

Les méthodes de calcul pour le bilan des alcalins actifs dans les ciments

Philippe TOUZÉ

Ingénieur des Travaux publics de l'État
Chef de la section Analyse et expertise des matériaux
Service Physico-chimie des matériaux
Laboratoire central des Ponts et Chaussées

Présentation

Bruno GODART

Ingénieur divisionnaire des Travaux publics de l'État
Chef de la division Fonctionnement et durabilité des ouvrages d'art
Laboratoire central des Ponts et Chaussées

Lors de la révision des recommandations provisoires pour la prévention des désordres dus à l'alcali-réaction publiées en 1991, il est apparu rapidement qu'une méthode expérimentale directe d'évaluation de la teneur en alcalins actifs des ciments s'avérait nécessaire. En effet, pour pouvoir appliquer l'une des voies possibles de prévention fondée sur la limitation de la teneur en alcalins des bétons, il est nécessaire de connaître avec une précision suffisante l'apport en alcalins des ciments. Or, le document de 1991 ne proposait qu'une méthode analytique faisant appel à des données qui n'étaient pas toujours aisément accessibles, particulièrement en matière de contrôle.

Un groupe de travail réunissant les laboratoires des sociétés cimentières, le Centre d'expérimentation pour le bâtiment et les travaux publics (CEBTP), le Laboratoire régional des Ponts et Chaussées (LRPC) de Lille et le Laboratoire central des Ponts et Chaussées (LCPC) a alors été constitué sous le pilotage conjoint du LCPC et de l'Association technique de l'industrie des liants hydrauliques (ATILH). Ce groupe de travail avait pour objectif de mettre au point et de valider une méthode expérimentale de détermination des alcalins actifs sur échantillon de ciment. Cette méthode devait être simple d'application et suffisamment précise eu égard à la variabilité admise pour l'évaluation de la teneur en alcalins actifs des bétons.

La méthodologie proposée par F.-X. Deloye, à l'époque chef de la section Chimie analytique au LCPC, fut alors testée avec succès dans le cadre d'essais croisés entre les divers laboratoires participant au groupe de travail. Elle fut ensuite acceptée par le Comité technique Alkali-réaction, puis incorporée dans l'annexe E des recommandations de 1994.

La note technique qui suit présente la démarche suivie pour valider la méthode expérimentale proposée, et donne les principaux résultats obtenus lors des essais interlaboratoires.

Introduction

Les recommandations pour la prévention des désordres dus à l'alcali-réaction (version 1994) [1] proposent deux méthodes de calcul pour le bilan des alcalins actifs d'un échantillon de ciment de type CPA-CEM I, CPJ-CEM II et CLC-CEM V.

■ La **première méthode** repose sur la **connaissance des teneurs en alcalins totaux** sur l'ensemble des constituants entrant dans la composition des ciments (clinker, gypse, fines calcaires, laitier, cendres volantes, pouzzolanes, etc.) ainsi que de leurs proportions respectives dans le mélange. Mais, en pra-

tique, cette méthode n'est applicable uniquement que par les producteurs de ciment qui ont accès unilatéralement à ces informations.

■ La **seconde méthode** repose sur des **résultats expérimentaux** obtenus directement sur un prélèvement de ciment. À partir de données régulièrement publiées par l'AFNOR [2] et d'analyses chimiques réalisées selon une méthode d'essai parfaitement définie [3], les utilisateurs de ciment peuvent alors facilement estimer le bilan en alcalins actifs sur leurs propres matériaux.

L'objectif principal de cette note technique est de présenter les résultats des essais croisés, effectués par les laboratoires des sociétés cimentières françaises (Caltia, Cedest, Ciments Lafarge, Origny, Vicat), le LCPC, le LRPC de Lille et le CEBTP [4], dans le but de valider cette seconde méthode.

Définition

Dans les ciments, les alcalins se présentent sous forme d'oxydes de sodium (Na_2O) et de potassium (K_2O). Afin de simplifier l'expression des résultats, la teneur en alcalins (totaux, solubles ou actifs) est exprimée sous forme d'**alcalins équivalents** (Na_2O équivalents) en appliquant la formule suivante :

$$\% \text{ Alcalins équivalents} = \% \text{ Na}_2\text{O} + 0,658 \text{ K}_2\text{O}$$

où 0,658 correspond au rapport des masses molaires $\text{Na}_2\text{O}/\text{K}_2\text{O}$.

La totalité des alcalins ne participe pas systématiquement au phénomène d'alcali-réaction. Seuls, ceux qui sont capables de passer en solution à plus ou moins long terme dans la pâte de ciment, y participent réellement. Les méthodes d'essai s'intéressent donc à cette catégorie d'alcalins, désignée par convention **alcalins actifs**.

Le bilan des alcalins actifs

Méthode des constituants (A_1)

Cette méthode d'évaluation des alcalins actifs dans les ciments a été publiée en janvier 1991 dans le document officiel « Recommandations provisoires pour la prévention des désordres dus à l'alcali-réaction ». Elle ne peut s'appliquer qu'en phase de fabrication, lorsqu'il est possible de contrôler séparément toutes les matières premières (clinker, gypse, fines calcaires, laitier, cendres volantes, pouzzolanes, etc.) entrant dans la composition des ciments.

Le principe du calcul consiste alors à connaître la teneur en alcalins totaux sur chaque constituant, à en affecter un coefficient d'activité puis à appliquer une relation conventionnelle pour finalement évaluer la teneur en alcalins actifs dans le ciment.

$$A_1 = (I - G) (K \cdot a_K + V \cdot 0,17 \cdot a_V + L \cdot 0,5 \cdot a_L + S \cdot 0,5 \cdot a_S + Z \cdot 0,17 \cdot a_Z) + G \cdot A_G$$

Dans cette relation, les termes a_X et X ($X = K, V, L, S, Z$ ou G) correspondent respectivement aux teneurs en alcalins totaux équivalents et aux pourcentages en constituants, précisés dans la liste de la marque NF Liants hydrauliques. On désigne alors par K le clinker, V les cendres volantes, L le calcaire, S le laitier, Z les pouzzolanes naturelles et G le gypse. Ils sont liés par la relation (hors gypse) :

$$K + (V + L + S + Z) = 1$$

Pour chaque constituant, un coefficient « d'activité » en alcalins a également été défini :

- > 1 pour le clinker et le gypse,
- > 0,5 pour les laitiers et les fines calcaires,
- > 0,17 pour les cendres volantes et les pouzzolanes naturelles.

Cependant, cette méthode présente l'inconvénient majeur d'être plutôt un contrôle de conformité des différentes matières premières introduites dans le ciment qu'une véritable caractérisation des alcalins actifs sur le produit final.

Pour un laboratoire d'analyse indépendant, il est donc parfaitement impossible d'estimer de façon autonome le bilan en alcalins sur un simple prélèvement de ciment. En effet, il faut s'assurer de l'origine exacte de l'échantillon, disposer des résultats statistiques en alcalins totaux des différents constituants et se fier au pourcentage de gypse annoncé par le cimentier. La difficulté d'obtenir l'ensemble de ces informations et de contrôler leurs justesses limitent considérablement l'utilisation de cette méthode, sachant que le bilan en alcalins dépend alors substantiellement des données fournies par les cimentiers.

Dans ces conditions, les utilisateurs de ciment en partenariat avec les sociétés cimentières françaises (Calcia, Ciments Lafarge, Origny et Vicat) ont recherché une méthode alternative pour estimer directement le bilan en alcalins actifs sur un prélèvement de ciment anhydre, sans disposer d'autres informations que celles fournies officiellement par la marque NF Liants hydrauliques. Pour valider la méthode proposée par F.-X. Deloye du LCPC, il s'est avéré nécessaire de lancer une campagne d'essais croisés pilotée conjointement par le LCPC et l'ATILH et testée par les laboratoires des cimentiers, le LCPC, le LRPC de Lille et le CEBTP.

Méthode expérimentale (A_2)

Cette seconde méthode repose sur la répartition des alcalins, solubles et insolubles, issus des différents constituants du ciment

au prorata de ces derniers et affectés d'un coefficient d'activité. Nous obtenons alors la relation suivante :

$$A_2 = 0,17 \times \{(Z + V)/\text{Ins.}\} (a_i - a_s) + 1 \times \{(K + G)/\text{Sol.}\} \times a_s + 0,5 \times \{(L + S)/\text{Sol.}\} \times a_s$$

Cependant, il est possible de simplifier cette formule en considérant les hypothèses ci-dessous :

① La fraction insoluble (Ins.) correspond à la teneur en résidu insoluble (r), déterminée par une attaque à l'acide nitrique sur un prélèvement de ciment, et suit la relation suivante : $\text{Ins.} + \text{Sol.} = 1$,

⇒ d'où $\text{Sol.} = 1 - \text{Ins.} = 1 - r$.

② La teneur en clinker et gypse correspond au ciment sans les ajouts (J),

⇒ d'où $K + G = 1 - J$.

③ Nous supposons que le résidu insoluble (r) d'un ciment ne peut provenir que des cendres volantes et des pouzzolanes, les autres constituants ayant une contribution très négligeable,

⇒ d'où $Z + V = r$

④ Nous supposons aussi que les ajouts solubles du ciment ne peuvent provenir que du laitier et du calcaire, les autres constituants ayant une contribution très négligeable,

⇒ d'où $L + S = J - r$.

Dans ces conditions, la formule initiale se simplifie considérablement et ne dépend plus que de quatre paramètres accessibles par une analyse chimique (a_i , a_s et r) et par la liste des produits de la marque NF Liants hydrauliques (J).

$$A_2 = 0,17 \times (a_i - a_s) + \frac{\{(1 - J) + 0,5 \times (J - r)\}}{1 - r} \times a_s$$

où

> a_i : alcalins totaux équivalents,

> a_s : alcalins solubles équivalents,

> J : teneur en constituants du ciment, autres que le clinker (laitier, pouzzolanes, cendres, etc.),

> r : teneur en résidu insoluble.

• La teneur J est déterminée sur la base des indications figurant pour chaque ciment dans la liste de la marque NF Liants hydrauliques,

• Les alcalins totaux (a_t) correspondent à l'ensemble des alcalins présents dans un ciment. Ils sont dosés par photométrie de flamme (norme EN 196-21) ou par toute autre méthode équivalente.

• Les alcalins solubles (a_s) correspondent aux alcalins solubilisés par une attaque à l'acide nitrique au 1/50. Cette mise en solution sélective permet de dissocier la partie insoluble du ciment (cendres volantes, fumées de silice, pouzzolanes naturelles) de la fraction liante (clinker, gypse, laitiers de haut fourneaux) et calcaire, facilement solubles aux acides. Ils sont dosés aussi par photométrie de flamme (norme EN 196-21) ou par toute autre méthode équivalente. Dans le même temps, la teneur en résidu insoluble (r) est déterminée par une simple pesée du résidu de filtration après calcination à 1 000 °C.

Essais interlaboratoires

Le programme des essais interlaboratoires s'est organisé en deux phases successives.

■ La première étape a permis de mettre au point une méthode expérimentale sur la base de trois

ciments synthétiques caractéristiques des ciments industriels visés.

■ La seconde étape a ensuite consisté à valider cette méthode expérimentale sur une large gamme d'échantillons représentatifs des ciments industriels commercialisés en France.

Établissement de la méthode expérimentale

• Dans un premier temps, notre étude a porté spécifiquement sur l'évaluation des alcalins actifs selon la méthode des constituants (A_1) à travers trois ciments synthétiques, préparés spécialement dans les laboratoires de recherche des cimentiers (Calcia, Lafarge, Origny). Ces ciments ont été choisis en fonction du type et de la teneur en constituants (les pourcentages en constituants sont donnés hors gypse).

Pour les ciments **Calcia**, un CLC-CEM V/A S22V22Z2 contenant :

- > 22 % de laitier,
- > 22 % de cendres volantes,
- > 2% de pouzzolanes,
- > 54 % de clinker.

Pour les ciments **Lafarge**, un CPJ-CEM II/B S9V12L8 contenant :

- > 9 % de laitier,
- > 12 % de cendres volantes,
- > 8 % de calcaire,
- > 71 % de clinker.

Pour les ciments **d'Origny**, un CPJ-CEM II/B S8,5L15 contenant :

- > 8,5 % de laitier,
- > 15 % de calcaire,
- > 76,5 % de clinker.

Comme nous avons également reçu un prélèvement de chacun des constituants des ciments, nous avons pu comparer nos estimations en alcalins actifs par rapport aux valeurs annoncées par les cimentiers. Nous constatons alors que les écarts obtenus entre les résultats du LCPC et ceux des laboratoires cimentiers sont très négligeables (tableau I). De plus, bien que les trois ciments soient de compositions radicalement différentes, l'estimation en alcalins actifs apparaît toujours reproductible.

• Dans un second temps, nous avons mené une campagne d'essai élargie aux sept laboratoires concernés par l'évaluation des alcalins actifs selon la méthode expérimentale (A_2) à travers les mêmes ciments synthétiques.

Les premiers résultats furent plutôt encourageants comme méthode alternative pour estimer les alcalins actifs sur prélèvement (tableau II). Pour un même ciment, la dispersion analytique entre laboratoires est non seulement réduite, mais surtout l'écart entre les deux méthodes apparaît satisfaisant (inférieur à 10%) pour les producteurs comme pour les utilisateurs.

TABLEAU I
Évaluation des alcalins actifs selon la méthode des constituants : ciments synthétiques

Constituant	Coefficient d'activité en alcalins	CLC-CEM V/A (Calcia)			CPJ-CEM II/B (Lafarge)			CPJ-CEM II/B (Origny)				
		LCPC (%)	LRPC Lille (a_t)	Calcia (a_t)	LCPC (%)	CEBTP (a_t)	Lafarge (a_t)	LCPC (%)	Origny (a_t)			
										(a_s)	(a_s)	(a_s)
Clinker	K 1	54	0,59	0,61	0,59	71	0,69	0,67	0,64	76,5	0,93	0,93
Gypse	G 1	5	0,05	0,08	0,01	1,4	0,07	0,11	0,09	5,2	0,04	0,03
Laitiers	S 0,5	22	0,56	0,59	0,49	9	0,51	0,44	0,46	8,5	0,78	0,76
Cendres	V 0,17	22	1,48	1,39	1,39	12	0,23	0,35	0,37	0	0	0
Pouzzolanes	Z 0,17	2	3,53	3,33	3,14	0	0	0	0	0	0	0
Calcaires	L 0,5	0	0	0	0	8	0,33	0,28	0,29	15	0,05	0,03
		105				101,4				105,2		
Méthode A_1			0,43	0,44	0,41		0,52	0,51	0,53		0,71	0,71
Moyenne			0,43				0,52				0,71	

Compte tenu des imprécisions sur les dosages et les teneurs en constituants, l'estimation en alcalins actifs directement appliquée sur échantillon de ciment est *a priori* bien adaptée aux exigences de chacun.

Validation de la méthode expérimentale

Comme les bilans en alcalins actifs, appliqués initialement sur les trois ciments de laboratoire,

ont donné des résultats très proches avec les deux méthodes proposées, la méthode expérimentale a été testée plus largement sur une série de prélèvements représentatifs des ciments industriels actuellement commercialisés en France.

• Les mêmes cimentiers impliqués dans la première phase du projet (Calcia, Lafarge, Origny) ont alors sélectionné au total douze échantillons de ciment couvrant la gamme CPJ-CEM II et

CLC-CEM V. À partir des données statistiques issues des contrôles périodiques des constituants mélangés ultérieurement dans les ciments et des proportions déclarées de ces différents constituants, **chaque cimentier a alors estimé sur ses propres ciments les bilans en alcalins actifs selon la méthode des constituants (A_1)**.

L'ensemble des résultats est présenté en détail dans le tableau III.

TABEAU IV
Évaluation des alcalins actifs selon la méthode expérimentale : ciments industriels

Type de ciment	Organisme	a_t	a_s	J (%)	r (%)	Méthode A_2	Méthode A_1	Écart
Lafarge								
CPJ-CEM II/A 32,5	Lafarge	0,59	0,27	16	14,64	0,32	0,30	10,12
	LCPC	0,60	0,29	16	13,47	0,34		
CPJ-CEM II/A 42,5	Lafarge	0,32	0,31	15	0,16	0,29	0,31	4,15
	LCPC	0,33	0,33	15	0,27	0,31		
CPJ-CEM II/A 32,5	Lafarge	0,54	0,54	18	0,12	0,49	0,55	9,74
	LCPC	0,55	0,55	18	0,29	0,50		
CPJ-CEM II/A 42,5	Lafarge	0,60	0,59	13,5	0,53	0,55	0,61	5,67
	LCPC	0,63	0,64	13,5	0,90	0,60		
Calcia								
CPJ-CEM II/B 32,5	Calcia	0,40	0,42	30	1,28	0,36	0,36	0,62
	LCPC	0,41	0,45	30	0,66	0,38		
	CEBTP	0,44	0,39	30	0,78	0,34		
CLC-CEM V/A 32,5	Calcia	1,12	0,44	46	17,94	0,48	0,43	10,15
	LCPC	1,12	0,44	46	17,06	0,48		
	CEBTP	1,09	0,42	46	17,74	0,46		
CLC-CEM V/A 32,5	Calcia	0,88	0,51	46	16,56	0,48	0,39	19,18
	LCPC	0,89	0,42	46	16,34	0,43		
	CEBTP	0,86	0,52	46	16,57	0,49		
CLC-CEM V/A 32,5	Calcia	0,69	0,43	47	19,51	0,40	0,41	4,23
	LCPC	0,63	0,42	47	19,07	0,38		
	CEBTP	0,69	0,42	47	19,39	0,39		
Origny								
CPJ-CEM II/A 32,5	Origny	1,14	0,63	20	14,30	0,70	0,68	2,81
	LCPC	1,17	0,59	20	13,51	0,67		
	CEBTP	1,12	0,54	20	14,23	0,62		
CPJ-CEM II/B 32,5	Origny	0,70	0,42	28	8,40	0,42	0,39	12,02
	LCPC	0,73	0,47	28	8,98	0,47		
	CEBTP	0,70	0,42	28	8,50	0,42		
CPJ-CEM II/B 32,5 R	Origny	0,91	0,81	25	4,30	0,74	0,68	7,75
	CEBTP	0,93	0,79	25	3,57	0,73		
CLC-CEM V/A 32,5	Origny	1,15	0,47	46	19	0,51	0,54	9,40
	CEBTP	1,10	0,43	46	18,45	0,47		
Écart moyen								7,99

• Dans une **seconde étape**, le **groupe de travail (LCPC, CEBTP et les cimentiers directement concernés)** a testé la **méthode expérimentale (A₂) sur les douze échantillons**. Nous avons alors observé que les ordres de grandeur sont bien respectés entre les deux méthodes de calcul (tableau IV). Pour un même ciment, la dispersion entre laboratoires reste correcte, mais surtout nous constatons un bon accord entre les deux méthodes de détermination des alcalins actifs, avec une moyenne générale des écarts en dessous de 10 %. Compte tenu des incertitudes liées aux prélèvements et aux analyses, ces différences sont jugées satisfaisantes.

Conclusion et perspective

L'objectif du groupe de travail, composé de cimentiers (Calcia, Lafarge, Origny, Vicat) et de laboratoires représentant les utilisateurs de ciment (LCPC, LRPC de Lille, CEBTP), était d'établir ensemble une méthode de calcul des alcalins équivalents actifs applicable directement sur un prélèvement de ciment sans disposer d'informations plus ou moins confiden-

tielles. Cette méthode devra donc permettre aux laboratoires d'analyses indépendants d'estimer facilement le bilan en alcalins actifs, tout en restant cohérent avec la méthode des constituants (A₁) utilisée en routine par les cimentiers.

La méthode expérimentale repose sur la détermination de quatre paramètres intrinsèques du ciment. Il suffit simplement de doser les alcalins totaux et les alcalins solubles dans l'acide nitrique, de quantifier la teneur en résidu insoluble et de noter la teneur globale en constituants autres que le clinker dans la liste de la marque NF Liants hydrauliques.

Les premiers essais croisés, réalisés sur trois ciments synthétiques, ont permis de définir une formule expérimentale (A₂), satisfaisant les exigences du groupe. Dans une seconde étape, cette formule a été validée sur une série de douze ciments industriels suite au bon accord entre les deux méthodes de calcul. En effet, nous avons toujours observé un écart inférieur à 10 %, ce qui est parfaitement admissible compte tenu des incertitudes sur les prélèvements et les analyses ainsi que de la variabilité des proportions relatives de chaque constituant dans un ciment.

À l'issue de ces essais interlaboratoires, la méthode expérimentale a donc été adoptée dans l'annexe E de la dernière version des recommandations pour la prévention des désordres dus à l'alcali-réaction (juin 1994).

RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- [1] LCPC (1994), *Recommandations pour la prévention des désordres dus à l'alcali-réaction.*
- [2] AFNOR, *Liste des ciments conforme à la marque NF Liants hydrauliques.*
- [3] TOUZÉ Ph., GODART B. (1997), *Évaluation de la teneur en alcalins équivalents actifs dans les ciments, Méthode d'essai LPC, 48.*
- [4] POLLET B. (1994), *Détermination des alcalins actifs dans un échantillon de ciment, Projet 93-10T, ATILH.*