

Relation entre l'hydratation des liants hydrauliques et les résistances mécaniques des conglomerats

par F. CAMPUS

RESUME

A la suite des travaux de thèse de M. R. JACQUEMIN et Mlle M. DZULYNSKI, la relation suivante a été établie :

$$R'_b = R'_{b_0} e^{a\gamma}$$

R'_b est la résistance de rupture à la compression;
 R'_{b_0} et a sont des caractéristiques du liant hydraulique;

$$\gamma = \frac{c_h}{c_h + e_l + v'}$$

c_h proportion en volume absolu de ciment hydraté;
 e_l proportion en volume absolu d'eau libre;
 v' proportion en volume absolu de vides dans le conglomerat durci.

Une relation analogue existe pour la résistance à la traction.

Conséquences de ces relations.

Les formules connues exprimant les résistances mécaniques en fonction du facteur ciment-eau (water-cement ratio d'Abrams, Wasserzemenfaktor de Graf) ne résolvent pas le problème posé par le titre de cette communication; elles n'ont même avec lui aucun rapport réel. Elles se rapportent en effet à l'eau totale, c'est-à-dire libre aussi bien que fixée, et au ciment total, hydraté ou non. Elles concernent la composition initiale des conglomerats à l'état frais, avant toute hydratation. Entre cet état et celui du conglomerat durci ayant acquis une résistance solide, que l'on veut exprimer en fonction du facteur ciment-eau, des phénomènes déterminants se sont produits dont le facteur ciment-eau ne tient pas compte : la prise et le durcissement par hydratation du ciment, causes de la résistance mécanique. La remarque paradoxale que l'eau est un poison pour le ciment est le signe de l'imperfection du facteur ciment-eau. Si une partie de l'eau sert de véhicule ou de plastifiant, on ne peut considérer de la même manière l'eau d'hydratation, strictement nécessaire et utile au développement de la résistance mécanique, qui est la conséquence de l'hydratation, son principal effet. Les formules établies en fonction du facteur ciment-eau non seulement n'expriment pas cette relation de cause à effet mais la dénigrent même en considérant toute l'eau comme nuisible à la résistance. Elles renferment de ce fait une erreur systématique qui explique la dispersion considérable de leurs résultats.

La recherche d'une relation effective entre l'hydratation des liants hydrauliques et leur résistance mécanique par les Laboratoires d'essais des constructions du Génie Civil de l'Université de Liège a été un travail de longue haleine auquel ils se sont attachés depuis leur fondation en 1930. Les étapes principales en ont été les thèses de doctorat en sciences appliquées de M. R. JACQUEMIN (1944) (1) et de Mlle M. DZULYNSKI (1953) (2).

En principe, la détermination de l'eau d'hydratation exige d'abord la mesure de la quantité d'eau fixée par le liant. A cet effet, il faut commencer par éliminer l'eau non fixée. Sans entrer dans le détail des recherches préliminaires, notons que R. JACQUEMIN opère par dessiccation en vase clos à 130°C en présence d'H²SO⁴ concentré, tandis que M. DZULYNSKI opère en étuve à vide à la même température sous 60 mm de mercure. L'opération se fait jusqu'à poids constant. Le poids d'eau réellement fixée est obtenu après calcination à 1000°C pendant 2 heures au four électrique.

Pour déterminer à partir du poids d'eau fixée la quantité de ciment hydraté, JACQUEMIN a mis au point la méthode d'hydratation complète par broyage en présence d'un excès d'eau renouvelée. La mesure de la quantité d'eau fixée est faite par la méthode expérimentale précédemment définie. Le résultat a été confronté avec le calcul théorique de l'eau d'hydratation par les formules de Lerch et Bogue (3) établies pour les ciments portland, sur la base de l'analyse centésimale. La concordance satisfaisante des résultats est considérée comme une preuve de la convenance de la méthode expérimentale exposée. Pour exprimer correctement les proportions volumétriques de ciment hydraté, il faut tenir compte du phénomène de contraction du ciment hydraté découvert par Le Châtelier, d'environ 3 % en volume pour le ciment portland, soit 4 à 5 cm³ par 100 grammes de ciment hydraté. Cette détermination a été faite pour les diverses catégories de ciment par mesure au picnomètre. La contraction pour le ciment fondu a été trouvée environ double de celle du ciment portland, ce qui correspond aux indications de M. LAFUMA. Les pesées après calcination doivent faire l'objet de correction pour tenir compte des pertes au feu du ciment et des granulats.

En se référant aux proportions en volumes absolus, selon les notations de R. FERET, à l'état frais :

$$p + s + c + e + v = 1$$

et, à l'état hydraté :

$$p + s + c_a + c_h + e_l + v' = 1$$

c_a , c_h , e_l et v' représentent respectivement les proportions en volumes absolus de ciment anhydre, de ciment hydraté, d'eau libre et de vides dans le conglomerat durci. L'évolution des proportions en volumes absolus de l'état frais à l'état durci pendant l'hydratation progressive peut être suivie par la méthode précédemment indiquée et exprimée par un diagramme tel que celui de la figure 1, extrait de la thèse de Mlle M. DZULYNSKI. Les courbes marquées 1, 2 et 3 correspondent à des modes divers de conservation d'un même mortier de ciment de haut fourneau, respectivement à l'air sec, à l'air humide et sous eau. Sur l'ordonnée finale (âge de 9 mois) figure le point représentatif de l'hydratation totale du ciment. On peut concevoir, selon la composition initiale du conglomerat et le degré d'hydratation atteint :

- 1) que tout le ciment soit hydraté ($c_a = 0$);
- 2) que toute l'eau soit absorbée par l'hydratation ($e_l = 0$);
- 3) qu'en outre dans ce dernier cas, il n'y ait plus de vides ($e_l + v' = 0$)

Pratiquement, c_a , e_l et v' sont toujours différents de zéro.

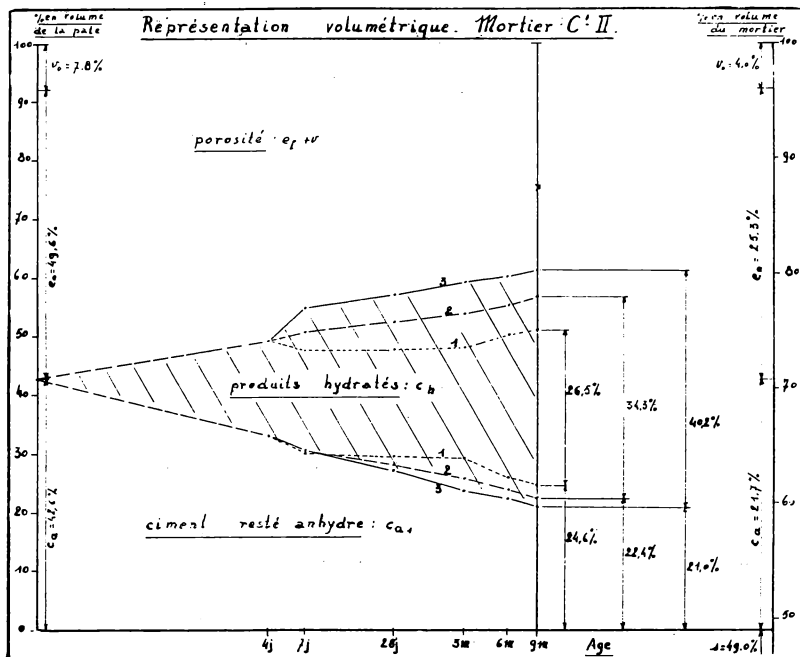
En recherchant une relation par voie de diagrammes entre la résistance à la compression et l'hydratation, M. DZULYNSKI a établi la relation

$$R'_b = R'_{b0} e^{a\gamma}$$

$$\text{ou } \log R'_b = \log R'_{b0} + a\gamma$$

Dans cette formule, R'_b est la résistance à la compression pour un degré d'hydratation défini par

$$\gamma = \frac{c_h}{c_h + e_l + v'}$$



R'_{b0} et a sont des paramètres caractéristiques du ciment. R'_{b0} a le caractère d'une résistance initiale fictive, Sur la base des expériences effectuées, la formule est valable pour des valeurs de γ à partir de 0,10; il n'y a pas eu de mesures effectuées pour des valeurs inférieures de γ .

La loi linéaire en coordonnées semi-logarithmique a été établie pour six ciments de natures différentes, dont trois ciments métallurgiques. Tous les six ont été essayés en pâtes pures et deux seulement, dont un métallurgique, en mortiers de diverses compositions. Pour ces deux derniers ciments, il y avait un grand nombre de points expérimentaux et on a calculé des coefficients de corrélation de 0,9693 et 0,962. La dispersion est nettement inférieure à

celle qui correspond au facteur $\frac{c}{e + v}$ et très modérée;

elle semble provenir seulement d'erreurs accidentelles. Eu égard à la nature et au nombre des opérations effectuées, cette faible dispersion est une preuve du soin du travail et de l'exactitude des principes et des dispositions d'application de la méthode. Par ailleurs, à part la détermination des résistances mécaniques par des presses de bonne qualité, on ne s'est servi que de la balance, instrument de mesure dont la bonne précision est connue.

La loi logarithmique ou exponentielle échappe dans le cas étudié au reproche qu'on lui fait quelquefois de permettre une croissance indéfinie. La valeur de γ est limitée

à $\frac{c_h}{c_h + v'}$ si $e_l = 0$, à $\frac{c_h}{1 - p - s}$ si $c_a = 0$ et on peut dépasser absolument 1, si $c_a = 0$, $e_l = 0$ et $v' = 0$.

La valeur limite est donc $R'_b = R'_{b0} e^{a\gamma_{\max}}$ ou $R'_b = R'_{b0} e^a$ absolument.

Les valeurs maxima de R'_b sont très élevées, atteignant jusque 3000 à 5000 Kg/cm². Or, M. L'HERMITE en France et d'autres expérimentateurs en Amérique ont atteint des résistances de 2500 à 3000 Kg/cm² pour des pâtes de ciment gâchées avec peu d'eau et compactées sous de très fortes pressions.

Les valeurs de R'_{b0} et a sont caractéristiques des ciments; il n'y en a pas encore de valeurs statistiques.

R'_{b0} semble plus grand pour les ciments métallurgiques que pour les portland; il est le plus grand pour le ciment fondu.

a est sensiblement du même ordre de grandeur pour les ciments portland et métallurgique, moindre pour le ciment fondu.

Selon MM. F.L. LOBOB. CARNEIRO et BARCELLOS (4), on a

$$R_b = k R'_{b0} e^{k'}$$

R_b étant la résistance à la traction correspondant à R'_{b0} .

D'où il résulte que $R_b = R_{b0} e^{a'\gamma}$

$$\log R_b = k' \log R'_{b0} + \log k \text{ et } a' = k'a$$

$$\text{Donc } \frac{R_b}{R'_{b0}} = \frac{R_{b0}}{R'_{b0}} e^{(a' - a)\gamma} = K e^{b\gamma}$$

Le rapport des résistances à la traction et à la compression n'est pas constant. Les auteurs précités ont établi

la résistance à la compression par l'essai dit brésilien (compression diamétrale d'un cylindre). Mlle M. DZULYNSKI n'est pas parvenue à établir une relation convenable par l'essai de flexion.

Il résulte de cet exposé que le facteur γ est vraiment le facteur principal de la résistance mécanique des conglomerats hydrauliques; il a le caractère d'un facteur structural. On peut concevoir qu'il régit non seulement la résistance aux actions mécaniques, mais aussi aux actions climatiques, telles que le gel, et à certaines actions agressives, telle que celle de l'eau de mer, donc que d'une manière générale il influe sur la durabilité.

Ce facteur peut s'écrire $\gamma = \frac{c_h}{1 - p - s - c_a}$. Ceci

montre que la partie du ciment non hydratée est assimilable aux matières inertes. Cette remarque suggère la notion du rendement du ciment. En vue de ce rendement, il faut favoriser l'hydratation la plus complète possible. Deux voies sont à considérer pour atteindre ce résultat.

L'étude physico-chimique des constituants des ciments peut établir l'aptitude à l'hydratation, les vitesses d'hydratation, etc... Par exemple, il semble que l'hydratation des ciments métallurgiques soit plus lente que celle des ciments portland, mais plus soutenue dans le temps, mais cela demande à être précisé. Des études de cette nature, par les méthodes physico-chimiques modernes, peuvent conduire à mettre en évidence des influences susceptibles d'intervenir dans les fabrications pour améliorer le rendement des produits.

D'autre part, on est tout naturellement porté à attendre une augmentation du rendement des ciments par une augmentation poussée de la finesse de mouture, amenant la majeure partie des grains en dessous de 10μ . Ceci est déjà industriellement réalisé par des usines belges de ciment portland, qui préconisent effectivement une réduction notable du dosage en ciment, ce qui correspond à une augmentation de rendement. En cimenterie métallurgique, le procédé de broyage humide du laitier, d'origine belge, conduit à des finesses très grandes et à la production de farines de laitier sèches d'extrême finesse et susceptibles d'une longue conservation sans risque d'éventation. Le catalyseur est ajouté seulement lors de la mise en œuvre.

Les résultats favorables de ces progrès industriels sont conformes à la relation présentée plus haut. Elle explique aussi les effets avantageux de toutes les influences augmentant γ : conservation sous eau, étuvage, pression, action du chlorure de calcium, etc... Comme aussi les effets défavorables des causes réduisant γ , telles que les gels précoces et autres, l'isolation excessive du béton frais, etc...

L'importance de l'hydratation peut aussi être influencée par les résistances passives freinant l'accès de l'eau aux grains de ciment. Ceci peut notamment favoriser les granululations discontinues, abstraction faite des caractères purement granulométriques, tout au moins lorsque les dimensions des granulats sont modérées, par exemple ne dépassant pas 15 à 20 mm. Cette influence doit être beau-

coup moindre en cas d'emplois de gros granulats et il semble en effet, à en juger par les résultats obtenus en Belgique pour les bétons de routes, que la supériorité des granululations discontinues sur les granululations continues soit plus aléatoire dans ce cas. En somme, la nouvelle notion de rendement du ciment commande de considérer la granulométrie moins en elle-même que dans la mesure où elle est susceptible d'avantager le facteur γ .

On peut reprocher aux relations $R'_b = R'_{b_0} e^{a\gamma}$ et $R_b = R_{b_0} e^{a'\gamma}$ de ne pas permettre la **prévision** des résistances. Ce n'est en effet pas là leur objet, mais elles sont susceptibles d'y répondre de la même manière que les formules en fonction du facteur ciment-eau. Lorsque l'usage des nouvelles relations et méthodes sera répandu, on pourra établir des valeurs statistiques moyennes de γ pour les divers ciments à différents âges et l'on aura aussi des valeurs statistiques moyennes de R'_{b_0} , R_{b_0} , a et a' . Par leur caractère statistique moyen, ces valeurs ne permettront pas nécessairement des prévisions plus précises que celles qui résultent des formules classiques, mais cela n'est pas exclu, car la méthode de prévision présentera en tous cas un aspect plus rationnel.

Enfin, une conséquence importante de la nouvelle relation est de permettre une méthode absolue d'essai des liants hydrauliques. On sait combien les méthodes actuelles restent discutées en dépit d'une normalisation poussée dans ses derniers raffinements. On retournera à l'essai en pâte pure, anciennement en usage et dont le principe était excellent, mais l'usage insatisfaisant, faute de connaître la relation entre l'hydratation et la résistance. La normalisation sera moins complexe et les facteurs à déterminer seront R'_{b_0} , R_{b_0} , a et a' ; on pourra en déduire des résistances conventionnelles de comparaison ou de qualité à certains âges.

Les dernières recherches qui ont conduit à la thèse de Mlle M. DZULYNSKI ont été subventionnées par le Fonds National de la Recherche Scientifique. Elles ont porté sur des pâtes pures et des mortiers.

Les recherches sont actuellement poursuivies à la faveur d'une nouvelle subvention du F.N.R.S. Les travaux en cours sont les suivants. On vérifie l'application de la relation aux bétons, c'est-à-dire l'extension de l'échelle granulométrique, qui allait de l'ordre du μ à l'ordre du mm, jusqu'à l'ordre du cm. On cherche à établir une méthode simplifiée pour déterminer l'hydratation du ciment dans les bétons. On travaille à établir les bases de la méthode rationnelle d'essais des liants hydrauliques. Enfin on s'attache à perfectionner les conditions techniques des essais en abaissant la température de départ de l'eau non fixée par augmentation du vide. Déjà des résultats appréciables ont été obtenus dans cette voie, qui permettra une détermination plus assurée de l'eau fixée pour les ciments. Par exemple, la méthode initiale de chauffage à 130°C a entraîné un échec pour l'étude du ciment sursulfaté, parce que le sel de Candlot formé par l'hydratation de ce ciment est déjà instable à des températures inférieures.

Ces études sont en progrès et pourront faire l'objet de communications prochaines. On imagine qu'elles peuvent

orienter les recherches sur les ciments dans certaines directions nouvelles et transformer la physionomie traditionnelle des laboratoires d'essais des ciments d'une manière qui parait bien répondre à l'évolution scientifique moderne.

BIBLIOGRAPHIE

- (1) R. JACQUEMIN. Recherches sur l'hydratation des liants hydrauliques. (Bulletin du C.E.R.E.S. Tome II, 1947).
- (2) M. DZULYNSKI. Relation entre la résistance et l'hydratation des liants hydrauliques. (suivi d'une postface de F. CAMPUS) (Bulletin du C.E.R.E.S. Tome VI, 1953).
- (3) R.H. BOGUE. The Chemistry of Portland Cement (Reinhold Publishing Corporation, New York, 1947).
- (4) F.L. LOBOB, CANEIRO et A. BARCELLOS. La résistance à la traction du béton (Bulletin RILEM n° 13, mars 1953).

Résumé de la discussion :

Cet exposé a été suivi d'une discussion à laquelle prirent part notamment MM. Keil, Rey et Cléret de Langavant. Nous résumons ci-dessous les interventions des deux derniers :

Intervention de Mr. REY.

La remarquable étude de Mr. le Prof. Campus est déjà une méthode absolue d'essai, telle que envisagée par l'auteur. Je voudrais cependant faire deux remarques :

1^o) l'auteur fait intervenir dans le coefficient de l'eau libre. Or ce terme ne correspond en réalité à aucune notion bien définie. Les américains Powers et Browgard ont fait paraître une étude intéressante dans le J. Am. Concrete Institute et préféraient utiliser la notion d'eau évaporable (à 20° en présence de perchlorate Hg ou anhydride phosphorique). Le critère devient alors la tension de vapeur de l'atmosphère ambiante en équilibre mais il faut opérer à la température ordinaire. Par exemple une argile smectique à la température de 40°C perd 10 % de plus de son eau d'absorption qu'à 25°C, en présence de P²O⁵. C'est pourquoi je pense que votre chiffre d'eau libre, obtenu à l'étuve à 130° est sûrement à revoir, parcequ'il n'est pas obtenu dans les conditions habituelles de température d'emploi.

2^o) Il y a quelques années, j'ai dû mesurer l'eau libre. Devant l'arbitraire des critères d'eau évaporable, j'ai préféré choisir son complément, c'est à dire la quantité d'eau absorbée chimiquement et physiquement, qu'on peut définir comme faisant partie de la phase solide. On la mesure en immergeant la pâte de ciment dans l'eau et en notant les variations de poussée à la balance hydrostatique enregistreuse (Rev. Mat. Constr. N° du centenaire Le Châtelier). Cette méthode a l'avantage de mesurer la vitesse

d'hydratation, et répond aussi à l'une des questions que vous nous posez. On obtient pour un portland par exemple, une série d'accélération et de paliers correspondant aux vitesses propres d'hydratation des constituants hydrauliques du ciment.

Intervention de Mr. CLERET de LANGAVANT

Je suis pleinement d'accord avec Monsieur CAMPUS relativement à la distinction à faire entre l'eau fixée et l'eau libre.

J'étudie, à l'heure actuelle, la structure de l'aluminate hydraté cubique, j'arrive à la conclusion que six molécules d'eau disparaissent complètement lors de l'hydratation. La formule de constitution de l'aluminate hydrate ne doit pas s'écrire $Al_2O_3 \cdot 3CaO \cdot 6H_2O$, mais bien $(AlO_2)_2 \cdot Ca_3 H_{16}$. Les six molécules d'eau fixées ont complètement disparu.

Mais cette fixation de l'eau s'accompagne d'une diminution de volume très importante. J'ai essayé de reprendre l'expérience classique de Le Châtelier en cherchant à m'affranchir des causes d'erreur résultant de la rigidité du réservoir en verre utilisé par Le Châtelier et de ses variations possibles de volume sous l'effet des contraintes.

Une poche en caoutchouc remplie d'une pâte de ciment, à consistence aussi forte que possible, est placée dans une marmite hermétique du modèle « cuisson sous pression ». L'intérieur de la marmite remplie d'eau, est relié par un syphon à une éprouvette graduée contenant de l'eau. On peut donc mesurer très facilement la diminution de volume du contenu de l'appareil occasionné par l'hydratation du ciment. Cette diminution de volume est de l'ordre de 6 % en 24 heures. Malheureusement, cette contraction se produit pour la plus grande partie alors que la pâte de ciment est encore à l'état plastique.

La réduction de volume observée correspond donc à la réduction du volume absolu, mais ne nous renseigne pas sur les variations positives ou négatives, du volume apparent — solide —. Le CHATELIER admettait, par intuition, que le volume apparent augmente, et il expliquait ainsi la rupture ultérieure du réservoir d'essais. FREYSSINET admet qu'il peut y avoir rupture par contraction de volume apparent et explique ainsi les ruptures. Certains essais où j'ai obtenu, après 48 heures, la rupture des gobelets en verre mince, remplis d'une pâte de ciment et recouverts d'une lame en verre s'opposant à l'évaporation, m'ont conduit à penser qu'il se produisait, au début, des phénomènes de contraction de volume apparent très importants, qui peuvent expliquer certaines ruptures de dalle, et que ce n'est que par la suite que se produit le gonflement du gel de ciment durci.

Réponse de M. CAMPUS

Il est d'accord avec M. REY sur l'incertitude concernant la détermination de l'eau libre. Il n'a pu entrer dans le détail de cette question; il renvoie aux thèses citées. Il a été fait choix d'une méthode définie, en un certain sens conventionnelle, mais déterminée au mieux. L'étude de la question est poursuivie selon des voies qui concordent avec les observations et les suggestions de M. REY, qui sont sincèrement appréciées. Il en est de même des observations de M. CLERET de LANGAVANT sur les variations de volume.