

## La lettre d'information spéciale eau, épisode n° 2

Septembre 2014

La lecture de cette lettre est optimale avec Chrome ou Firefox.

### Editorial



L'eau du premier épisode de notre série sur l'eau a coulé, durant l'été, sous les ponts...

Aussi avons-nous le plaisir de vous proposer à présent le deuxième épisode : nous y verrons l'eau à l'œuvre dans l'hydratation des ciments et des liants hydrauliques en général, ainsi que son importance dans la genèse de leur microstructure.

La qualité de cette microstructure est fondamentale au regard de la durabilité des matériaux cimentaires, dans la mesure où elle commande les transferts gazeux et hydriques qui s'y produiront.

Nous avons abordé, en mai 2014, cette question de la durabilité des bétons dans notre [Lettre d'information n° 27](#) consacrée à l'approche performantielle de la durabilité des bétons.

Nous y annonçons [notre démarche d'extension de nos accréditations d'essais \(COFRAC\)](#) en relation avec trois des indicateurs principaux de durabilité que sont : la porosité accessible à l'eau (NF P 18-459), la perméabilité au gaz (XP P18-463) et le coefficient de diffusion des chlorures (XP P18-462).

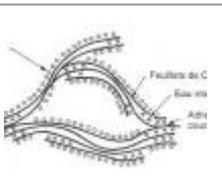
Nous avons le plaisir de vous annoncer aujourd'hui que cette extension est acquise. Nous sommes donc en mesure d'accompagner encore mieux les Maîtres d'Ouvrages et les acteurs de la construction dans une démarche de qualification durable de leurs matériaux et ouvrages.

## Dossiers techniques



### **Liants hydrauliques, hydraulité, hydratation : l'eau aux commandes**

Les liants hydrauliques (usuellement appelés ciments) sont des composés à base de silicates et d'aluminates de calcium anhydres. Leur gâchage avec de l'eau provoque leur prise, c'est-à-dire la cristallisation de produits hydratés plus stables...



### **L'eau dans la pâte de ciment hydraté**

L'eau, composant de la pâte de ciment, est aussi importante par sa présence, que par sa transformation et même par sa disparition, dont les vides, dans la matrice, sont la trace...

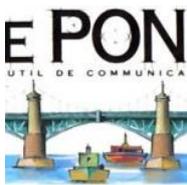
## Actualités



**Extension de l'accréditation COFRAC du Lerm à trois nouveaux essais portant sur des indicateurs de durabilité du béton...**

# Agenda

Nous y serons...

	<p><b>Journée technique IMGC "GESTION PATRIMONIALE"</b> du 25 septembre 2013 à Paris</p>
	<p><a href="#"><u>Colloque "Le Pont"</u></a> les 2 et 3 octobre 2014 à Toulouse</p>
	<p><a href="#"><u>Congrès de l'IDRRIM et Interoutes et Villes 2014</u></a>, du 7 au 9 octobre 2014 à Lyon</p>
	<p><a href="#"><u>Congrès international AFTES</u></a> du 13 au 15 octobre à Lyon</p>
	<p><a href="#"><u>World Nuclear Exhibition</u></a> du 14 au 16 octobre 2014 à Paris-Le Bourget</p>
	<p><b>Journée CEREMA/AFGC</b> sur l'approche performantielle des bétons, le 23 octobre à Marne La Vallée</p>
	<p><a href="#"><u>22e Rencontre droit et construction</u></a>, le 24 octobre à Aix-en-Provence</p>
	<p><a href="#"><u>Salon international du patrimoine culturel</u></a>, du 6 au 9 novembre 2014 à Paris</p>



[Pollutec](#), du 2 au 5 décembre à Lyon

# REMERCIEMENTS



## **LERM-Infos**

Directeur de la publication : [Bernard Quénée](#)

Rédacteur en chef : [Philippe Souchu](#)

# Liants hydrauliques, hydraulicité, hydratation : l'eau aux commandes

## Liants hydrauliques et hydraulicité

Les liants hydrauliques (usuellement appelés ciments) sont des composés à base de silicates et d'aluminates de calcium anhydres. Leur gâchage avec de l'eau provoque leur prise, c'est-à-dire la cristallisation de produits hydratés plus stables. Ces produits hydratés ont des propriétés liantes qui peuvent se développer en l'absence d'air, sous l'eau, ce qui leur a valu cette dénomination de liants hydrauliques.

Les produits les plus courants à potentiel hydraulique sont le clinker de ciment Portland, le clinker de ciment alumineux et le laitier granulé de haut fourneau. Les chaux hydrauliques sont quant à elles des ciments naturels, qu'on appelait, au 19e siècle, des ciments romains. C'est l'étude de l'hydraulicité des chaux hydrauliques, à la fin du 18e et au tout début du 19e siècle, qui permit à Smeaton, en Angleterre, et à Vicat, en France, de jeter les bases de la chimie et du développement industriel du ciment artificiel (voir nos articles sur ce sujet : [Entre chaux et ciment Portland, la naissance du ciment naturel](#) et [Naissance et triomphe du ciment Portland](#)).

En conclusion, l'hydraulicité est la propriété qu'a un produit de durcir au contact de l'eau en présentant des caractéristiques d'adhérence et de cohésion.

## Hydratation

[L'hydratation](#) commence dès que le ciment anhydre est mis en présence d'eau. La pâte fraîche se présente comme une suspension, c'est-à-dire un réseau de particules dans une phase aqueuse. Les mécanismes d'action de l'eau dans cette suspension sont alors nombreux.



## Mécanismes d'action de l'eau dans la suspension de ciment

### Adsorption

Cette fixation en surface d'un solide de molécules d'eau peut être physique ou chimique.

L'adsorption physique résulte des forces de Van der Waals. Il s'agit d'une liaison d'énergie faible et réversible qui ne modifie pas l'état électronique de la molécule adsorbée.

L'adsorption chimique résulte elle de mise en commun d'électrons. L'énergie de cette liaison est donc de haute intensité et modifie l'état de la molécule d'eau adsorbée qui devient alors une eau liée.

### Hydrolyse

L'hydrolyse est une réaction qui met en jeu à la fois la transformation du solide et la décomposition de l'eau : l'ion  $H^+$  de l'eau s'associe à l'anion du composé et l'ion  $OH^-$  s'associe avec le cation.

### Dissolution ([voir notre article sur l'eau comme solvant](#))

La dissolution est le changement d'état d'un solide ionique mis en présence d'un solvant. L'eau, du fait de ses molécules polaires, est un solvant puissant des structures cristallines ioniques par l'attraction qu'elles exercent sur les ions du cristal.

### Solvation ([voir notre article sur l'eau comme solvant](#))

Les ions dispersés du cristal anhydre sont dispersés dans la solution puis solvatés, c'est-à-dire entourés de molécules d'eau qui les isolent.

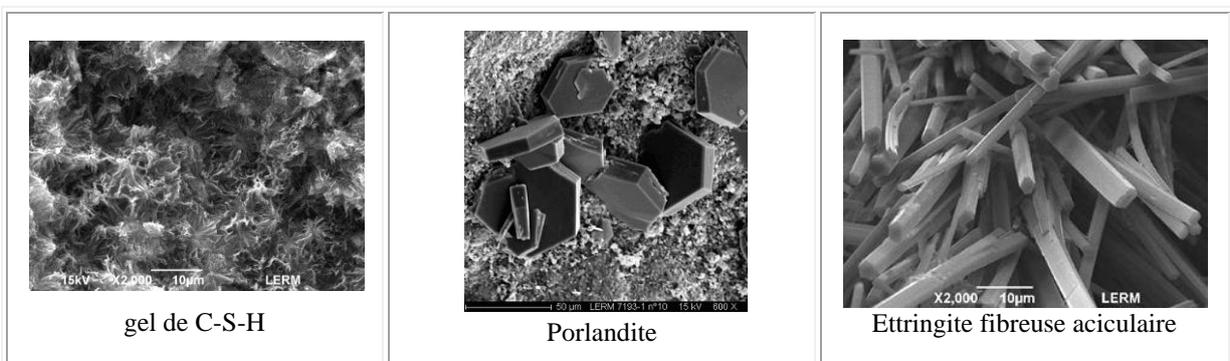
### Cristallisation

La cristallisation voit se succéder deux phénomènes qui sont la nucléation et la croissance du germe. Les ions passés en solution s'assemblent aléatoirement en germes. A partir de ces germes s'organise une accumulation d'atomes ou de molécules.

L'hydratation est donc une réaction complexe au sens de la cinétique chimique, c'est-à-dire d'une transformation qui résulte d'un ensemble de réactions simultanées... pour accroître la difficulté, les liants hydrauliques sont des mélanges de constituants actifs. (1)

En effet le clinker du ciment Portland est composé de gypse (introduit lors de sa fabrication pour réguler la prise du  $C_3A$  notamment) de silicate tricalcique ( $C_3S$ ) de silicate bicalcique ( $C_2S$ ), d'aluminate tricalcique ( $C_3A$ ) et d'aluminoferrite tétracalcique ( $C_4AF$ ). Lors de l'hydratation, ces composés vont réagir et former les hydrates de la pâte de ciment : silicate de calcium hydraté (C-S-H), portlandite ( $Ca(OH)_2$ , ettringite ( $AF_t$ ), monosulfoaluminate ( $AF_m$ ).

Les hydrates en question ne contiennent pas d'eau en tant que telle, mais ils sont composés de ses éléments ou de leur combinaison : hydrogène (H), oxygène (O) ou hydroxyle (HO). (sur ce sujet, voir notre article [L'eau dans la pâte de ciment hydraté](#))



Produits d'hydratation examinés au microscope électronique à balayage

Une théorie de l'hydraulicité d'un liant doit ainsi coordonner plusieurs séries de phénomènes :

- phénomène chimique d'hydratation,
- phénomène physique de cristallisation
- phénomène mécanique de durcissement

#### **Théorie de Le Chatelier**

a) Tout liant hydraulique est constitué par un corps ou un système de corps anhydre capable de se combiner à l'eau pour donner un système hydraté stable.

b) Le système anhydre étant ainsi instable vis-à-vis de l'eau, doit thermodynamiquement être plus soluble. Il doit donc se former au contact de l'eau de gâchage une solution sursaturée, qui bientôt déposera spontanément des cristaux hydratés : le déclenchement de la cristallisation constitue la « prise ».

c) Ce mécanisme se reproduisant indéfiniment, la pâte du ciment initial doit se transformer peu à peu en un enchevêtrement de cristaux qui, ayant pris naissance au sein d'une solution sursaturée, sont disposés en longues et fines aiguilles formant entre elles un feutrage par suite de leurs nombreux points de contacts. Ainsi se trouve expliqué le mécanisme du « durcissement ».

Michaelis défendit, lui, à partir 1909 une théorie dite colloïdale ou topochimique selon laquelle les hydrates se forment, sous forme d'un gel insoluble, autour du grain anhydre.

Aujourd'hui, les recherches sont toujours en cours pour comprendre le mécanisme complexe de l'hydratation. Avec leur avancée, il semblerait que les deux théories de l'hydraulicité soient moins opposées que complémentaires dans la mesure où elles peuvent s'appliquer à différents moments de l'hydratation et à différents hydrates. En effet, il a été montré que pour les C-S-H, germination et croissance avaient lieu aussi bien au sein de la solution que sur le grain de ciment anhydre.

#### *Notes*

(1) P. Barret, Modélisation et réactivité des matériaux, Ciments bétons Plâtres et Chaux, n° 755, avril 1985

#### *En savoir plus*

H. Le Chatelier. Recherches expérimentales sur la Constitution des mortiers hydrauliques. Thèse de doctorat, Paris, France, 1887.

W. Michaelis. Mode de durcissement des liants hydrauliques calcaires. Revue des matériaux de construction, 53, 1909.

R. H. Bogue, La chimie du ciment Portland, Eyrolles, 1952. Dans cet ouvrage, l'auteur propose une description détaillée des théories de Le Chatelier de Michaelis et rend compte des débats scientifiques qui ont suivi.

H. Lafuma, Les liants hydrauliques, Dunod, 1952

M. Regourd, L'eau et ses différents états dans le béton in Le béton et l'eau, Séminaire du Collège international des sciences de la construction, ITBTP, 1985

# L'eau dans la pâte de ciment hydraté

La pâte de ciment durcie est constituée de C-S-H considérés collectivement comme un gel, de cristaux de Portlandite  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ , de quelques composants mineurs et enfin, de grains de ciment non hydratés. Le reste est constitué de vides qui, dans la pâte fraîche, sont remplis d'eau. Ces vides sont appelés pores capillaires. Mais à l'intérieur même du gel, il existe aussi des vides interstitiels appelés pores de gel.

L'eau, composant de la pâte de ciment, est aussi importante par sa présence, que par sa transformation et même par sa disparition, dont les vides, dans la matrice, sont la trace...

## Le rapport eau/ciment : hydratation

Pendant l'hydratation, qui commence dans une suspension colloïdale, la surface de la phase solide croît et une partie de l'eau libre est adsorbée à sa surface. Dans un milieu confiné, à l'abri d'apports ou de départs d'eau, les réactions d'hydratation consomment une grande part de la quantité d'eau, ce qui implique une diminution de l'humidité relative de la pâte. Ce phénomène est reconnu sous le nom **d'autodessiccation**.

Cette autodessiccation ralentit progressivement l'hydratation dans la mesure où le gel de C-S-H ne se forme précisément qu'en présence d'eau.

La masse d'eau chimiquement liée dans les hydrates lors de l'hydratation étant difficile à déterminer, il est plus sûr de prendre en compte l'eau non évaporable, qui correspond en général à 23% de la masse de ciment anhydre.

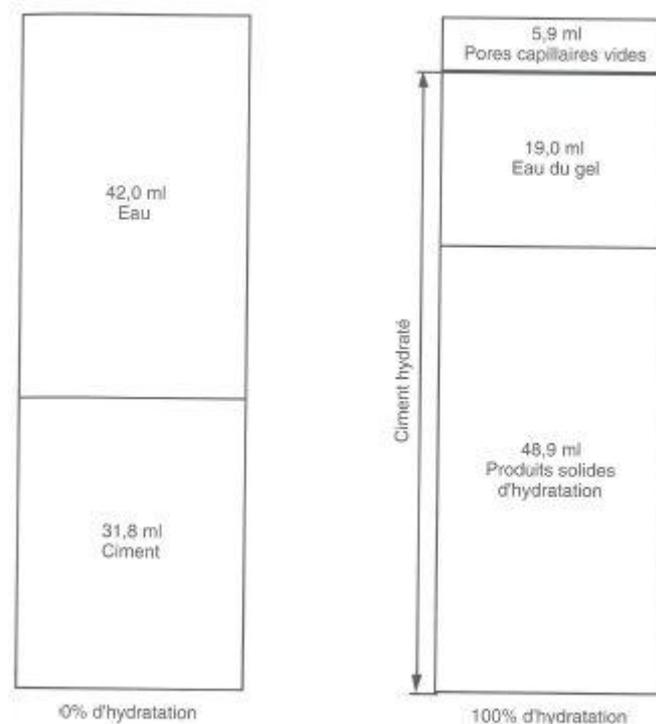
Précision : « la quantité d'eau non évaporable augmente avec l'hydratation, mais, dans une pâte saturée, l'eau non évaporable ne peut jamais représenter plus de la moitié de l'eau totale. Dans le cas d'un ciment bien hydraté, l'eau non évaporable représente environ 18% de la masse des matériaux anhydres ; cette proportion s'élève à 23% pour un ciment complètement hydraté. » A. M. Neville citant Lea, *The Chemistry of Cement*, 1970 (1)

Les produits d'hydratation occupent un volume supérieur au volume absolu du ciment anhydre, et inférieur à la somme des volumes du ciment et de l'eau non évaporable d'environ 0,254 fois le volume de cette eau. Muni de ces données, A. M. Neville (1) calcule les volumes mis en jeu pour 100 g de ciment anhydre, calcul qu'il récapitule ainsi :

Masse de ciment anhydre	100 g
Masse de l'eau combinée (ou non évaporable)	23 g

Volume de l'eau du gel	19 g
Eau total du mélange	42 ml
Rapport eau/ciment massique	0,42
Rapport eau/ciment volume	1,32
Volume ciment hydraté	67,9
Volume initial ciment+eau	73,8
Diminution volume liée à l'hydratation	5,9 ml

Il tire de ce tableau la représentation graphique suivante :



Représentation schématique de la variation du volume d'une pâte de ciment de rapport eau/ciment de 0,42

Cette représentation montre que la diminution de volume due à l'hydratation notée dans le tableau correspond aux pores capillaires vides répartis dans la pâte de ciment hydraté. Comme le gel ne peut se former que s'il y a suffisamment d'eau à la fois pour les réactions d'hydratation et pour le remplissage des pores, si la quantité d'eau initialement ajoutée avait été inférieure à 42 ml, l'hydratation n'aurait pu être complète.

Il convient de noter ici que l'eau des pores de gel, chimiquement ou physiquement adsorbée, ne peut migrer vers les pores de capillarité.

Sans apport d'eau extérieure, l'hydratation s'arrête lorsque l'eau combinée atteint environ la moitié de l'apport d'eau initial.

Les calculs sur les volumes indiquent aussi que si le rapport eau/ciment massique est inférieur à 38%, l'hydratation complète est impossible, du fait que le volume disponible est insuffisant pour contenir la totalité des produits d'hydratation.

C'est Le Chatelier (1) qui, en 1900, met en évidence la contraction de la matrice cimentaire lors du processus d'hydratation. Ce phénomène porte donc le nom de **contraction Le Chatelier** : cette contraction découle du fait que le volume des hydrates formés est inférieur à la somme des volumes des constituants réactifs (l'eau et le ciment). Dans la pâte de ciment au très jeune âge, cette contraction peut s'effectuer librement. Après la prise, le durcissement de la pâte empêche ce phénomène : la contraction met en jeu des tensions capillaires au sein du ciment durci, qui aboutissent localement à une vaporisation de la solution interstitielle. Ce retrait, appelé **endogène** en raison de son lien avec les réactions chimiques inhérentes au matériau, est négligeable pour des mortiers dont le rapport eau/ciment est élevé. Il n'en est pas de même pour les matrices des bétons à hautes et très hautes performances, à faible rapport eau/ciment : la réduction de la porosité initiale réactive ce risque de retrait endogène, qui peut se manifester alors par une fissuration précoce. (1) Henri Le Chatelier : Sur le changement de volume qui accompagne le durcissement des ciments. Bulletin de la Société d'encouragement pour l'industrie nationale, 5e série, tome 5, pp. 54-57.

### Rapport eau/ciment : résistance à la compression

Le pourcentage de vide dans le béton influe directement et défavorablement sur sa résistance à la compression. Compte tenu du fait que la compacité du béton est déterminée à la fois par son serrage et, nous venons de le voir, par le rapport eau/ciment, ce rapport important pour l'hydratation ne l'est pas moins pour la résistance mécanique du béton. Cette résistance est inversement proportionnelle au rapport eau/ciment. C'est ce qu'indique la règle formulée empiriquement par René Féret dès 1896 ( ! ) :

$$R_c = K \left( \frac{c}{c+e+a} \right)^2$$

ou  $R_c$  est la résistance du béton

c = ciment

e = eau

v = air

et k est une constante.

Cette formule montre l'intérêt que présente la diminution de la quantité d'eau de gâchage et d'air, pour réduire la porosité, réduction dont la conséquence est l'élévation de la résistance.

L'introduction des superplastifiants a permis, une réduction significative de l'eau de gâchage... Ce sera l'objet de l'un des prochains épisodes de notre feuilleton sur l'eau.

## Rappel de la typologie de l'eau présente dans la pâte de ciment hydraté

### L'eau libre

Cette eau n'est pas soumise aux effets de surface des solides. Elle se trouve dans les pores capillaires.

### L'eau adsorbée

Cette eau est soumise aux effets de surface des solides.

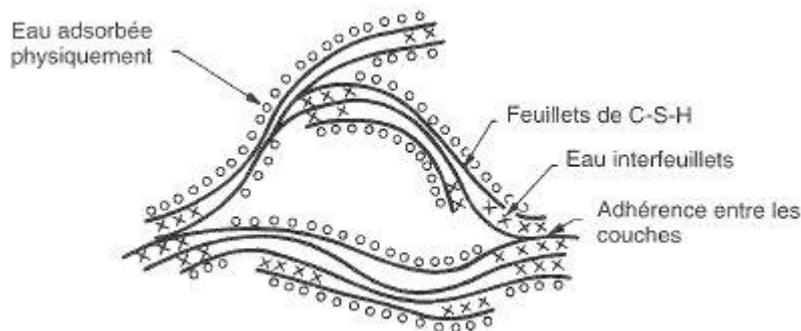
Elle peut être adsorbée physiquement : elle est alors soumise aux forces d'attraction de type Van der Waals.

Elle peut être adsorbée chimiquement : des électrons sont mis en commun entre l'eau et la surface solide. La structure de la molécule d'eau est donc modifiée par rupture de la liaison covalente O-H

### L'eau combinée

L'eau peut être chimiquement combinée : elle entre dans les réactions chimiques d'hydratation pour former des C-S-H, la Portlandite ou de l'ettringite.

### L'eau des pores de gel



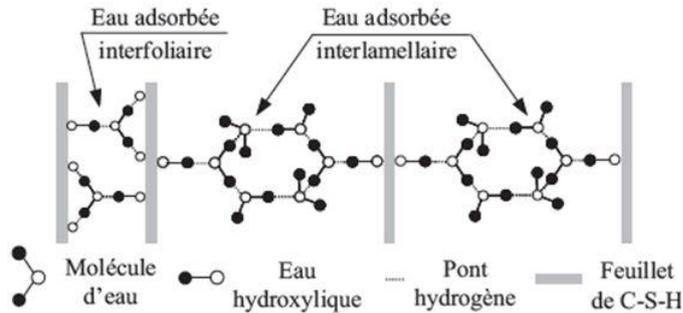
Modèles des silicates hydratés proposé par Feldman et Sereda (2)

Au sein même des C-S-H, l'eau est présente sous trois occurrences différentes :

*L'eau hydroxyle (groupement OH)* : liée aux atomes Si et Ca à la surface des feuillets.

*L'eau interfoliaire (ou interfeuillet)* : liée aux feuillets par des groupements hydroxyles. Elle intervient alors dans la cohésion de la lamelle.

*L'eau interlamellaire* : fixée la surface des lamelles par un hydroxyle, soit liée à d'autres molécules d'eau.



Etat de l'eau dans les C-S-H par Sierra, 1974, cité par Regourd. Schéma explicité par De Sa, 2007 (3)

*Notes et... en savoir plus*

(1) Adam M. Neville, Propriétés des bétons, Eyrolles, 2000.

(2) R. F. Feldman, P. J. Sereda, A model of hydrated Portland Cement paste as deduced from sorption-length change and mechanical properties. Revue des Matériaux de Construction, 1968, n° 6.

(3) Caroline De Sa, Etude hydro-mécanique et thermo-mécanique du béton. Influence des gradients et des incompatibilités. Thèse de l'ENS de Cachan, 2007.

Micheline Regourd, Le béton hydraulique connaissance et pratique, Presse de l'ENPC, 1982, chapitre sur l'eau et chapitre sur l'hydratation.

Husam Mitani, Variations volumiques des matrices cimentaires aux très jeunes âges : approche expérimentale des aspects physiques et microstructuraux. Thèse de l'ENPC, 2003.

# Extension de l'accréditation COFRAC du Lerm à trois nouveaux essais portant sur des indicateurs de durabilité du béton



Dans la perspective d'accompagner au mieux les maîtres d'ouvrage et les acteurs du BTP et de soutenir, dans une démarche d'approche performantielle de la durabilité des ouvrages, la pré-qualification des bétons, nous annonçons, en mai dernier, notre volonté d'extension de notre accréditation à trois nouveaux essais ([lien](#)). Cette extension est officiellement prononcée par le COFRAC Section Laboratoires, à compter du premier septembre 2014 et concerne les essais suivants :

la porosité accessible à l'eau (NF P 18-459)

la perméabilité au gaz (XP P18-463)

le coefficient de diffusion des chlorures (XP P18-462).

Vous pouvez consulter, sur le site du COFRAC, l'ensemble des essais pour lequel notre laboratoire est accrédité :

<http://www.cofrac.fr/annexes/sect1/1-0939.pdf>