes, guides | 2 |
| 3 | Origine, Elaboration, Stockage | |
| 4 | Caractéristiques Physico-chimiques | |
| 5 | Caractéristiques géotechniques | 14 |
| 6 | Caractéristiques environnementales | |
| 7 | Aspects sanitaires | 15 |
| 8 | Usages (Types d'infrastructures) | |
| 9 | Bibliographie | |
| 10 | Auteurs et relecteurs | |

1 Définitions

Le ciment est un liant hydraulique, c'est à dire une matière inorganique finement moulue qui gâchée avec de l'eau, forme une pâte qui fait prise et durcit par suite de réactions et processus d'hydratation et qui, après durcissement, conserve sa résistance et sa stabilité même sous l'eau. Le constituant principal du ciment est le clinker portland (K) (AFNOR, 2012). Le ciment, liant principal du béton, a vu sa production annuelle augmenter entre 1996 et 2008, tout comme celle du béton prêt à emploi et ensuite elle a baissé pour augmenter en 2012 ; http://www.infociments.fr/publications/industrie-cimentiere/statistiques/st-g08-2012. Le béton est en tonnage un des produits manufacturés le plus vendu au monde. En France, sa consommation annuelle a atteint 1 m3 par habitant en 2004 (Gartner, 2004). Cette production de béton n'est pas sans conséquences sur la qualité de notre environnement et il convient donc d'optimiser la fabrication de ce matériau afin de minimiser ses impacts sur l'environnement.

Les nuisances environnementales concernant le ciment se retrouvent au niveau du procédé de production en lien avec les émissions polluantes à l'atmosphère. Les principaux rejets sont les émissions des fours ; les cimenteries sont de grandes productrices de CO2 de par la réaction de calcination du CaCO3 et la combustion. La directive IPPC (Prévention et réduction intégrées de la pollution) (directive 96-61-CE 24 septembre 1996) Directive abrogée par <u>l'article 22 de la directive n° 2008/1/CE du Parlement européen et du Conseil du 15 janvier 2008</u> (JOUE n° L 24 du 29 janvier 2008) contient la liste générale des principaux polluants atmosphériques à prendre en compte pour fixer les valeurs limites d'émission.

L'Association technique de l'industrie des liants hydrauliques (ATILH, 2011) propose ainsi depuis plusieurs années un inventaire des flux de la production de 9 types de ciments, dont le ciment Portland CEM I. Ces données sont disponibles sur le site internet de l'association. (http://www.infociments.f/developpement-durable/construction-durable/icv-ciments) et sont à présent utilisées dans des éco-comparateurs qui évaluent le cycle de vie des routes. En 2013 le recours aux éco-comparateurs s'est accru en France



2 Lois, normes, guides

Règlementation

Globalement, il existe des arrêtés concernés par la production dans les cimenteries. L'Arrêté du 3 mai 1993 relatif aux cimenteries définit toutes les exigences réglementaires sur les pollutions pour les eaux, sols et l'atmosphère pendant la production des ciments. L'Arrêté du 20 septembre 2002 relatif aux installations d'incinération et de co-incinération de déchets dangereux ce qui concerne la cimenterie qui incinère une grande partie des déchets en substitution des combustibles classiques Différentes explications sont fournies à :

- https://aida.ineris.fr
- -https://www.ecologie.gouv.fr
- -https://www.ecologie.gouv.fr/prevention-et-gestion-des-risques-sanitaires-autour-dune-icpe-soumise-autorisation

Références normatives

AFNOR, Association Française de Normalisation, 2009, NF EN 934-2 - Adjuvants pour béton, mortier et coulis - Partie 2 : adjuvants pour bétons - Définitions, exigences, conformité, marquage et étiquetage, 24p

AFNOR, Association Française de Normalisation. 2004. Norme NF P 01-010: Qualité environnementale des produits – Déclaration environnementale et sanitaire des produits de construction.

AFNOR, Association Française de Normalisation, 2004. NF EN 206-1 Concrete--part I: Specification, performance, production and conformity, AFNOR.

AFNOR, Association Française de Normalisation, 2003. NF EN 1008, Eau de gâchage pour béton, AFNOR, 19 pp.

AFNOR, Association Française de Normalisation, 2001. NF EN 197-1, Liants hydrauliques – ciment courants, composition, spécifications et critères de conformité. AFNOR, 30 pp.

AFNOR, Association Française de Normalisation, 1998. NF EN ISO 14041, Management environnemental – analyse du cycle de vie – définition de l'objectif et du champ et analyse de l'inventaire, AFNOR. 30 pp.

AFNOR, Association Française de Normalisation, 1997. NF EN ISO 14040, Management environnemental – analyse du cycle de vie – Principes et cadres, AFNOR.

Les types de ciments produits en France par catégorie sont présentés dans le tableau 1.



| Type de ciment | Norme |
|-------------------------------|----------------------|
| 2.1.1.1.1.1CEM I 52,5 R/52,5N | NF EN 197-1 |
| CEM I 42,5R/42,5N | NF EN 197-1 |
| CEM II/A et B 52,5R/52,5N | NF EN 197-1 |
| CEM II/A et B 42,5R/42,5N | NF EN 197-1 |
| CEM II/A et B 32,5R/32,5N | NF EN 197-1 |
| CEM III/A et B 52,5R/42,5N | NF EN 197-1 |
| CEM III/B et C /32,5N | NF EN 197-1 |
| CEM V/A 32,5N | NF EN 197-1 |
| Ciments spéciaux | NF P 15-314 et 315., |
| Ciment divers (dont ciment à | NF P 15-307 |
| maçonner) | |

Tableau 1: La production de ciment par catégorie en France

3 Origine, Elaboration, Stockage

3.1 Origine

Le constituant principal du ciment est le clinker portland (K) (AFNOR, 2001).Le clinker portland est obtenu à partir de la cuisson à haute température, supérieure à 1450 degrés, d'un mélange fixé avec précision de matières contenant du CaO, SiO2, Al2O3 apportés par les calcaires (en proportion moyenne 80%) et argiles de roches (en proportion moyenne 20%) soigneusement sélectionnées.

Les silicates et aluminates hydrauliques formés lors de cette cuisson (clinkérisation) sont :

- Le silicate tricalcique, 3CaO.SiO2, que l'on écrit C3S;
- Le silicate bi calcique, 2CaO.SiO2, que l'on écrit C2S ;
- l'aluminate tricalcique, 3CaO.Al2O3, que l'on écrit C3A
- l'aluminoferrite tétracalcique 4CaO.Al2O3.Fe2O3,que l'on écrit C4AF

Suivant la carrière d'origine et les performances recherchées, le clinker est constitué de 62% à 67% de chaux combinée (CaO), de 19% à 25% de silice (SiO2), de 2% à 9% d'alumine (AL2O3), et de 1% à 5% d'oxyde de fer (Fe2O3).

Les autres composants du ciment peuvent être des additions minérales qui substituent les clinkers et améliorent les comportements du ciment et les gypses en vue de réguler la prise. Leurs quantités sont variables selon les types de ciments. En fonction des types et des proportions de constituants, les ciments se distinguent en cinq groupes selon la norme NF EN 197-1 (AFNOR, 2012).

Ciment portland (CEM I): Il contient au moins 95% de clinker et au plus 5% de constituants secondaires.



Ciment portland composé (CEM II/A ou B): Il contient au moins 65% de clinker et au plus 35% d'autres constituants: laitier de haut fourneau (S), fumée de silice (D)(limitée à 10%), pouzzolane naturelle (P), cendres volantes (V), calcaires (L), constituants secondaires.

Ciment de haut fourneau (CEM III/A ou B): Il contient entre 36 et 80 % de laitier et 20 à 64 % de clinker.

CEM III/C: Il contient au moins 81 % de laitier et 5 à 19 % de clinker.

Ciment au laitier et aux cendres (CEM V/A ou B) : Il contient de 20 à 64 % de clinker, de 18 à 50 % de cendres volants et de 18 à 50 % de laitier.

Tous ces ciments peuvent comporter au plus 5% de constituants secondaires.

Selon les besoins du marché français, la production de chaque type de ciment n'est pas identique. Certains types de ciments comme CEM I sont largement produits et consommés dans les travaux de construction par rapport aux autres ciments.

3.2 Elaboration d'un ciment. Production industrielle en cimenterie

Selon les sites, une cimenterie est séparée en trois zones principales : zone d'extraction, zone de production et zone de traitement. La figure 1, montre une vue globale sur ces trois zones sur une cimenterie.

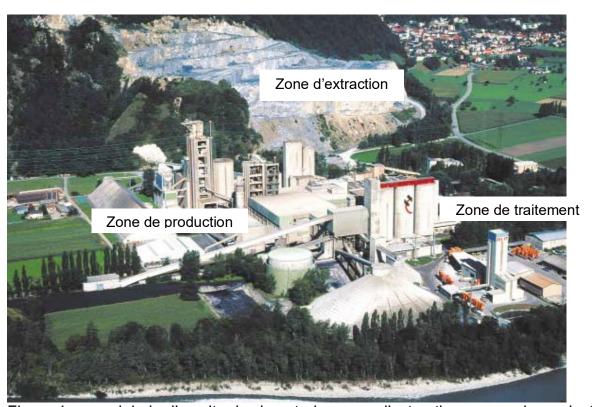


Figure 1 : vue globale d'un site de cimenterie : zone d'extraction + zone de production + zone de traitement (Holcim, 2007) .



La figure 2 décrit les chaînes de production du ciment dans une cimenterie en indiquant les noms des équipements utilisés. En général, trois étapes essentielles sont incluses dans la production des ciments et chaque étape comprend plusieurs procédés élémentaires :.

- 1) la préparation des matières premières (zone d'extraction + zone de production)
- 2) la cuisson du clinker (zone de production)
- 3) le broyage du clinker avec les autres additifs. (zone de traitement)

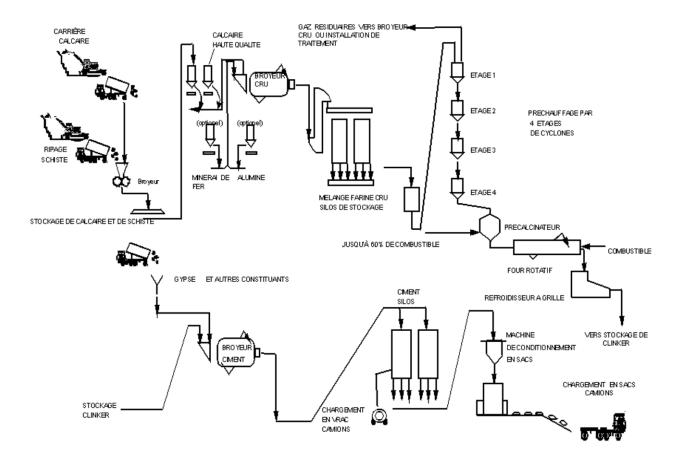


Figure 2 : schéma des étapes de production du ciment 1) la préparation des matières premières. 2) la cuisson du clinker. 3) le broyage du clinker avec les autres additifs (source : http://aida.ineris.fr).

Les procédés indiqués dans la figure 2 sont détaillés ci-après.

1) la préparation des matières premières

La production des ciments est un procédé complexe qui comprend plusieurs types de réactions chimiques-physiques. Elle commence par un mélange soigneusement dosé de matières premières tirées des ressources les plus abondantes du monde. Plus de 30 matières premières sont utilisées dans la production des ciments portlands. La formule la plus courante combine calcaire et argile. Cette étape comprend : l'extraction des matières premières et broyage des matières premières dans la carrière.



2) la cuisson du clinker (clinkérisation)

Ces matières sont traitées dans un four rotatif, dit aussi four de calcination, dont la température peut atteindre 1500 degrés. La réaction chimique de base de la fabrication du ciment commence avec la décomposition du carbonate de calcium (CaCO3) en chaux (oxyde de calcium, CaO) accompagnée d'un dégagement de gaz carbonique (CO2), à environ 900 degrés. Ce processus s'appelle calcination et est suivi de la cuisson du clinker ou clinkérisation pendant laquelle l'oxyde de calcium réagit à haute température (vers 1400-1500 degrés) avec la silice, l'alumine et l'oxyde ferreux pour former des silico-aluminates de calcium composant le clinker. La cuisson du clinker est l'étape intermédiaire du processus de fabrication du ciment. Il s'agit de l'opération la plus importante du procédé de fabrication en termes d'émissions, de qualité et de coût du produit. Le cru est introduit dans le four où il est séché, décarbonaté et clinkérisé (https://aida.ineris.fr/reglementation/decision-ndeg-2013163ue-dexecution-260313-etablissant-conclusions-meilleures). Il existe trois voies de production pour l'étape 'cuisson du clinker' : la voie sèche, semi-sèche et humide.

- Dans la **voie sèche**, les matières premières broyées et séchées forment le cru ou farine qui a l'aspect d'une poudre fluide. Le cru est ensuite introduit dans le pré chauffeur ou le pré calcinateur du four ou plus rarement, dans un four tubulaire long en voie sèche.
- Dans la **voie semi-sèche**, la farine mélangée à de l'eau forme des granules qui sont introduits dans un pré chauffeur à grilles situé en amont du four ou dans un four long équipé de croisillons.
- Dans la **voie humide**, les matières premières (dont la teneur en eau est souvent élevée) sont broyées dans l'eau pour former une pâte pouvant être pompée. Elle est ensuite introduite directement dans le four ou peut passer auparavant dans un sécheur.

En Europe, plus de 75% de la production de ciment est fabriquée en voie sèche en raison de la disponibilité des matières premières sèches. Les procédés humides consomment davantage d'énergie et sont donc plus coûteux (http://aida.ineris.fr).

Durant cette étape de cuisson, une grande quantité des combustibles est brûlée. En France, les combustibles classiques les plus utilisés sont coke de pétrole, charbon, fuel lourd et gaz ; les industries cimentières ont la particularité d'être "multi-combustibles" et font appel, depuis plusieurs années, à des combustibles de substitution (déchets), en remplacement partiel des combustibles classiques. Le tableau 3 donne le bilan (il s'agit du Rapport des activités des cimentiers 2005) des combustibles utilisés en France, dans les cimenteries, pour l'année 2005.

| Type de combustibles | Pourcentage |
|------------------------------|-------------|
| coke de pétrole | 50 % |
| charbon | 9 % |
| fioul lourd | 2 % |
| brais et divers | 10,5 % |
| gaz | 0,5 % |
| Combustibles de substitution | 28 % |

Tableau 1 : Production de ciment par catégorie (2005) en France (SFIC, 2005).



Les combustibles de substitution sont des déchets comme par exemple des huiles usagées, pneus usagés, farines animales ; ils amènent éventuellement des nuisances pour la qualité de ciment.

3) le broyage du clinker avec les autres additifs

Le clinker est ensuite refroidi, broyé et mélangé avec le gypse et les autres constituants afin d'obtenir le ciment. Le ciment Portland est quant à lui obtenu par broyage en mélangeant du clinker et du gypse (< 5%). Les ciments composés contiennent d'autres constituants comme du laitier granulé de haut fourneau, des pouzzolanes naturelles ou artificielles. Ces constituants sont broyés avec le clinker ou doivent être séchés et broyés séparément (les stations de broyage peuvent être implantées ailleurs que sur le site de production du clinker).

Suite à la description des chaînes de production vues précédemment, un schéma général sur les procédés de production du ciment est présenté dans la figure 3

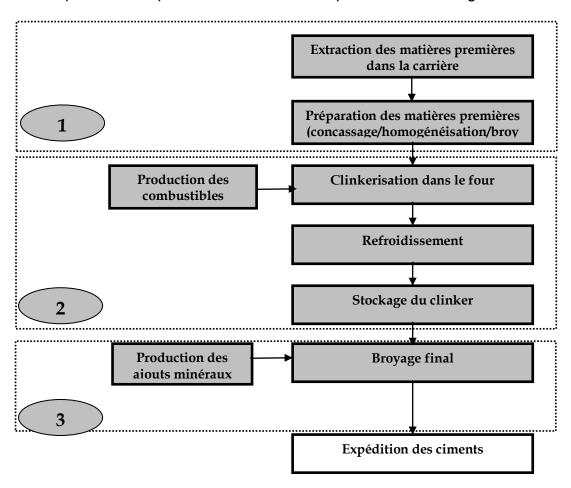


Figure 3: Description des procédés industriels pour la production du ciment 1) la préparation des matières premières. 2) la cuisson du clinker. 3) le broyage du clinker avec les autres additifs (source : Chen, 2009).



4 Caractéristiques Physico-chimiques

L'hydratation du ciment, c'est-à-dire, la mise en contact du ciment avec de l'eau provoque un certain nombre de réactions chimiques. L'eau dissout progressivement les grains des phases anhydres ; des espèces ioniques sont alors en solution ce qui mène à la précipitation de certaines phases hydratées.

L'aspect fondamental que l'on constate par la suite de l'hydratation du ciment est ce phénomène relativement rapide que l'on nomme prise du ciment. Cette particularité du ciment, qui lui vaut son succès en lui octroyant des caractéristiques structurales et mécaniques étonnantes, a pour origine la formation d'une phase chimique bien déterminée et qui se trouve être le principal constituant de la pâte de ciment hydraté : les silicates de calcium hydratés. L'autre produit d'hydratation étant la portlandite (Ca(OH)₂) = la chaux hydratée.

4.1 Les aspects chimiques de l'hydratation du ciment

4.1.1 Formation des silicates de calcium hydratés

Les silicates de calcium hydratés, appelés communément C-S-H, sont constitués d'oxyde de calcium (CaO), de silice (SiO₂) et d'eau (H₂O). Ils sont assimilés au système CaO-SiO₂-H₂O (C-S-H) et possèdent une stœchiométrie variable qui est caractérisée par le rapport molaire CaO/SiO₂ noté C/S.

Le rapport C/S des C-S-H est compris entre 0,66 et 1,7. Les C-S-H n'ont ainsi pas de formule moléculaire bien définie ; celle-ci, tout comme les propriétés physico-chimiques, est dépendante du rapport C/S (Henocq, 2005).

Les C-S-H sont plus exactement les produits de l'hydratation de silicates de calcium contenus dans le ciment : l'alite (Ca_3SiO_5) et la bélite (Ca_2SiO_4) (éq 1 et 2). L'hydratation des silicates de calcium produit également une autre phase qu'est la portlandite $(Ca(OH)_2)$ (éq 3) :

$$Ca_3SiO_5 + 3H_2O = 3Ca^{2+} + 4OH^- + H_2SiO_4^{2-}$$
 (éq 1)

$$xCa^{2+} + 2(x-1)OH^{-} + H_2SiO_4^{2-} = \underbrace{(CaO)_{x-}(SiO2) - (H2O)_{y}}_{C-S-H}$$
 (éq 2)

$$Ca^{2+} + 2OH^{-} = Ca(OH)_2$$
 (éq 3)

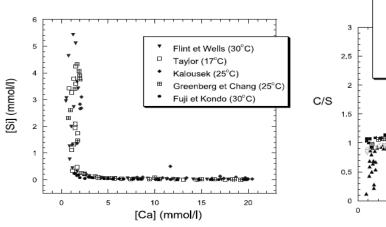
La bélite s'hydrate en donnant les mêmes produits que l'alite, mais la proportion de portlandite formée est plus faible. La cinétique d'hydratation est également plus lente [Garcia Boivin, 2001].



Les C-S-H et la portlandite sont deux solides aux propriétés différentes. La portlandite est un minéral bien cristallisé (structure hexagonale) tandis que les C-S-H ne possèdent pas d'identité cristallographique bien déterminée. C'est pourquoi on parle généralement de gel de C-S-H pour décrire leur faible niveau d'organisation. Cependant, la diffractométrie des rayons X a prouvé que les C-S-H possèdent un ordre local. C'est-à-dire qu'il existe une structure atomique ordonnée sur quelques nanomètres (Courault, 2000).

4.1.2 Solubilité des silicates de calcium hydratés

La solubilité des C-S-H s'exprime généralement par la relation des concentrations en calcium et silicium (figure 4). L'évolution du C/S est généralement tracée en fonction de la concentration des ions calcium en solution (figure 5).



Greenberg et Chang (25°C)

Taylor (17°C)

Fuji et Kondo (30°C)

Roller et Ervin (30°C)

Flint et Wells (30°)

Kalousek (25°C)

C/S

1.5

1

0.5

1

1

0.5

1

1

0.5

1

1

0.5

1

1

0.6

Cal (mmol/l)

Figure 4 : évolution de la concentration en silicium en fonction de la concentration calcium en calcium d'équilibre des C-S-H (Berner, 1992)

Figure 5 : évolution du rapport C/S des C-S-H en fonction de la concentration en ions (Ca(OH)2) de la solution d'équilibre (Fujii, 1983)

Le pH de la solution interstitielle contenant les C-S-H est très alcalin (voisin de 13). À des pH plus faibles, il peut y avoir lixiviation des ions Ca²⁺. Les C-S-H subissent alors des transformations qui peuvent augmenter leur porosité et diminuer les propriétés mécaniques du futur béton (Figure 6).

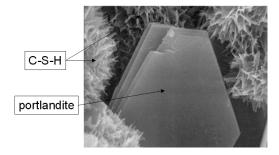


Figure 6: Image des CSH et de la Portlandite obtenu par Microscopie Electronique à Blayage [Cours Hydratation des ciments, ECP].



4.2 Les aluminates hydratés

Les aluminates forment la phase la plus réactive vis-à-vis de l'eau. Cette réaction (éq4) doit être contrôlée pour que le ciment puisse être mis en forme (Barbarulo, 2007).

$$2 C_3 A + 27 H \longrightarrow C_2 AH_8 + C_4 AH_{13}$$
 (éq 4)

Pour augmenter la période d'ouvrabilité du ciment, des sulfates, généralement sous forme de gypse ou d'anhydrite, sont ajoutés au clinker afin de ralentir la réaction entre les aluminates et l'eau. Ils permettent la formation d'aiguilles d'ettringite Af_t (éq 5).

$$C_3A + 3 C\bar{S}H_2 + 26 H \longrightarrow C_6A\bar{S}_3H_{32} \equiv AF_t$$
 (éq 5)

Les aiguilles d'ettringite évoluent au cours du temps pour donner le monosulfoaluminate de calcium hydraté AF_m (éq 6). Cette phase possède une structure lamellaire hexagonale, qui peut contenir des anions (sulfates et carbonates, figure 7).

$$2 C_3 A + AF_t \longrightarrow 3 C_4 ASH_{12} \equiv AF_m$$
 (éq 6)



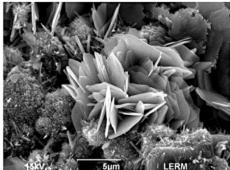


Figure 7: Images des Ettringite (AFt) à gauche et des Monosulfoaluminate de calcium (AFm) à Droite obtenu par Microscopie Electronique à Balayage [Cours Hydratation des ciments, ECP]

4.3 Les aluminoferrites hydratés

L'hydratation des alumino-ferrites est la moins bien connue. On peut toutefois noter qu'en contact de l'eau, Le C₄AF dégage peu de chaleur et participe peu au développement de la résistance.

4.4 Effet de la substitution du ciment par des pouzzolanes

Les ajouts (pouzzolanes, laitiers de haut-fourneau, ...) font actuellement partie des développements les plus récents dans la production du ciment car ils apportent une amélioration des propriétés mécaniques des matériaux cimentaires. D'autre part, leur utilisation a pour objectif de remplacer une partie du clinker, en contribuant de manière simple et économique à diminuer l'impact environnemental lié à l'activité des cimenteries. Les cendres volcaniques en sont un bon exemple, comme celles de la terre de Pouzzoles (près de Naples) qui ont donné leur nom au phénomène [Waller, 2000]. D'autres pouzzolanes utilisées sont artificielles : la fumée de silice et la cendre volante silico-alumineuse. Elles réagissent avec la portlandite produite au cours des réactions

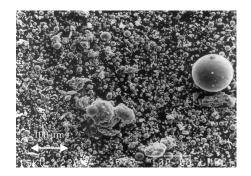


d'hydratation des silicates (C_3S et C_2S) pour produire de nouveaux hydrates [Song, 2010].

La fumée de silice est obtenue pendant la production du silicium et des alliages de ferrosilicium. Ces produits sont fabriqués dans un four à arc, en réduisant le quartz par un apport approprié de carbone, à une température d'environ 2 000 °C. La fumée de silice est extraite en surface du four de réduction par des ventilateurs principaux et résulte de la condensation du gaz SiO, intermédiaire réactionnel du procédé de carboréduction. Elle est ensuite récupérée et filtrée dans un filtre à manches, avant d'être densifiée pour en faciliter la manipulation. Elle se présente sous forme de fines particules sphériques, de diamètre compris entre 50 et 200 nanomètres [InfoCiments, 2010]. Elle contient essentiellement de la silice amorphe (≈ 90%).

Les cendres volantes se présentent sous la forme d'une poudre fine constituée principalement de particules vitreuses sphériques de diamètre compris entre moins de 1 micron et 100 microns [Bach, 2010] issues de la combustion du charbon pulvérisé en présence ou non de co-combustibles [Ondova, 2012]. Les cendres volantes peuvent être soit sulfo-calciques (combustion du lignite), à caractère hydraulique, soit silico-alumineuse (combustion de la houille), à caractère pouzzolanique [Waller, 2000]. C'est ces dernières qui nous intéressent ici. Les cendres volantes silico-alumineuses sont essentiellement constituées de dioxyde de silice réactive (SiO2 >= 25%) et d'oxyde d'aluminium (figure 8).

Figure 8 : Cendre volante de chaudière à charbon pulvérisé (MEB) [Ayrinhac, 2005]



4.4.1 La réaction pouzzolanes – chaux

La réaction pouzzolanique d'une fumée de silice ou d'une cendre volante silicoalumineuse avec de la chaux consiste à former des C-S-H entre la silice vitrifiée de la pouzzolane et la chaux [Kasselouri, 2001] (éq 7) :

$$S + x CH + y H \longrightarrow C_x SH_{x+y}$$
 (éq 7)

Outre la formation des C-S-H, la cendre volante silico-alumineuse qui contient aussi de l'alumine réactive réagit avec la chaux pour former des hydrates similaires à ceux issus des réactions d'hydratation des aluminates (C_3A) du ciment [Papadakis, 2000] (éq 8 et 9):

$$A + 2 CH + 6 H \longrightarrow C_2AH_8$$
 (éq 8)

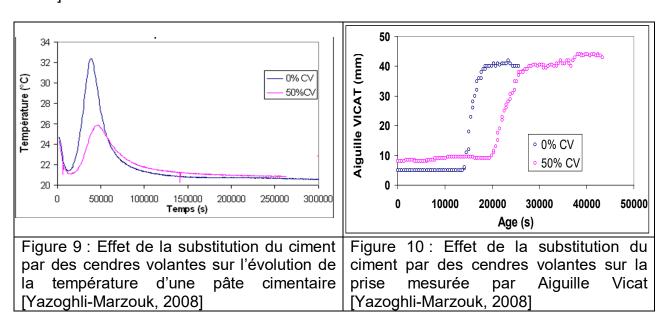


$$A + 4 CH + 9 H \longrightarrow C_4AH_{13}$$
 (éq 9)

4.4.2 Influence des pouzzolanes sur la cinétique d'hydratation

Les pouzzolanes peuvent avoir, sur la cinétique d'hydratation du ciment, des effets accélérateurs (fumée de silice) ou retardateurs (cendres volantes) [Kurdowski, 1983].

Par exemple, La substitution d'une partie du clinker par des cendres volantes décale dans le temps les réactions chimiques d'hydratation (Figure 9 et 10), peut modifier profondément la nature des produits de ces réactions, diminue la chaleur d'hydratation et augmente le ressuage de façon significative [Yazoghli-Marzouk, 2008; Andrade, 2009].



4.5 Les aspects physiques de l'hydratation du ciment

Lorsque le ciment est mélange avec l'eau différent phénomènes physiques et chimiques ont lieux au cours du temps. La communauté du Génie Civil s'accorde sur trois périodes successives : la période dormante, la prise et la période de durcissement. La période dormante est la période d'ouvrabilité. Pendant cette période, les particules de ciment peuvent sédimenter (mouvement sous les forces gravitaire) et le volume d'eau équivalent remonte (ressuage) [Bentz, 2008 ; L. Josserand et F. de Larrard, 2004 ; Boulay et al., 2010]. L'eau dissout les particules cimentaires, le passage des C₃S en solution qui s'accompagnes d'une augmentation de la température du mélange [Bentz, 2008 ; Neuville, 2000 ; Zawde, 1984]. En même temps, la phase Aft ralentit l'entrée d'eau dans le ciment. Un réseau de coagulation thixotropique réversible se forme [Jiang, 1995] au fur et à mesure du passage des particules en solution. A cette période, si le mélange n'est pas protégé, l'eau peut s'évaporer à la surface et cette évaporation peut être importante selon les conditions environnementales.

Au cours de la deuxième période, la solution cimentaire est saturée, la rigidification du réseau formé par les grains de ciment coagulés augmente en même temps que la formation des hydrates au niveau des zones de contact [Jiang, 1995; Snyder et al.,



2004], appelée percolation des hydrates. C'est la prise. Le début de cette période est communément acceptée comme équivalente au début de prise obtenu par les tests de pénétration dans la pâte cimentaire ou mortier (aiguille Vicat, par exemple). La structure rigide devient mécaniquement irréversible [Jiang, 1995], la pâte cimentaire n'est plus ouvrable [Boulay et al, 2010]. Le réseau d'hydrates formé est ainsi à l'origine des propriétés mécaniques du matériau cimentaire, telles que le module d'élasticité, la résistance mécanique, la relaxation des contraintes et le fluage [Bentz, 2008]

La troisième et dernière période correspond à la fin de la prise pendant laquelle la rigidité de la pâte cimentaire augmente de manière significative [Boulay et al. 2010].

Au cours de ces trois phases des phénomènes de déformation ont lieux. On peut citer la contraction Le Chatelier, le retrait thermique, le retrait chimique libre (pendant la période dormante), le retrait chimique empêché, le retrait d'auto-dessiccation (période de prise), le retrait de dessiccation et retrait thermique (période de durcissement).

Tous ces phénomènes dépendent du rapport eau sur ciment (E/C), de la température de l'air, de l'humidité relative, de la vitesse du vent et de la température de la pâte cimentaire [Zawde, 1984 ; Yazoghli-Marzouk, 2013].

4.5.1 Les aspects thermiques de l'hydratation du ciment

La prise hydraulique du ciment est une réaction très exothermique (un gramme de ciment dégage environ 400 à 600 J lorsqu'il s'hydrate [BLPC n°278, 2010]). L'effet thermique de cette réaction provoque des changements de volumes et des répartitions ou arrangements spatial des fractions solide, liquide et gaz du matériau cimentaire.

Le dégagement de chaleur au cours de la réaction d'hydratation se traduit par une augmentation de la température de la pâte cimentaire. Elle est dépendante des caractéristiques du ciment (par exemple sa finesse, sa composition) de la température ambiante et des caractéristiques thermique du système et peut être mesurée par des essais de calorimétrie semi-adiabatique de type Langavant [EN 196-9, 2004] pour les ciments. La chaleur mesurée englobe toutes les réactions qui ont lieux au cours de la prise, à savoir la chaleur d'adsorption d'eau sur les particules cimentaires, la chaleur de dissolution des constituants, la chaleur d'hydratation des ions transférés dans la solution, la chaleur de précipitation ou cristallisation et la chaleur de réaction des nouveaux hydrates formés [Taylors, 1997].

Les changements volumiques au jeune âge, due à la réaction d'hydratation, se traduisent par des déformations (retrait) endogènes et des dilatations thermiques [Bjøntegaard et al., 2001; Hammer et al. 2005]. Lorsque le matériau cimentaire est exposé à un refroidissement (au cours du décoffrage), le matériau peut se fissurer particulièrement quand les déformations sont empêchées, à cause du gradient de température entre le cœur et la paroi.

Au cours de la prise, les variations volumiques (dilatation thermique et retrait endogène) peuvent influencer la capacité calorifique, la conductivité thermique et le coefficient d'expansion thermique du matériau cimentaire. La capacité calorifique dépend du rapport E/C et des conditions de cure [Bentz, 2007]. La conductivité thermique paraît faiblement influencée par le rapport E/C et l'avancement de la réaction d'hydratation,



alors que la conductivité électrique et la diffusivité ionique varient de manière significative au cours de l'hydratation [Bullard et al., 2006]. Le coefficient d'expansion thermique varie avec la température [Bjøntegaard et al., 2001]. La déformation (retrait) endogène est très dépendante de la température, usuellement ce retrait est mesuré dans des conditions isothermes mais il devrait être mesuré à des histoires de température réalistes [Boulay, 2012]. Hammer (2005) a montré que l'augmentation de la température, au cours de la réaction d'hydratation, se traduit par une augmentation du retrait endogène et qu'une diminution du rapport E/C augmente le retrait endogène.

5 Caractéristiques géotechniques

Le ciment seul ne fait pas l'objet de ce type de caractérisation, dans les infrastructures il est utilisé avec des granulats, pour aborder ces aspects, il faut se reporter au texte sur les granulats.

6 Caractéristiques environnementales

Les nuisances environnementales concernant le ciment se retrouvent au niveau du procédé de production. Le point majeur réside dans les émissions polluantes. Les principaux rejets sont les émissions des fours ; les cimenteries sont de grandes productrices de CO2 de par la réaction de calcination du CaCO3 et la combustion.

La directive IPPC (Prévention et réduction intégrées de la pollution) (directive 96-61-CE 24 septembre 1996) texte abrogé par l'article 22 de la directive n° 2008/1/CE du Parlement européen et du Conseil du 15 janvier 2008, liste les principaux polluants atmosphériques à prendre en compte pour fixer les valeurs limites d'émission dont :

- Les oxydes d'azote (NOX) et autres composés azotés,
- Le dioxyde de soufre (SO2) et autres composés soufrés,
- Les poussières.
- Le monoxyde de carbone (CO)
- Les composés organiques volatils (COV)
- Les dioxines et furannes (PCDD et PCDF)
- Les métaux et leurs composés,
- Le HF, HCL...

Plus précisément, les stations de broyage de matières premières, les refroidisseurs de clinker et les broyeurs de ciment, sont des sources d'émissions de type poussières. Les autres nuisances d'une cimenterie sont notamment liées au bruit, au traitement de déchets spéciaux, aux transports et approvisionnements, aux risques d'incendie ou d'explosion selon la nature des combustibles utilisé.

Globalement, il existe deux arrêtés concernés par la production dans les cimenteries. L'Arrêté du 3 mai 1993 relatif aux cimenteries définit toutes les exigences réglementaires sur les pollutions pour les eaux, sols et l'atmosphère pendant la production des ciments. L'Arrêté du 20 septembre 2002 est relatif aux installations d'incinération et de co-incinération de déchets dangereux et concerne une cimenterie qui incinère une grande partie des déchets en substitution des combustibles classiques



(<u>https://www.ecologie.gouv.fr/prevention-et-gestion-des-risques-sanitaires-autour-dune-icpe-soumise-autorisation</u>)

7 Aspects sanitaires

Un registre européen a été créé sur les polluants indiqués dans la directive IPPC, émis par les cimenteries de chaque pays. En France, les polluants de 26 cimenteries sont donnés dans ce registre européen. Par contre, ce registre européen n'a pas précisé les conditions de production dans chaque cimenterie et les autres sources de pollutions comme les poussières.

8 Usages (Types d'infrastructures)

Les bétons utilisés dans le bâtiment, ainsi que dans les travaux publics comprennent plusieurs catégories et les pourcentages de chaque constituant peuvent varier selon le type de béton. En général le béton peut être classé en trois groupes (AFNOR, 2004) selon sa masse volumique ρ (tableau 4) :

• béton lourd : ρ > 2600 kg/m3

béton normal : ρ entre 2 000 et 2 600 kg/m3
 béton léger : ρ entre 800 et 2 000 kg/m3

| Constituants | Pourcentage (en volume) |
|--------------|-------------------------|
| liants | 7-15 |
| granulats | 30-48 |
| sable | 22-32 |
| eau | 14-19 |
| Air | 2-6 |
| adjuvants | 1 |

Tableau 4: La participation en volume des constituants pour un mètre cube de béton courant

Les différents dosages de constituants dans une formule de béton changent le comportement mécanique d'un béton mais aussi le mode de transport des constituants. Un béton qui contient une grande quantité de matériaux lourds va augmenter éventuellement les coûts économiques et les impacts environnementaux notamment sur le transport des ressources.

Certains déchets comme les laitiers de haut fourneau et les fumées de silice sont recyclés dans le béton dans le but d'améliorer le « profil » environnemental du béton parallèlement à son comportement mécanique. Leurs dosages dans la formule sont conseillés dans la norme NF EN 206.



Les paramètres techniques du béton se distinguent selon son état frais durci et sont les suivants :

Paramètre 1 : rapport eau / ciment (E/C)

Les qualités du béton, plus particulièrement l'ouvrabilité, la durabilité et la résistance, sont fortement influencées par la teneur en eau du béton frais. Le rapport eau/ciment est donc l'un des facteurs clés qui influencent de manière prépondérante l'ensemble des propriétés du béton. Le choix du rapport E/C dépend avant tout de l'environnement et des contraintes mécaniques auxquelles sera soumis le béton durci. La quantité d'eau et de ciment utilisés dans la formule sont des aspects dont il faut tenir compte du point de vue environnemental car ils touchent à consommation d'eau et à la pollution engendrée par la production de ciment.

Paramètre 2 : dosage en ciment

Le dosage en ciment est important pour le béton frais et pour le béton durci. Un dosage en ciment suffisant protège efficacement les armatures contre la corrosion. Cette protection est assurée par la forte alcalinité de l'hydroxyde de calcium qui se forme pendant la prise et par une faible porosité du béton. Pour que ces deux conditions soient toujours satisfaites, la norme NF EN 206-1 prescrit le dosage minimum en ciment dans le béton mis en place dans chaque classe d'exposition dans l'environnement. Le respect des dosages minimaux prescrits par les normes assure une bonne qualité du béton en conformité avec la propriété exigée mais sous réserve d'une mise en œuvre et d'une cure adéquate.

Les dosages minimaux en ciment et des valeurs maximales du rapport E/C varient en fonction du niveau d'agressivité du milieu et l'emploi éventuel d'adjuvants. Ainsi, si l'on recherche des formulations de béton pour les produire en centrale BPE, il faut alors respecter les valeurs sur le dosage d'eau et liant indiqués dans la norme pour utiliser ce type de béton sur le site de construction avec une classe d'exposition donnée. Pour une réduction de l'empreinte environnementale du béton, il faut alors chercher à réduire la quantité de ciment en respectant les exigences mécaniques et de durabilité.

Paramètre 3 : porosité du béton

Un mélange de granulats bien proportionné suivant une courbe granulométrique continue donnera un béton présentant une bonne ouvrabilité, une cohésion élevée et une tendance réduite à la ségrégation. Le béton aura une faible porosité, ce qui lui donnera une durabilité élevée et donc une durée de vie plus élevée avec moins de maintenance pour l'ouvrage concerné. Dans ce cas, une utilisation de sable et de certaines additions minérales réduit la porosité du béton donc l'ouvrabilité du béton.

9 Bibliographie

9.1 Publications

Andrade L.B., Rocha J.C., Cheriaf M., Influence of coal bottom ash as fine aggregate on fresh properties of concrete. Construction and Building Materials (2009); 23: 609–614

Ayrinhac F, « Valorisation des cendres volantes de chaudière à lit fluidisé circulant dans la filière du génie civil », thèse de l'INSA de Toulouse, soutenue le 29/06/2005, page 29.



Barbulo R., Peycelon H., Leclercq S., chemical equilibria between C-S-H and ettringite, at 20 and 85°C, Cement and Concrete Research, Volume 37, Issue 8, August 2007, Pages 1176 – 1181

Bentz, D., P., A review of early-age properties of cement-based materials, Cement and Concrete Research, Vol. 38, 2008, pp. 196-206.

Bentz, D.P. Transient plane source measurements of the thermal properties of hydrating cement pastes, Materials and Structures (2007) 40: 1073-1080

Berner U.R., « evolution of pore water chemistry during degradation of cement in a radioactive waste repository environment », Waste Management, vol. 12, pp 201-219, 1992.

Bjøntegaard Ø., Sellevold E. J.. Interaction between thermal dilation and autogenous deformation in high performance concrete Materials and Structures (2001); 34: 266-272

BLPC n°278 "Chaleur d'hydratation des bétons – mesures et exemples d'applications", octobre-décembre 2010.

Boulay, C., Merliot, E., Staquet, S., Marzouk, O., Monitoring of the concrete setting with automatic method, International Congress of Structural Fault and Repairs, Edinburgh, 15-18 June 2010

Boulay C., Test rig for early age measurements of the autogenous shrinkage of a concrete, Proceedings of the RILEM-JCJ International Workshop ConCrack 3, edited by F.Toutlemonde & J.-M. Torrenti, 2012, 111-122.

Bullard, J.W., D'Ambrosia, M., Grasley, Z., Hansen, W., Kidner, N., Lange, D., Lura, P., Mason, T.O., Moon, J., Rajabipour, F., Sant, G., Shah, S., Voight, T., Wanson, S., Weiss, J., Woo, L., A comparison of test methods for early-age behavior of cementitious materials, Second Edition of the International Symposium on Advances in Concrete Through Science and Engineering, Quebec, 2006.

Chen C, « Une étude des bétons de construction classiques et alternatifs par la méthode d'Analyse de Cycle de Vie », Thèse de l'UTT, soutenue le 30 octobre 2009, 256p,

Chen, C., Habert, G., Bouzidi, Y., Jullien, A. Environmental impact of cement production: detail of the different processes and cement plant variability evaluation Journal of Cleaner Production, Volume: 18 Issue: 5 Pages: 478-485 Published: MAR 2010

Courault A.C., 2000, Thèse de doctorat « Simulation expérimentale des CSH dans les bétons modernes : étude de la composition et des propriétés a l'équilibre dans les milieux complexes, Université de Bourgogne.

Cours Hydratation des ciments « mise en forme industrielle des sols et matériaux granulaires ». Laboratoire MSSMAT, Ecole centrale de Paris



EN 196-9 Méthode d'essais des ciments – chaleur d'hydratation – Méthode semiadiabatique, Norme Européenne NF EN 196-9, 2004.

Fujii K. and Kondo W., « estimation of thermodynamic data for calcium silicate hydrate (C-S-H) », J. Am. Ceram, Soc, vol. 66, pp C-220, C221, 1983.

Garcia Boivin S., Retrait au jeune âge du béton. Développement d'une méthode expérimentale et contribution à l'analyse physique du retrait endogène, LCPC 2001, page 30.

Gartner E. 2004. Industrially interesting approaches to "low-CO2" cements. Cement and concrete research, 34, 1489-1498.

Hammer, T. A., Kanstad, T., Bjontegaard, O., Sellevold, E. J. Autogenous deformation of concrete: how to handle in structural design. Proceedings of 3rd Construction materials (ConMat'05): performance, innovations and structural implications, 11-14 August 2005, Vancoover.

Kasselouri V., Kouloumbi N., Thomopoulos Th., Performance of silica fume-calcium hydroxide mixture as a repair material, Cement & Concrete Composites 23 (2001) 103-110

Henocq P, 2005, Thèse de doctorat « Modélisation des interactions ioniques à la surface des silicates de calcium hydratés », Université de Cergy Pontoise.

Jiang, S., P., Mutin, J., C., Nonat, A., Studies on mechanism and physico-chemical parameters at the origin of cement setting. I. the fundamental processes involved during the cement setting, Cement and Concrete Research, Vol. 25, No. 4, 1995, pp. 779-789. Neuville, A. M., Propriétés du béton, Paris, 2000.

Josserand, L. et de Larrard, F., A method for concrete bleeding measurement", Rilem Materials and Structures vol. 37 n°274, pp. 666 - 670, 2004

Ondova M. Stevulova ,NEstokova., A., the study of the properties of fly ash based concrete composites with various chemical admixtures, Procedia Engineering 42 (2012) 1863 – 1862

Snyder, K. A., Bentz, D. P., Suspended hydration and loss of freezable water in cement pastes exposed to 90% relative humidity, Cement and Concrete Research, Vol. 34, 2004, pp. 2045-2056.

Song Ha-Won, Pack Seung-Woo, Nam Sang-Hyeok, Jong-Chul Jang, Velu Saraswathy Estimation of the permeability of silica fume cement concrete, Construction and Building Materials 24 (2010) 315–321

Taylor HFW. Cement chemistry. Telford; 1997. 459p



Thi Thuy Ha Bach, «Evolution physico-chimique des liants bas pH hydratés. Influence de la température et mécanisme de rétention des alcalins », thèse de l'Université de Bourgogne, soutenue le 16/11/2011, page 26

Vagelis G. Papadakis, Effect of fly ash on Portland cement systems - Part II. High-calcium fly ash, Cement and Concrete Research 30 (2000) 1647- 1654

Waller V., Relation entre composition des bétons, exothermie en cours de prise et résistance en compression, LCPC 2000, page 29

Wiesław Kurdowski, Wiesława Nocuń-Wczelik, The tricalcium silicate hydration in the presence of active silica, Cement and Concrete Research, Volume 13, Issue 3, May 1983, Pages 341–348.

Yazoghli-Marzouk, O., Boulay, C., Roussel, N., « Décoffrage et cure des bétons contenant des laitiers de hauts fourneau et des cendres volantes », présentation réunion contrat de recherche BEFU (Béton Environnementaux Formulation et Utilisation), octobre 2008

Yazoghli-Marzouk, O., Boulay C. Competition between drying and setting of cement paste at very early age. In the 7th International RILEM Symposium on Self-Compacting Concrete and the 1st International RILEM Conference on Rheology and Processing of Construction Materials, September 2013.

Zawde, B., Evaporation of water from fresh mortar and concrete at different environmental conditions, ACI Journal, November-December 1984, pp. 560-565.

9.2 Documents techniques

HOLCIM, 2007, Guide pratique : concevoir et mettre en œuvre des bétons durables, 92p

SFIC, Syndicat Français de l'Industrie Cimentière, 2005, Rapport d'activité.

9.3 Normes

AFNOR, Association Française de Normalisation, 2009, NF EN 934-2 - Adjuvants pour béton, mortier et coulis - Partie 2 : adjuvants pour bétons - Définitions, exigences, conformité, marquage et étiquetage, 24p

AFNOR, Association Française de Normalisation. 2004. Norme NF P 01-010: Qualité environnementale des produits – Déclaration environnementale et sanitaire des produits de construction.

AFNOR, Association Française de Normalisation, 2004. NF EN 206-1 Concrete--part I: Specification, performance, production and conformity, AFNOR.



AFNOR, Association Française de Normalisation, 2003. NF EN 1008, Eau de gâchage pour béton, AFNOR, 19 pp.

AFNOR, Association Française de Normalisation, 2001. NF EN 197-1, Liants hydrauliques – ciment courants, composition, spécifications et critères de conformité. AFNOR, 30 pp.

AFNOR, Association Française de Normalisation, 1998. NF EN ISO 14041, Management environnemental – analyse du cycle de vie – définition de l'objectif et du champ et analyse de l'inventaire, AFNOR. 30 pp.

AFNOR, Association Française de Normalisation, 1997. NF EN ISO 14040, Management environnemental – analyse du cycle de vie – Principes et cadres, AFNOR.

9.4 Sites internet

http://www.infociments.fr/publications/industrie-cimentiere/statistiques/st-g08-2012 http://aida.ineris.fr

https://www.ecologie.gouv.fr/prevention-et-gestion-des-risques-sanitaires-autour-dune-icpe-soumise-autorisation

https://www.infociments.fr/la-fumee-de-silice-laddition-incontournable-pour-des-betons-durables

http://www.infociments.fr/publications/genie-civil/solutions-beton/sb-oa-2011-3

10 Auteurs et relecteurs

| Ciments | | |
|--------------------------------|--|--|
| Auteurs OFRIR2 | Thèse Cong Chen (IFSTTAR), Oumaya | |
| | Marzouk, Walid Chebbi | |
| Relecture d'experts et | Youcef Bouzidi (Université de Troyes), | |
| contributeurs OFRIR2 | Guillaume Habert (IFSTTAR) | |
| Relecture bureau | Agnès Jullien (IFSTTAR) | |
| Date de mise en ligne, version | 6 janvier 2014 | |
| finale | | |