

Effet du taux de sulfatage sur les propriétés physico-mécaniques d'une matrice cimentaire.

Siline Mohammed¹

¹ LMMS, Université de M'sila; Algérie. silinemohammed@gmail.com

RÉSUMÉ. La littérature des matériaux cimentaires est riche des recherches qui entrent dans le cadre de l'amélioration des performances de ciment. Dans ces recherches, dont le but est de trouver la composition optimale d'un ciment à partir des matériaux : clinker, gypse et une addition (laitier, pouzzolane, fumée de silice, cendres volantes, etc.), la teneur en gypse est le plus souvent prise arbitrairement entre 3 et 5% en masse. Il est connu que le sulfate de calcium dihydraté $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ joue le rôle d'une régulateur de prise d'un ciment. Cependant, cette teneur qui varie d'un auteur à l'autre, peut influencer sur d'autres propriétés telles que : la réponse mécanique, les variations dimensionnelles et le processus d'hydratation. Le but de ce travail est de chercher, à travers une campagne expérimentale et des formules théoriques, l'optimum de sulfatage d'un ciment Portland CEM I. Pour ce faire, la teneur des ciments en gypse a été prise variable entre 0 et 9% en masse et l'évolution des propriétés physico-mécaniques à l'état frais et durci ont suivi. Il a été démontré expérimentalement que la teneur optimale du ciment en gypse est 5,5% en masse.

ABSTRACT. The literature of cementitious materials is rich in researches that come within the subject of improved cement performances. In these researches, where the objective is to find the cement optimal composition from the materials: clinker, gypsum and a such addition (slug, pozzolana, silica fume, fly ash, etc.), the gypsum rate is usually arbitrarily taken between 3 and 5% by weight. It is known that the dihydraté calcium sulphate $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ acts as a cement setting regulator. However, this rate, which varies from one author to another, can influence other properties such as: mechanical response, dimensional variations and hydration process. The aim of this work is to find, through an experimental protocol and theoretical formulas, the optimum sulphation of a Portland cement (CEM I). To do this, the content of cements from gypsum was taken variable between 0 and 9% by weight and the evolution of the physico-mechanical properties in the fresh and hardened state is followed. It has been experimentally demonstrated that the optimum cement content from gypsum is 5.5% by weight.

MOTS-CLÉS : Ciment, $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, Sulfatage, Régulateur de prise, Réactions chimiques, Propriétés physiques.

KEYWORDS: Cement, $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, Sulphation, Setting regulator, Chemical reactions, Physical properties.

1. Introduction

Le ciment Portland s'obtient d'un mélange de clinker et de gypse. Pour réduire son coût et ses émissions de CO₂, on remplace une partie de clinker par un autre matériau, c'est le cas d'un CEM II. Cette substitution peut présenter d'autres avantages liés aux propriétés mécaniques des ciments envisagés et à la durabilité des mortiers et bétons résultants, ce qui a suscité l'intérêt de beaucoup de chercheurs à travers le monde surtout pour les matériaux actifs tels que : les pouzzolanes [HAB 08], le Métakaolin [RAM 12], la fumée de silice [KAD 11], les cendres volantes [AGH 14] et les argiles calcinées [SIL 16]. Les auteurs de ces recherches utilisent deux procédés pour l'incorporation de leurs ajouts : remplacement partiel du clinker [SIL 16] ou remplacement partiel du ciment [KAD 11]. Bien que la première méthode soit la plus représentative de la fabrication d'un ciment, le rapport clinker/gypse, dans la deuxième méthode, s'avère indéterminé. Le gypse, sulfate de calcium dihydraté (CaSO₄.2H₂O) est utilisé, dans le ciment, principalement comme régulateur de prise. Dans un ciment, le C₃A est l'élément le plus réactif avec l'eau, s'il n'y avait pas de gypse pour ralentir son hydratation, la réaction serait plus brutale et il se produirait une fausse prise avec formation d'aluminates de calcium hydratés (C₄AH₁₃, C₄AH₁₉, C₂AH₈) qui ont un effet négatif sur la résistance du ciment. Suite à cette hydratation de C₃A, le ciment fait une prise rapide (raidissement vers 15 mn), il perd sa maniabilité et le produit de cette hydratation précipite sur les silicates de calcium C₃S et C₂S et les empêche de s'hydrater. En présence du gypse, le C₃A réagit avec le gypse pour former l'ettringite (C₆A \bar{S} ₃H₃₂), qui est à l'origine du début du raidissement de la pâte de ciment. A l'épuisement de la source de sulfate de calcium, le C₃A résiduel réagit avec l'ettringite formée pour former du monosulfoaluminate de calcium.

Selon Gunay [GUN 12], l'optimum de sulfatage repose sur deux hypothèses : microstructurale et cinétique. L'hypothèse microstructurale prévoit que cet optimum se traduit par la formation d'une quantité d'ettringite qui correspond exactement à l'espace poreux laissé par les C-S-H. Le moins d'ettringite provoque plus de porosité ce qui diminue la résistance. Quant à l'hypothèse cinétique, elle suggère que cet optimum s'obtient lorsqu'il ya une simultanéité entre le pic d'accélération d'hydratation des silicates et le pic de dissolution des aluminates (C₃A et C₄AF) et précipitation des Afm, ce qui améliore les résistances mécaniques du fait de l'augmentation du degré d'hydratation. Un surplus de sulfate provoque un déphasage entre ces 2 pics et donc une quantité des hydrates inférieure et des résistances plus basses. Pour une quantité moins de SO₃ la fin de consommation du gypse devance le pic d'accélération d'hydratation, d'où la pâte se durcit rapidement. Lors d'un travail de recherche expérimentale, la teneur réelle d'un ciment en gypse doit faire l'objet d'un soin particulier. Cependant, cette teneur a été choisie arbitrairement dans plusieurs recherches [NAC 09, HAM 13, MEC 13, GHI 14] dans l'intervalle qui varie entre 3% et 5% de la masse totale du ciment. Il est connu que le minéral essentiel d'un gypse est le SO₃, la norme NF 197-1, liée à la fabrication des ciments, limite la teneur totale d'un ciment en SO₃ (en provenance du gypse, du clinker et de l'ajout) à 3,5%. Théoriquement, Lerch a proposé une formule simplifiée qui permet de calculer le pourcentage optimal d'incorporation du gypse dans le ciment [BEN 08]. Cet optimum est en fonction de la teneur du ciment en C₃A, mais aussi de sa teneur en alcalis, qui présentent aussi une cause de la fausse prise. L'objectif de cet article est de chercher expérimentalement la teneur optimale d'un ciment Portland CEM I en gypse. Cette optimisation a été conduite à travers le suivi des performances des ciments anhydres (Composition chimique, masse volumique et SSB), pâtes de ciment (Consistance normale, temps de prise et expansion) et mortiers normalisés (Résistance à la compression, chaleur d'hydratation, retrait et gonflement), tout en variant la teneur des ciments en gypse entre 0 et 9% en masse.

$$\% \text{ Opt SO}_3 = 1,23 + 0,093 * C_3A + 1,71 * Na_2O + 0,94 * K_2O. \quad [1]$$

2. Matériaux et Méthodes expérimentales

Le clinker et le gypse utilisés dans le cadre de cette étude proviennent de la cimenterie de Lafarge M'sila en Algérie, leurs compositions chimiques et caractéristiques physiques sont données par le tableau 1. Après leur broyage séparé, ces matériaux ont été utilisés pour la formulation des ciments contenant 0 ; 2 ; 3 ; 5 ; 5,5 ; 6 ; 7 ; 8 ; et 9 % de gypse et notés respectivement CM0 ; CM2 ; CM3 ; CM5 ; CM5,5 ; CM6 ; CM7 ; CM8 et CM9.

A l'état anhydre, les ciment ont subi des analyses chimiques ainsi que des tests de masse volumique et de SSB selon les normes NF P15-467, NF 94-054 et NF 196-6 respectivement. Les ciments ont été utilisés pour la confection des pâtes dont les consistances normales, les temps de prise et les stabilités ont été évalués conformément à la norme NF 196-3. Quant aux mortiers, ils ont été confectionnés selon la norme NF 196-1 sur la base de nos variantes de ciment et d'un sable normalisé. Les essais de chaleur d'hydratation, de résistance mécanique à la compression et de variation dimensionnelles ont été conduits suivant les normes NF 196-9, NF 196-1 et NF P15-433 respectivement.

Tableau 1. Compositions chimiques (en % massique) et caractéristiques physiques des variantes de ciment.

	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	SO ₃	K ₂ O	Na ₂ O	PAF	SSB (cm ² /g)	ρ (cm ³ /g)
Clinker	21,5	4,89	3,97	65,92	1,59	0,73	0,69	0,10	0,03	3270	3,17
Gypse	3,37	0,82	0,32	32,19	4,20	37,52	0,15	0	26,86	4680	2,65

3. Résultats et discussion

A partir du tableau 2, on constate que les ciments CM8 et CM9 ne sont pas conformes à NF 197-1 du fait que leurs teneurs en SO₃ sont supérieures à 3,5%. D'autre part, la finesse du gypse (supérieure à celle du clinker) a fait augmenter la finesse des ciments, contrairement aux masses volumiques qui ont été en diminution avec l'augmentation de la teneur en gypse ce qui est dû à la différence de masse volumique entre le clinker et le gypse.

Tableau 2. Compositions chimiques (en % massique) et caractéristiques physiques des variantes de ciment.

	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	SO ₃	K ₂ O	Na ₂ O	PAF	SSB (cm ² /g)	ρ (cm ³ /g)
CM0	21,50	4,89	3,97	65,92	1,59	0,73	0,69	0,1	0,03	3270 ^{±40}	3,17 ^{±0,02}
CM2	21,37	4,31	3,03	65,49	1,68	1,15	0,53	0,1	0,03	3290 ^{±20}	3,15 ^{±0,01}
CM3	21,21	4,24	2,95	64,92	1,63	2,0	0,54	0,1	0,03	3300 ^{±10}	3,12 ^{±0,01}
CM5	20,81	4,58	3,18	64,97	1,82	2,32	0,55	0,1	0,04	3290 ^{±10}	3,10 ^{±0,03}
CM5,5	20,04	3,85	2,72	64,62	1,83	2,61	0,51	0,1	0,03	3350 ^{±10}	3,08 ^{±0,01}
CM6	20,36	4,2	2,89	63,40	2,07	3,01	0,58	0,1	0,04	3370 ^{±30}	3,06 ^{±0,02}
CM7	20,75	4,26	2,96	63,77	1,95	3,25	0,59	0,1	0,06	3370 ^{±10}	3 ^{±0,04}
CM8	20,39	4,15	3,06	63,97	2,14	3,56	0,54	0,1	0,06	3380 ^{±10}	3 ^{±0,01}
CM9	20,22	4,58	3,2	63,32	2,21	3,91	0,57	0,1	0,06	3400 ^{±10}	2,95 ^{±0,04}

Tableau 3. Compositions chimiques (en % massique) et caractéristiques physiques des variantes de ciment.

E/C (%)	Temps de prise (mn)		Expansion (mm)	f _{c28} (MPa)	Chaleur d'hydratation à 41h (j/g)	Retrait à 28 j (μm/m)	Gonflement à 28 j (μm/m)	
	Début	Fin						
CM0	25,9 ^{±0,2}	25 ^{±10}	60 ^{±20}	6 ^{±1}	27,24 ^{±2,6}	298	610,3 ^{±5,8}	192,4 ^{±10,4}
CM2	25,2 ^{±0,2}	35 ^{±10}	80 ^{±10}	6 ^{±1}	33,42 ^{±1,12}	264	650,3 ^{±8,4}	170,1 ^{±30,7}
CM3	26,7 ^{±0,1}	65 ^{±10}	110 ^{±20}	6 ^{±1}	39,88 ^{±2,4}	245	656,9 ^{±10,2}	110,8 ^{±25,6}
CM5	27,5 ^{±0,1}	115 ^{±15}	110 ^{±10}	7 ^{±2}	46,64 ^{±1,86}	243	661,4 ^{±9,6}	92,42 ^{±24,6}
CM5,5	28,6 ^{±0,2}	120 ^{±10}	110 ^{±20}	8 ^{±1}	50,64 ^{±3,44}	226	704,1 ^{±12,2}	88,66 ^{±22,1}
CM6	28,9 ^{±0,3}	120 ^{±15}	120 ^{±20}	8 ^{±2}	50,12 ^{±2,04}	230	722,7 ^{±22,4}	89,37 ^{±18,3}
CM7	28,9 ^{±0,1}	105 ^{±10}	90 ^{±20}	8 ^{±1}	47,08 ^{±4,12}	250	718,4 ^{±13,4}	81,22 ^{±4,5}
CM8	29,2 ^{±0,5}	85 ^{±10}	90 ^{±20}	8 ^{±2}	48,36 ^{±2,22}	290	810,2 ^{±20,6}	83,14 ^{±20,1}
CM9	30,1 ^{±0,2}	55 ^{±10}	50 ^{±20}	8 ^{±2}	40,50 ^{±4,44}	320	860,5 ^{±11,8}	80,64 ^{±13,6}

Selon les résultats du tableau 3, la demande en eau des ciments augmente avec la teneur en gypse, ce qui est probablement dû à l'augmentation de leurs finesses et aux réactions chimiques d'hydratation dues à la présence du gypse. L'effet du gypse sur la prise des ciment est bien évident, les variantes CM5,5 et CM6 semblent les plus logiques. Le manque du gypse affecte l'hydratation des C2S et C3S, ce qui a conduit à des faibles résistances pour les variantes CM0, CM2 et CM3. Alors que son excès n'a que l'effet de remplissage, d'où une chute de

résistance avec le surplus de gypse des CM8 et CM9, 2017, 12, 36/40, 50 à 120 (compréhension à 28 jours a été obtenue pour la variante contenant 5,5% de gypse. Cette variante a dégagé la plus faible quantité de chaleur (226 j/g) après 41h d'hydratation. Quant aux variations dimensionnelles, elles ont été affectées par la teneur des ciments en gypse, en augmentation pour le retrait et en diminution pour le gonflement. L'analyse de tous ces résultats montre que la teneur de 5,5% est la plus avantageuse. Cette teneur n'a abouti qu'à 2,61% de SO₃ dans le ciment, ce qui est compatible avec la valeur théorique obtenue par la formule de Lerch (2,63%) et conforme à la norme NF 197-1 (< 3,5%).

4. Conclusion

Les résultats obtenus à l'occasion de ce travail nous permettent de conclure que :

- La teneur en gypse a une influence remarquable sur les propriétés physico-mécaniques des ciments.
- Le surplus du gypse affecte principalement la demande en eau, la chaleur d'hydratation et le retrait.
- Le manque en gypse influe principalement sur la prise, la résistance mécanique et le gonflement.
- L'optimum de sulfatage pour ce ciment est 5,5%.

5. Bibliographie

- [AGH 14] AGHABAGLOU A.M., SEZER G.I., RAMYAR K., «Comparison of fly ash, silica fume and metakaolin from mechanical properties and durability performance of mortar mixtures view point», *Construction and Building Materials*, vol 70, 2014, p. 17–25.
- [BEN 08] BENIA M. Influence de la surface spécifique des ciments aux ajouts minéraux sur le comportement mécanique du mortier et du béton à base des matériaux locaux. Thèse de Magister, Université de M'sila, 2008.
- [HAB 08] HABERT G., CHOUPAY N., MONTEL J.M., GUILLAUME D., ESCADEILLAS G., «Effects of the secondary minerals of the natural pozzolans on their pozzolanic activity», *Cement and Concrete Research*, vol 38, 2008, p. 963–975.
- [HAM 13] HAMIDI M., KACIMI L., CYR M., CLASTRES P., «Evaluation and improvement of pozzolanic activity of andesite for its use in eco-efficient cement», *Construction and Building Materials*, vol 47, 2013, p. 1268–1277.
- [GHI 14] GHASVAND E., RAMEZANIANPOUR A.A., RAMEZANIANPOUR A.M., «Effect of grinding method and particle size distribution on the properties of Portland-pozzolan cement», *Construction and Building Materials*, vol 53, 2014, p. 547–554.
- [GUN 12] GUNAY S. A. Influence de la cinétique d'hydratation des phases aluminates en présence de sulfate de calcium sur celle des phases silicates, conséquences sur l'optimum de sulfatage des ciments. Thèse de Doctorat, Université de Bourgogne, 2012.
- [KAD 11] KADRI E., KENAI S., EZZIANE K., SIDDIQUE R., DE SCHUTTER G., «Influence of metakaolin and silica fume on the heat of hydration and compressive strength development of mortar», *Applied clay science*, vol 53, 2011, p. 704-708.
- [MEC 14] MECHTI W., MNIF T., CHAABOUNI M., ROUIS J., «Formulation of blended cement by the combination of two pozzolans: Calcined clay and finely ground sand. A review», *Construction and Building Materials*, vol 50, 2014, p. 609–616.
- [NAC 09] NACERI A., HAMINA M.C., «Use of waste brick as a partial replacement of cement in mortar», *Waste Management*, vol 29, 2009, p. 2378–2384.
- [RAM 12] RAMEZANIANPOUR A.A., BAHRAMIJOVEIN H., «Influence of metakaolin as supplementary cementing material on strength and durability of concretes», *Construction and Building Materials*, vol 30, 2012, p. 470–479.
- [SIL 16] SILINE M., GHORBEL E., BIBI M., «Valorization of pozzolanicity of Algerian clay: Optimization of the heat treatment and mechanical characteristics of the involved cement mortars», *Applied Clay Science*, vol. 132-133, 2016, p. 712–721.