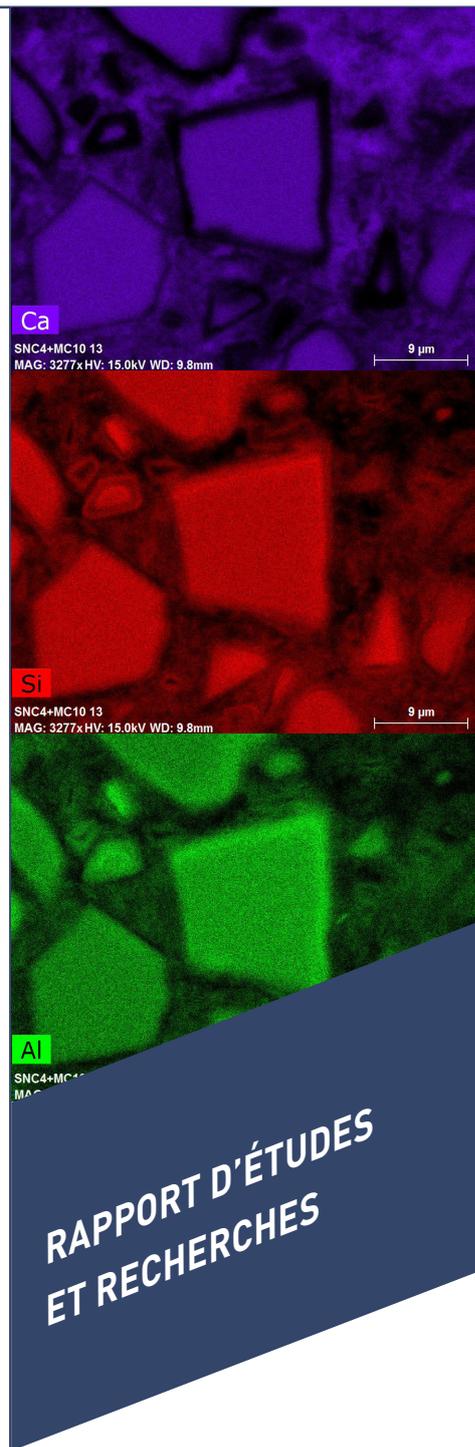


# Accélération du durcissement des liants à base de laitier de haut fourneau pour les produits en béton

François Jacquemot



# Accélération du durcissement des liants à base de laitier de haut fourneau pour les produits en béton

## Avant-propos

Ce rapport est articulé en deux parties :

- la première partie est destinée au lecteur qui souhaite apprécier très rapidement si l'étude évoquée le concerne, et donc si les méthodes proposées ou si les résultats indiqués sont directement utilisables pour son entreprise ;
- la deuxième partie de ce document est plus technique ; on y trouvera donc tout ce qui intéresse directement les techniciens de notre industrie.

© 2014 CERIB – CS 10010 – 28233 Epernon Cedex

ISSN 0249-6224 – EAN 9782857552567

354.E – décembre 2015

Tous droits de traduction, d'adaptation et de reproduction  
par tous procédés réservés pour tous pays.

*Le Code de la propriété intellectuelle n'autorisant, aux termes des alinéas 2 et 3 de son article L. 122-5, d'une part, que les « copies ou reproductions strictement réservées à l'usage privé du copiste et non destinées à une utilisation collective » et, d'autre part, que les analyses et les courtes citations dans un but d'exemple et d'illustration, « toute représentation ou reproduction intégrale, ou partielle, faite sans le consentement de l'auteur ou de ses ayants droit ou ayants cause, est illicite » (article L. 122-4).*

*Cette représentation ou reproduction, par quelque procédé que ce soit, constituerait donc une contrefaçon exposant son auteur à des poursuites en dommages et intérêts ainsi qu'aux sanctions pénales prévues à l'article L. 335-2 du Code de la propriété intellectuelle.*

## Sommaire

---

<b>1. Synthèse générale de l'étude</b>	<b>5</b>
1.1. Domaine concerné	5
1.2. Problématique	5
1.3. Apport de l'étude	5
1.4. Intérêt et conséquences	6
<b>2. Dossier de l'étude</b>	<b>9</b>
Manuscrit de thèse	11



# 1. Synthèse générale de l'étude

---

## 1.1. Domaine concerné

Aujourd'hui, la plupart des usines de préfabrication utilisent des ciments qui conduisent à un durcissement rapide des bétons, les ciments Portland de type CEM I généralement, pour une question de productivité. Les liants à base de laitier (par exemple les ciments au laitier CEM II, CEM III ou ciment + laitier sous forme d'addition), à l'origine d'une plus faible émission de CO<sub>2</sub>, commencent à être employés pour certaines applications spécifiques.

Les laitiers granulés moulus de haut fourneau, coproduits de l'industrie sidérurgique, sont dotés d'une activité hydraulique latente. Leur apport aux matrices cimentaires des points de vue chimiques et mécaniques est connu depuis longtemps mais l'intérêt qu'on leur porte est croissant ces dernières années compte tenu des préoccupations liées au développement durable. Leur inconvénient pour la préfabrication réside dans le fait que les laitiers conduisent à des liants moins réactifs à court terme que le ciment Portland.

Ainsi, il devient essentiel d'innover pour trouver des solutions à la fois viables économiquement, satisfaisantes du point de vue environnemental et qui soient adaptées à la réalisation de produits préfabriqués.

## 1.2. Problématique

La présente recherche, menée dans le cadre d'un partenariat entre le CERIB et l'École des Mines de Douai, a pour finalité d'accélérer le durcissement des liants à base de laitier granulé moulu de haut fourneau pour l'industrie du béton à travers une synergie entre les activations chimiques et thermiques. Ces solutions ont pour vocation de réduire l'impact environnemental des produits préfabriqués tout en maintenant un niveau de performance mécanique élevé et en étant industriellement viables.

Plus précisément, il s'agit d'obtenir sur des bétons incluant une forte teneur en laitier de haut fourneau, des résistances à court terme équivalentes à celles obtenues sur des bétons à base de ciment Portland de type CEM I 52,5, en se plaçant dans des conditions représentatives de celles de l'industrie de la préfabrication. L'objectif de résistance à la compression a donc été fixé à une valeur supérieure à 20 MPa à 8 heures après traitement thermique à 65 °C.

L'activation par voie chimique des laitiers seuls (c'est-à-dire un liant sans ciment Portland) ou en présence de ciment Portland (à hauteur de 50 % dans le liant) a été l'objet principal des travaux expérimentaux.

## 1.3. Apport de l'étude

Le dossier de l'étude correspond au manuscrit de thèse de François Jacquemot, soutenue le 27 novembre 2014. On y trouvera l'ensemble des résultats expérimentaux ainsi qu'une description détaillée des concepts physico-chimiques utilisés.

L'activation alcaline du laitier par le carbonate de sodium couplée à une activation thermique a permis d'atteindre et parfois même de dépasser l'objectif de résistance à la compression à court terme. Les performances mécaniques à plus longs termes plafonnent à un niveau inférieur à celui du ciment Portland mais demeurent compatibles avec de nombreuses applications de produits en béton.

Le développement rapide des résistances mécaniques n'est toutefois pas induit par l'activation du laitier à proprement parlé mais par la précipitation d'un composé hydraté probablement à base de carbonate de sodium et/ou calcium qui occupe un volume important conduisant ainsi à une forte réduction de la porosité. L'évolution de ce composé hydraté initial, en fonction du temps et des conditions (principalement hydriques) du milieu, est un des paramètres clés quant à l'évolution des propriétés mécaniques, des variations dimensionnelles et même de la durabilité de ces systèmes chimiques complexes. Deux phénomènes ayant des effets antagonistes semblent se produire : d'une part, la déstabilisation par séchage ou par transformation du composé initial tend à augmenter la porosité des mortiers et d'autre part, l'hydratation du laitier sur de longues périodes tend à la diminuer.

Dans le cas des mélanges à base de laitier et ciment Portland, la méthode trouvée pour accélérer le laitier seul basée sur la formation initiale d'un composé occupant un volume important n'est pas valide. Ainsi, des moyens plus conventionnels ont été employés pour atteindre l'objectif de résistances à la compression. Ce dernier est atteint par l'ajout en faibles quantités de sulfate de sodium et de chlorure de sodium, couplés au traitement thermique. L'ajout supplémentaire de germes de silicate de calcium hydraté (C-S-H) permet d'améliorer encore la performance pour arriver à l'objectif.

## 1.4. Intérêt et conséquences

Une évaluation environnementale et économique de certaines solutions développées a été réalisée de manière comparative (figure 1). Les solutions proposées conduisent à une empreinte environnementale significativement plus faible que la référence à base de ciment Portland. L'évaluation économique montre également que les compositions étudiées n'induisent pas de surcoût.

Sous couvert de valider leur durabilité, les solutions développées sont en plusieurs points plus avantageuses que la référence à base de ciment Portland de type CEM I 52,5.

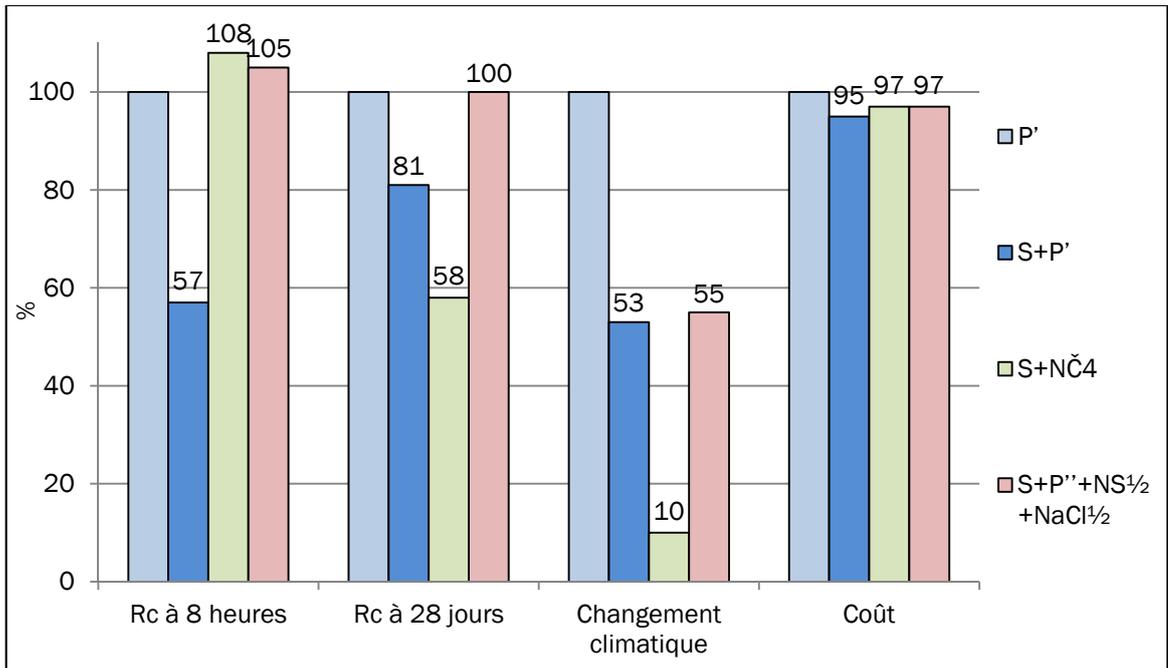


Figure 1 : Synthèse de l'analyse comparative des solutions développées.

P' : Mortier de référence à base de ciment Portland uniquement (base de comparaison)

S+P' : Mortier de référence à base de laitier (50%) et ciment Portland (50 %)

S+NČ4 : Mortier sans ciment Portland à base de laitier activé par du carbonate de sodium

S+P'+NS½+NaCl½ : Mortier à base de laitier et ciment Portland accéléré par l'ajout de faibles quantités de sulfate de sodium et de chlorure de sodium



## 2. Dossier de l'étude

---



**N° D'ORDRE : 41557**

**MINES DOUAI**



**UNIVERSITÉ DE LILLE 1**



## **THESE**

présentée en vue  
d'obtenir le grade de

## **DOCTEUR**

en

Spécialité : Géosciences

Par

**François JACQUEMOT**

**DOCTORAT DELIVRE CONJOINTEMENT  
PAR MINES DOUAI ET L'UNIVERSITE DE LILLE 1**

Titre de la thèse :

# **ACCÉLÉRATION DU DURCISSEMENT DES LIANTS À BASE DE LAITIER DE HAUT FOURNEAU POUR LES PRODUITS PRÉFABRIQUÉS EN BÉTON**

Soutenue le 27 novembre 2014 devant le jury d'examen :

<b>Rapporteur</b>	<b>Gilles ESCADEILLAS, UPS Toulouse</b>
<b>Rapporteur</b>	<b>Eric GARCIA-DIAZ, École des Mines d'Alès</b>
<b>Examineur</b>	<b>Ahmed LOUKILI, Ecole Centrale de Nantes</b>
<b>Examineur</b>	<b>Patrick ROUGEAU, CERIB</b>
<b>Examineur</b>	<b>Arnaud SCHWARTZENTRUBER, Rector Lesage</b>
<b>Directeur de thèse</b>	<b>Denis DAMIDOT, Ecole des Mines de Douai</b>

Laboratoire d'accueil : Département Génie Civil & Environnemental de MINES Douai  
École Doctorale SMRE 104 (Lille I)



# SOMMAIRE

<b>I Introduction générale</b> .....	15
<b>II Etat des connaissances sur l'accélération des liants à base de laitier de haut fourneau</b> .....	17
1 Le laitier de haut fourneau.....	17
1.1 Obtention du laitier granulé .....	17
1.2 Description physico-chimique.....	18
1.3 Dissolution .....	19
2 L'activation calcique du laitier de haut fourneau .....	20
3 L'activation alcaline du laitier de haut fourneau .....	21
3.1 Activateurs alcalins .....	21
3.2 Hydratation .....	23
3.3 Propriétés à l'état frais.....	27
3.4 Propriétés à l'état durci .....	28
4 L'activation sulfatique du laitier de haut fourneau.....	30
4.1 Produits d'hydratation .....	30
4.2 Activation calcio-sulfatique.....	30
4.3 Activation sodo-sulfatique .....	30
5 L'activation du laitier de haut fourneau en présence de ciment Portland .....	31
5.1 Généralités sur le ciment Portland .....	31
5.2 Hydratation du mélange de laitier et ciment Portland .....	31
5.3 Activation chimique .....	32
5.4 Autres moyens d'accélération .....	34
6 Bilan de l'état de l'art.....	35
<b>III Approche théorique de l'accélération du durcissement et choix des solutions étudiées</b> .....	37
1 Introduction .....	37
2 Mortier P .....	38
2.1 Résistances à la compression.....	39
2.2 Avancement réactionnel.....	40
2.3 Volume des hydrates .....	42
3 Mortier S .....	45
4 Mortier S+P .....	47
4.1 Cas 1 : P n'est pas accéléré .....	50
4.2 Cas 2 : P est très fortement accéléré .....	50
4.3 Cas 3 : P et S sont accélérés modérément .....	51
5 Solutions envisagées pour accélérer l'hydratation .....	51
5.1 Activation thermique plus poussée .....	51
5.2 Activation chimique des mortiers à base de laitier.....	54
5.3 Solution additionnelles pour atteindre l'objectif.....	55
5.4 Choix des solutions étudiées dans ce mémoire .....	57
<b>IV Mortiers de référence</b> .....	59
1 Mortiers de référence P .....	59
1.1 Mortiers P' à base de ciment du lot n° 1.....	59
1.2 Mortiers P'' à base de ciment du lot n° 2.....	61
2 Mortiers de référence S + P .....	64
2.1 Mortiers S + P' à base de ciment du lot n° 1 .....	64
2.2 Mortiers S + P'' à base de ciment du lot n° 2 .....	67
3 Mortier de référence S.....	69
4 Conclusion.....	72
<b>V Accélération de la cinétique de durcissement des mortiers de laitier (Mortiers S)</b> .....	73
1 Influence de différentes solutions alcalines sur les performances des mortiers de laitier S .....	73

1.1 Influence de sels de sodium.....	73
1.2 Influence de sels de magnésium et de calcium.....	75
2 Influence du carbonate de sodium sur les performances des mortiers S.....	77
2.1 Influence du dosage en carbonate de sodium.....	77
2.2 Etude approfondie de la composition S + NČ4.....	82
2.3 Influence de la réduction du dosage en eau sur S + NČ4.....	88
2.4 Influence du traitement thermique sur S + NČ4.....	91
2.5 Influence de fines minérales en substitution du laitier sur S + NČ4.....	94
2.6 Influence de l'addition de germes sur S + NČ4.....	99
3 Conclusion.....	101
<b>VI Accélération de la cinétique de durcissement des mortiers de ciment et laitier (mortiers S+P).....</b>	<b>103</b>
1 Influence du carbonate de sodium sur les performances des mortiers S + P.....	103
1.1 Influence du carbonate de sodium sur les mortiers S + P.....	103
1.2 Influence du carbonate de sodium sur les mortiers P.....	105
2 Influence de différentes solutions alcalines sur les performances des mortiers S + P.....	108
2.1 Influence des sels de sodium.....	109
2.2 Influence de sels de magnésium et calcium.....	111
3 Etude approfondie de l'influence du sulfate de sodium sur les performances des mortiers S + P.....	113
4 Influence de fines minérales sur les performances des mortiers S + P.....	119
4.1 Fines en substitution de P.....	119
4.2 Fines en substitution de S et de P.....	123
5 Influence de l'addition de germes sur les performances des mortiers S + P.....	125
6 Conclusions.....	127
<b>VII Durabilité &amp; Développement durable.....</b>	<b>129</b>
1 Durabilité.....	129
1.1 Influence des conditions de conservation sur les performances des mortiers de laitier activé.....	129
1.2 Variations dimensionnelles.....	136
1.3 Prévention des désordres liés à des réactions endogènes au béton.....	139
1.4 Prévention des désordres liés à des réactions endogènes au béton.....	145
1.5 Retours d'expérience.....	146
2 Evaluation environnementale et économique.....	147
2.1 Evaluation environnementale.....	147
2.2 Evaluation économique.....	151
3 Conclusion.....	152
<b>VIII Conclusion générale.....</b>	<b>155</b>
<b>IX Références bibliographiques.....</b>	<b>157</b>
<b>Annexe 1 : Modes opératoires.....</b>	<b>165</b>
<b>Annexe 2 : Constituants.....</b>	<b>171</b>

## I INTRODUCTION GENERALE

Les enjeux du développement durable concernent aujourd'hui tous les secteurs industriels, et notamment celui de la construction qui doit faire face aux problématiques de recyclage, d'économies d'énergie et de réduction des émissions de gaz à effet de serre.

Qu'ils soient utilisés pour des réalisations dans le bâtiment ou le génie civil, les matériaux de construction sont responsables d'une part significative de l'impact environnemental des ouvrages, en terme de consommation de ressources énergétiques et de réchauffement climatique entre autres.

Pour le bâtiment, cette part relative des matériaux est amenée à augmenter à mesure que les progrès technologiques permettront de mieux isoler les habitats et donc de réduire les consommations énergétiques liées au chauffage (Figure I.1). Elle deviendra prépondérante dans les réalisations à très basse consommation énergétique. La réduction de l'impact environnemental des matériaux de construction constitue de ce fait un réel enjeu pour le développement durable de la filière béton.

A l'échelle du produit en béton, les analyses de cycle de vie montrent le plus souvent que l'impact environnemental provient principalement des constituants du béton et en premier lieu du ciment (Figure I.2).

Aujourd'hui, la plupart des usines de préfabrication utilisent des ciments qui conduisent à un durcissement rapide, les ciments Portland de type CEM I généralement, pour une question de productivité. Les liants à base de laitier (parfois associés à d'autres matériaux pouzzolaniques) tels que les CEM II A/B-S, CEM III, CEM I + laitiers, CEM II + laitiers ou CEM V, à l'origine d'une plus faible émission de CO<sub>2</sub>, commencent à être employés, de façon encore assez réduite, pour certaines applications spécifiques.

Les laitiers granulés moulus de haut fourneau, coproduits de l'industrie sidérurgique, sont dotés d'une activité hydraulique latente. Leur apport aux matrices cimentaires des points de vue chimiques et mécaniques est connu depuis longtemps mais l'intérêt qu'on leur porte est croissant ces dernières années compte tenu des préoccupations liées au développement durable. Leur inconvénient pour la préfabrication réside dans le fait que les laitiers conduisent à des liants moins réactifs à court terme que le ciment Portland [KHO10].

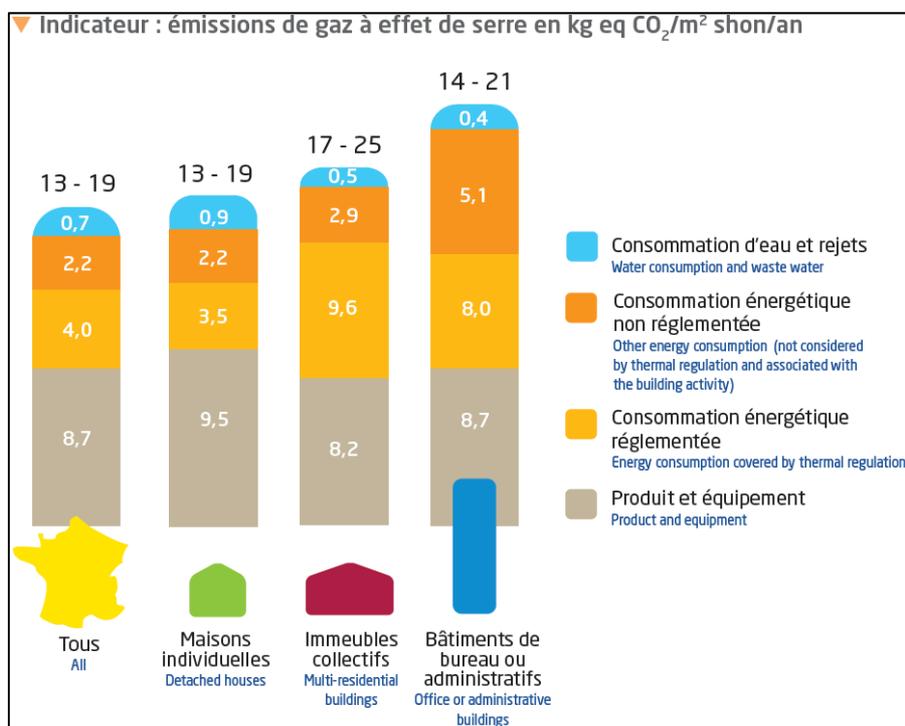


Figure I.1 : Origine de l'empreinte environnementale (indicateur de changement climatique) pour les bâtiments à basse consommation en France. La part des matériaux de construction est incluse dans « Produit et équipement ». [HQE11]

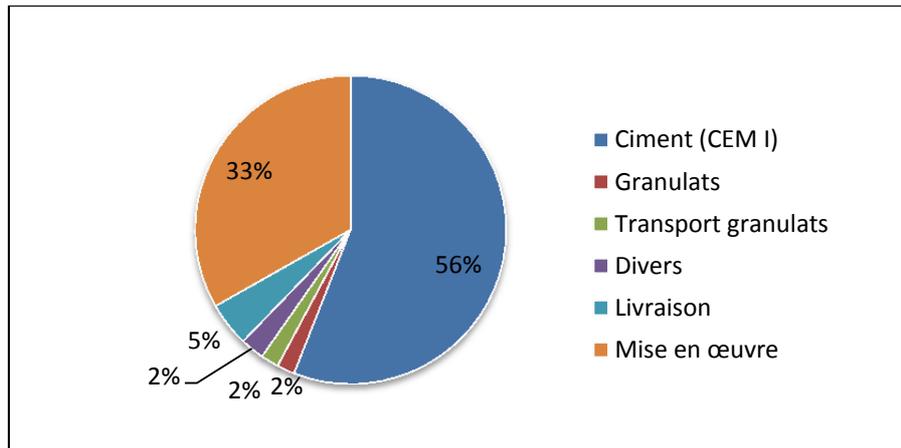


Figure I.2 : Origine de l'empreinte environnementale (indicateur de changement climatique) pour une maçonnerie de blocs en béton (source CERIB)

Ainsi, il devient essentiel d'innover pour trouver des solutions à la fois satisfaisantes du point de vue environnemental et qui soient adaptées à la réalisation de produits préfabriqués.

La présente recherche a pour finalité d'accélérer le durcissement des liants à base de laitier granulé moulu de haut fourneau pour l'industrie du béton à travers une synergie entre les activations chimique et thermique. Ces solutions devront permettre de réduire l'impact environnemental des produits préfabriqués tout en maintenant un niveau de performance mécanique élevé et en étant industriellement viables. Plus précisément, il s'agit d'obtenir sur des bétons incluant une forte teneur en laitier de haut fourneau des résistances à court terme équivalentes à celles obtenues sur des bétons à base de ciment Portland de type CEM I 52.5, en se plaçant dans des conditions représentatives de celles de l'industrie de la préfabrication.

Ce mémoire est organisé en trois principales parties. La première partie permet de définir les activations chimiques les plus appropriées à travers une synthèse de la littérature scientifique (chapitre 2) et une approche théorique en quantifiant l'objectif de résistance à la compression en termes d'avancement réactionnel du laitier nécessaire pour atteindre une performance équivalente à la référence à base de ciment Portland (chapitre 3). Durant la seconde partie, les différentes méthodes d'activation chimiques sont présentées. Le quatrième chapitre est dédié à la présentation des mortiers de référence, à savoir les « mortiers P » à base de ciment Portland, les « mortiers S+P » à base d'un liant constitué pour moitié de laitier et pour moitié de ciment Portland, et enfin le « mortier S » à base de laitier seul. Les chapitres 5 et 6 présentent les solutions développées respectivement sur les mortiers de laitier seul et sur les mortiers de laitier et ciment Portland. La troisième partie, traite de la durabilité des meilleures solutions mises au point et complète les travaux par une analyse environnementale et économique (chapitre 7). Une conclusion générale termine le mémoire.

## II ETAT DES CONNAISSANCES SUR L'ACCELERATION DES LIANTS A BASE DE LAITIER DE HAUT FOURNEAU

Le laitier de haut fourneau est un coproduit de l'industrie sidérurgique issu de la fabrication de la fonte. Un refroidissement rapide, comme la granulation, confère au laitier des propriétés hydrauliques.

Il s'agit d'un matériau courant aujourd'hui puisque son utilisation est normalisée en France et en Europe en tant que constituant principal de certains types de ciments (CEM II, CEM III, CEM V) ou en tant qu'addition pour béton.

En France, la consommation annuelle de laitier dans les ciments est de l'ordre de 1,5 million de tonnes, soit environ 8 % de la consommation de ciment [SFI14]. En tant qu'addition pour béton, le laitier granulé moulu de haut fourneau est disponible à hauteur d'environ 300 000 à 500 000 tonnes/an [CTP14].

Le laitier est un liant à hydraulicité latente, il a besoin d'un activateur chimique pour s'hydrater. Il existe différents types d'activations chimiques qui sont étudiés successivement dans ce chapitre : l'activation calcique, l'activation alcaline, l'activation sulfatique et l'activation par le ciment Portland.

### 1 - LE LAITIER DE HAUT FOURNEAU

Le laitier de haut fourneau, coproduit de l'élaboration de la fonte, est constitué par la partie non ferreuse du minerai (la gangue), la cendre du coke et le fondant.

Dès la construction des premiers hauts fourneaux se posa la question de l'évacuation et de l'utilisation du laitier. On l'employa tout naturellement, après refroidissement spontané et concassage pour la confection de remblais et des voies d'accès aux usines. Le matériau ainsi obtenu est un produit cristallisé présentant de bonnes propriétés mécaniques qui l'orientèrent vers la confection des voies de communication (route, ballast de chemin de fer) et qui reçut même quelques applications dans le bâtiment.

Pour accélérer le refroidissement, le laitier en fusion fût déversé dans des fosses contenant de grandes quantités d'eau. On obtenait ainsi un produit fragmenté (d'où le nom de laitier « granulé »), ce qui facilitait grandement la reprise et évitait l'onéreuse opération de concassage.

La propriété des mélanges de laitier granulé moulu et de chaux de faire prise en présence d'eau fut découverte par Langen en 1862 et est à l'origine de son emploi dans les ciments et bétons. Le premier brevet précisant les conditions de préparation des ciments de laitier fut déposé par Passow en 1902. Dès cette époque, on s'aperçut que les propriétés hydrauliques étaient en relation avec la structure vitreuse qui caractérise le laitier granulé et qui est due à l'effet de trempe [DRO74].

#### 1.1 Obtention du laitier granulé

##### *Génération du laitier de haut-fourneau*

La première étape dans la production d'acier est l'obtention de fonte. Le fer est naturellement contenu dans le minerai de fer, dont la teneur en oxydes peut atteindre 60 %. Ce minerai, combiné à du coke comme combustible et à de la chaux comme fondant, est alimenté dans un haut-fourneau, sorte de grand four vertical dans la partie basse duquel sont soufflés de larges volumes d'air chaud. Ce procédé fonctionne en continu, la colonne de matières brutes descendant au fur et à mesure que le fer est extrait du minerai et s'accumule au fond du haut-fourneau, recouvert par une couche de laitier plus léger.

Ce laitier est une roche liquide (1 500 °C environ) composée des parties non métalliques du minerai combinées à la chaux. Le fer fondu (sous forme de fonte) et le laitier, tous deux en fusion, sont périodiquement soutirés du haut-fourneau. Chaque tonne de fonte génère de l'ordre de 250 à 300 kg de laitier.

##### *Production du laitier de haut-fourneau granulé*

Lors du soutirage, après séparation d'avec la fonte, plus lourde, le laitier est dirigé vers un dispositif dans lequel il va subir un arrosage violent et abondant d'eau sous haute pression (trempe) destiné à le vitrifier. L'énergie

calorifique contenue dans le laitier en fusion provoque son explosion et forme instantanément du laitier vitrifié. Ce dispositif s'appelle un granulateur et le laitier ainsi vitrifié, laitier granulé.

Par la suite, le laitier est finement moulu dans un broyeur pour permettre son utilisation dans les ciments ou les bétons.

En France, environ 80 % du laitier de haut fourneau est vitrifié et 20 % reste cristallisé. Les sites français générant des laitiers de haut-fourneau vitrifié se trouvent à Dunkerque et Fos-sur-Mer.

## 1.2 Description physico-chimique

### *Un verre*

La teneur en silice du laitier de haut fourneau en fait un produit susceptible de former des verres par refroidissement rapide. On a vu précédemment que ce refroidissement rapide pouvait être obtenu par granulation (ou par bouletage). Le laitier ainsi vitrifié présente une structure vitreuse, irrégulière et riche en énergie.

Il convient de préciser ces trois aspects de la structure du laitier vitrifié d'où résultent ses propriétés hydrauliques et sa réactivité.

Pour être réactif, le laitier doit être vitreux. En effet, dans un verre la matière est désordonnée, c'est-à-dire qu'il n'y a pas d'arrangement atomique, les atomes étant distribués un peu au hasard sans structure ordonnée, contrairement à ce qui se passe dans un cristal dont le réseau possède des caractéristiques géométriques constantes. Un verre est thermodynamiquement instable.

La réactivité du laitier dépend du degré de désordre du verre. Les hétérogénéités sont des zones extrêmement sensibles à l'activation, notamment aux endroits de changement de phase, à l'interface verre/microcristal par exemple (la trempe n'étant pas toujours totale, on peut trouver quelques microcristaux au sein du verre).

Au contraire, certains ions formateurs de réseau qui peuvent favoriser des cristallites, c'est-à-dire des arrangements de la matière plus proches de la structure du cristal, conduisent à une augmentation de l'ordre dans la structure du laitier vitreux, donc à une diminution de sa réactivité.

Enfin, le laitier vitreux possède une structure riche en énergie. C'est un liquide surfondu, qui conserve du fait de la trempe, une énergie de cristallisation non dissipée (ordre de grandeur 200 J/g) et qui va lui permettre d'être hydraulique [ALE88].

### *La chimie du laitier*

Le laitier est essentiellement composé des quatre oxydes CaO, MgO, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, SiO<sub>2</sub> (notés par la suite C, M, A et S respectivement), dont les proportions varient dans les plages indiquées sur le Tableau II.1, qui correspondent à la composition moyenne des laitiers français.

Tableau II.1 : Composition moyenne des laitiers français [ALE88]

	Laitier	Clinker de ciment
CaO	38 à 46	60 à 70
SiO <sub>2</sub>	31 à 36	19 à 25
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	9 à 18	2 à 9
MgO	4 à 10	0 à 3
Na <sub>2</sub> O + K <sub>2</sub> O	0,5 à 2	1 à 1,5

Sur le tableau précédent, on a volontairement rapproché la composition du laitier de haut fourneau à celle du clinker de ciment Portland. Cette analogie peut être schématisée dans les diagrammes de Rankin, diagrammes triangulaires assimilant dans une approche simplifiée le laitier à un système ternaire chaux-silice-alumine. Sur le Figure II.1, on remarquera la proximité de la zone des verres du sommet de la silice (les verres seulement siliceux ne sont pas hydrauliques) et la proximité relative de la zone des ciments Portland du sommet de la chaux.

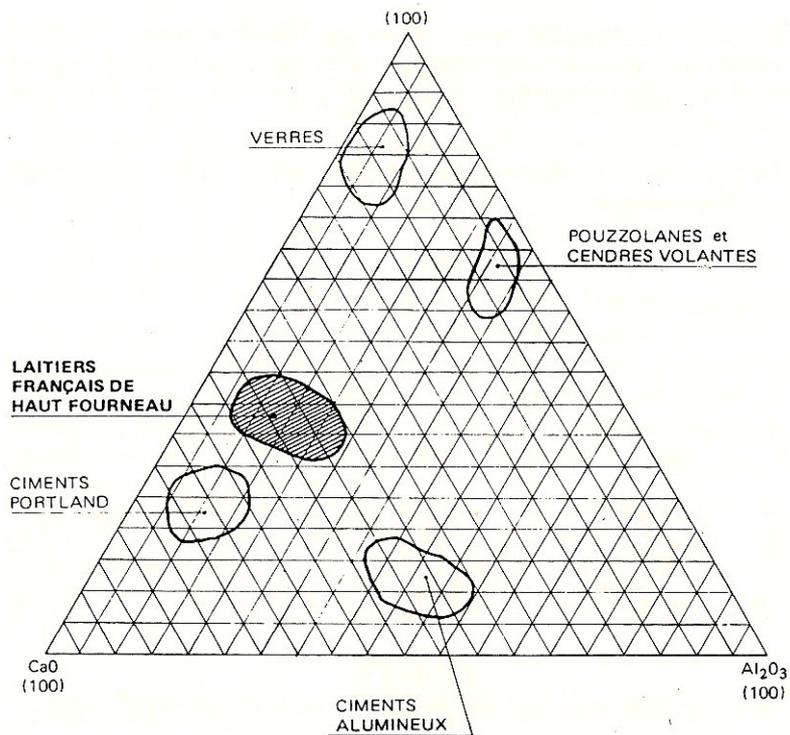


Figure II.1 : Diagramme de Rankin [ALE88]

### 1.3 Dissolution

Contrairement au ciment qui s'hydrate rapidement dans l'eau par un mécanisme de dissolution - précipitation, l'hydratation du laitier vitrifié est lente car ce dernier est très peu soluble dans l'eau. L'utilisation d'eau alcalinisée à la place de l'eau pure permet d'augmenter la solubilité du laitier et donc d'accélérer l'hydratation de ce dernier. En effet, la précipitation des hydrates à partir des ions passés en solution sera plus rapide avec des concentrations plus fortes en solution. La précipitation des hydrates conduit à une diminution de la concentration des éléments chimiques dans la solution qui est compensée par la dissolution du laitier. C'est cette répétition de cycles dissolution - précipitation (qui peut durer pendant plusieurs années dans le cas du laitier jusqu'à consommation totale de ce dernier) qui est à l'origine de la prise et du durcissement du laitier vitrifié [ALE88]. Ainsi l'étape initialement limitante correspond à la cinétique de la dissolution du laitier.

Les travaux de R. Dron [DRO84] montrent que la réactivité des verres (tels que le laitier de haut fourneau) varie comme le rapport  $A.C/(S+A)^2$ . La solubilisation serait initiée par l'attaque des sites aluminium dans un environnement calcique.

L'aluminium existe dans les verres sous des formes acides du type  $Al^{3+}$  et  $AlO^+$  (Figure II.2)

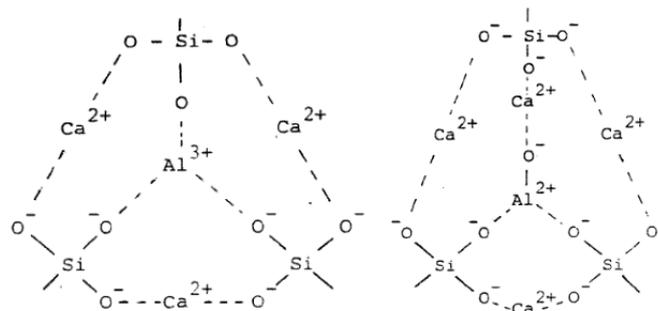


Figure II.2 : Schématisation de la structure des sites d'aluminium [DRO84]

L'attaque hydroxylique interviendrait sur ces sites acides par exemple selon les schémas suivants (Figure II.3) :

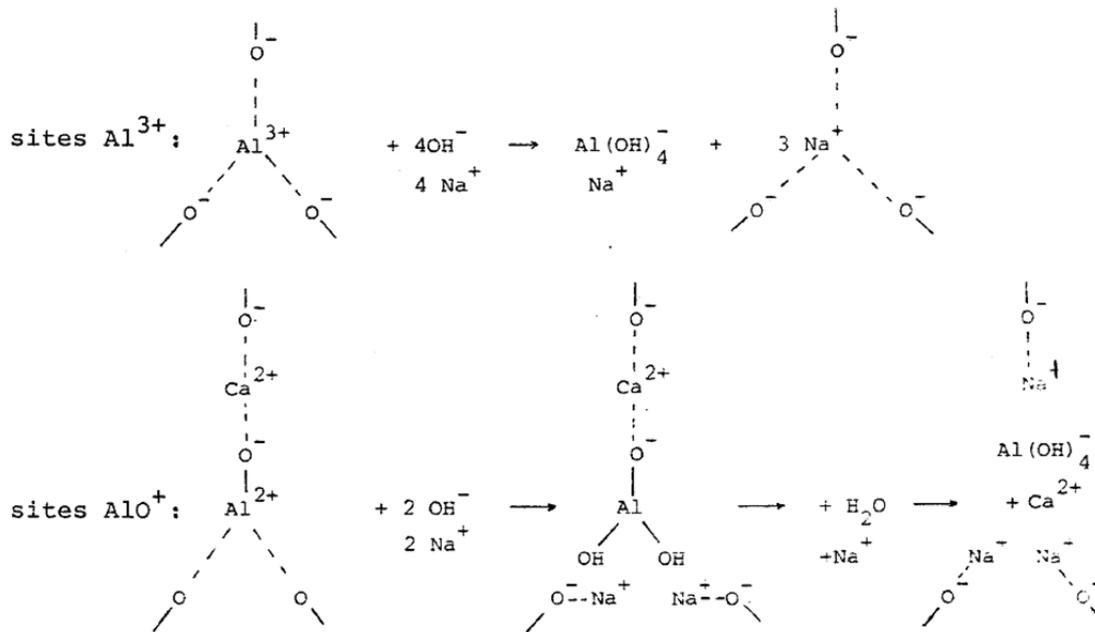


Figure II.3 : Schématisation de l'attaque hydroxylique sur les sites d'aluminium [DRO84]

Les éléments silicatés périphériques seraient ainsi débarrassés du contre-ion aluminium et présenteraient à la surface un groupement  $\text{Si-O}^- \text{Na}^+$  hydrophile. Leur passage en solution pourrait alors intervenir par simple coupure hydrolytique (Figure II.4).

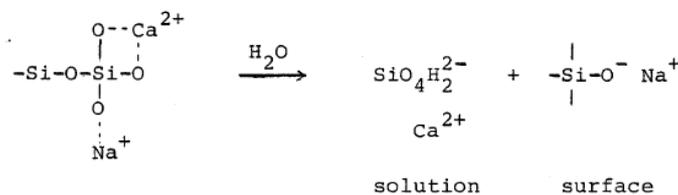


Figure II.4 : Schématisation du passage en solution des silicates [DRO84]

Un nouveau site  $\text{O}^- \text{Na}^+$  serait ainsi créé sur l'élément silicaté suivant, de sorte que les chaînes qui aboutissent au site Al seraient progressivement amputées, élément par élément, avec à chaque fois passage en solution d'un ion silicate ( $\text{SiO}_4\text{H}_2^{2-}$ ) et de son contre-ion  $\text{Ca}^{2+}$ .

## 2 - L'ACTIVATION CALCIQUE DU LAITIER DE HAUT FOURNEAU

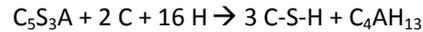
La première activation qui a été pratiquée sur le laitier de haut fourneau est l'activation calcique, c'est-à-dire l'activation par la chaux. En présence d'eau, cette dernière se transforme rapidement en portlandite ( $\text{Ca(OH)}_2$ ) conduisant à un dégagement de chaleur qui peut aussi activer thermiquement les réactions chimiques.

Dans ce type d'activation, la chaux intervient dans deux étapes de l'hydratation du laitier : la dissolution de ce dernier et la précipitation des hydrates. Le rôle de la chaux en tant qu'activateur est donc double :

- elle augmente le pH de la solution interstitielle à une valeur supérieure à 12, ce qui permet d'accélérer la dissolution du laitier ;
- elle contribue à la formation d'hydrates en apportant du calcium, son rôle ne se limite alors pas à un rôle catalytique.

En approchant la composition chimique du laitier par la formule  $\text{C}_5\text{S}_3\text{A}$ , Dron [DRO74] propose l'équation stœchiométrique suivante pour l'hydratation du laitier par activation calcique :

#### Équation II-1



Les produits d'hydratation seraient donc le silicate de calcium hydraté (C-S-H avec un ratio C/S=1 et H/S=1) et l'aluminate tétracalcique hydraté ( $\text{C}_4\text{AH}_{13}$ ) de la famille des AFm. La présence de C-S-H est confirmée par d'autres auteurs [MOS01, SCH01] qui mettent également en évidence la présence de phases de type hydrogrenat  $\text{Ca}_3\text{Al}_2\text{SiO}_4(\text{OH})_8$  et  $\text{Ca}_3\text{Al}_2(\text{OH})_{12}$  qui sont thermodynamiquement plus stables que  $\text{C}_4\text{AH}_{13}$ . Dans ces systèmes, la teneur en chaux diminue avec le temps, ce qui montre bien qu'elle participe à la formation des hydrates [MOS01, LI02].

La cinétique de durcissement du laitier activé par 5% de chaux est relativement lente avec environ 2 MPa après 24 heures mais 35 MPa sont obtenus à 28 jours sur mortiers [MEL10]. Les travaux de [YAN12] sur l'activation par 7,5 % de  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  confirment la cinétique de durcissement assez lente par l'activation calcique.

Alternativement à l'activation par la chaux, des travaux ont été menés [JIN13] sur l'activation par la magnésie (magnésie calcinée MgO). Les produits d'hydratation identifiés sont C-S-H et l'hydrotalcite qui est analogue à  $\text{C}_4\text{AH}_{13}$  mais avec Mg à la place de Ca. Les cinétiques de durcissement sont légèrement supérieures à celles obtenues par l'activation calcique mais restent du même ordre de grandeur.

### 3 - L'ACTIVATION ALCALINE DU LAITIER DE HAUT FOURNEAU

La première utilisation d'alcalins dans les matériaux cimentaires date des années 1930, quand Kuhl entreprit des recherches sur la prise de mélanges de laitier moulu et de potasse. Chassevent mesura la réactivité des laitiers en utilisant de la potasse ou de la soude en 1937. Purdon fit la première étude expérimentale significative en 1940 sur des ciments sans clinker constitués de laitier et de soude [PUR40]. Plus tard en 1957, Glukhovskiy découvrit la possibilité de produire des liants en utilisant des aluminosilicates à faible teneur en calcium (argiles) et de solutions de métaux alcalins [GLU59]. Il appela ces liants « soil cements ». En 1981, le français Davidovits produit des liants en mélangeant des alcalins avec un mélange cuit de kaolinite, calcaire et dolomie [DAV81]. Il appela ces liants « géopolymères » du fait de leur structure polymérique.

Depuis leur découverte, les liants alcali-activés et les bétons associés ont été produits commercialement et utilisés dans une grande variété de projets de construction dans l'ex-Union Soviétique, la Chine et quelques autres pays. Plus de 60 spécifications et normes en lien avec les liants alcali-activés et les bétons associés ont été développés dans l'ex-Union Soviétique. Ces textes couvrent les matières premières, les liants, les bétons, les structures et leur mise en œuvre.

Depuis les années 1970 et encore plus depuis les années 1990, de nombreuses études ont été menées en Europe et dans le monde sur l'activation alcaline (dont celle du laitier de haut fourneau) et ont permis d'augmenter le niveau de connaissance de ces systèmes. L'ouvrage « Alkali-Activated Cements and Concrete » [SHI06] présente un très bon état de l'art de l'activation alcaline des laitiers.

#### 3.1 Activateurs alcalins

Les activateurs alcalins les plus utilisés sont la soude (NaOH), le silicate de sodium ( $\text{Na}_2\text{O} \cdot n\text{SiO}_2$ ) et dans une moindre mesure le carbonate de sodium ( $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ).

##### **Soude**

L'hydroxyde de sodium, appelé également soude ou soude caustique, est un solide ionique de formule chimique NaOH. Il se présente généralement sous forme de pastilles, de paillettes ou de billes blanches, corrosives et hygroscopiques. Il est très soluble dans l'eau. Il s'agit d'un produit chimique extrêmement courant.

Aujourd'hui, 99 % de la soude produite est d'origine électrochimique. La soude est obtenue par électrolyse du chlorure de sodium NaCl. Elle s'obtient pour le moment majoritairement par une électrolyse avec cathode de mercure. Cette opération produit en même temps du chlore, de la soude et de l'hydrogène.

Lorsque l'hydroxyde de sodium sous forme solide est mélangé avec de l'eau, la température du mélange augmente jusqu'à atteindre une température proche de celle du point d'ébullition de l'eau, risquant ainsi de provoquer des éclaboussures dangereuses.

La soude caustique est irritante et corrosive pour la peau, les yeux, les voies respiratoires et digestives. Elle doit être manipulée avec des gants, des lunettes de protection et une protection du visage (visagière) et une protection des voies respiratoires si présence de poussière ou d'aérosol.

Ainsi, l'utilisation de soude implique de fortes contraintes industrielles en termes de sécurité et de protection de l'environnement.

### **Silicate de sodium**

Le silicate de sodium (« waterglass » en anglais) est le nom générique pour une série de composés de formule  $\text{Na}_2\text{O} \cdot n\text{SiO}_2$ .

Il existe sous forme de poudre ou sous forme liquide. Les silicates de sodium liquides disponibles commercialement ont un module  $n$  compris entre 1,60 et 3,85. Il s'agit d'un liquide assez visqueux. Sa viscosité augmente quand sa concentration ou le module de la solution augmente.

Le silicate de sodium est obtenu par la fusion d'un mélange de sable siliceux et de carbonate de sodium à une température d'environ 1 400 °C. Le verre est ensuite dissout en autoclave (Figure II.5). Afin de réduire le module du silicate de sodium, de l'hydroxyde de sodium lui est souvent ajouté.

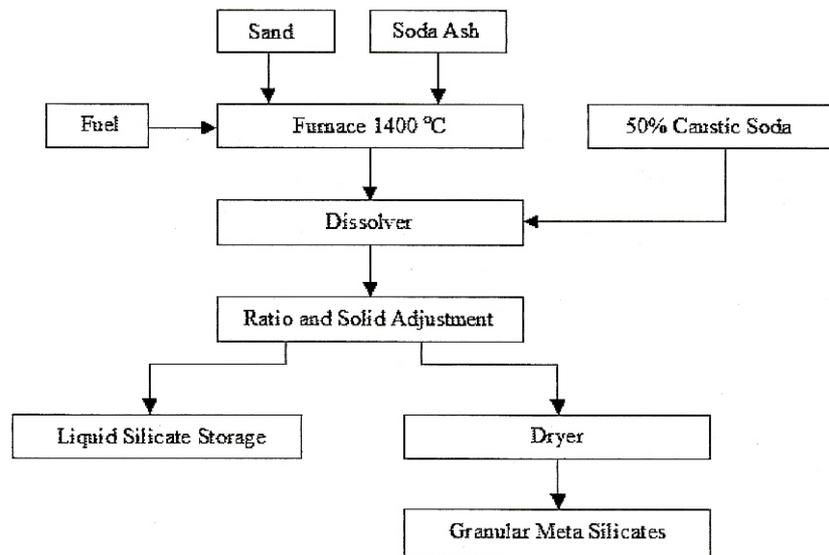


Figure II.5 : Diagramme du process de production du silicate de sodium

Le procédé d'obtention du silicate de sodium est tel que son impact environnemental est à prendre en considération (indicateur de changement climatique supérieur à celui du ciment portland). Par ailleurs, sa disponibilité en France est relativement faible.

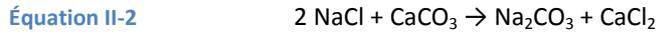
### **Carbonate de sodium**

Le carbonate de sodium (« soda ash » en anglais) est un composé chimique ayant pour formule  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ . Il s'agit d'un sel de sodium de l'acide carbonique. Il s'agit d'un produit chimique très courant.

Le carbonate de sodium peut être obtenu soit à partir de ressources naturelles (gisement de natron  $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ ) ou par des procédés industriels.

Jusqu'en 1789, le carbonate de sodium, cet ingrédient nécessaire aux industries du verre, du savon, des textiles et du papier, provenait de cendres de plantes (algues ou salicorne). En 1789, le chimiste français Nicolas Leblanc invente le procédé Leblanc qui permet d'obtenir du carbonate de sodium à partir de sel marin. Le procédé Leblanc a été utilisé jusque dans les années 1870, où il a été supplanté par le procédé Solvay.

Le procédé Solvay a été découvert par le chimiste belge Ernest Solvay qui ouvre sa première usine en Belgique en 1863. Ce procédé est encore utilisé actuellement. Le procédé Solvay produit du carbonate de sodium ( $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ) à partir de sel (chlorure de sodium  $\text{NaCl}$ ) et de craie (carbonate de calcium  $\text{CaCO}_3$ ) chauffée à  $1\,000\text{ °C}$ ; on obtient en outre du chlorure de calcium ( $\text{CaCl}_2$ ), qui est valorisé. Le bilan global des réactions est :



Le diagramme de phase du système  $\text{Na}_2\text{CO}_3 - \text{H}_2\text{O}$  est donné en Figure II.6. Il existe trois carbonates de sodium hydratés : le carbonate de sodium monohydrate ( $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ), le carbonate de sodium heptahydrate ( $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ ) et le carbonate de sodium décahydrate ( $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ ). Leur formation dépend de la concentration et de la température de la solution.

La solubilité du carbonate de sodium dans l'eau pure augmente jusqu'à la température de  $35,4\text{ °C}$  puis diminue faiblement. A  $20\text{ °C}$  la solubilité du carbonate de sodium est de  $21,5\text{ g}$  pour  $100\text{ g}$  d'eau.

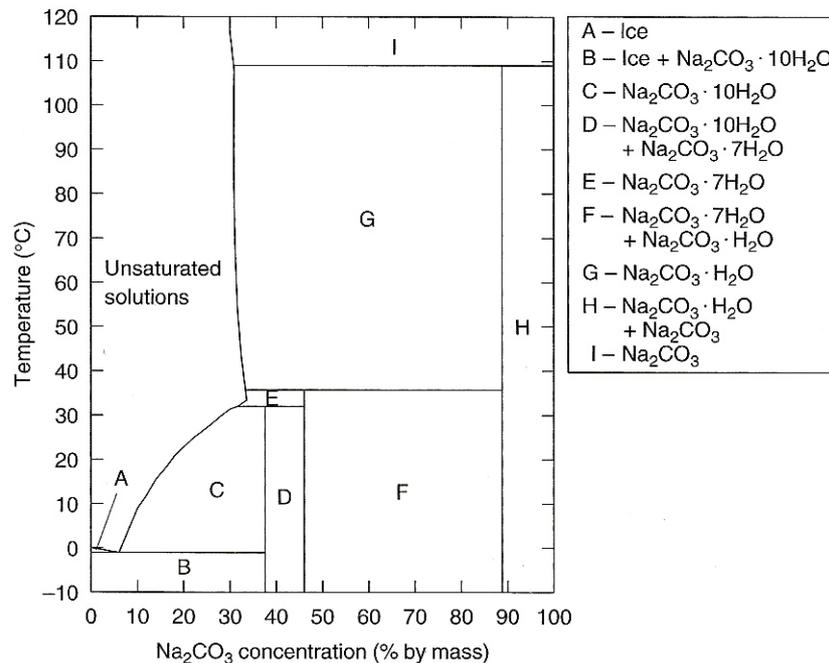


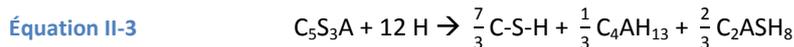
Figure II.6 : Diagramme de phase du système  $\text{Na}_2\text{CO}_3 - \text{H}_2\text{O}$

### 3.2 Hydratation

#### Nature des produits d'hydratation

La nature de l'activateur a une influence sur les produits d'hydratation Figure II.7.

Il a été montré que C-S-H,  $\text{C}_4\text{AH}_{13}$  et  $\text{C}_2\text{ASH}_8$  sont les produits d'hydratation dans le cas d'une activation par la soude. Dron [DRO74] propose l'équation stœchiométrique suivante pour l'hydratation du laitier :

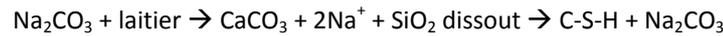


Dans le cas d'une activation par le silicate de sodium, le produit principal C-S-H est accompagné de  $\text{C}_4\text{AH}_{13}$ .

Dans le cas d'une activation par le carbonate de sodium, le produit principal C-S-H est accompagné de  $\text{C}_4\text{AH}_{13}$  et de monocarboaluminate  $\text{C}_3\text{A} \cdot \text{CaCO}_3 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$  qui est obtenu par échange d'un ion  $\text{OH}^-$  par un ion carbonate dans  $\text{C}_4\text{AH}_{13}$ .

[XU08] a expertisé des bétons datant d'entre 1964 et 1982. Il s'agit de bétons de laitier activé par du carbonate de sodium. Seulement très peu de calcite provenant du laitier a été identifiée. Ainsi, il propose un mécanisme de réaction dans lequel  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  se régénérerait et  $\text{CaCO}_3$  serait un produit de transition pour former au final des C-S-H selon :

#### Équation II-4



Les auteurs s'accordent à dire que le magnésium précipite sous forme d'une hydrotalcite carbonatée ( $\text{Mg}_6\text{Al}_2\text{CO}_3(\text{OH})_{16}\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ) [RIC94, WANb95, FER00, PUE04].

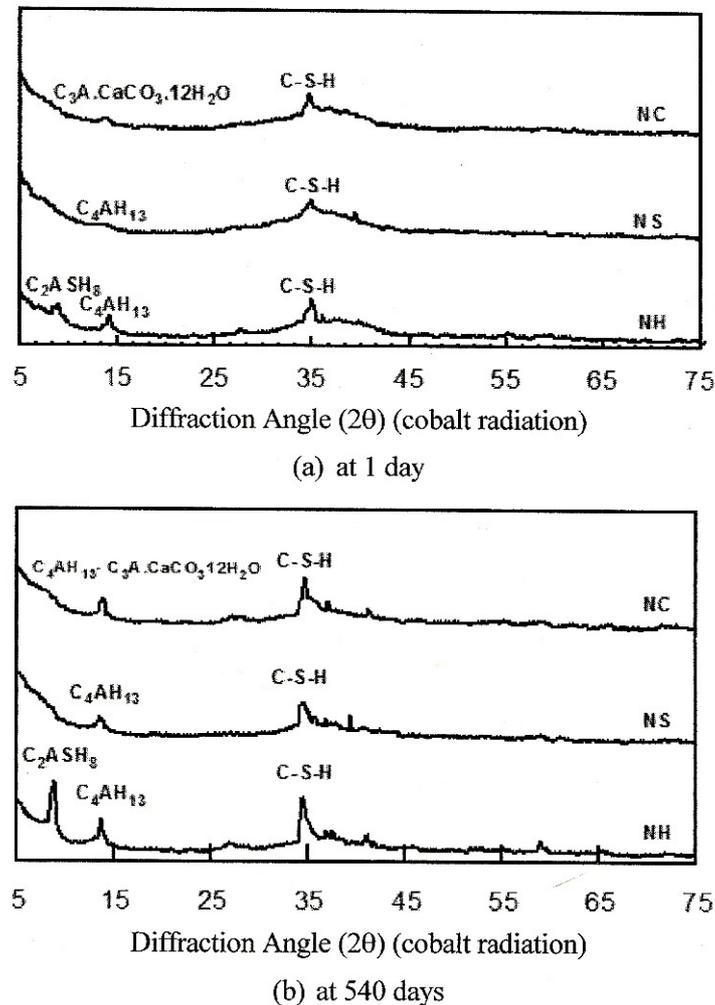


Figure II.7 : Diffractogrammes de pâte de laitier activé par  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  (NC),  $\text{Na}_2\text{SiO}_3$  (NS) et NaOH (NH) [SHI06]

#### Nature des C-S-H

La nature de l'activateur a une influence sur les C-S-H.

La cristallinité de C-S-H est plus grande lors de l'activation par la soude que par le silicate de sodium.

De plus, le ratio Ca/Si est faible : selon [PUE04], alors que le ratio Ca/Si du laitier anhydre est de 1,1, le ratio Ca/Si est de l'ordre de 0,9 lors de l'activation par la soude et de l'ordre de 0,75 lors de l'activation par le silicate de sodium (apport de silicium de l'activateur). En effet, des ions sodium remplacent partiellement les ions calcium en compensation de charge dans l'interfeuille des C-S-H.

Une comparaison entre l'hydratation du laitier activé par  $\text{Na}_2\text{SiO}_3$  ou  $\text{K}_2\text{SiO}_3$  (AAS) et du ciment Portland (OPC) est proposée par [GRU06] ainsi que par [LEC06] (Figure II.8 et Figure II.9). Les C-S-H du laitier activé sont de plus faible ratio C/S, incorporent plus d'alcalins et il y a plus de substitution de Si par Al. Pour le laitier activé par  $\text{Na}_2\text{SiO}_3$ , le laitier se dissout rapidement et la notion de C-S-H externe ne s'applique pas tout à fait. Les C-S-H apparaissent sous forme de gel dans la matrice entre les grains de laitier.

Pour le ciment Portland, les C-S-H ont plutôt une croissance topotactique sous forme d'aiguilles pour former les C-S-H externes. La croissance des C-S-H internes est également plus importante.

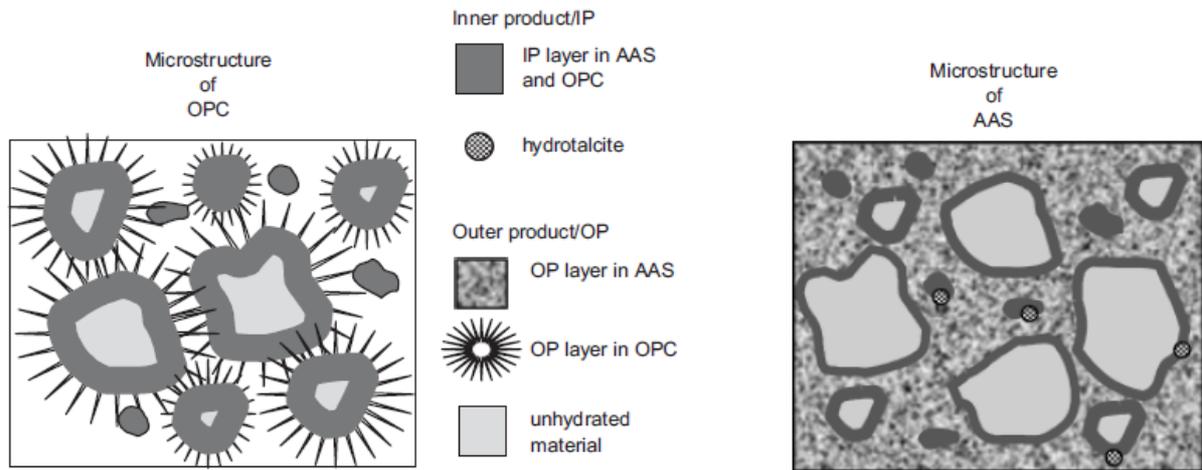


Figure II.8 : Représentation schématique de la microstructure des produits d'hydratation du laitier activé par  $\text{Na}_2\text{SiO}_3$  et du ciment Portland [GRU06]

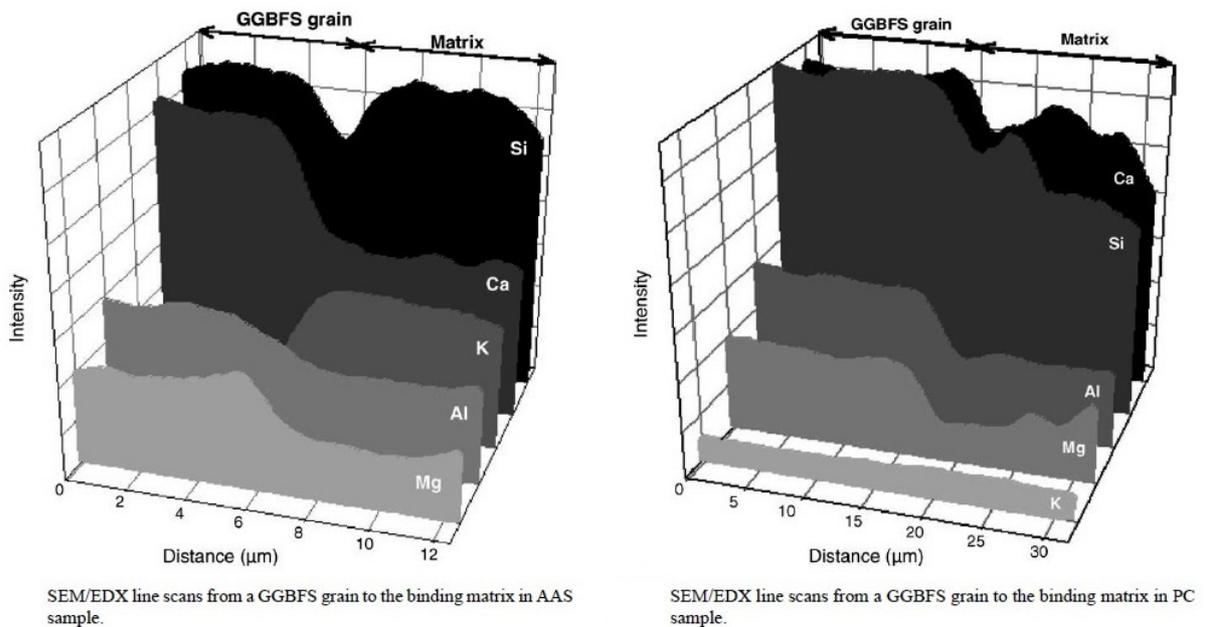


Figure II.9 : Répartition élémentaire par analyses MEB/EDX dans un grain de laitier et dans la matrice liante – à gauche : activation par  $\text{K}_2\text{SiO}_3$ , à droite : hydratation en présence de ciment Portland [LEC06]

**Microstructure des produits d'hydratation du laitier activé par  $\text{Na}_2\text{CO}_3$**

Le développement de la microstructure de pâte de laitier activé par  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  (ainsi que  $\text{NaOH}$  et  $\text{Na}_2\text{SiO}_3$ ) a été étudié par [SHI97]. L'évolution dans le temps de l'hydratation de laitier activé par  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  est présentée (Figure II.10) :

- à 20 minutes : précipitation de  $\text{CaCO}_3$  mal cristallisé à la surface des grains de laitier.
- à 2 heures : précipitation plus importante de  $\text{CaCO}_3$  et C-S-H. L'attaque par  $\text{OH}^-$  est encore possible.
- à 1 jour : les grains sont presque entièrement recouverts par C-S-H ayant la morphologie « foil-like » courante.
- à 3 jours : la structure est encore plus dense avec présence de C-S-H et  $\text{C}_3\text{A} \cdot \text{CaCO}_3 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$  mis en évidence par DRX.

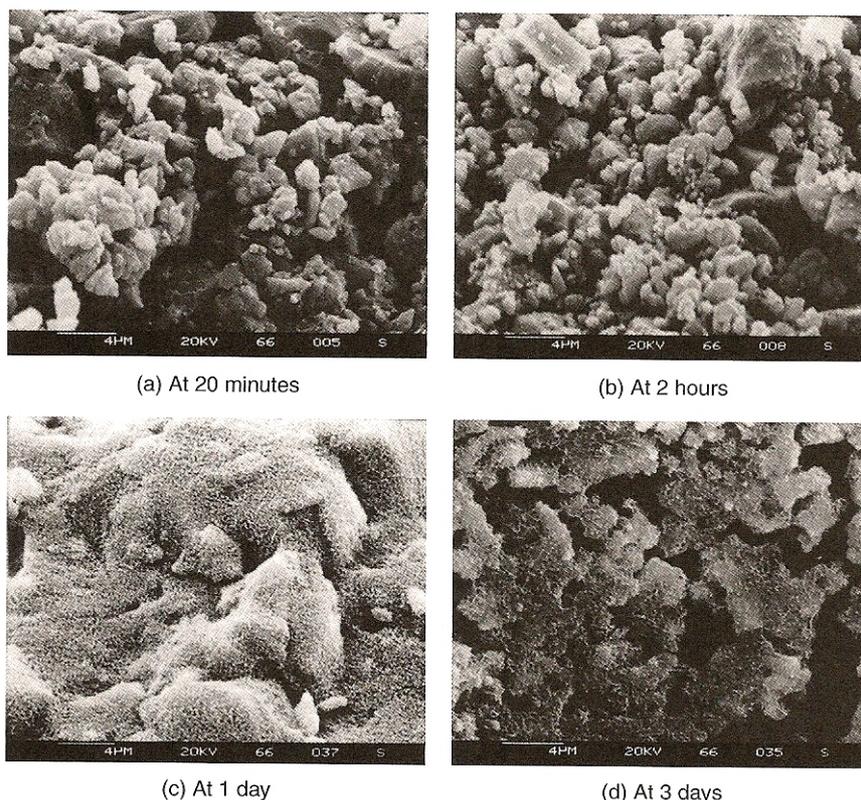


Figure II.10 : Observations MEB du développement de la microstructure d'une pâte de laitier activé par  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  [SHI97]

### **Cinétique d'hydratation**

Le Tableau II.2 présente les principales caractéristiques de chaleur d'hydratation d'un laitier activé par différents activateurs alcalins (4 %  $\text{Na}_2\text{O}$ ) aux températures de 25 °C et 50 °C.

Lors de l'activation par  $\text{NaOH}$ , le temps d'apparition du pic de la période d'accélération (principal pic de chaleur d'hydratation) est beaucoup plus court que celui du ciment Portland et la chaleur d'hydratation est moindre.

Lors de l'activation par  $\text{Na}_2\text{SiO}_3$ , l'apparition du pic de la période d'accélération est au contraire beaucoup plus tardive que pour le ciment Portland et la chaleur d'hydratation reste moindre. On notera cependant que l'activation par  $\text{Na}_2\text{SiO}_3$  est extrêmement sensible à la température, le temps d'apparition du pic d'accélération étant divisé par 8 entre 25 °C et 50 °C.

Lors de l'activation par  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ , l'apparition du pic de la période d'accélération est plus tardive que pour le ciment Portland et la chaleur d'hydratation reste également moindre. On notera aussi que l'activation par  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  est extrêmement sensible à la température, le temps d'apparition du pic d'accélération étant divisé par 10 entre 25 °C et 50 °C.

Tableau II.2 : Principales caractéristiques de chaleur d'hydratation d'un laitier activé par différents activateurs alcalins [SHI95]

Activateur	pH initial de la solution à 23 °C	Température d'hydratation (°C)	Temps d'apparition du pic de la période d'accélération (h)	Chaleur d'hydratation à 24 h (kJ/kg)
Ciment Portland (contrôle)	5,2 (eau)	25	1,99	208
		50	1,11	351
NaOH	13,87	25	0,25	125
		50	0,11	208
$\text{Na}_2\text{SiO}_3$	12,89	25	17,75	63
		50	2,17	253
$\text{Na}_2\text{CO}_3$	12,16	25	5,25	115
		50	0,52	305

### 3.3 Propriétés à l'état frais

Les propriétés des bétons à l'état frais conditionnent son malaxage, son transport, sa mise en place et dans une certaine mesure son état de surface.

#### Propriétés rhéologiques

Plusieurs facteurs tels que la nature et la finesse du laitier, la nature, le dosage et le moment d'incorporation de l'activateur ainsi que l'adjuvantation éventuelle peuvent influencer sur les propriétés rhéologiques des mortiers et bétons.

L'effet de la nature de l'activateur sur l'affaissement du béton a été étudié [COL99]. La Figure II.11 renseigne sur l'ouvrabilité de bétons de ratio E/L égal à 0,5 et à base de laitier activé par du silicate de sodium en poudre (AAS1), du silicate de sodium liquide (AAS2) et un mélange de soude et carbonate de sodium (H/C). Au contraire du béton à base de laitier activé par du silicate de sodium liquide, le béton activé par du silicate de sodium en poudre présente un affaissement initial supérieur à la référence à base de ciment Portland (OPC) et une faible perte d'ouvrabilité. Par rapport à la référence, le béton activé par un mélange de soude et carbonate de sodium présente un étalement initial plus faible d'environ 20 mm ainsi qu'une perte d'ouvrabilité un peu plus rapide.

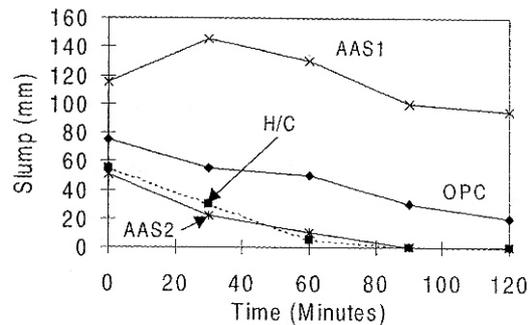


Figure II.11 : Effet de la nature de l'activateur sur l'affaissement en fonction du temps [COL99]

L'adjuvantation de plastifiant ou superplastifiant semble avoir un effet limité sur les bétons de laitier activé par les alcalins. Selon [BAK00], l'ouvrabilité d'un laitier activé par du silicate de sodium peut être améliorée par un adjuvant à base de lignosulfonate. Les meilleurs résultats ont été obtenus avec un agent entraîneur d'air.

#### Temps de prise

La Figure II.12 présente le temps de prise de pâtes de laitier activé par  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ , NaOH et du silicate de sodium (de module  $n = 3,35$  et  $n = 0,9$ ). Le temps de prise de ces pâtes ne semble pas être affecté jusqu'à une finesse Blaine du laitier de  $530 \text{ m}^2/\text{kg}$ . L'activation par  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  permet d'obtenir un temps de prise d'environ 100 minutes, soit plus que l'activation par NaOH et le silicate de sodium de module  $n = 0,9$ .

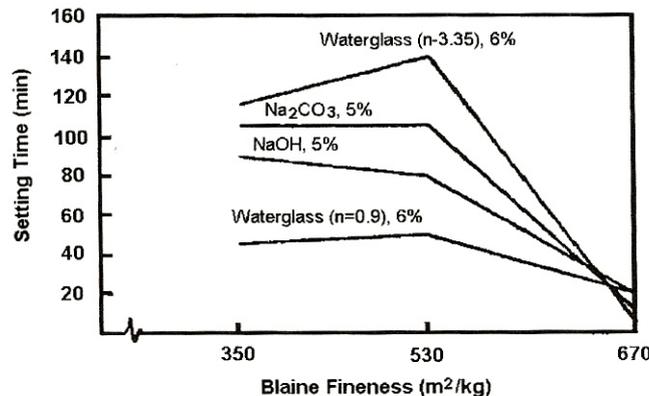


Figure II.12 : Effet de l'activateur et de la finesse du laitier sur le temps de prise [SHI06]

### 3.4 Propriétés à l'état durci

#### Résistance mécanique

La résistance mécanique est la caractéristique des liants et bétons qui est la plus étudiée. Pour les bétons à base de laitier activé par les alcalins, les paramètres suivants sont ceux qui ont le plus d'influence :

- Nature du laitier et de l'activateur ;
- Dosage en activateur ;
- Ratio eau/laitier ;
- Température de cure ;
- Finesse du laitier.

Le silicate de sodium est l'activateur le plus étudié dans la littérature. C'est souvent l'activateur qui permet d'atteindre les meilleures performances mécaniques.

Il est généralement recommandé un dosage en activateur compris entre 3 % et 6 % en  $\text{Na}_2\text{O}$  par rapport à la masse de laitier. Un dosage plus faible est préjudiciable vis-à-vis de l'hydratation tandis que des dosages supérieurs peuvent être à l'origine d'efflorescences et de problèmes de friabilité [MIC09]. Pour l'activation par le silicate de sodium, un module  $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$  compris entre 1,0 et 1,5 constitue un optimum technique mais nécessite souvent de réaliser un mélange de silicate de sodium de plus haut module et de soude.

La résistance en compression de mortiers activés avec 6 % (en masse de  $\text{Na}_2\text{O}$ ) de soude, de carbonate de sodium et de silicate de sodium a été étudiée par [SH1b96]. Sur la Figure II.13, la montée en résistance est donnée jusqu'à 180 jours : à court et long termes, le mortier le plus résistant est celui activé par le silicate de sodium. Ses résistances sont plus élevées que celles du mortier de ciment pris en référence. L'activation par le carbonate de sodium donne des performances du même ordre de grandeur que la référence à base de ciment Portland. Par contre, l'activation par la soude confère des performances relativement faibles à toutes les échéances de mesure.

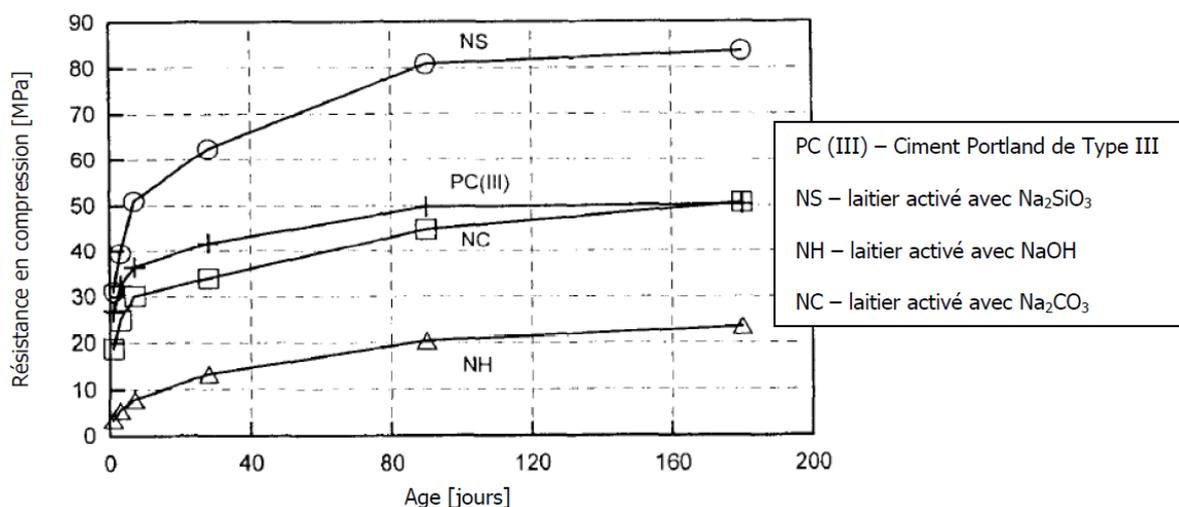


Figure II.13 : Développement des résistances en compression de mortiers de laitier activé [SH1b96]

D'autres études, telles que [FER99] confirment ces tendances (Figure II.14). Par ailleurs, l'influence d'autres paramètres a été évaluée : le dosage en activateur (3 % et 4 %  $\text{Na}_2\text{O}$ ), la finesse du laitier ( $450 \text{ m}^2/\text{kg}$  avec  $E/L = 0,51$  et  $900 \text{ m}^2/\text{kg}$  avec  $E/L = 0,61$ ), la température de cure (25 et 45 °C pendant 20 h).

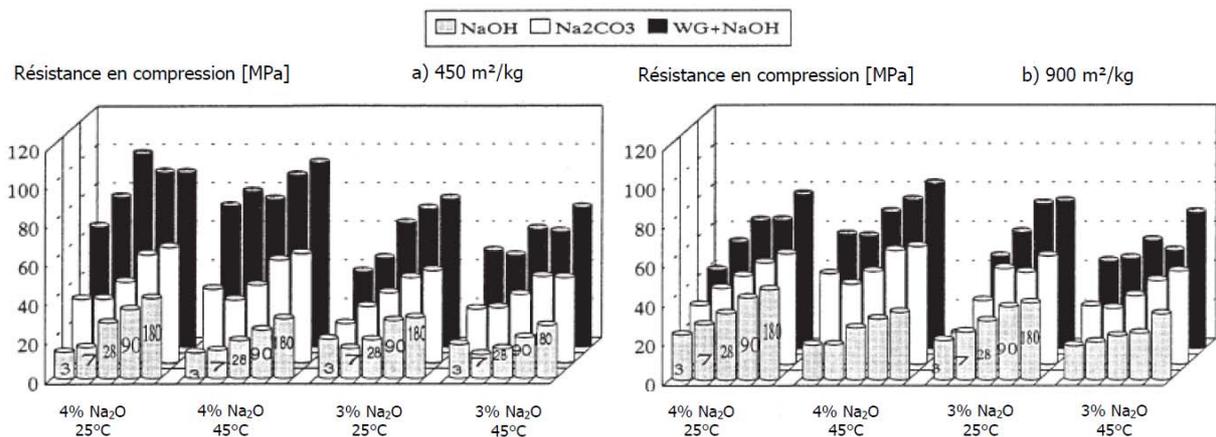


Figure II.14 : Evolution des résistances en compression à 25 °C et 45 °C

La combinaison de plusieurs activateurs est possible. L'effet de différents anions sur la résistance en compression est présenté dans le Tableau II.3.

Tableau II.3 : Effet de la combinaison d'activateurs sur les résistances des laitiers activés [SHI06]

Anion	Résistance en compression (MPa)	Résistance en flexion (MPa)
OH <sup>-</sup>	36,6	4,05
OH <sup>-</sup> + Cl <sup>-</sup>	38,3	4,20
OH <sup>-</sup> + SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	28,2	3,80
OH <sup>-</sup> + SiF <sub>6</sub> <sup>2-</sup>	64,1	6,80
CO <sub>3</sub> <sup>2-</sup>	45,6	5,36
CO <sub>3</sub> <sup>2-</sup> + Cl <sup>-</sup>	48,4	5,65
CO <sub>3</sub> <sup>2-</sup> + SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	50,2	5,80
CO <sub>3</sub> <sup>2-</sup> + SiF <sub>6</sub> <sup>2-</sup>	55,5	5,85
SiO <sub>3</sub> <sup>2-</sup>	81,8	8,26
SiO <sub>3</sub> <sup>2-</sup> + Cl <sup>-</sup>	87,8	8,40
SiO <sub>3</sub> <sup>2-</sup> + SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	95,7	8,70
SiO <sub>3</sub> <sup>2-</sup> + SiF <sub>6</sub> <sup>2-</sup>	100,9	9,20

### Propriétés de durabilité

La durabilité est l'une des propriétés les plus importantes pour les bétons. Le béton est par nature un matériau durable. Cependant, le béton est susceptible d'être dégradé dans différentes conditions d'exposition si les précautions nécessaires ne sont pas mises en œuvre.

La plupart des études en lien avec la durabilité porte sur l'activation par le silicate de sodium. Il est généralement admis que les liants et bétons à base de laitier activé par des alcalins présentent une meilleure résistance aux agressions chimiques mais un retrait plus grand que les liants et bétons à base de ciment Portland.

Voici une synthèse de l'état de la connaissance sur les propriétés de durabilité [SHI06] :

- La performance des liants et bétons à base de laitier activé par des alcalins est contrôlée par la nature du laitier, la nature et le dosage de l'activateur utilisé et du ratio eau sur laitier.
- Dans des conditions humides, les liants à base de laitier activé peuvent présenter une perméabilité à l'eau et aux chlorures plus faible, et une meilleure résistance aux environnements corrosifs (acide, sulfate, chlorures) que le ciment Portland.
- Dans des conditions humides ou modérément humides, les bétons de laitier activé peuvent être carbonatés plus vite que les bétons de ciment Portland.
- Quand des granulats alcali-réactifs sont employés, les bétons de laitier activé peuvent présenter un gonflement élevé. Cependant, le gonflement dépend des paramètres de formulation du béton. La

réaction alcali-granulat peut être réduite ou éliminée par l'introduction de pouzzolanes telles que les cendres volantes, la fumée de silice ou le métakaolin.

- Les agents entraîneurs d'air pour les bétons à base de ciment Portland peuvent ne pas fonctionner dans les bétons de laitier activé. Pour une teneur et une distribution en air équivalente, les bétons de laitier activé ont une résistance au gel/dégel équivalente voire meilleure que les bétons de ciment Portland.
- Les bétons de laitier activé présenteraient une meilleure résistance au feu que ceux à base de ciment Portland.

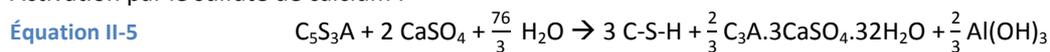
## 4 - L'ACTIVATION SULFATIQUE DU LAITIER DE HAUT FOURNEAU

L'activation du laitier par les sulfates peut être calcio-sulfatique (sulfate de calcium) ou sodo-sulfatique (sulfate de sodium).

### 4.1 Produits d'hydratation

Les auteurs s'accordent généralement à dire que les principaux produits d'hydratation du laitier activé par les sulfates sont C-S-H et l'ettringite ( $C_3A \cdot 3CaSO_4 \cdot 32H_2O$ ). On peut schématiser l'hydratation par les équations stœchiométriques suivantes [VOI76, SHI06] :

Activation par le sulfate de calcium :



Activation par le sulfate de sodium :



### 4.2 Activation calcio-sulfatique

L'activation par le sulfate de calcium est bien connue dans les ciments sursulfatés. La norme européenne NF EN 15743 donne les spécifications relatives à ces liants. Ils doivent contenir au moins 75 % de laitier de haut fourneau, entre 5 % et 20 % de sulfate de calcium (gypse ou hémihydrate ou anhydrite) et entre 0 % et 5 % d'autres constituants (ciments, chaux ou autres).

Tel qu'il est écrit dans la norme, la cinétique d'hydratation des ciments sursulfatés est plus lente que pour le clinker Portland et conduit à une résistance à la compression et à des dégagements de chaleur d'hydratation sensiblement plus faibles que pour les ciments courants. En outre, sa composition rend le béton avec lequel il est fabriqué résistant à de nombreux agents chimiquement agressifs, en particulier les sulfates.

La cinétique de durcissement et la résistance moindre des ciments sursulfatés nécessitent la prise de précautions supplémentaires, lors de leur utilisation, pour assurer une cure suffisante du béton et la sécurité de la construction dans laquelle ils sont incorporés.

Cette vitesse de durcissement lente est confirmée par [GRU08], qui selon la réactivité du laitier utilisé a obtenu entre 3 MPa et 10 MPa à 1 jour et entre 32 MPa et 38 MPa à 28 jours sur des mortiers à E/C = 0,40 avec une activation par l'anhydrite.

### 4.3 Activation sodo-sulfatique

L'activation sodo-sulfatique combine une activation alcaline et une activation sulfatique.

Pour l'activation du laitier seul (sans ciment Portland), relativement peu d'études ont été répertoriées comparativement aux autres activateurs alcalins et au sulfate de calcium. Cette faible popularité peut s'expliquer par le fait que l'activation par le sulfate de sodium ne permette d'obtenir que des résistances plutôt

faibles au jeune âge. Ces dernières sont inférieures à celles qui peuvent être obtenues avec l'activation par la soude, le carbonate de sodium ou le silicate de sodium.

A titre d'exemple, les résultats présentés par [RAS13] de résistances en compression sur pâte de laitier activé par  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  montrent que les résistances atteintes sont au mieux deux fois plus faibles que pour un ciment Portland.

## 5 - L'ACTIVATION DU LAITIER DE HAUT FOURNEAU EN PRESENCE DE CIMENT PORTLAND

Le ciment Portland est le moyen le plus courant pour utiliser le laitier granulé moulu de haut fourneau. Le laitier est présent dans les ciments de type CEM II, CEM III (jusqu'à 95 %), CEM V conformes à la norme NF EN 197-1 et peut être employé en mélange avec le ciment CEM I ou CEM II dans les bétons dans les conditions prévues par la norme NF EN 206-1.

Le développement sur le marché de ces liants est dû aux nombreux avantages qu'ils procurent : faible chaleur d'hydratation, résistance aux sulfates et agents chimiquement agressifs, couleur claire mais également faible empreinte environnementale. Il existe cependant un inconvénient majeur et particulièrement pour des applications en préfabrication : sa faible résistance au jeune âge.

### 5.1 Généralités sur le ciment Portland

Le ciment Portland est élaboré à partir d'un mélange d'environ 80 % de calcaire et 20 % d'argile, mélange qui est progressivement porté à une température voisine de 1 450 °C, puis brusquement refroidi. Il en résulte le clinker ; ce dernier est mélangé avec un sulfate de calcium, généralement du gypse, (et éventuellement avec d'autres produits secondaires) puis finement broyé pour donner le ciment.

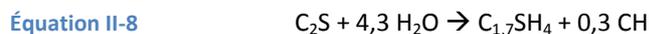
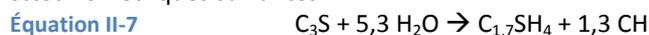
Le clinker Portland est constitué de silicates de calcium ( $\text{C}_3\text{S}$  et  $\text{C}_2\text{S}$ ) et d'aluminates de calcium ( $\text{C}_3\text{A}$  et  $\text{C}_4\text{AF}$ ). Les teneurs des quatre principaux constituants du clinker est donnée dans le Tableau II.4.

Tableau II.4 : Composition moyenne des clinkers Portland

Constituants	Notation abrégée	Teneur moyenne pour les clinkers gris
Silicate tricalcique	$\text{C}_3\text{S}$	50 à 70 %
Silicate bicalcique	$\text{C}_2\text{S}$	10 à 20 %
Aluminate tricalcique	$\text{C}_3\text{A}$	0 à 12 %
Alumino-ferrite tétracalcique	$\text{C}_4\text{AF}$	1 à 15 %

Mélangé avec l'eau, le ciment forme une pâte qui se solidifie soit dans l'air, soit dans l'eau, d'où son appellation de « liant hydraulique ». Ce phénomène de durcissement est le résultat de l'hydratation du ciment.

Les principales phases hydratées sont les silicates de calcium hydratés (C-S-H), la portlandite ( $\text{Ca}(\text{OH})_2$  ou CH) et l'ettringite ( $\text{C}_3\text{A} \cdot 3\text{CaSO}_4 \cdot 32\text{H}_2\text{O}$ ). On considère que les réactions d'hydratation se déroulent selon les équations stœchiométriques suivantes :



La réaction d'hydratation de  $\text{C}_4\text{AF}$  est voisine de celle de  $\text{C}_3\text{A}$  mais avec une substitution partielle de Al par Fe.

### 5.2 Hydratation du mélange de laitier et ciment Portland

Une modélisation par [LOT11] de l'assemblage des phases stables hydratées du mélange de laitier et ciment Portland mène aux résultats suivants (Figure II.15) :

- La Portlandite est consommée, en particulier pour les forts taux de substitution du ciment par du laitier.

- Les C-S-H ont un ratio Ca/Si plus faible et incorporent une faible quantité d'aluminium. La strätlingite ( $C_2ASH_8$ ) peut devenir stable pour de forte concentration en laitier.
- Le monocarboaluminate de calcium hydraté et l'ettringite tendent à disparaître au profit de l'hydrotalcite.

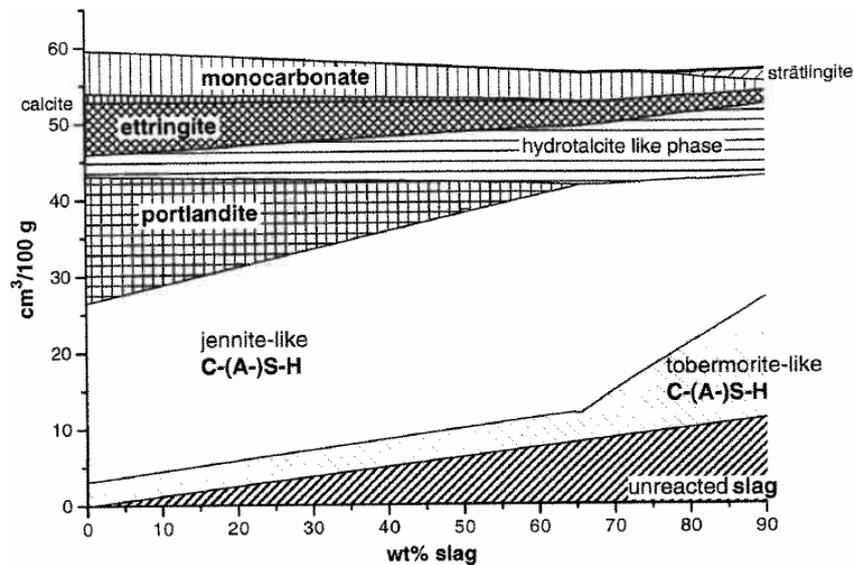


Figure II.15 : Modélisation de l'évolution du volume des hydrates en fonction du taux de laitier [LOT11]

### 5.3 Activation chimique

En présence de ciment Portland, plusieurs types d'activation du laitier ont lieu simultanément :

- L'activation est principalement calcique de fait de la forte teneur en portlandite produite par l'hydratation des  $C_3S$  et  $C_2S$ .
- Une activation sulfatique a lieu de par la présence de sulfate de calcium en tant que régulateur de prise.
- Une faible activation alcaline existe même si la teneur en alcalin du béton est faible. En effet, ces derniers sont concentrés dans la phase liquide contenue dans la porosité ce qui permet d'atteindre des pH supérieurs à 13.

Ainsi, le laitier s'hydrate en présence de ciment Portland mais la cinétique de durcissement du mélange reste bien inférieure à celle du ciment Portland seul.

#### **Activateurs alcalins**

L'utilisation d'activateurs alcalins peut augmenter significativement la résistance à jeune âge des ciments au laitier. Cette augmentation dépend bien sûr de la nature et du dosage en activateur. La Figure II.16 présente l'effet de différents activateurs sur la résistance à la compression à 14 jours d'un liant contenant 50 % de laitier (4 laitiers différents). Le silicate de sodium est l'activateur le plus efficace. Le sulfate de sodium est le moins efficace. Cependant, d'autres études montrent que le sulfate de sodium peut accélérer de façon significative la cinétique de durcissement.

Pour d'autres auteurs, les performances obtenues avec le sulfate de sodium en présence de chaux sont meilleures que celle obtenues avec du silicate de sodium [MAR97]. Le Tableau II.5 présente les résultats de résistance en compression obtenus sur mortier à base de ciment au laitier activé par différents activateurs. On constate qu'en augmentant le dosage en sulfate de sodium, la résistance à 1 jour augmente et la résistance à 28 jours diminue.

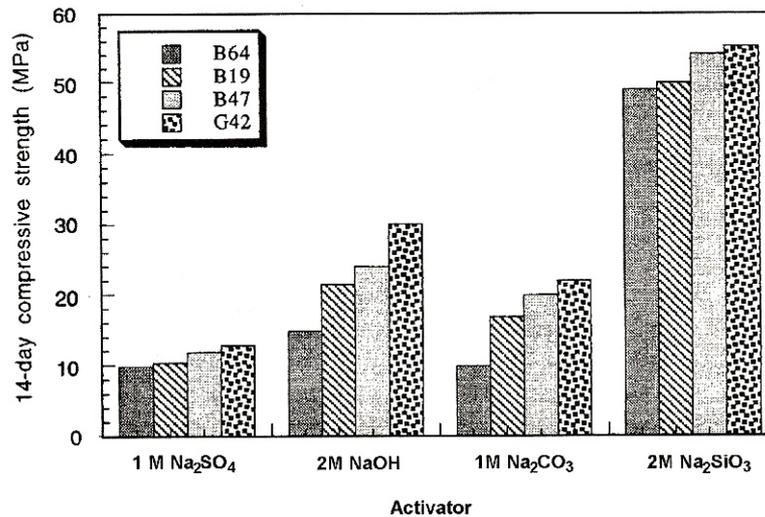


Figure II.16 : Effet de différents activateurs sur la résistance à la compression d'un liant contenant 50 % de laitier [SHI06]

Tableau II.5 : Influence de l'activateur et du dosage en sulfate de sodium sur la résistance à la compression [MAR97]

Activateur	Rc à 1 jour	Rc à 7 jours	Rc à 28 jours
/	5,1	35,3	59,1
1 % K <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	8,1	35,2	49,8
1 % NaOH	7,2	23,0	33,8
1 % Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	6,9	26,7	37,4
1 % Al <sub>2</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub>	5,5	32,3	52,1
1 % Na <sub>2</sub> SiO <sub>3</sub> .nH <sub>2</sub> O	5,5	27,9	46,2
0,5 % Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	7,1	34,1	51,5
1 % Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	8,6	32,7	47,1
2 % Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	10,7	29,5	39,9

Par ailleurs, S.D. Wang a étudié l'influence de la glauberite Na<sub>2</sub>Ca(SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> en substitution du gypse dans des ciments au laitier [WAN90]. La glauberite a permis d'accélérer et d'augmenter la formation d'ettringite, d'améliorer la dissolution du laitier et d'augmenter les résistances à court terme.

### Activateurs chlorés

Le chlorure de calcium est un accélérateur de l'hydratation des ciments bien connu et très efficace.

Son efficacité interviendrait au niveau de quatre processus distincts [VAN06] : un effet catalytique des réactions d'hydratation durant les premières heures de cure, une augmentation de la réaction pouzzolanique et du taux de croissance des hydrates, et la modification de la morphologie des hydrates et de la porosité de la pâte. Ces processus peuvent influencer l'hydratation du laitier et du clinker et se traduisent par une diminution du temps de prise et une augmentation des résistances mécaniques à tout âge.

Par ailleurs, ce même auteur a également étudié l'intérêt d'accélérateurs non chlorurés tels que le thiocyanate de calcium et de sodium (« TCN et NCN »), le nitrate de calcium (« CN ») et l'alun de potassium (« Alun »). Il a été mis en évidence le potentiel des mélanges ternaires TCN-CN-Alun et NCN-CN-Alun pour l'accélération de l'hydratation des laitiers.

Les travaux de [BEG12] sur l'hydratation du C<sub>3</sub>S suggèrent qu'en présence de sels de calcium, et particulièrement CaCl<sub>2</sub>, le développement des C-S-H serait plus aciculaire perpendiculairement à la surface des grains. Cela conduirait à un avancement réactionnel plus grand avant d'atteindre la période durant laquelle la cinétique de l'hydratation est lente puisque gouvernée par la diffusion à travers la couche d'hydrates formée à la surface des grains de ciment.

### Influence de Mg

L'addition de magnésium par le biais de dolomite semble permettre d'augmenter la résistance de mortiers à base de ciment Portland (Figure II.17). La dolomite  $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$  est un carbonate double de magnésium et calcium. Comparativement à la calcite, sa dissolution mène à la formation d'hydrotalcite additionnelle qui permet de réduire la porosité, augmenter l'avancement réactionnel de l'ensemble du liant et ainsi augmenter les performances mécaniques [ZAJ14].

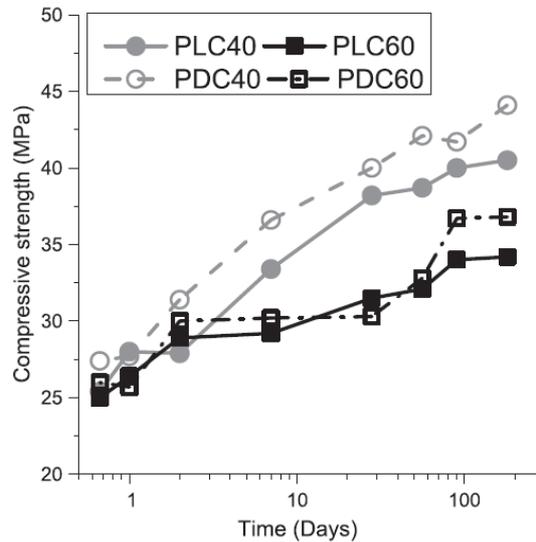


Figure II.17 : Evolution de la résistance à la compression de mortiers à base de ciment et calcaire (PLC) et à base de ciment et dolomite (PDC) conservés à 40 °C et 60 °C [ZAJ14]

## 5.4 Autres moyens d'accélération

### Activation thermique

Le traitement thermique est un moyen puissant pour accélérer la cinétique d'hydratation des matériaux cimentaires. C'est une technique largement utilisée en préfabrication sur les produits à démoulage différé pour des raisons de productivité et permettant d'écourter les échéances de démoulage ou de relâchement des câbles de précontrainte.

Des prescriptions existent sur les cycles de traitement thermique dans la norme NF EN 13369 « Règles communes pour les produits préfabriqués en béton » et dans le guide technique du LCPC « Recommandations pour la prévention des désordres dus à la réaction sulfatique interne ».

Les réactions d'hydratation de matériaux cimentaires sont des réactions thermo-activées, c'est-à-dire que leur cinétique augmente avec la température. Le matériau cimentaire est d'autant plus sensible à la température que son énergie d'activation est élevée.

La présence de laitier de haut fourneau augmente significativement l'énergie d'activation des mélanges de laitier et ciment Portland [BAR06]. Ainsi, l'application d'un traitement thermique pour accélérer les réactions d'hydratation est encore plus efficace sur le laitier que sur le ciment Portland [ESC01].

L'efficacité de différentes méthodes d'activation ont été comparées par [SAJ11] : l'activation mécanique (finesse du laitier), l'activation thermique et l'activation chimique (par la soude, la potasse ou le silicate de sodium). L'étude a été réalisée sur des mortiers avec 50 % de laitier et 50 % de ciment Portland. Il en ressort que l'activation thermique est plus efficace que l'activation chimique mais que l'activation mécanique reste la plus efficace des méthodes.

### Liant ternaire

L'addition d'ultrafines telles que celles calcaires peut jouer un rôle de filler et de sites de nucléation [CAM12].

L'effet de l'addition d'ultrafines calcaires sur les propriétés à jeune âge des systèmes incorporant jusqu'à 50 % de laitier a été étudié par [MOU11]. Les résultats montrent que l'incorporation d'une addition calcaire à hauteur de 8 à 17 % peut permettre d'obtenir des liants ternaires d'une réactivité à jeune âge presque équivalente à celle d'un ciment Portland.

#### **Accélération par le ciment sulfo-alumineux**

L'accélération par du ciment sulfo-alumineux d'un ciment au laitier et d'un ciment sursulfaté a été étudiée par [MIC09]. Le ciment sulfo-alumineux est un liant ettringitique à base de yeelite ( $C_4A_3.SO_4$ ) et de gypse. La présence de clinker Portland dans les liants ternaires étudiés entraîne une prise et un durcissement rapides du mortier. Pour pallier un faible maintien de maniabilité, des retardateurs de prise peuvent être utilisés mais ces derniers ont tendance à altérer les performances mécaniques à moyen terme. Si la présence de clinker Portland dans les premiers instants a un aspect négatif, elle permet à plus long terme une activation calcique du laitier.

## **6 - BILAN DE L'ÉTAT DE L'ART**

Le laitier est un liant à hydraulicité latente, il a besoin d'un activateur chimique pour s'hydrater. Il existe différents types d'activations chimiques telles que l'activation calcique, l'activation alcaline, l'activation sulfatique et l'activation par le ciment Portland. L'activation thermique, couramment utilisée en préfabrication, est également encore plus appropriée pour activer les laitiers que le ciment Portland.

L'activation alcaline est largement traitée dans la littérature. L'activateur alcalin le plus étudié est le silicate de sodium (en mélange avec la soude). Cet activateur alcalin est très performant techniquement mais il présente certains inconvénients majeurs qui rendent son utilisation industrielle difficile notamment vis-à-vis du développement durable. D'autres activateurs alcalins tels que le carbonate de sodium et le sulfate de sodium présentent un potentiel intéressant pour accélérer le durcissement du laitier seul ou en mélange avec du ciment Portland. Ainsi il a été choisi d'étudier de façon plus approfondie la synergie entre carbonate de sodium ou sulfate de sodium et l'activation thermique.



### III APPROCHE THEORIQUE DE L'ACCELERATION DU DURCISSEMENT ET CHOIX DES SOLUTIONS ETUDIEES

#### 1 - INTRODUCTION

L'objectif des travaux est de proposer des solutions industriellement viables pour accélérer le durcissement du laitier de haut fourneau dans les produits en béton. Plus précisément, il s'agit d'obtenir sur des bétons incluant une forte teneur en laitier de haut fourneau des résistances à court terme équivalentes à celles obtenues sur des bétons à base de ciment Portland de type CEM I en se plaçant dans des conditions représentatives de celles de l'industrie de la préfabrication.

Les travaux expérimentaux ont été réalisés sur mortier en utilisant un sable normalisé. Comparativement à des travaux sur pâte (liant + eau), le travail sur mortier est plus représentatif d'un béton ; comparativement à un béton, le travail sur mortier permet de s'affranchir de la variabilité éventuelle sur granulats. De plus, il permet l'obtention d'un plus grand nombre de résultats, les gâchées étant de plus faible volume et plus rapides à produire. Par ailleurs, le travail sur mortier permet de comparer les résultats de résistance à la compression obtenus aux valeurs normalisées pour les ciments et additions minérales.

Ainsi, deux systèmes sont étudiés :

- des mortiers « S » à base de laitier de haut fourneau exclusivement, bénéficiant d'une activation alcaline ;
- des mortiers « S + P » à base d'un liant constitué à 50 % de laitier et 50 % de ciment Portland.

Ces mortiers sont comparés à un mortier de référence « P » à base de ciment Portland de type CEM I.

Les modes opératoires et les constituants employés sont décrits en Annexe 1 et 2 respectivement :

- le laitier de haut fourneau est de classe A, conforme à la norme NF EN 15167-1 ;
- le ciment est conforme à la norme NF EN 197-1. Il s'agit d'un CEM I 52,5 N PM-ES ;
- les mortiers sont formulés sur une base de mortier dit « normalisé » avec un ratio eau d'ajout sur liant égal à 0,50 ;
- les résistances à court terme sont mesurées à T0 + 8 heures après un traitement thermique dont la température maximale atteint 65 °C (voir Annexe 1 pour connaître le détail du cycle thermique).

Des essais ont été réalisés dans ces conditions sur un mortier de référence « P » à base de ciment Portland ; la résistance à la compression mesurée à l'échéance de T0 + 8 heures est de 23,4 MPa (voir paragraphe IV).

L'objectif sur les mortiers à base de laitier de haut fourneau est donc d'atteindre ou de dépasser une résistance mécanique à la compression de 23,4 MPa. Il est à noter que la température accélère fortement la cinétique de la réaction d'hydratation puisque l'objectif de résistance à la compression est seulement atteint après 36 heures avec le mortier de référence sans traitement thermique.

Avant de pouvoir proposer des solutions d'accélération du durcissement du laitier et donc d'accélération de ses réactions d'hydratation, il est utile de pouvoir quantifier cet objectif : de combien faut-il augmenter l'avancement réactionnel du laitier pour donner une performance équivalente au mortier témoin à base de ciment Portland ?

Afin de répondre à cette question, une première approche proposée est une approche théorique basée sur une modélisation thermodynamique de l'hydratation des systèmes étudiés.

Ainsi, pour chaque système étudié, il s'agit de pouvoir corréler la résistance mécanique à l'avancement réactionnel d'hydratation défini à travers le gain de volume de solide induit par cette réaction. Le code de calcul Chess (CHEMical Equilibrium Speciation with Surfaces) et son interface graphique JChess [VAN98] est utilisé pour définir les quantités de phases formées à un avancement donné permettant ensuite de calculer le volume de solides.

La démarche employée est la suivante :

- Une corrélation entre la résistance mécanique et l'avancement réactionnel est établie expérimentalement pour un mortier à base de ciment Portland (mortier P).
- L'hydratation du ciment P est modélisée. La modélisation permet de corréler son avancement réactionnel avec le volume d'hydrates formés. On obtient donc une relation entre la résistance mécanique et le volume d'hydrates (en considérant que les hydrates formés dans le mortier sont les mêmes que dans une pâte de ciment de ratio E/C identique).
- On fait l'hypothèse que, pour une compacité donnée, la résistance d'un mortier ne dépend que du volume d'hydrates formés. De plus, comme le module d'Young des hydrates formés lors de l'hydratation du ciment Portland ou du laitier est voisin, on peut considérer en première approximation que pour un même volume d'hydrate, la contribution à la résistance mécanique est équivalente [VEL01, DAM03, BAL09]. Une seconde hypothèse, elle-même confirmée pour l'approche thermodynamique [LOT08a] est de considérer qu'entre 20 °C et 65 °C les hydrates formés sont les mêmes.
- On considère un autre système, par exemple S (laitier dans le cas présent) : l'hydratation de S est modélisée permettant de corréler le volume d'hydrates formés avec son avancement réactionnel. On obtient ainsi une relation entre la résistance mécanique et l'avancement réactionnel du système S. Il est ainsi possible de définir l'avancement réactionnel d'hydratation du laitier S pour avoir le même volume d'hydrates que pour le ciment Portland P et ainsi atteindre l'objectif de résistance mécanique fixé.

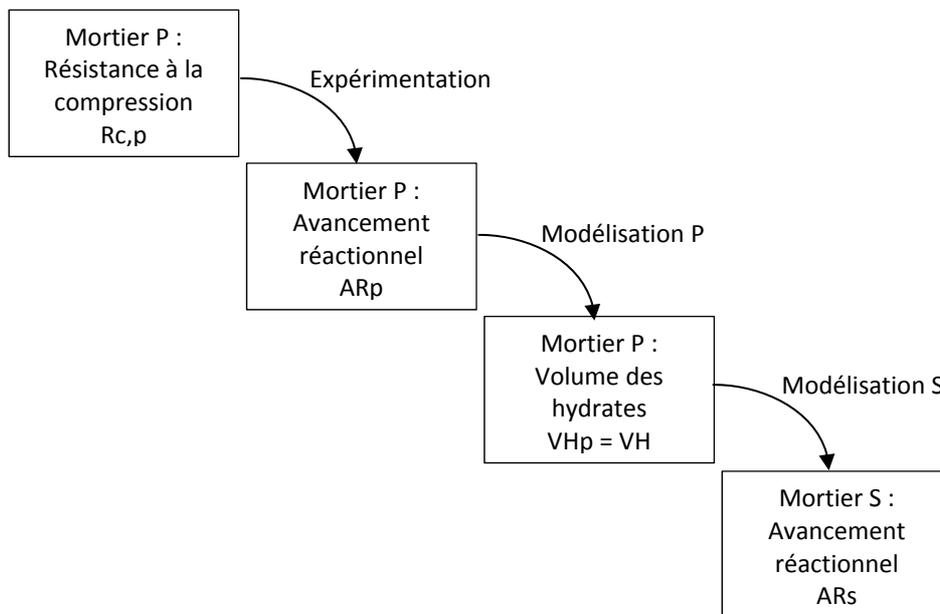


Figure III.1 : Principe de la démarche employée

Cette démarche reste semi-quantitative mais elle reste plus précise que la détermination expérimentale d'une corrélation entre la résistance mécanique et l'avancement réactionnel car ce dernier paramètre est très difficile à déterminer à cause de la présence de phases faiblement cristallisées notamment pour l'hydratation du laitier.

## 2 - MORTIER P

En parallèle de mesures de résistance en compression sur le mortier à base de ciment Portland (P) sans traitement thermique, des mesures de teneur en portlandite ont été réalisées sur une pâte de ciment P. La quantité de portlandite permet d'estimer l'avancement de la réaction d'hydratation du ciment Portland. Il est ainsi possible de corréler l'évolution des résistances avec l'avancement réactionnel. Par la suite, grâce à la modélisation avec JChess, l'avancement réactionnel est relié au volume d'hydrates formés.

## 2.1 Résistances à la compression

On rappelle que l'objectif de résistance à la compression à atteindre est de 23,4 MPa.

On définit :  $R_{c,obj} = 23,4 \text{ MPa}$

La cinétique de durcissement d'un mortier à base de ciment Portland (mortier P) est mesurée expérimentalement. Comme on s'intéresse plus précisément au comportement à jeune âge du mortier, le mortier P est conservé à 20 °C sans traitement thermique pour des raisons pratiques. En effet, comme la cinétique d'hydratation est plus lente à température ambiante qu'avec un traitement thermique, il est ainsi possible de caractériser le mortier avec une bonne précision dans les avancements réactionnels, en particulier pour les échéances les plus courtes. Ceci implique donc de considérer que le volume occupé par les hydrates est équivalent entre 20 °C et 65 °C.

La formulation de mortier P et les résultats obtenus sont présentés dans le Tableau III.1 et la Figure III.2. A 20 °C, l'objectif de résistance pour le mortier P à base de ciment Portland est obtenu après 36 heures.

Tableau III.1 : Composition du mortier P et résultats de caractérisation

Compositions de mortier		P
Proportions massiques (g)		
CEM I 52,5		2 700
Agent de viscosité*		27
Eau déminéralisée		1 324
Sable CEN 0/2 mm		8 100
Caractérisations à l'état frais		
Masse volumique (kg/m <sup>3</sup> )		2 238
Air occlus (%)		3,5
Caractérisations à l'état durci		
Résistance en compression (MPa)	à 16 h	7,1
	à 24 h	15,3
	à 48 h	30,9
	à 7 j	48,6
	à 28 j	68,8
	à 90 j	80,3

\* un agent de viscosité a été utilisé pour éviter le ressuage

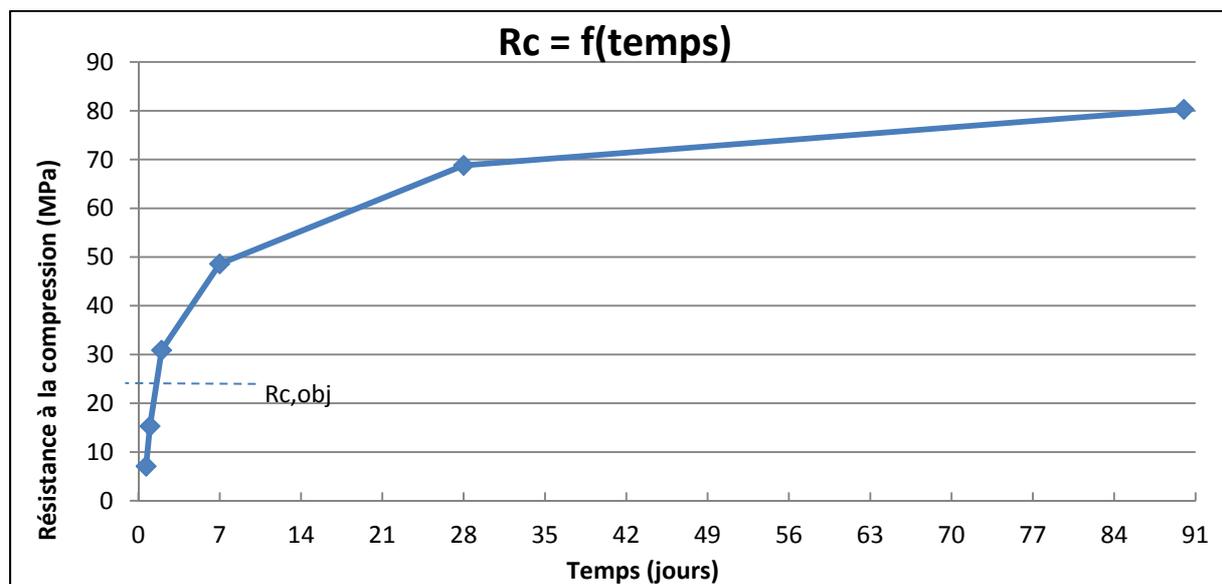


Figure III.2 : Evolution au cours du temps de la résistance à la compression du mortier P

## 2.2 Avancement réactionnel

Afin d'estimer l'avancement de la réaction d'hydratation du ciment dans le mortier P, des mesures de teneur en portlandite sont réalisées sur des éprouvettes 4 x 4 x 16 cm de pâte de ciment de ratio eau/ciment de 0,50 (il n'a pas été constaté de ségrégation à l'état frais) et aux mêmes échéances que pour les mesures de résistance mécanique faites sur mortier.

La pâte de ciment est conservée après fabrication dans les mêmes conditions que les éprouvettes de mortier P. A chaque échéance, un échantillon est prélevé puis ce dernier est broyé manuellement au pilon, sans séchage préalable, jusqu'à obtention d'une poudre passant au tamis de 315 µm.

La perte de masse en eau contenue dans la portlandite,  $\%H_{CH/p\grave{a}te}$  est mesurée immédiatement après broyage (pour éviter la carbonatation) par analyse thermogravimétrique entre 450 °C et 550 °C. La teneur en eau (libre et contenue dans les hydrates) de la pâte de ciment est estimée par la perte de masse mesurée entre 20 °C et environ 600 °C. Ainsi, il est possible de calculer la teneur en ciment notée %C (correspondant en théorie à la masse initiale de ciment) dans chaque échantillon puisqu'un peu d'eau libre est certainement perdue lors du broyage ; la valeur théorique est de 66,67 %.

Pour chaque échéance,  $\%H_{CH/p\grave{a}te}$ , la perte de masse entre 450 °C et 550 °C, exprimée en pourcentage par rapport à la masse de pâte de ciment, ainsi que la teneur en ciment %C sont mesurées.

La perte de masse  $\%H_{CH/ciment}$  est alors calculée comme la perte de masse  $\%H_{CH/p\grave{a}te}$  rapportée à la masse de ciment %C via l'Équation III-1

$$\text{Équation III-1} \quad \%H_{CH/ciment} = \frac{\%H_{CH/p\grave{a}te}}{\%C}$$

La teneur massique en portlandite rapportée au ciment %CH est donnée par l'Équation III-2 suivante :

$$\text{Équation III-2} \quad \%CH = \%H_{CH/ciment} \times \frac{M(CH)}{M(H)}$$

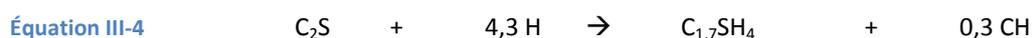
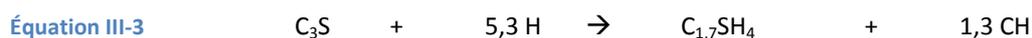
Avec M(CH) et M(H) les masses molaires de la portlandite et de l'eau respectivement.

Les résultats sont présentés dans le Tableau III.2 suivant.

**Tableau III.2 : Résultats des mesures de teneurs en portlandite**

Age	Rc (MPa)	$\%H_{CH/p\grave{a}te}$	%C	$\%H_{CH/ciment}$	%CH
t0 + 16 h	7,1	1,3	70,2	1,9	7,9
t0 + 24 h	15,3	2,5	71,5	3,5	14,5
t0 + 48 h	30,9	3,2	70,9	4,5	18,7
t0 + 7 j	48,6	4,0	70,9	5,6	23,0

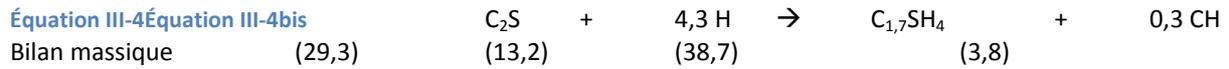
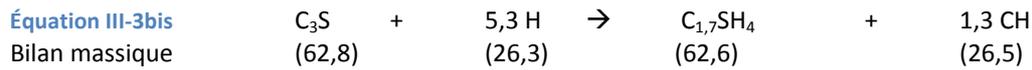
Afin de pouvoir connaître l'avancement réactionnel d'hydratation du ciment à partir de la teneur en portlandite, produit de la réaction d'hydratation du  $C_3S$  et  $C_2S$ , on considère que l'hydratation de ces phases se déroule selon les équations stœchiométriques suivantes :



D'après les analyses par diffraction de rayons X réalisées avec quantification par la méthode de Rietveld, les teneurs des silicates de calcium du ciment P sont les suivantes :

- 62,8 % de  $C_3S$  ;
- 29,3 % de  $C_2S$ .

On peut exprimer les bilans massiques de l'Équation III-3 et l'Équation III-4 de la façon suivante :



Ainsi pour 100 g de ciment entièrement hydraté, 30,3 g de portlandite sont produits.  
 On peut alors calculer l'avancement réactionnel (ARp) pour l'hydratation du ciment grâce à l'Équation III-5 :

Équation III-5  $ARp (\%) = \frac{\%CH}{30,3}$

Les résultats sont présentés dans le Tableau III.3 suivant :

Tableau III.3 : Résultats des calculs d'avancement réactionnel ARp

Age	Rc (MPa)	%CH	ARp
t0 + 16 h	7,1	7,9	26 %
t0 + 24 h	15,3	14,5	48 %
t0 + 48 h	30,9	18,7	62 %
t0 + 7 j	48,6	23,0	76 %

On trace alors l'évolution de la résistance en compression en fonction de l'avancement réactionnel (Figure III.3).

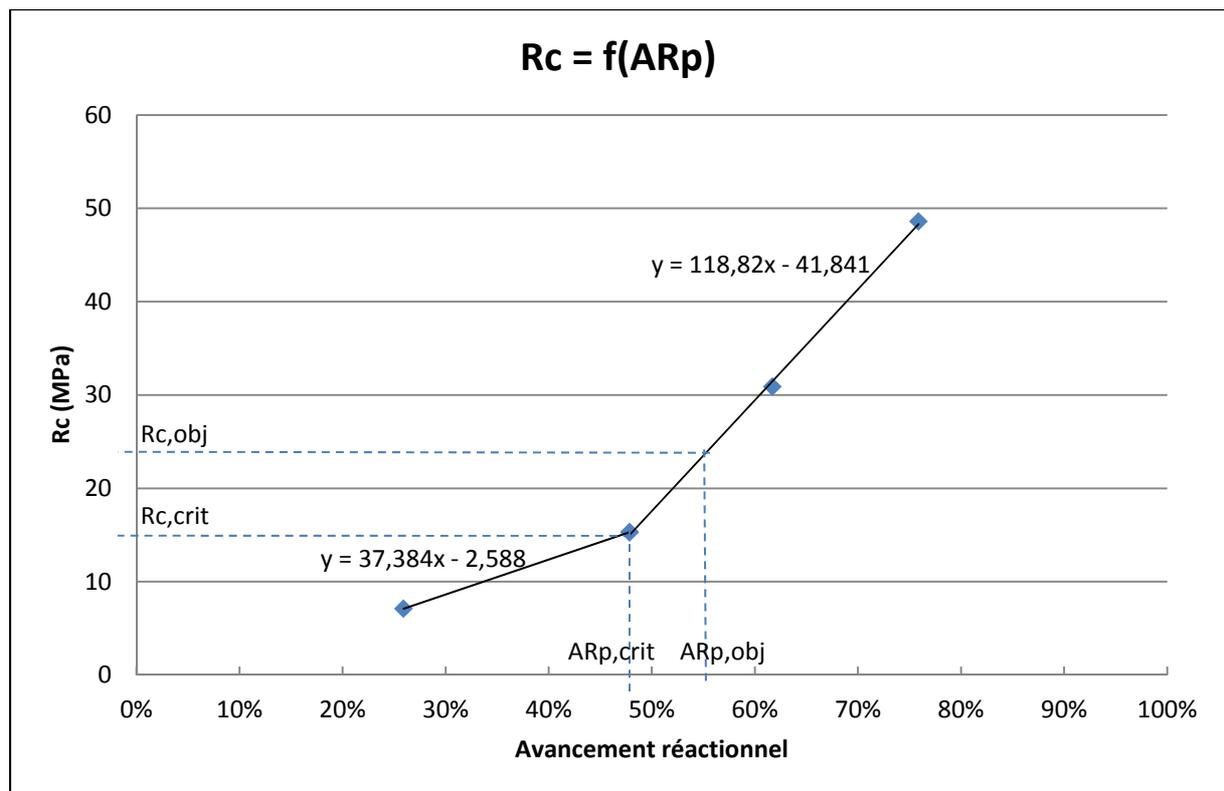


Figure III.3 : Evolution de la résistance à la compression du mortier P en fonction de l'avancement réactionnel

On constate que la résistance en compression n'est pas linéaire avec l'avancement réactionnel et qu'il existe un avancement réactionnel critique correspondant à un changement de pente. La position de ce dernier n'est pas très précise mais une extrapolation de la tendance linéaire supérieure conduit à une valeur minimale pour l'avancement critique de 40 % (seuil de percolation). Donc l'avancement critique est entre 40 % et 48 %. Pour

rendre notre approche plus fiable, nous avons donc considéré la valeur la plus élevée pour l'avancement critique.

On définit donc:  $AR_{p,crit} = 48 \%$   
 $AR_{p,obj} = 55 \%$

L'avancement réactionnel critique correspond à une microstructure dans laquelle la macroporosité est fortement réduite et ainsi les hydrates formés pour des avancements plus grands sont beaucoup plus efficaces pour combler la macroporosité restante et donc augmenter le nombre de connexions entre les particules de solide. Cette notion peut être illustrée à travers le schéma suivant (Figure III.4). On s'aperçoit qu'en dépit d'une quantité de  $C_3S$  plus grande qui a réagi, la contribution mécanique due à l'hydratation de  $C_2S$  est quasiment équivalente à long terme. Ceci est principalement dû à la cinétique d'hydratation plus lente de  $C_2S$  qui conduit à ce que  $C_2S$  s'hydrate dans une microstructure bien plus dense que celle dans laquelle  $C_3S$  s'est hydraté. Les hydrates formés par  $C_2S$  même si ce sont les mêmes que ceux produits par  $C_3S$  ont donc un bien meilleur rendement mécanique.

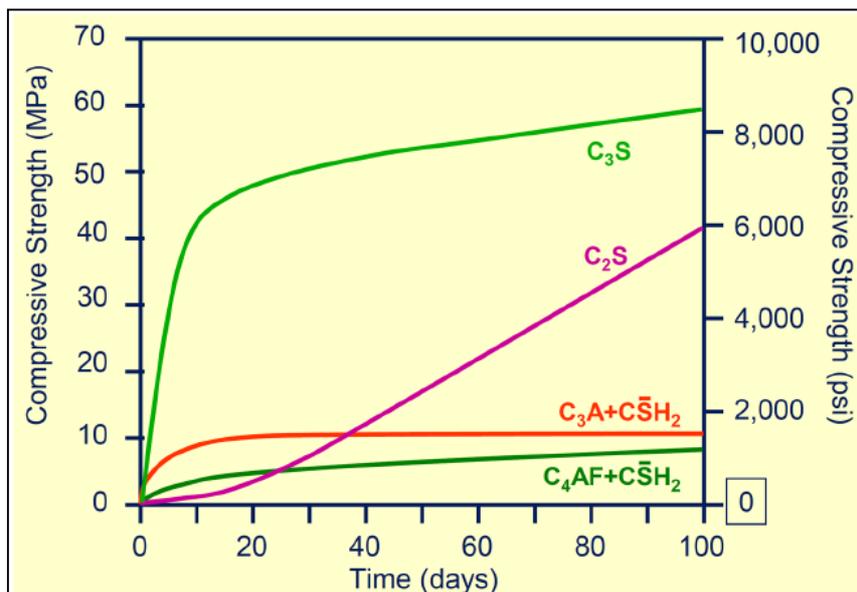


Figure III.4 : Illustration de la contribution des différents hydrates du ciment à la résistance en compression [MIN03]

## 2.3 Volume des hydrates

A travers une modélisation de l'hydratation avec le logiciel JChess, on peut estimer le volume des hydrates formés en fonction de l'avancement de la réaction d'hydratation.

Les données d'entrée du logiciel sont des données chimiques élémentaires basées sur les analyses par fluorescence de rayons X du constituant. On fait ainsi l'hypothèse simplificatrice que toutes les phases du ciment P se dissolvent à la même vitesse. Pour simuler un avancement réactionnel  $n$ , une proportion  $n$  de ciment dissout est considérée.

Les données de sortie sont, pour chaque avancement réactionnel considéré, la nature et la masse de chacun des hydrates précipités en considérant les hydrates les plus stables thermodynamiquement. Leur volume est ensuite calculé à partir de leur masse volumique. Le volume d'eau est calculé en réalisant la différence entre la quantité d'eau initiale et la quantité d'eau liée dans les hydrates.

Les phases précipitées considérées, leur composition et leur masse volumique sont présentées dans le Tableau III.4.

Dans la base de données thermodynamiques utilisée lors de la modélisation, les hypothèses de calcul retenues sont présentées dans le Tableau III.5.

**Tableau III.4 : Nature des phases précipitées dans le système P, compositions et masses volumiques**

	Composition	Masse volumique (kg/l)	Ref biblio
Portlandite	$\text{Ca(OH)}_2$	2,251	[BAL09]
C-S-H (II)	$\text{C}_{1,7}\text{SH}_4$	2,03	[JEN08]
Monocarboaluminate	$\text{Ca}_4\text{Al}_2(\text{CO}_3)(\text{OH})_{12}\cdot 5\text{H}_2\text{O}$	2,175	[BAL09]
Calcite	$\text{CaCO}_3$	2,710	[BAL09]
Ettringite	$[\text{Ca}_3\text{Al}(\text{OH})_6]_2(\text{SO}_4)_3\cdot 26\text{H}_2\text{O}$	1,778	[BAL09]
$\text{M}_6\text{AH}_{13}$ (Meixnerite)	$\text{Mg}_6\text{Al}_2(\text{OH})_{18}\cdot 4\text{H}_2\text{O}$	1,945	[BAL09]

**Tableau III.5 : Données thermodynamiques retenues dans la modélisation du système P**

	Codage de la dissolution	Log K (à 25 °C)
Portlandite	$\text{Ca}^{2+} + 2 \text{H}_2\text{O} - 2 \text{H}^+$	-22,922
C-S-H (II)	$1,7 \text{Ca}^{2+} + \text{SiO}_2(\text{aq}) + 5,7 \text{H}_2\text{O} - 3,4 \text{H}^+$	-30,85
Monocarboaluminate	$4 \text{Ca}^{2+} + 2 \text{AlO}_2^- + \text{HCO}_3^- + 14 \text{H}_2\text{O} - 5 \text{H}^+$	-34,979
Calcite	$\text{Ca}^{2+} + \text{HCO}_3^- - \text{H}^+$	-1,805
Ettringite	$6 \text{Ca}^{2+} + 2 \text{AlO}_2^- + 3 \text{SO}_4^{2-} + 34 \text{H}_2\text{O} - 4 \text{H}^+$	-10,052
$\text{M}_6\text{AH}_{13}$ (Meixnerite)	$6 \text{Mg}^{2+} + 2 \text{AlO}_2^- + 18 \text{H}_2\text{O} - 10 \text{H}^+$	-59,233

Pour la pâte de ciment considérée ( $E/C = 0,50$ ) et pour différents avancements réactionnels, les volumes cumulés des phases solides en équilibre sont présentés en Figure III.5.

Les C-S-H représentent plus de la moitié du volume des produits d'hydratation.

Le volume des solides entre l'état initial et l'état final est multiplié par 2 (0,32 litre à 0,64 litre) ce qui est cohérent avec les données de la littérature [LOT08b].

Le volume total (solution interstitielle y compris) si le squelette granulaire ne s'opposait pas au retrait, diminuerait de 0,82 litre à 0,72 litre.

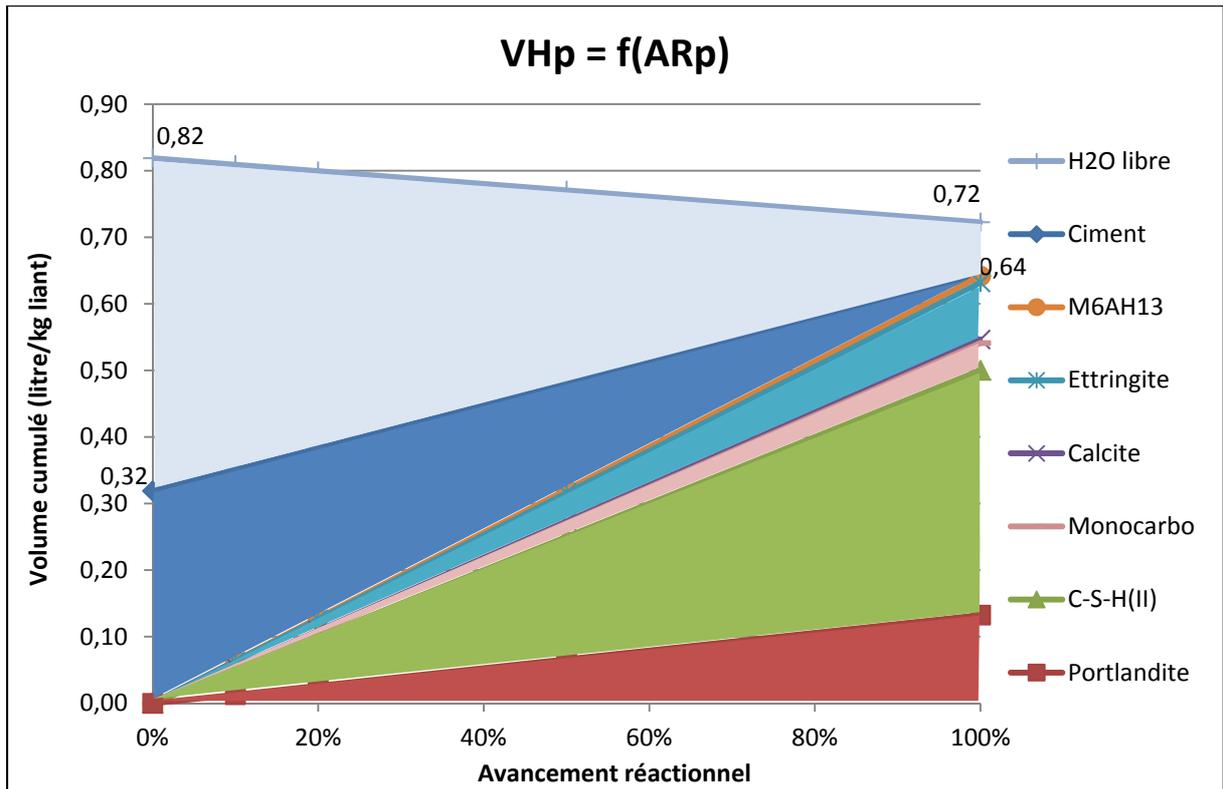


Figure III.5 : Evolution du volume cumulé de précipités en fonction de l'avancement réactionnel pour le système P

L'évolution du volume des hydrates pour le ciment Portland, VHp (en litre/kg de liant), est modélisée par l'Équation III-6 suivante :

Équation III-6 
$$V_{Hp} = 0,64 \times AR_p$$

Les résultats sont présentés ci-dessous (Tableau III.6).

Tableau III.6 : Résultats des calculs de volume d'hydrates VHp

Age	Rc (MPa)	ARp	VHp (l/kg)
t0 + 16 h	7,1	26 %	0,17
t0 + 24 h	15,3	48 %	0,31
t0 + 48 h	30,9	62 %	0,40
t0 + 7 j	48,6	76 %	0,49

On trace l'évolution de la résistance en compression en fonction du volume des hydrates (Figure III.6).

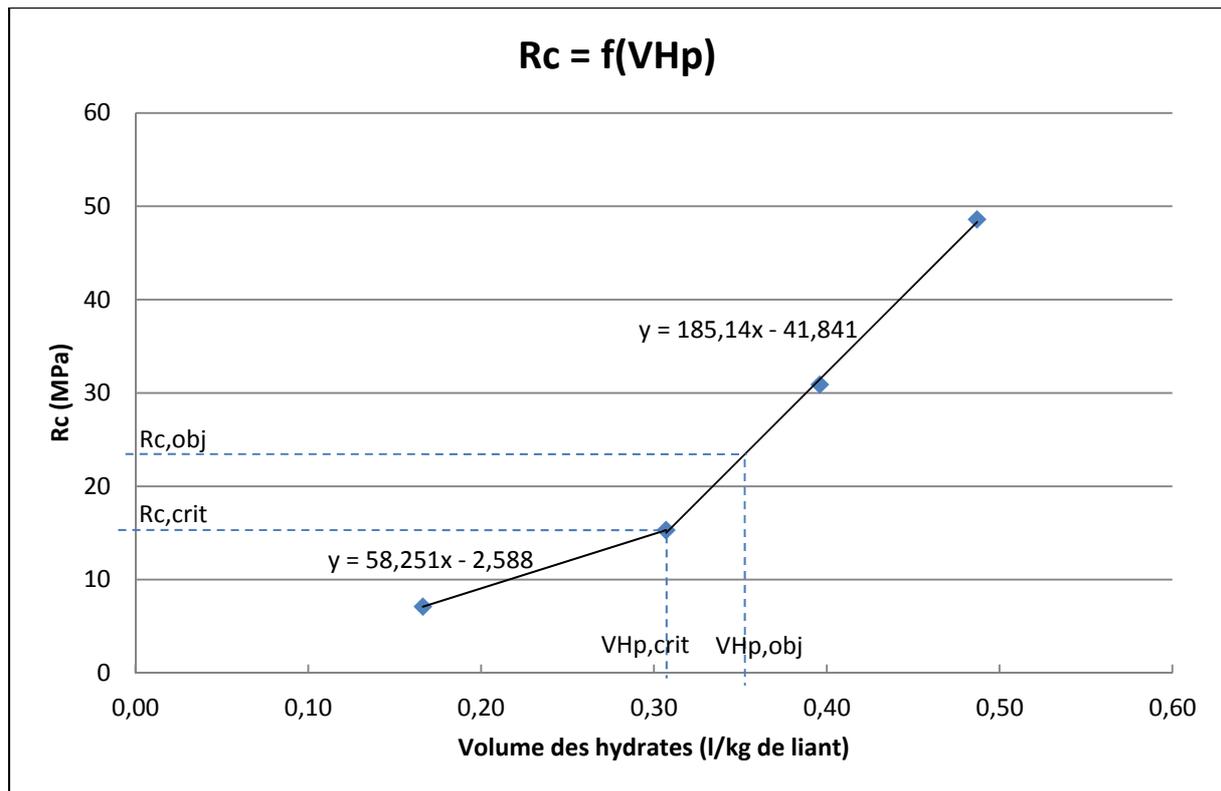


Figure III.6 : Evolution de la résistance à la compression du mortier P en fonction du volume des hydrates

On définit alors :  $V_{Hp,crit} = 0,31 \text{ l/kg}$   
 $V_{Hp,obj} = 0,35 \text{ l/kg}$

Pour le mortier à base de ciment P et dans la configuration considérée (nature et quantité de sable), le volume d'hydrates nécessaire pour atteindre la résistance de 23,4 MPa est de 0,35 l/kg.

A ratio Eau/Liant constant, on peut considérer que cette relation entre la résistance à la compression et le volume des hydrates peut être utilisée pour un mortier contenant un autre liant tel que le laitier de haut fourneau.

En effet, la nature des hydrates influence peu la résistance mécanique, les modules élastiques des différents hydrates rencontrés dans les milieux cimentaires étant du même ordre de grandeur [VEL01, DAM03]. Par ailleurs, on fait l'hypothèse simplificatrice que les distributions granulaires du ciment et du laitier sont suffisamment proches pour laisser inchangée la compacité granulaire du liant. De même, on suppose que les méso et micro-porosités des C-S-H sont constantes.

Ainsi :  $V_{Hp} = V_H$   
 Et :  $V_{Hp,crit} = V_{Hcrit} = 0,31 \text{ l/kg}$   
 $V_{Hp,obj} = V_{Hobj} = 0,35 \text{ l/kg}$

### 3 - MORTIER S

Le mortier S est composé d'un liant exclusivement constitué de laitier de haut fourneau (pas d'activation). A travers une modélisation de l'hydratation avec le logiciel JChess, on peut estimer le volume des hydrates formés en fonction de l'avancement de la réaction d'hydratation. Il sera ainsi possible de déterminer l'avancement réactionnel nécessaire afin d'atteindre l'objectif de résistance mécanique fixé.

Les phases précipitées considérées, leur composition et leur masse volumique sont présentées dans le Tableau III.7.

Les hypothèses de calcul retenues dans la base de données thermodynamiques utilisée pour la modélisation, sont présentées dans le Tableau III.8.

**Tableau III.7 : Nature des phases précipitées dans le système S, compositions et masses volumiques**

	Composition	Masse volumique (kg/l)	Ref biblio
C-S-H (I)	$C_{1,1}SH_{3,9}$	2,03	[JEN08]
Ettringite	$[Ca_3Al(OH)_6]_2(SO_4)_3 \cdot 26H_2O$	1,778	[BAL09]
$M_6AH_{13}$ (Meixnerite)	$Mg_6Al_2(OH)_{18} \cdot 4H_2O$	1,945	[BAL09]
$C_2ASH_8$ (Strätlingite)	$Ca_2Al_2SiO_7 \cdot 8H_2O$	1,937	[BAL09]
Gibbsite	$Al(OH)_3$	2,421	[BAL09]

**Tableau III.8 : Données thermodynamiques retenues dans la modélisation du système S**

	Codage de la dissolution	Log K (à 25 °C)
C-S-H (I)	$1,1 Ca^{2+} + SiO_2(aq) + 5 H_2O - 2,2 H^+$	-17,91
Ettringite	$6 Ca^{2+} + 2 AlO_2^- + 3 SO_4^{2-} + 34 H_2O - 4 H^+$	-10,052
$M_6AH_{13}$ (Meixnerite)	$6 Mg^{2+} + 2 AlO_2^- + 18 H_2O - 10 H^+$	-59,233
$C_2ASH_8$ (Strätlingite)	$2 Ca^{2+} + 2 AlO_2^- + SiO_2(aq) + 9 H_2O - 2 H^+$	-4,418
Gibbsite	$AlO_2^- + H_2O + H^+$	15,50

Pour la pâte de laitier considérée (Eau/Liant = 0,50) et pour différents avancements réactionnels, les volumes cumulés des phases solides en équilibre sont présentés en Figure III.7.

Les C-S-H représentent à nouveau plus de la moitié du volume des produits d'hydratation.

Le volume des solides entre l'état initial et l'état final est multiplié par 2,16 (0,34 litre à 0,74 litre) ce qui est un peu plus élevé que pour le système Portland (P).

On constate que la quantité d'eau initiale du système (Eau/Liant = 0,50) n'est théoriquement pas suffisante pour atteindre l'avancement réactionnel de 100 %.

Le volume des hydrates VHs (en litre/kg de liant) est modélisé par l'équation suivante :

**Équation III-7**  $VHs = 0,74 \times ARs$

On obtient :  $VHs,obj = VHobj = 0,74 \times ARs,obj$   
 $ARs,obj = 48 \%$

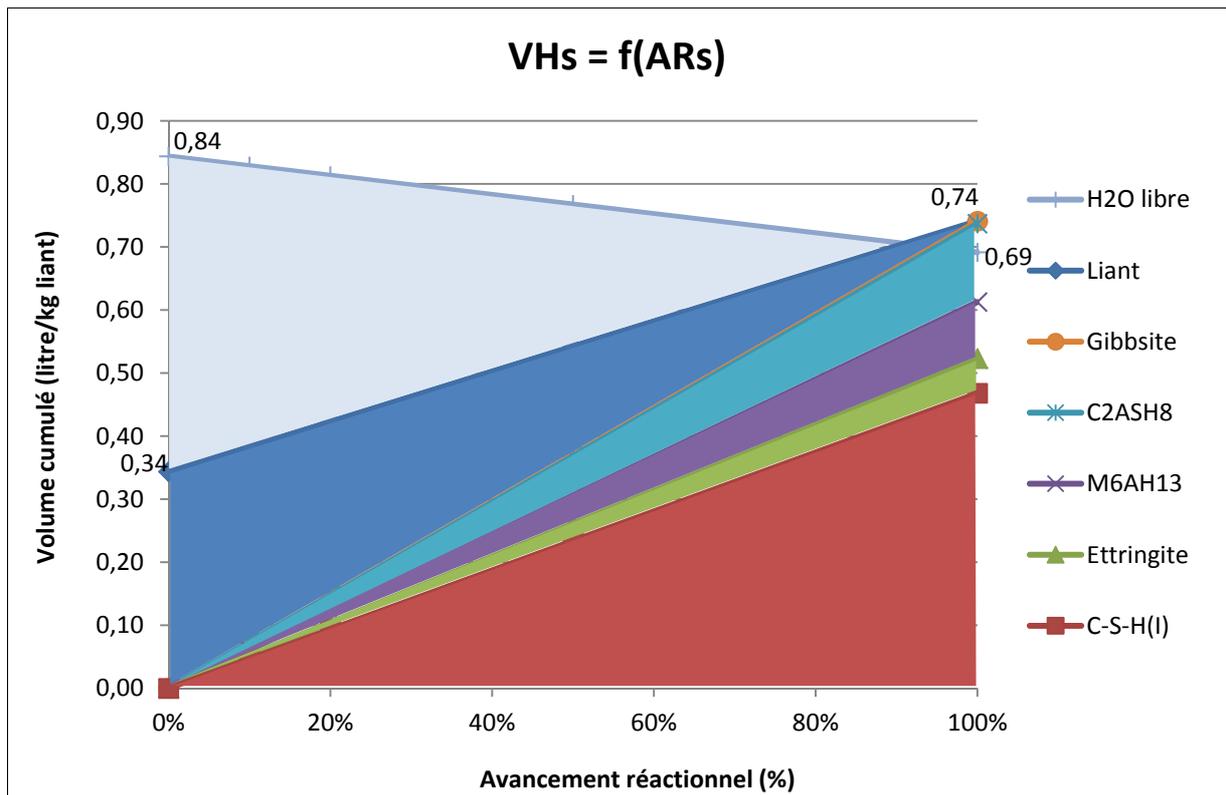


Figure III.7 : Evolution du volume cumulé de précipités en fonction de l'avancement réactionnel pour le système S

Dans le cas d'un mortier à base de laitier seul et de ratio Eau/Liant = 0,50, il faut donc parvenir à un avancement réactionnel de 48 % pour obtenir une résistance équivalente à celle du mortier P de 23,4 MPa. Bien que cette valeur soit un peu inférieure à 55 % qui est la valeur obtenue avec le ciment Portland, atteindre une telle valeur d'avancement à court terme nécessite d'accélérer le laitier. Une activation alcaline couplée à d'autres types d'activation comme la température pourrait permettre d'atteindre cet objectif et sera étudiée dans les chapitres V.

Une autre stratégie consiste à reprendre l'idée de rendement mécanique évoquée par le schéma de la Figure III.4 discuté précédemment. En effet, si le laitier s'hydrate dans une microstructure plus dense, son rendement mécanique sera meilleur et globalement un même gain de résistance mécanique sera obtenu avec un avancement moindre de la réaction d'hydratation du laitier. Une microstructure plus dense peut être obtenue avec un meilleur empilement granulaire initial, comme par l'ajout de fillers mais aussi en diminuant la quantité d'eau. Ces deux cas nécessitent toutefois l'utilisation de superplastifiants qui vont aussi impacter les cinétiques d'hydratation. Dans ce mémoire, nous avons choisi d'étudier une troisième possibilité qui est aussi un cas plus réaliste d'utilisation du laitier, à savoir l'utilisation de mélanges laitier + ciment portland (S + P). Ce cas est un peu analogue avec la différence entre C<sub>3</sub>S et C<sub>2</sub>S vis-à-vis du rendement mécanique, à savoir que le ciment P va s'hydrater plus vite que le laitier S. On peut donc de façon théorique calculer en fonction des différences de cinétiques entre S et P, l'avancement pour S et pour P nécessaire pour obtenir l'avancement critique conduisant à notre objectif de résistance mécanique à la compression.

#### 4 - MORTIER S + P

Nous considérons ici un mortier S + P constitué par 50 % de laitier (S) et 50 % de ciment Portland (P).

En première hypothèse, on considère que les hydrates formés par le mélange S + P sont les mêmes que les hydrates formés par S et P pris séparément. Les corrélations entre les volumes d'hydrates et les avancements réactionnels sont donc ici les mêmes que pour les systèmes S et P définis précédemment.

Pour rappel, le volume d'hydrates VH est exprimé en litre par kilogramme de liant. Dans le système S + P avec 50 % de ces deux constituants, le volume d'hydrates issu du laitier S est donc deux fois plus faible que dans le système S seul ; il en est de même pour P.

Ainsi : 
$$VH_{s+p} = \frac{1}{2} VH_s + \frac{1}{2} VH_p$$

Soient ARs' et ARp', les avancements réactionnels de S et P respectivement dans le système S + P. Afin d'atteindre l'objectif, on vise ARs',obj et ARp',obj tels que :

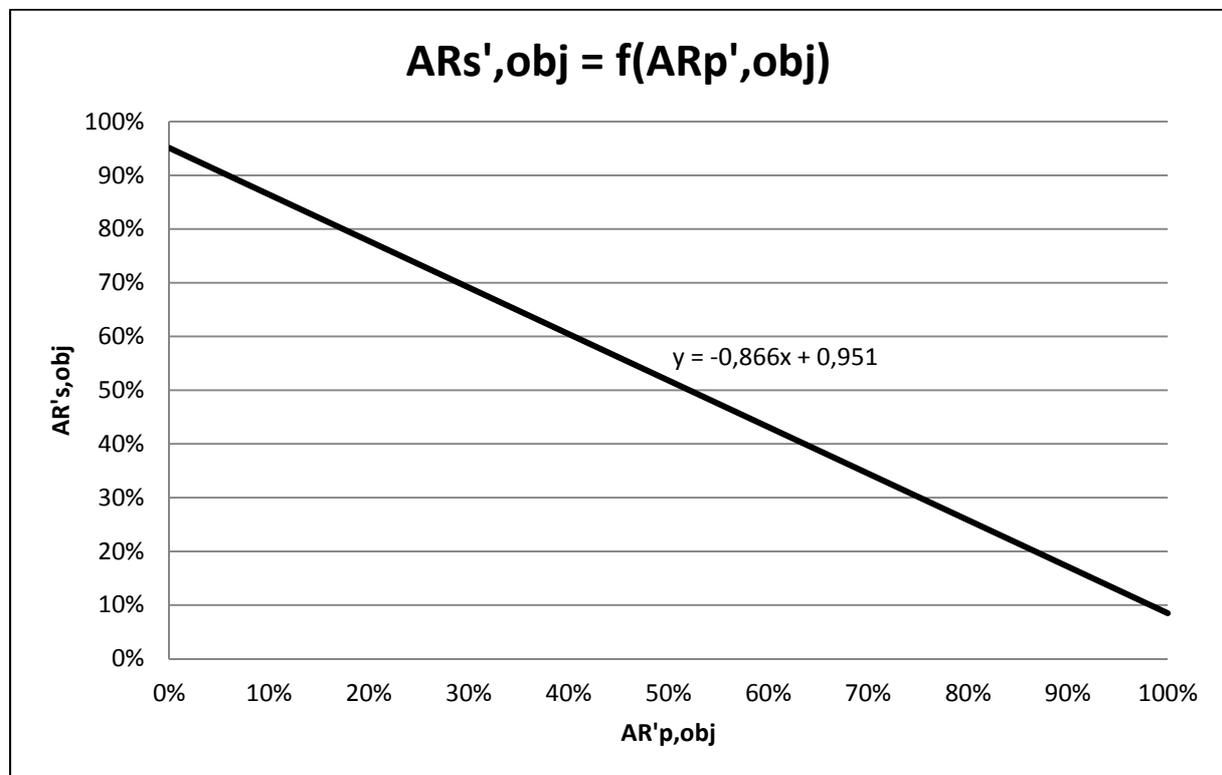
$$\frac{1}{2} VH_s + \frac{1}{2} VH_p = VH_{obj}$$

Avec pour rappel :

$$\begin{aligned} VH_s &= 0,74 \times AR_s \\ VH_p &= 0,64 \times AR_p \\ VH_{obj} &= 0,35 \text{ l/kg} \end{aligned}$$

On obtient ainsi l'Équation III-8 illustrée par la Figure III.8.

**Équation III-8** 
$$AR_{s,obj} = -0,87 \cdot AR_{p,obj} + 0,95$$



**Figure III.8 : Evolution de l'avancement réactionnel du laitier S nécessaire pour atteindre l'objectif dans le système S + P en fonction de l'avancement réactionnel du ciment P**

Pour vérification, le volume des hydrates du système S + P pour différents avancements réactionnels ARs',obj et ARp',obj est modélisé via JChess.

Les phases précipitées considérées, leur composition et leur masse volumique sont présentées dans le Tableau III.9.

Les hypothèses de calcul retenues dans la base de données thermodynamiques utilisée pour la modélisation sont présentées dans le Tableau III.10.

Pour la configuration considérée (E/C = 0,50) et pour différentes valeurs de ARs',obj et ARp',obj, les volumes cumulés des phases solides en équilibre sont présentés ci-après (Figure III.9).

Tableau III.9 : Nature des phases précipitées dans le système S + P, compositions et masses volumiques

	Composition	Masse volumique (kg/l)	Ref biblio
Portlandite	Ca(OH) <sub>2</sub>	2,251	[BAL09]
C-S-H (II)	C <sub>1,7</sub> SH <sub>4</sub>	2,03	[JEN08]
C-S-H (I)	C <sub>1,1</sub> SH <sub>3,9</sub>	2,03	[JEN08]
C <sub>2</sub> ASH <sub>8</sub> (Strätlingite)	Ca <sub>2</sub> Al <sub>2</sub> SiO <sub>7</sub> ·8H <sub>2</sub> O	1,937	[BAL09]
Ettringite	[Ca <sub>3</sub> Al(OH) <sub>6</sub> ] <sub>2</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> ·26H <sub>2</sub> O	1,778	[BAL09]
M <sub>6</sub> AH <sub>13</sub> (Meixnerite)	Mg <sub>6</sub> Al <sub>2</sub> (OH) <sub>18</sub> ·4H <sub>2</sub> O	1,945	[BAL09]
Gibbsite	Al(OH) <sub>3</sub>	2,421	[BAL09]
Calcite	CaCO <sub>3</sub>	2,710	[BAL09]
Monocarboaluminate	Ca <sub>4</sub> Al <sub>2</sub> (CO <sub>3</sub> )(OH) <sub>12</sub> ·5H <sub>2</sub> O	2,175	[BAL09]
Hémicarboaluminate	Ca <sub>4</sub> Al <sub>2</sub> (CO <sub>3</sub> ) <sub>0,5</sub> (OH) <sub>13</sub> ·5,5H <sub>2</sub> O	1,985	[BAL09]
HGSiLow (Si-Hydrogrenat)	Ca <sub>3</sub> Al <sub>2</sub> (SiO <sub>4</sub> ) <sub>0,3</sub> (OH) <sub>10,8</sub>	2,53*	[BAL09]

\* valeur obtenue par régression linéaire entre Ca<sub>3</sub>Al<sub>2</sub>(OH)<sub>12</sub> et Ca<sub>3</sub>Al<sub>2</sub> SiO<sub>4</sub>(OH)<sub>8</sub>

Tableau III.10 : Données thermodynamiques retenues dans la modélisation du système S + P

	Codage de la dissolution	Log K (à 25 °C)
Portlandite	Ca <sup>2+</sup> + 2 H <sub>2</sub> O - 2 H <sup>+</sup>	-22,922
C-S-H (II)	1,7 Ca <sup>2+</sup> + SiO <sub>2</sub> (aq) + 5,7 H <sub>2</sub> O - 3,4 H <sup>+</sup>	-30,85
C-S-H (I)	1,1 Ca <sup>2+</sup> + SiO <sub>2</sub> (aq) + 5 H <sub>2</sub> O - 2,2 H <sup>+</sup>	-17,91
C <sub>2</sub> ASH <sub>8</sub> (Strätlingite)	2 Ca <sup>2+</sup> + 2 AlO <sub>2</sub> <sup>-</sup> + SiO <sub>2</sub> (aq) + 9 H <sub>2</sub> O - 2 H <sup>+</sup>	-4,418
Ettringite	6 Ca <sup>2+</sup> + 2 AlO <sub>2</sub> <sup>-</sup> + 3 SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> + 34 H <sub>2</sub> O - 4 H <sup>+</sup>	-10,052
M <sub>6</sub> AH <sub>13</sub> (Meixnerite)	6 Mg <sup>2+</sup> + 2 AlO <sub>2</sub> <sup>-</sup> + 18 H <sub>2</sub> O - 10 H <sup>+</sup>	-59,233
Gibbsite	AlO <sub>2</sub> <sup>-</sup> + H <sub>2</sub> O + H <sup>+</sup>	15,50
Calcite	Ca <sup>2+</sup> + HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup> - H <sup>+</sup>	-1,805
Monocarboaluminate	4 Ca <sup>2+</sup> + 2 AlO <sub>2</sub> <sup>-</sup> + HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup> + 14 H <sub>2</sub> O - 5 H <sup>+</sup>	-34,979
Hémicarboaluminate	4 Ca <sup>2+</sup> + 2 AlO <sub>2</sub> <sup>-</sup> + 0,5 HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup> + 13 H <sub>2</sub> O - 5,5 H <sup>+</sup>	-45,434
HGSiLow (Si-Hydrogrenat)	3 Ca <sup>2+</sup> + 2 AlO <sub>2</sub> <sup>-</sup> + 0,3 SiO <sub>2</sub> (aq) + 7,4 H <sub>2</sub> O - 4 H <sup>+</sup>	-30,88

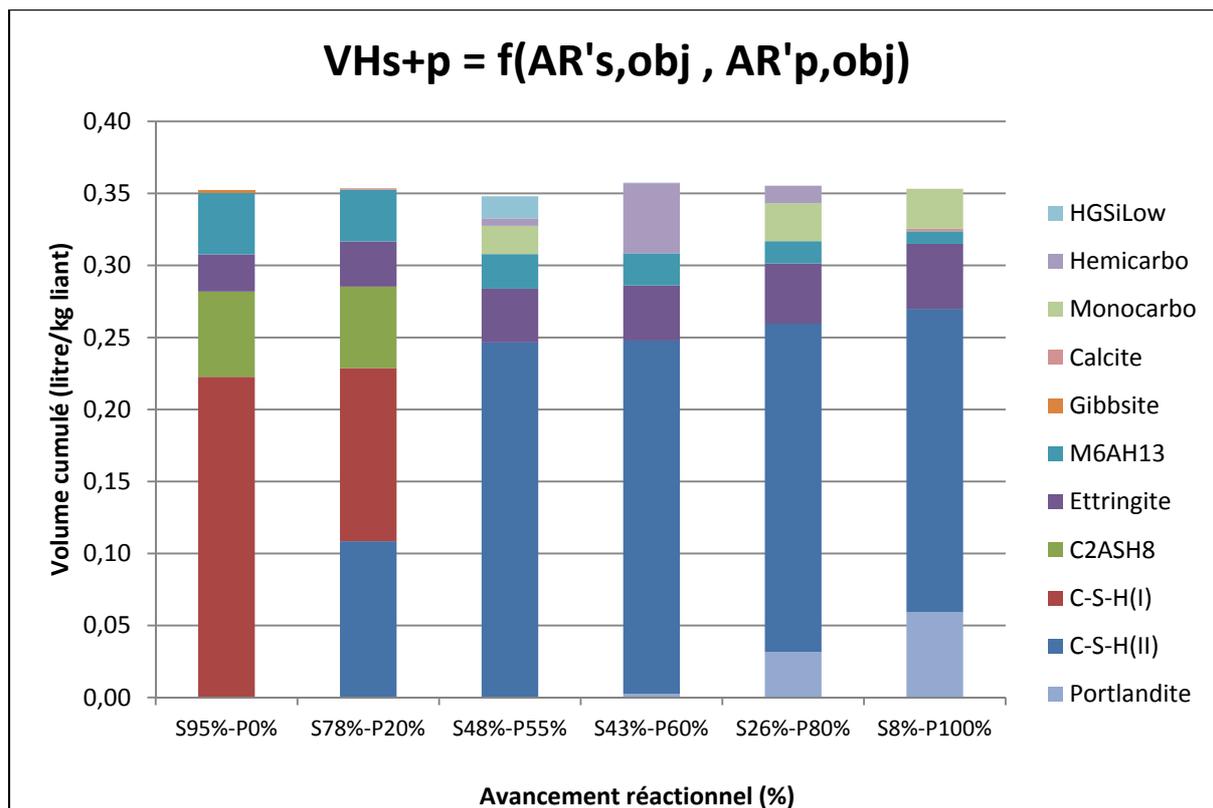


Figure III.9 : Validation du volume cumulé des hydrates dans le système S + P pour différentes valeurs d'avancement réactionnel à l'objectif du laitier S et du ciment P

La Figure III.8 nous permet de discuter les différences de cinétiques entre S et P pour atteindre l'avancement critique et donc de définir ce qui peut être réaliste en considérant les données de la littérature.

#### 4.1 Cas 1 : P n'est pas accéléré

Sans accélération de l'hydratation du ciment P dans le mélange, soit pour le même avancement réactionnel que dans le système P seul (à savoir  $AR_{p,obj} = 55\%$ ), il serait nécessaire d'atteindre un avancement réactionnel de S de 48 % pour obtenir une résistance du mortier de 23,4 MPa.

Dans la pratique, étant donné que la cinétique d'hydratation du laitier est connue pour être beaucoup plus lente que celle du ciment Portland même en présence de ce dernier, il semble très ambitieux d'obtenir un avancement du laitier du même ordre de grandeur que le ciment même avec un traitement thermique. Ainsi, la solution envisagée devra également accélérer la cinétique d'hydratation du ciment Portland.

#### 4.2 Cas 2 : P est très fortement accéléré

On a pu constater précédemment qu'il existe un avancement critique à partir duquel la précipitation de nouveaux hydrates a une plus grande efficacité vis-à-vis du développement des résistances mécaniques. Ainsi, on peut imaginer accélérer le ciment Portland jusqu'à atteindre cet avancement critique, puis que le laitier produise le complément d'hydrates pour atteindre l'objectif.

On vise  $AR_p$  tel que :  $\frac{1}{2} VH_p = VH_{crit}$   
 $VH_p = 0,61 \text{ l/kg}$

On obtient :  $AR'_{p,obj} = 96\%$   
 Et  $AR'_{s,obj} = 12\%$

Dans ce cas également, il semble très ambitieux d'obtenir un avancement du ciment Portland à ce niveau à T0+8h.

On constate aussi que même pour une valeur maximale d'avancement du ciment Portland, il reste théoriquement nécessaire d'hydrater du laitier de haut fourneau (8 %) pour atteindre l'objectif.

### 4.3 Cas 3 : P et S sont accélérés modérément

Les cas 1 et 2 sont des cas extrêmes difficiles à atteindre dans la pratique dans des conditions d'utilisation normale. Par contre, on peut considérer un cas intermédiaire où l'avancement réactionnel du ciment P serait augmenté de 25 % à l'échéance de T0 + 8 heures.

Ainsi :  $AR_{p,obj} = 69 \%$   
Et  $AR_{s,obj} = 36 \%$

Dans ce cas, il conviendrait d'obtenir également une augmentation conséquente du laitier pour arriver à 36 % d'avancement, ce qui est toutefois envisageable avec, comme pour le ciment Portland une double activation : température et un accélérateur chimique.

## 5 - SOLUTIONS ENVISAGEES POUR ACCELERER L'HYDRATATION

A partir des paragraphes précédents, on sait qu'il faudra trouver des moyens additionnels en plus de l'effet de la température pour accélérer le ciment Portland et le laitier (S + P) ou le laitier seul (S) de façon encore plus marquée pour atteindre l'objectif d'une résistance de mortier équivalente à un mortier à base de ciment P seul à l'échéance de 8 heures à savoir 23,4 MPa en compression.

Les solutions possibles pour accélérer de façon plus marquées les liants à base de laitier de haut fourneau sont discutées ci-après.

### 5.1 Activation thermique plus poussée

Le traitement thermique est un moyen puissant pour accélérer la cinétique d'hydratation des matériaux cimentaires. C'est une technique largement utilisée en préfabrication sur les produits à démoulage différé pour des raisons de productivité et permettant d'écourter les échéances de démoulage ou de relâchement des câbles de précontrainte.

Des prescriptions existent sur les cycles de traitement thermique dans la norme NF EN 13369 « Règles communes pour les produits préfabriqués en béton » et dans le guide technique du LCPC « Recommandations pour la prévention des désordres dus à la réaction sulfatique interne ».

Ainsi, notre objectif de résistance mécanique à 8 heures est obtenu avec une température maximale de 65 °C pour le cycle thermique. Toutefois, dans certaines conditions (le liant doit être choisi judicieusement et la durée du palier du traitement thermique est limité), il est possible d'envisager un cycle thermique plus poussé permettant d'apporter une accélération additionnelle à P et S afin d'atteindre l'objectif de résistance mécanique à T0 + 8 h pour les mortiers S + P. L'objectif de ce paragraphe est de déterminer la température à appliquer pour y arriver et ainsi de discuter si cela est réalisable.

Les réactions d'hydratation de matériaux cimentaires sont des réactions thermo-activées, c'est-à-dire que leur cinétique augmente avec la température. Comme le montre la relation d'Arrhénius (Équation III-9), le matériau cimentaire est d'autant plus sensible à la température que son énergie d'activation est élevée.

Équation III-9 
$$\ln \frac{dAR}{dt} = - \frac{E_a}{R.T} + \text{constante}$$

Avec :  $E_a$  : Energie d'activation apparente des réactions (en kJ/mol)  
R : la constante des gaz parfaits (8,31 J/mol/K)  
T : la température absolue (en K)

L'énergie d'activation du laitier de haut fourneau est plus élevée que celle du ciment Portland (Tableau III.11).

**Tableau III.11 : Valeurs d'énergie d'activation pour différents liants à base de ciment Portland et laitier de haut fourneau**

Type de liant	Ea (kJ/mol)	Ref biblio
Ciment Portland	35 à 45	[WAL99]
CEM I 52,5 N (Rc,2j = 30 MPa)	34,7	[BRE08]
Ciment Portland	33,2	Eurocode 2
100 % ciment Portland	32,9 à 35,1	[BAR06]
80 % ciment Portland + 20 % laitier	35,2 à 36,8	[BAR06]
65 % ciment Portland + 35 % laitier	46,8 à 47,1	[BAR06]
50 % ciment Portland + 50 % laitier	48,0 à 54,6	[BAR06]
30 % ciment Portland + 70 % laitier	57,9 à 62,1	[BAR06]
100 % laitier	72,2	*

\* valeur obtenue par extrapolation de la relation proposée par [BAR06]  $E_a = 32,2 + 0,4 \%$  laitier

Ainsi, l'application d'un traitement thermique pour accélérer les réactions d'hydratation est encore plus efficace sur le laitier que sur le ciment. De même, le laitier sera plus affecté par des températures basses hivernales.

Pour estimer la température du traitement thermique qui devrait être appliquée au mortier S + P pour atteindre à T0 + 8 heures une équivalence de résistance avec le mortier à base de ciment Portland, on utilise le principe de la maturométrie [SAU51] avec le calcul de l'âge équivalent (Équation III-10). Ce dernier est défini comme étant la durée de durcissement nécessaire à 20 °C permettant d'obtenir la même résistance mécanique que dans des conditions réelles.

**Équation III-10**  $teq = e - EaR \cdot 1T(t) - 1 \cdot 293 dt$

La démarche employée est la suivante :

- L'évolution des résistances à la compression d'un mortier S + P avec le traitement thermique TT65 est déterminée expérimentalement.
- L'âge équivalent à 20 °C est calculé. Le temps équivalent  $teq,obj$  est défini comme étant le temps équivalent nécessaire pour atteindre la résistance  $Rc,obj$  de 23,4 MPa.
- Un traitement thermique fictif de 8 heures est appliqué au mortier S + P et l'âge équivalent est de nouveau calculé. La température maximale de ce traitement thermique est définie de telle sorte que l'âge équivalent  $teq,obj$  (et donc la résistance  $Rc,obj$ ) soit atteint au bout de l'échéance de T0 + 8 heures en temps réel.

La composition S + P et l'évolution de ses résistances mécaniques avec le traitement thermique TT65 sont présentées dans le Tableau III.12. On vérifie bien que l'on n'arrive pas à l'objectif de résistance puisque 13,3 MPa sont obtenus au lieu de 23,4 MPa.

Tableau III.12 : Composition du mortier S + P et résultats de caractérisation

Compositions de mortier		S + P
Proportions massiques (g)		
CEM I 52,5		1 350
Laitier HF		1 350
Eau déminéralisée		1 350
Sable CEN 0/2 mm		8 100
Caractérisations à l'état frais		
Masse volumique (kg/m <sup>3</sup> )		2 222
Air occlus (%)		1,0
Caractérisations à l'état durci après TT65		
Résistance en flexion (MPa)	à 8 h	2,7
	à 7 j	6,2
	à 28 j	6,0
	à 90 j	8,7
Résistance en compression (MPa)	à 8 h	13,3
	à 2 j	18,4*
	à 7 j	37,6
	à 28 j	52,9
	à 90 j	68,2

\*valeur à 2 jours obtenue par interpolation

Par la suite, l'âge équivalent est calculé. On considère que la température dans le mortier est celle de la valeur de consigne du traitement thermique.

La valeur d'énergie d'activation n'ayant pas été déterminée expérimentalement pour le mortier S + P, elle est calculée à partir de la résistance à la compression à 2 jours via la relation empirique suivante [BRE08] :

Équation III-11 
$$\frac{E_a}{R} = 10\,300 + 1\,800 \ln(Rc_2)$$

Ainsi, la valeur d'énergie d'activation prise en hypothèse pour le mélange S + P utilisé est de 42 kJ/mol. Dans ces conditions, le temps équivalent à 20 °C nécessaire pour obtenir une résistance de 23,4 MPa avec TT65 sur le mortier S + P est 75,3 heures.

On définit :  $t_{eq,obj} = 75,3 \text{ h}$

Le traitement thermique TT79 avec une température maximale de 79 °C est défini (Figure III.10).

Un nouveau calcul de l'âge équivalent montre que  $t_{eq,obj}$  est atteint à l'échéance de  $T_0 + 8$  heures. Ainsi, l'objectif d'équivalence de résistance avec un mortier à base de ciment portland peut être atteint avec le mortier S + P en augmentant d'environ 14 °C la température maximale au cours du traitement thermique. Un traitement thermique à 80 °C peut être employé en respectant certaines précautions pour éviter tout risque de RSI (par exemple : utilisation d'un ciment ES ou limitation de la durée de maintien en température). D'autres types d'activation comme les activations chimiques sont envisagées dans le cadre des présents travaux.

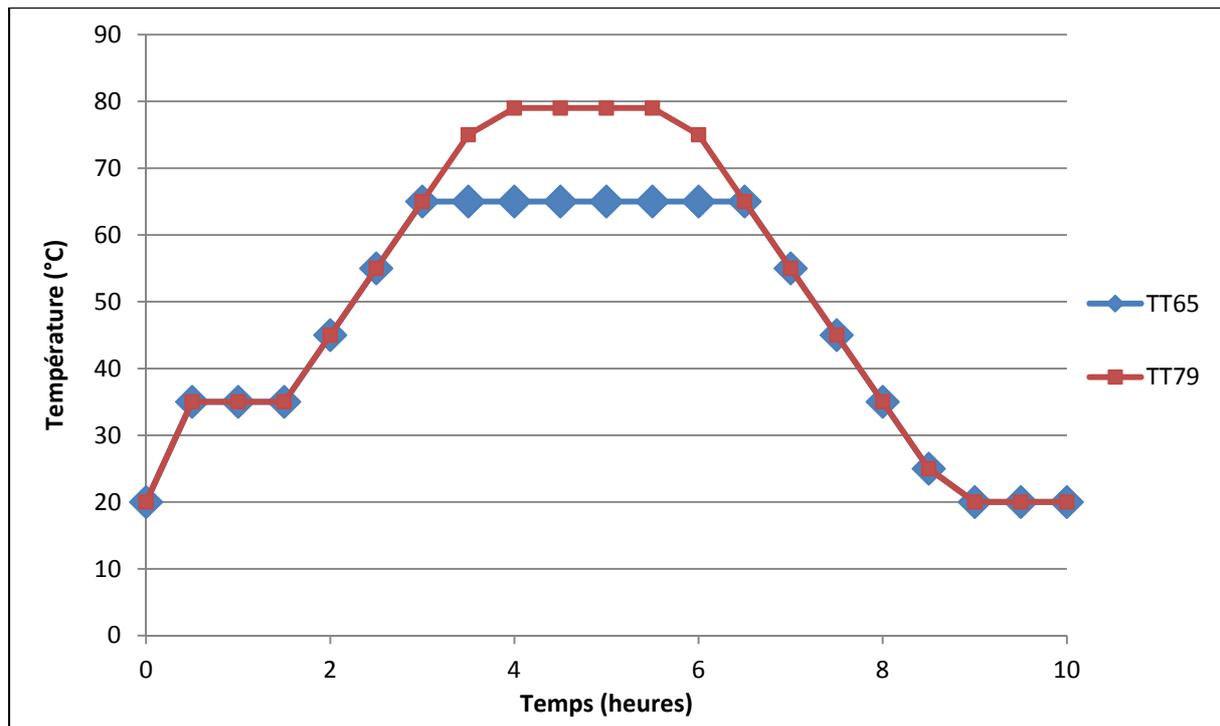


Figure III.10 : cycles thermiques TT65 et TT79 au cours du temps

## 5.2 Activation chimique des mortiers à base de laitier

Une autre solution d'accélération du laitier est l'activation par voie chimique, c'est-à-dire une activation obtenue par l'ajout en faible quantité d'un constituant autre que le ciment ou le laitier. Les accélérateurs du ciment Portland étant bien connus, nous avons préféré étudier des accélérateurs chimiques spécifiques au laitier, de façon additionnelle à l'effet température. Pour les meilleurs d'entre eux, il faudra vérifier que leur effet sur la cinétique d'hydratation du laitier est encore observé en présence de ciment Portland dans les mélanges S + P sachant qu'un effet bénéfique ou néfaste sur la cinétique de l'hydratation du ciment Portland peut être observé.

Deux types d'activation chimique peuvent être considérées vis-à-vis de notre objectif d'augmenter le volume d'hydrates produits par l'hydratation :

### *Favoriser la formation d'hydrates générant plus de volume*

Un premier type d'activation chimique consiste en l'ajout d'un constituant permettant d'augmenter le volume des hydrates en modifiant l'assemblage des phases minéralogiques en équilibre. Il s'agit alors de favoriser la précipitation de certains hydrates et en particulier ceux de moindre masse volumique occupant un volume important. Parmi les hydrates déjà rencontrés dans les modélisations des paragraphes précédents, les hydrotalcites ( $M_6AH_{13}$ ) et l'ettringite (dans son domaine de stabilité en température) sont de bons candidats.

### *Accélération de la cinétique d'hydratation*

Le deuxième type d'activation chimique consiste en l'ajout d'un constituant permettant d'accélérer la cinétique d'hydratation du laitier à proprement parlé. L'étape limitante est connue comme étant celle de la dissolution du laitier. Plusieurs solutions peuvent être envisagées :

- Favoriser la dissolution du laitier par l'utilisation d'alcalins en pH basique (sodium en particulier).
- Limiter la formation d'une couche dense d'hydrates autour des grains de laitier jouant le rôle de barrière diffusionnelle. Il s'agit de modifier la morphologie des hydrates (par exemple grâce aux ions chlorures sur C-S-H [BEG12, VAN06]) ou bien d'essayer de favoriser la diffusion puis la nucléation hétérogène de certains hydrates à distance des grains anhydres grâce à l'ajout de germes de ces derniers ou de minéraux ayant une bonne affinité avec les hydrates. L'expérience montre que le

magnésium [KOC12] est l'élément majeur du laitier qui diffuse le moins. Par ailleurs, les travaux de Dron [DRO84] mettent en évidence que c'est la dissolution de l'aluminium qui pilote la dissolution du laitier.

### 5.3 Solution additionnelles pour atteindre l'objectif

Si l'activation chimique se révèle être insuffisante pour atteindre notre objectif de résistance à 8 heures, plusieurs autres leviers peuvent également être utilisés.

#### *Augmenter la proportion de ciment dans le liant*

C'est la solution la plus évidente qui est d'ailleurs d'utilisation courante à travers les différentes variantes des ciments de type CEM II/A-S, CEM II/B-S et CEM III. Augmenter la proportion du matériau le plus réactif, le ciment Portland dans le cas des mélanges S + P permettrait d'atteindre le volume d'hydrate critique pour un moindre avancement du laitier. L'hydratation dans un second temps du laitier serait alors plus efficace en termes de gain de résistances mécaniques (cf. Figure III.6). Cette solution ne permet cependant pas d'accélérer l'hydratation du laitier à proprement parlé.

#### *Augmentation de la finesse du laitier*

Augmenter la finesse du laitier permettrait d'accroître la surface spécifique du laitier et apporterait plus de réactivité au laitier, en permettant d'avoir notamment un avancement de l'hydratation plus grand avant d'avoir des couches d'hydrates denses ralentissant la cinétique. Cette solution est bien connue dans la littérature [SAT86, ÖNE00, PAL03, SAJ11, SAJ12, TAN14] et par les fournisseurs de laitier de haut fourneau et de ciment à base de laitier.

#### *Amélioration de la compacité*

Améliorer la compacité du liant du mortier en diminuant le ratio Eau/Liant permettrait de rapprocher les grains de laitier entre eux.

Le volume d'hydrates critique serait alors plus faible, tel que le montre la Figure III.11 suivante (purement illustrative).

Afin d'obtenir la même résistance, réduire le ratio Eau/Liant permet également de réduire les avancements réactionnels (voir Figure III.12 dans le cas du système S + P). Cet effet est très marqué, puisque pour un avancement de laitier donné, une diminution de 0,05 du rapport E/L conduit à diminuer de 10 points l'avancement du ciment. Ainsi pour un ratio E/L de 0,40 et un avancement de 15 % de l'hydratation du laitier, il convient d'arriver à un avancement de 70 % du ciment Portland pour atteindre l'objectif de résistance. Cela est tout à fait possible.

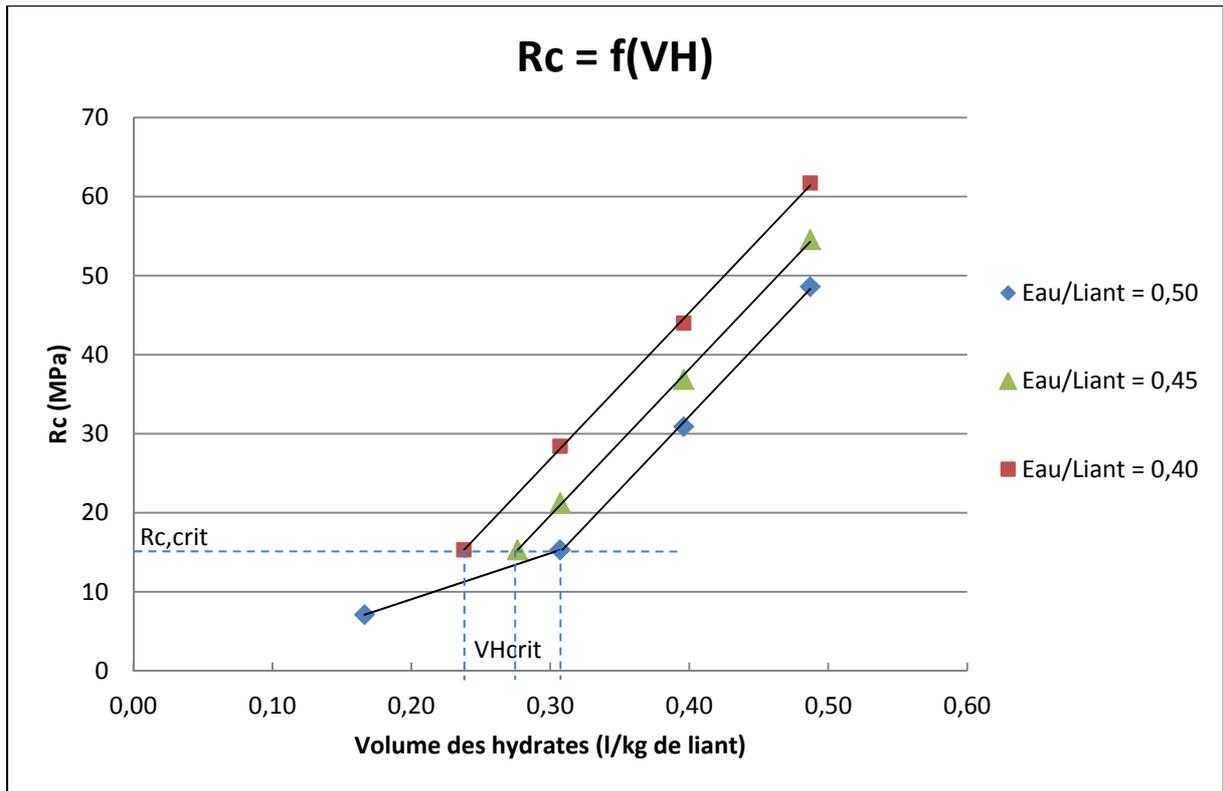


Figure III.11 : Evolution de la résistance à la compression d'un mortier fictif en fonction du volume des hydrates pour différentes valeurs de ratio Eau/Liant

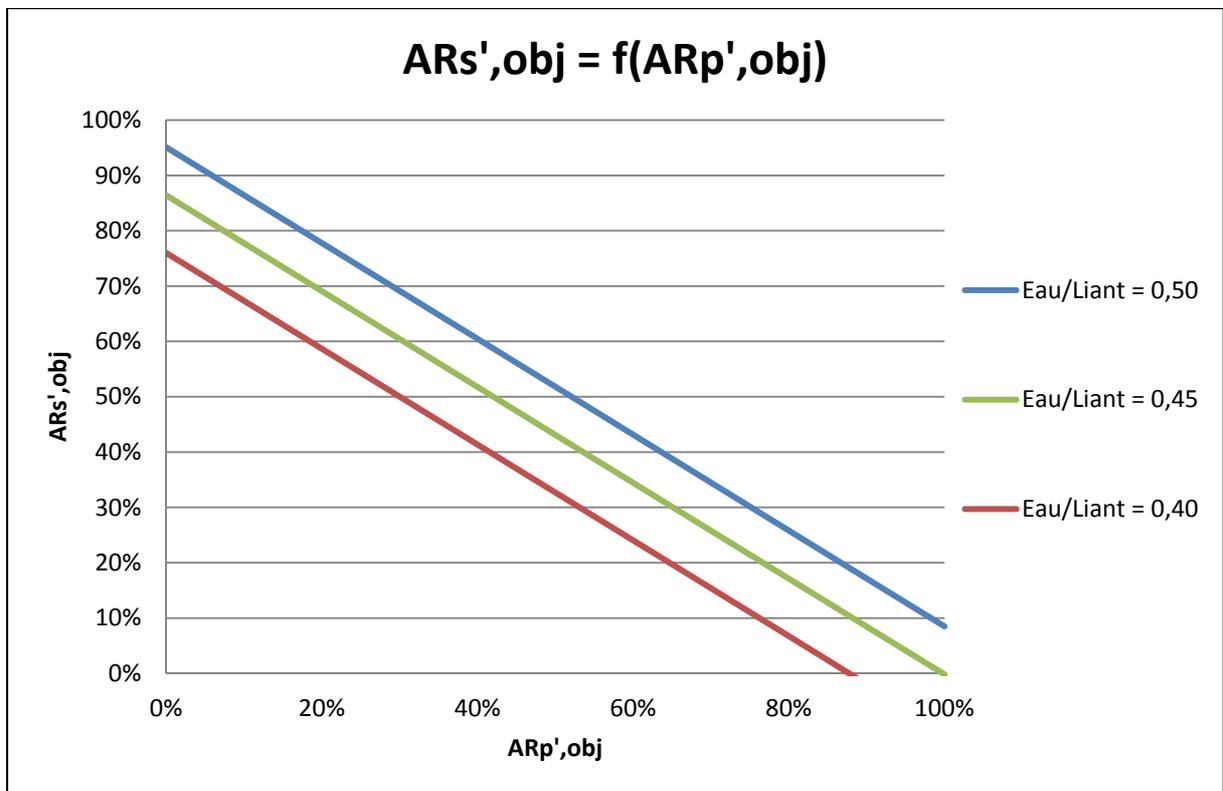


Figure III.12 : Evolution de l'avancement réactionnel du laitier nécessaire pour atteindre l'objectif dans le système S + P en fonction de l'avancement réactionnel du ciment et pour différents ratio Eau/Liant

## 5.4 Choix des solutions étudiées dans ce mémoire

L'objectif de résistance mécanique à la compression qui est visé est élevé. Il sera nécessaire d'avoir recours à plusieurs moyens d'accélération simultanément.

Deux d'entre eux ont été fixés : le ratio Eau/Liant fixé à 0,50 et le traitement thermique TT65. Il s'agit de deux leviers puissants qui sont gardés en réserve en cas de nécessité si les solutions apportées se révèlent être insuffisantes. Ainsi, l'activation par voie chimique des laitiers seuls ou en présence de ciment Portland sera l'objet principal des travaux expérimentaux.

Le cas du système S seul étant plus simple chimiquement (un seul constituant, pas d'interaction à gérer), il sera traité en premier dans le chapitre V sachant que le mortier de référence à base de ciment Portland sera décrit initialement dans le chapitre IV.

L'activation alcaline est incontournable. On trouve dans la littérature l'utilisation de plusieurs types d'activateurs alcalins. Celui le plus largement employé est le silicate de sodium (en mélange avec la soude). Cet activateur alcalin est très performant techniquement mais il présente certains inconvénients majeurs : sa disponibilité en France est relativement faible, son empreinte environnementale est également élevée et l'utilisation de soude implique de fortes contraintes industrielles en termes de sécurité et de protection de l'environnement. Ainsi dans un premier temps, l'utilisation du carbonate de sodium sera préférée car ce dernier ne présente pas les inconvénients du silicate de sodium. Par ailleurs, une partie des travaux portera sur l'étude de l'influence d'ajouts de magnésium et de sulfates, tout comme de germes pour favoriser l'apparition de phases de type hydrotalcites.

Le chapitre VI sera dévolu aux mortiers S + P afin de vérifier si les accélérateurs chimiques efficaces dans les mortiers S le sont encore en présence de ciment Portland.

Pour finir ce travail (chapitre VII), les formules de mortiers les plus prometteuses ont été analysées sous l'angle de l'impact environnemental en cohérence avec l'engagement de l'industrie du béton pour le développement durable.



## IV MORTIERS DE REFERENCE

Les travaux visant à atteindre une résistance à jeune âge sur des mortiers à base de laitier de haut fourneau (mortiers S et mortiers S + P) équivalente à celle d'un mortier de ciment Portland (mortier P), le mortier P sera pris comme référence. Cependant afin de mettre en évidence l'impact des paramètres étudiés pour atteindre l'objectif sur les mortiers S et S + P, nous considérerons aussi deux références : une pour le mortier S et l'autre pour le mortier S + P. Dans ce cas, les mortiers de référence seront uniquement soumis au traitement thermique.

Sauf mention spéciale, le ratio eau totale/liant des mortiers est constant égal à 1/2. Le ratio liant/sable est constant égal à 1/3. Les modes opératoires et les matériaux utilisés sont présentés en Annexes 1 et 2.

Ce chapitre est destiné à présenter les mortiers de référence qui serviront de base de comparaison dans les chapitres suivants.

### 1 - MORTIERS DE REFERENCE P

Au cours des travaux, deux lots de ciment Portland CEM I 52,5 N de la même origine ont été utilisés. Comme les deux lots ont donné des résultats assez différents, deux références ont été considérées pour ne pas biaiser les résultats. Ainsi on comparera les résultats de séries faites avec le même lot de ciment Portland.

#### 1.1 Mortiers P' à base de ciment du lot n° 1

Plusieurs mortiers de référence à base de ciment Portland seul ont été réalisés. Ici, le ciment utilisé provient du même lot n° 1. Ce lot sera noté P'.

##### *Formulations et propriétés*

Les compositions de mortier P' sont présentées dans le Tableau IV.1. Comme un fort ressuage a été détecté sur la composition P'0, un agent de viscosité a été utilisé pour les compositions P'1, P'2 et P'(20).

Le mortier de référence P' a été défini comme la moyenne des caractéristiques des mortiers P'0, P'1 et P'2. Le mortier P'(20) n'a pas subi de traitement thermique mais permet de positionner le ciment P' vis-à-vis de ses caractéristiques normalisées et également de définir l'impact du traitement thermique.

Les résultats sont présentés dans le Tableau IV.1 et la Figure IV.1. On peut constater que les valeurs de résistance à 8 heures après traitement thermique obtenues sur les mortiers P'0, P'1 et P'2 sont proches. Le mortier P' définit donc l'objectif de performance qui correspond à une résistance en compression à 8 heures de 23,4 MPa.

Cet objectif n'est pas atteint par le ciment P' sans traitement thermique puisque 24 heures sont nécessaires pour quasiment atteindre cette résistance avec le mortier P'(20). L'équivalence de résistance en compression est obtenue à l'âge de 7 jours.

Les résistances mesurées à 28 jours, aussi bien pour le mortier P'(20) que P', dépassent largement la valeur de 52,5 MPa qui définit la classe de résistance du ciment. La référence P' utilisée pour comparer les mélanges contenant du laitier est donc une référence plutôt sévère en termes de résistances. De façon surprenante, les résistances aux plus longues échéances du mortier P'(20) restent inférieures à celles du mortier P' de référence avec traitement thermique. En effet, la tendance inverse est généralement observée [ESC98a, GAL13], l'augmentation de la température favoriserait l'hydratation de C-S-H plus denses contenant moins d'eau, d'où des résistances légèrement moins élevées à long terme en général.

En flexion, on constate que la résistance du mortier sans traitement thermique P'(20) aux échéances de 7 jours et 28 jours est supérieure à celle du mortier P'.

Tableau IV.1 : Compositions de mortier P' à base de ciment du lot n° 1 et leurs propriétés

Compositions de mortier		P'0	P'1	P'2	P' =P'0+P'1+P'2	P'(20)
Proportions massiques (g)						
CEM I 52,5 lot n° 1		2 700	2 700	2 700	2 700	2 700
Agent de viscosité		-	27	27	27	27
Eau déminéralisée ajoutée		1 350	1 324	1 324	1 324	1 324
Sable CEN 0/2 mm		8 100	8 100	8 100	8 100	8 100
Caractérisations à l'état frais						
Etalement table à secousses (cm)		21,5	19,0	18,5	18,8	17,0
Masse volumique (kg/m3)		2 221	2 235	2 216	2 224	2 246
Air occlus (%)		3,6	3,0	3,7	3,4	4,0
Ressuage (visuel)		fort	faible	faible	faible	faible
Caractérisations à l'état durci						
Traitement thermique		TT65	TT65	TT65	TT65	20 °C
Résistance en flexion (MPa)	à 8 h	4,2	4,3	4,5	4,3	
	à 24h			5,5	5,5	4,3
	à 7 j	6,9	7,0	6,8	6,9	7,4
	à 28 j	7,4	7,5	7,0	7,3	8,3
	à 90 j	8,4	8,8	8,0	8,4	8,4
	à 365 j	8,9	8,9	8,8	8,9	8,8
Résistance en compression (MPa)	à 8 h	22,4	23,4	24,5	23,4	
	à 24h			32,6	32,6	21,0
	à 7 j	50,5	51,6	50,0	50,7	50,1
	à 28 j	64,9	68,6	63,1	65,5	62,8
	à 90 j	70,1	78,0	75,3	74,5	68,4
	à 365 j	78,3	81,9	79,1	79,8	67,9

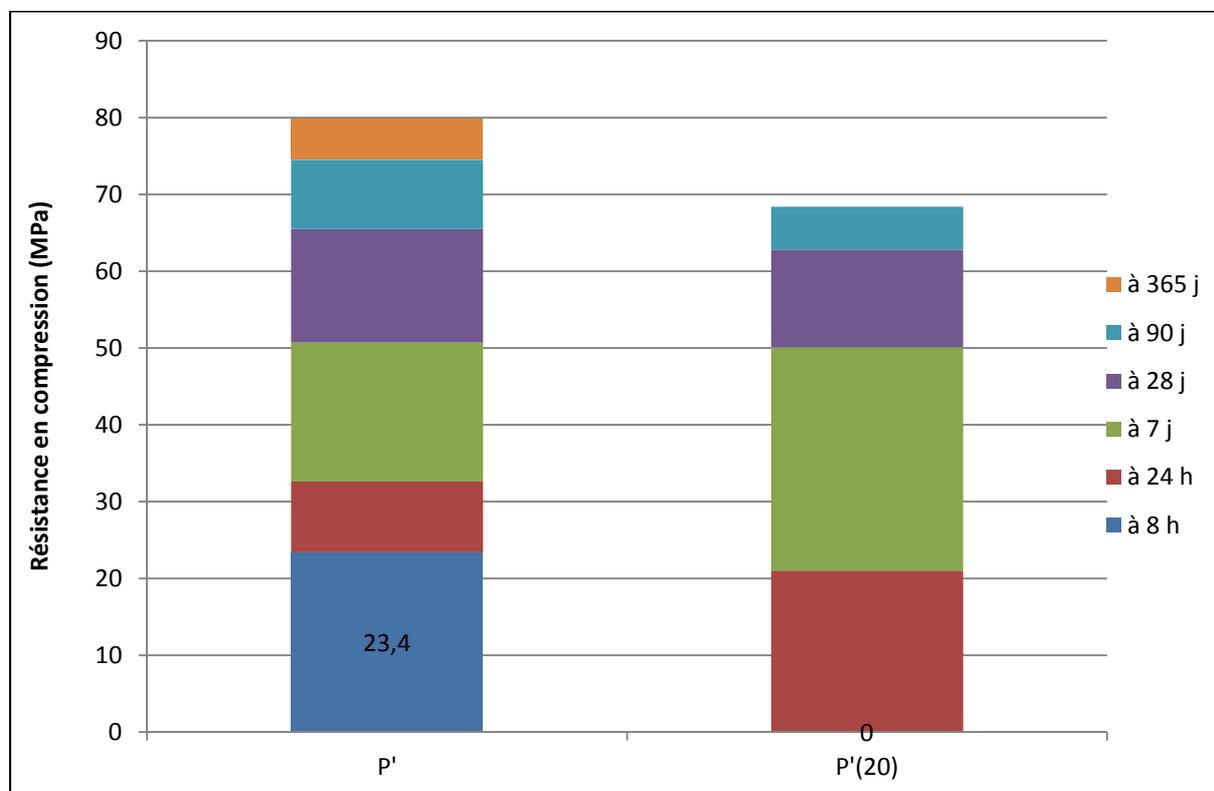


Figure IV.1 : Evolution des résistances en compression des mortiers P'

### **Analyses microstructurales du mortier P'2**

Un échantillon du mortier P'2 a été observé au microscope électronique à balayage (MEB) sur section polie (voir Figure IV.2). L'échantillon a subi une cure humide de 90 jours puis une conservation en conditions sèches en laboratoire. Il est observé à l'âge de 221 jours.

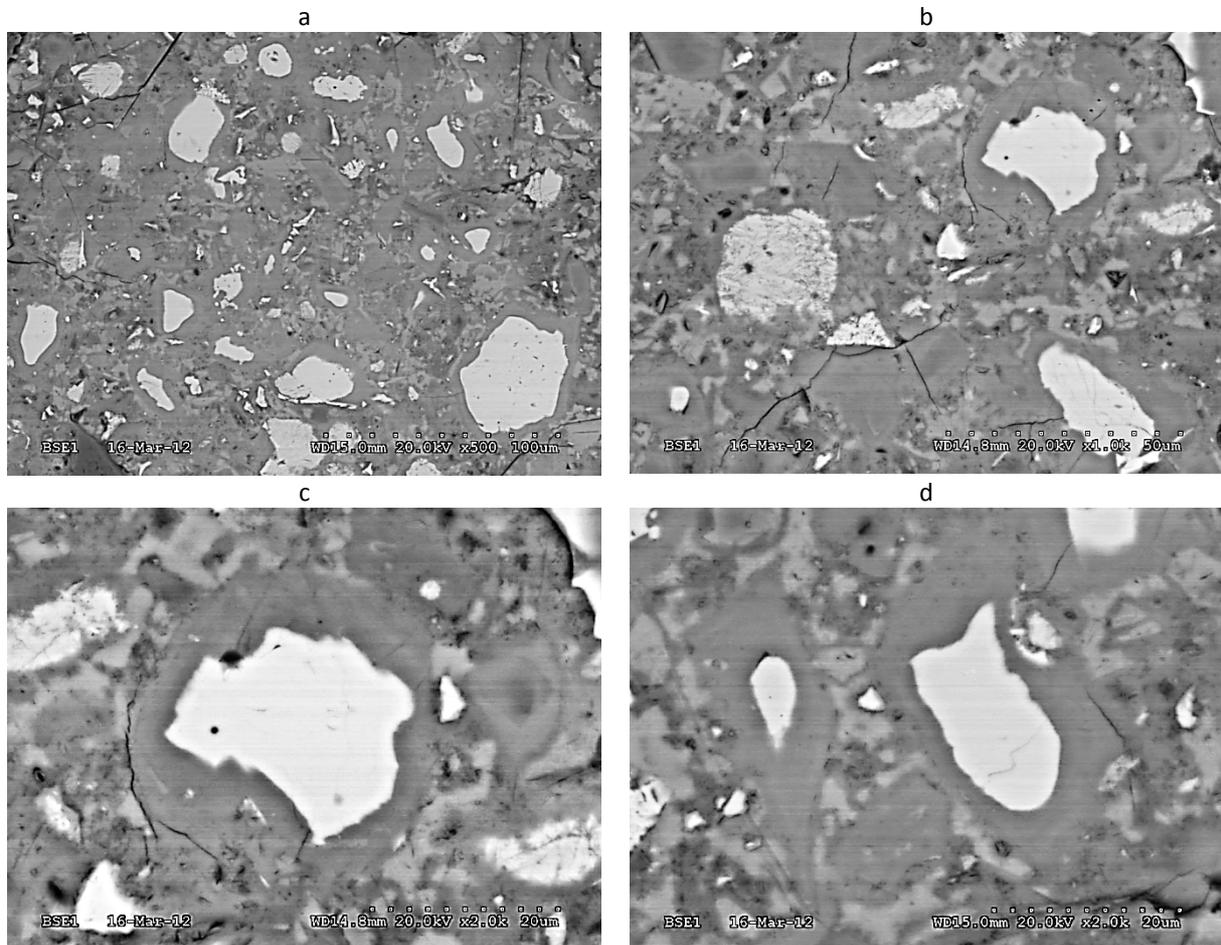


Figure IV.2 : Observations MEB d'une section polie d'un échantillon de mortier P'2

Les observations MEB montrent que la matrice cimentaire de P'2 est très dense. Elle est constituée d'hydrates et de grains de ciment anhydre résiduels (majoritairement  $C_2S$  et  $C_4AF$ ). Seuls les plus gros grains initiaux sont encore visibles à cette échéance. On distingue aisément des couronnes de C-S-H qui ont une couleur gris moyen autour de ces derniers. L'épaisseur de ces couronnes de C-S-H varie entre 2 et 6  $\mu m$ .

## **1.2 Mortiers P'' à base de ciment du lot n° 2**

### **Formulations et propriétés**

Les compositions de mortier P'' à base de ciment du lot n° 2 sont présentées dans le Tableau IV.2.

La composition P''(VD) est réservée à des essais de variations dimensionnelles (présentés au chapitre VII), ainsi la résistance mécanique a seulement été réalisée pour l'échéance de 8 h.

La composition P''(20), qui a été utilisée au chapitre III sous le nom générique P, est réalisée sans traitement thermique.

Tableau IV.2 : Compositions de mortier P'' à base de ciment du lot n° 2 et leurs propriétés.

Compositions de mortier		P''	P''(20)	P''(VD)
Proportions massiques (g)				
CEM I 52,5 lot n° 2		2 700	2 700	3 150
Agent de viscosité		27	27	31,5
Eau déminéralisée ajoutée		1 324	1 324	1 543,5
Sable CEN 0/2 mm		8 100	8 100	9 450
Caractérisations à l'état frais				
Etalement table à secousses (cm)		19,5		16,5
Masse volumique (kg/m <sup>3</sup> )		2 257	2 238	2 267
Air occlus (%)		3,4	3,5	3,7
Ressuage (visuel)		faible	faible	faible
Caractérisations à l'état durci				
Traitement thermique		TT65	20 °C	TT65
Résistance en flexion (MPa)	à 8 h	3,8		3,3
	à 16 h		1,8	
	à 24 h		3,2	
	à 48 h		5,3	
	à 7 j	6,4	7,1	
	à 28 j	6,5	8,2	
	à 90 j	8,6	9,3	
	à 365 j	8,9		
Résistance en compression (MPa)	à 8 h	19,3		16,8
	à 16 h		7,1	
	à 24 h		15,3	
	à 48 h		30,9	
	à 7 j	45,3	48,6	
	à 28 j	55,6	68,8	
	à 90 j	63,3	80,3	
	à 365 j	72,4		

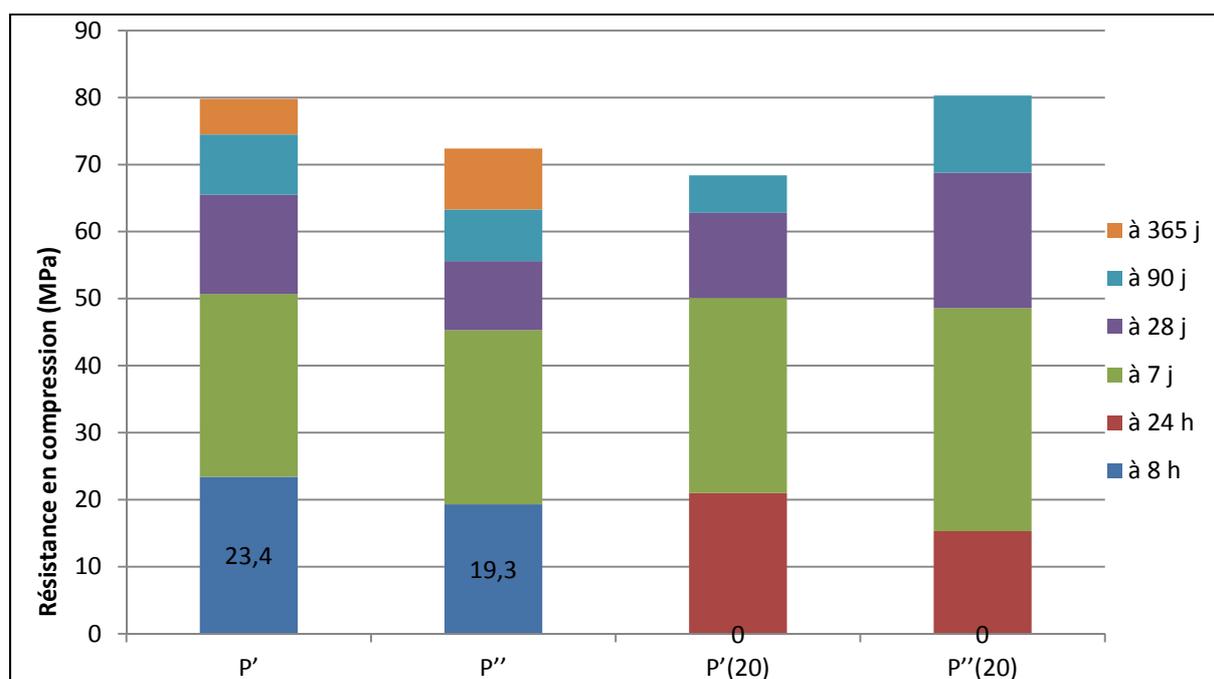


Figure IV.3 : Evolution des résistances en compression des mortiers P''

On constate que les résistances à court terme des mortiers réalisés avec le lot n° 2 de ciment sont moindres que celles obtenues avec le lot n° 1. Avec traitement thermique, la résistance en compression à 8 heures du mortier P'' est inférieure de 4,1 MPa par rapport au mortier P' (soit -18 % en relatif). A l'âge de 28 jours, la différence est proche de 10 MPa.

Sans traitement thermique, la résistance en compression à 24 heures du mortier P''(20) est inférieure de 6 MPa environ par rapport au mortier P'(20).

Par contre, la résistance en compression aux longues échéances est supérieure pour le mortier P''(20) n'ayant pas subi de traitement thermique, comme généralement observé. Ceci fait donc penser que le lot n° 2 est plus représentatif d'un ciment Portland CEM I 52,5 standard.

### Analyses microstructurales du mortier P''

Un échantillon du mortier P'' a été observé au MEB (Figure IV.4). L'échantillon a subi une cure humide de 90 jours puis une conservation en conditions sèches en laboratoire. Il est observé à l'âge de 165 jours.

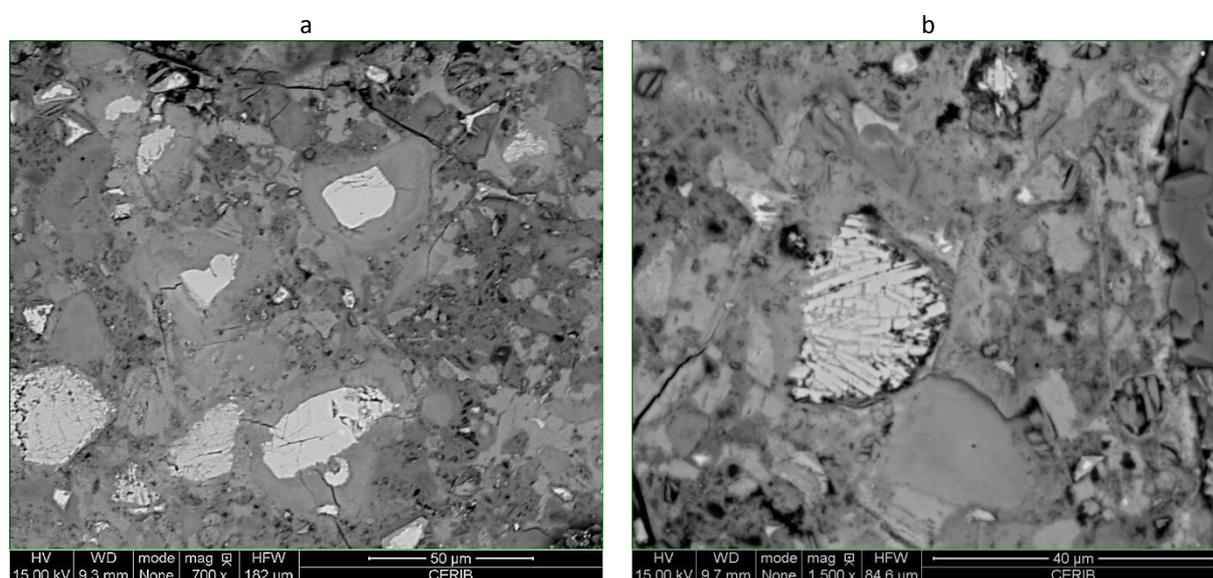


Figure IV.4 : Observations MEB d'une section polie d'un échantillon de mortier P''

Les observations MEB montrent que la matrice cimentaire de P'' est dense mais un peu moins que celle du mortier P'2. Par contre, l'épaisseur des couronnes de C-S-H (jusqu'à 10 µm) autour des plus gros grains de ciment non complètement hydratés est un peu supérieure à celle du mortier P'2. Ainsi la moindre porosité de la matrice cimentaire de P'2 serait à corrélérer avec une quantité plus importante de C-S-H ayant précipité dans la macroporosité ou sur d'autres surfaces que celles des grains de ciment.

Par ailleurs, une analyse par diffraction de rayons X (DRX) a été réalisée sur le même échantillon de mortier P'' que celui observé au MEB. Les différentes phases minéralogiques détectées sont présentée dans le Tableau IV.3 et Figure IV.5. Outre les phases attribuables au sable, on trouve la présence de C<sub>2</sub>S issu du ciment anhydre. Parmi les phases cristallisées des hydrates, la présence de portlandite, d'ettringite est mise en évidence. La calcite pourrait être en majorité due à la carbonatation. Les C-S-H étant sous forme amorphe, ils ne sont détectés par DRX que sous forme d'un halo vitreux (autour de 30° d'angle 2θ).

Tableau IV.3 : Analyse DRX du mortier P''

	Phases attribuées aux granulats	Phases attribuées à la matrice
P''	Quartz SiO <sub>2</sub> Microcline KAlSi <sub>3</sub> O <sub>8</sub> Albite NaAlSi <sub>3</sub> O <sub>8</sub>	Portlandite Ca(OH) <sub>2</sub> Calcite CaCO <sub>3</sub> Ettringite C <sub>3</sub> A.3C $\dot{S}$ .32H Larnite C <sub>2</sub> S

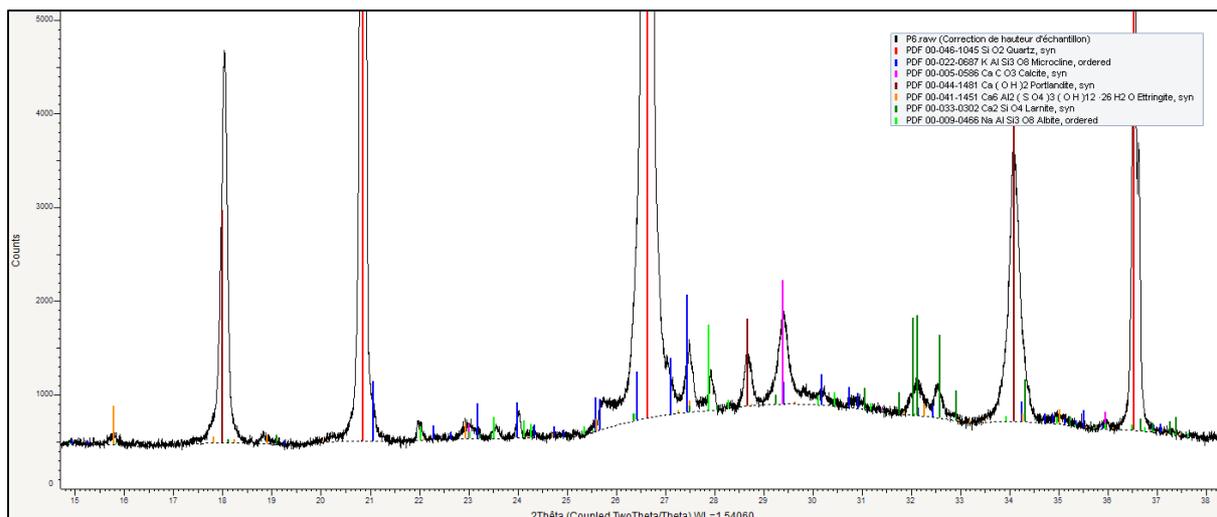


Figure IV.5 : Diffractogramme du mortier P''

## 2 - MORTIERS DE REFERENCE S + P

Les mortiers S + P sont à base d'un liant constitué à 50 % de laitier de haut fourneau et à 50 % de ciment Portland. A l'instar des références de mortier P, deux lots de ciment CEM I 52,5 N ont été utilisés conduisant à deux références. Comme le mélange S + P n'est pas optimisé notamment vis-à-vis de la quantité en sulfate de calcium, les propriétés obtenues ont également été comparées à un ciment CEM III/A afin de valider que le liant S + P ne soit pas atypique. Le ciment choisi est le ciment CEM III/A présent sur le marché français qui présente les meilleures résistances à court terme selon les fiches techniques. Il s'agit donc à nouveau d'une référence sévère.

### 2.1 Mortiers S + P' à base de ciment du lot n° 1

#### *Mortiers de référence*

Le mortier S + P' réalisé avec le lot n° 1 de ciment a été traité thermiquement et est comparé au mortier P' et au mortier de ciment CEM III/A (Tableau IV.4 et Figure IV.6). Afin d'estimer l'impact du traitement thermique, un mortier S + P'(20) n'a pas fait l'objet d'un traitement thermique. Il est comparé au mortier S + P'.

En premier lieu, il est à noter qu'il n'a pas été nécessaire d'utiliser d'agent de viscosité pour les fabrications des mortiers S + P' et CEM III. Les étalements obtenus sont du même ordre de grandeur.

La résistance en compression à l'échéance de 8 heures du mortier S + P' est très inférieure au mortier P' (13,3 MPa contre 23,4 MPa). La différence est de 10 MPa en absolu et -43 % en relatif. Il est évident qu'à cette échéance, le laitier a encore très peu réagi. Cela est cohérent avec les observations de Cassagnabère [CAS09] qui constate un avancement du laitier très faible à 24 heures après un traitement thermique à 55 °C.

A court terme, les performances du mortier S + P' sont également inférieures à celles du mortier à base de CEM III/A. Ceci démontre bien que le ciment CEM III/A est optimisé pour favoriser les résistances à court terme. De plus, il est important de noter que le ciment CEM III/A est à base d'un clinker différent du ciment CEM I ; en particulier la teneur en C<sub>3</sub>A est plus élevée et la fiche technique indique la présence de sels chlorés (accélérateurs). De plus, la teneur en laitier dans le CEM III/A est de 40 % et non de 50 % comme dans le mortier S + P'.

Tableau IV.4 : Compositions de mortier S + P' à base de ciment du lot n° 1 et CEM III et leurs propriétés.

Compositions de mortier		S + P'	S + P'(20)	CEM III
Proportions massiques (g)				
Laitier		1 350	1 350	
CEM III/A				2 700
CEM I 52,5 lot n° 1		1 350	1 350	
Eau déminéralisée ajoutée		1 350	1 350	1 350
Sable CEN 0/2 mm		8 100	8 100	8 100
Caractérisations à l'état frais				
Etalement table à secousses (cm)		20,0	18,5	20,5
Masse volumique (kg/m <sup>3</sup> )		2 222	2 235	2 227
Air occlus (%)		1,0	3,2	
Ressuage (visuel)		faible	faible	non
Caractérisations à l'état durci				
Traitement thermique		TT65	20 °C	TT65
Résistance en flexion (MPa)	à 8 h	2,7		3,3
	à 24 h		2,2	
	à 7 j	6,2	6,4	6,5
	à 28 j	6,0	8,9	7,6
	à 90 j	8,7	10,0	8,0
	à 365 j	9,0	10,3	7,8
Résistance en compression (MPa)	à 8 h	13,3		18,6
	à 24 h	22,4*	8,5	
	à 7 j	37,6	36,3	43,0
	à 28 j	52,9	61,3	56,1
	à 90 j	68,2	72,0	66,9
	à 365 j	74,8	79,4	70,2

\* valeur obtenue par interpolation

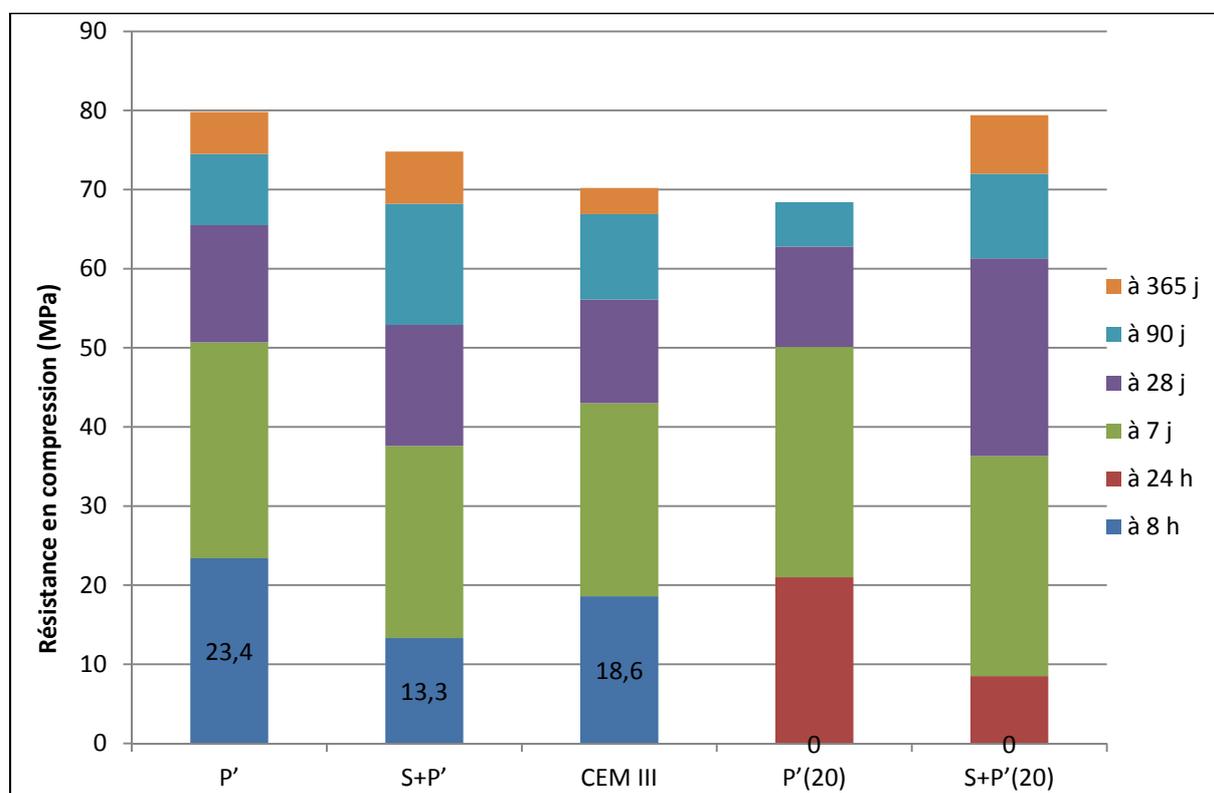


Figure IV.6 : Evolution des résistances en compression des mortiers S + P'

La résistance en compression du mortier S + P'(20) sans traitement thermique atteint 8,5 MPa à 24 heures et 61,3 MPa à 28 jours. Comparativement au mortier S + P' avec traitement thermique, la différence représente 13,9 MPa à 24 heures soit -62 % en relatif. L'équivalence de résistance est obtenue à 7 jours. Au-delà de 7 jours, les résistances de S + P'(20) sont supérieures.

Pour mémoire, la différence à 24 heures entre le mortier P' avec traitement thermique et P'(20) sans traitement thermique était de 11,6 MPa soit -36 %. On constate donc que le traitement thermique est plus bénéfique pour le laitier que pour le ciment Portland. On vérifie bien par l'expérience que le laitier est plus activé par la température comme cela est démontré dans la littérature [BAR06, WAN12] ainsi qu'au paragraphe III.5.1 en considérant les énergies d'activation.

#### **Analyses microstructurales du mortier S + P'(20)**

Un échantillon du mortier S + P'(20) a été observé au MEB (Figure IV.7). L'échantillon a subi une cure humide de 90 jours puis une conservation en conditions sèches en laboratoire. Il est observé à l'âge de 206 jours.

Les observations MEB montrent que la matrice cimentaire de S + P'(20) est dense. Elle ressemble à celle du mortier P'2 ayant subi un traitement thermique à laquelle il faut ajouter des grains de laitiers ayant partiellement ou totalement réagi en fonction de leur taille.

Il semble que pour S + P'(20), le ciment ait toutefois plus réagi que pour P'2, les épaisseurs des couronnes de C-S-H autour des grains de ciment atteignant jusqu'à 10 µm. D'après [ESC98b], l'hydratation du laitier aurait pour effet d'accélérer également l'hydratation du ciment.

Dans S + P'(20), les grains de laitier qui sont nombreux sont facilement reconnaissables par leur forme très anguleuse et leur coloration homogène gris clair. La couronne d'hydrates autour des grains de laitiers a un niveau de gris plus foncée que les autres hydrates de la pâte de ciment. Son épaisseur est assez uniforme et voisine de 1 µm. Ainsi tous les grains de laitier ayant une dimension inférieure à 2 µm seront complètement hydratés à cette échéance. Connaissant la distribution granulométrique du laitier et en faisant l'hypothèse de grains sphériques (ce qui est loin d'être le cas), il est possible d'estimer l'avancement réactionnel du laitier (Tableau IV.5). La méthode permettant de traduire ces mesures en avancement réactionnel est décrite en Annexe 1.

On distingue aussi dans cet échantillon de mortier des grains gris moyen rayés de noir. Ce sont des cristaux en forme de plaquettes assemblés de façon plus ou moins dense conduisant donc à une porosité qui apparait en noir sur les micrographies. Les analyses EDS indiquent qu'il s'agit de monosulfoaluminate de calcium hydraté puisque le ratio atomique S/Al est d'environ 0,5. Ces zones riches en AFm étaient moins fréquentes pour le mortier P'' et quasiment absente dans le cas du mortier P'2.

**Tableau IV.5 : Avancement réactionnel du laitier dans le mortier S + P'(20)**

	Epaisseur moyenne d'hydrate sur les grains de laitier	Avancement réactionnel du laitier
S + P'(20)	0,95 µm	49 %

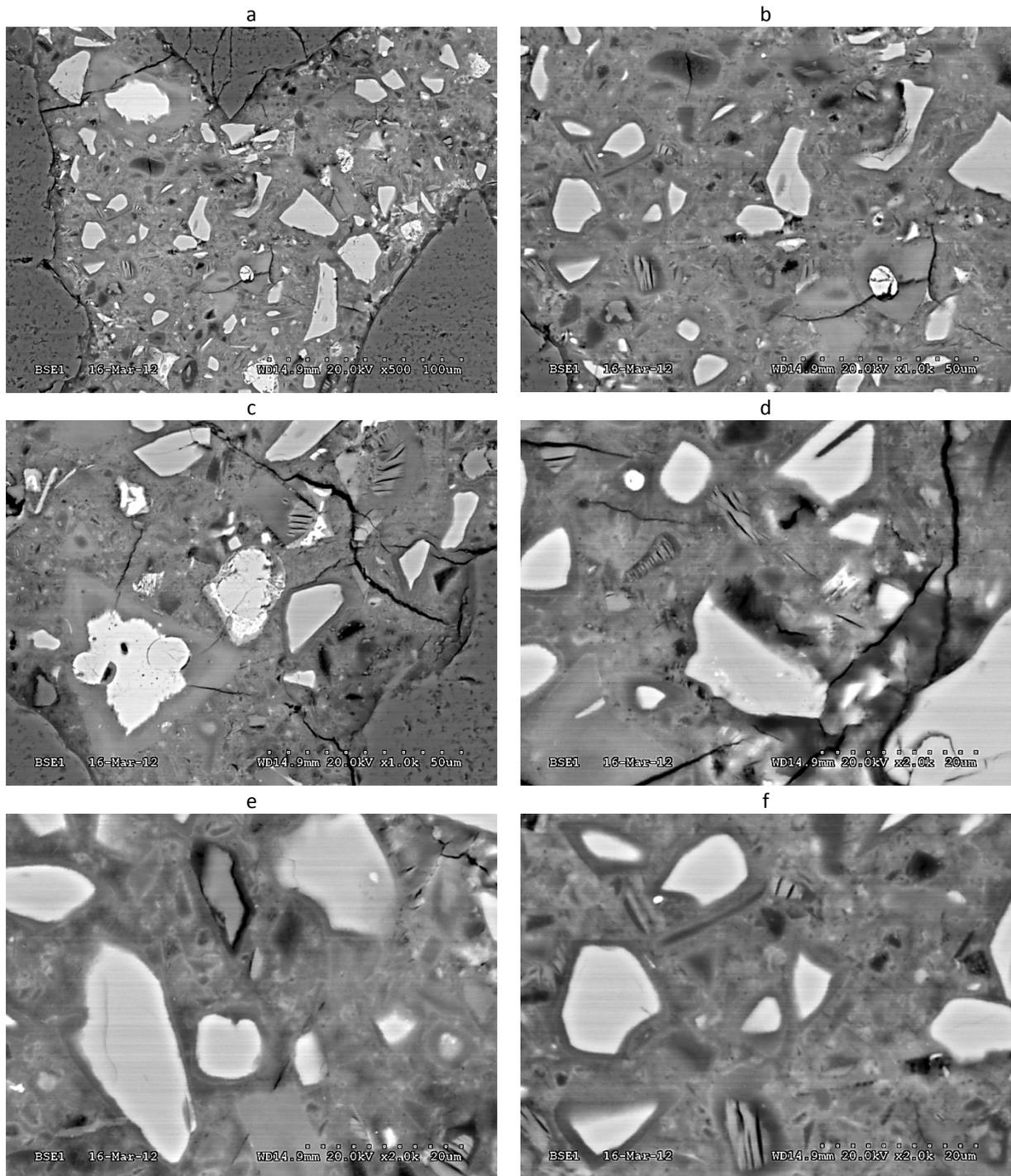


Figure IV.7 : Observations MEB d'une section polie d'un échantillon de mortier S + P'(20)

## 2.2 Mortiers S + P'' à base de ciment du lot n° 2

### *Formulations et propriétés*

Les compositions S + P'' et S + P''(VD) sont présentées (Tableau IV.6). Cette dernière composition est dédiée à des essais de variations dimensionnelles (présentés au chapitre VII) ainsi, seule l'échance à 8 h a été réalisée vis-à-vis de la résistance mécanique.

Tableau IV.6 : Compositions de mortier S + P'' à base de ciment du lot n° 2 et leurs propriétés.

Compositions de mortier		S + P''	S + P''(VD)
Proportions massiques (g)			
Laitier		1 350	1 350
CEM I 52,5 lot n° 2		1 350	1 350
Eau déminéralisée ajoutée		1 350	1 350
Sable CEN 0/2 mm		8 100	8 100
Caractérisations à l'état frais			
Etalement table à secousses (cm)		20,0	19,5
Masse volumique (kg/m <sup>3</sup> )		2 232	2 236
Air occlus (%)		2,4	2,4
Ressuage (visuel)		très faible	très faible
Caractérisations à l'état durci			
Traitement thermique		TT65	TT65
Résistance en flexion (MPa)	à 8 h	2,5	2,6
	à 7 j	5,5	
	à 28 j	6,7	
	à 90 j	7,7	
	à 365 j	7,8	
Résistance en compression (MPa)	à 8 h	10,6	11,1
	à 7 j	32,4	
	à 28 j	42,8	
	à 90 j	52,9	
	à 365 j	63,5	

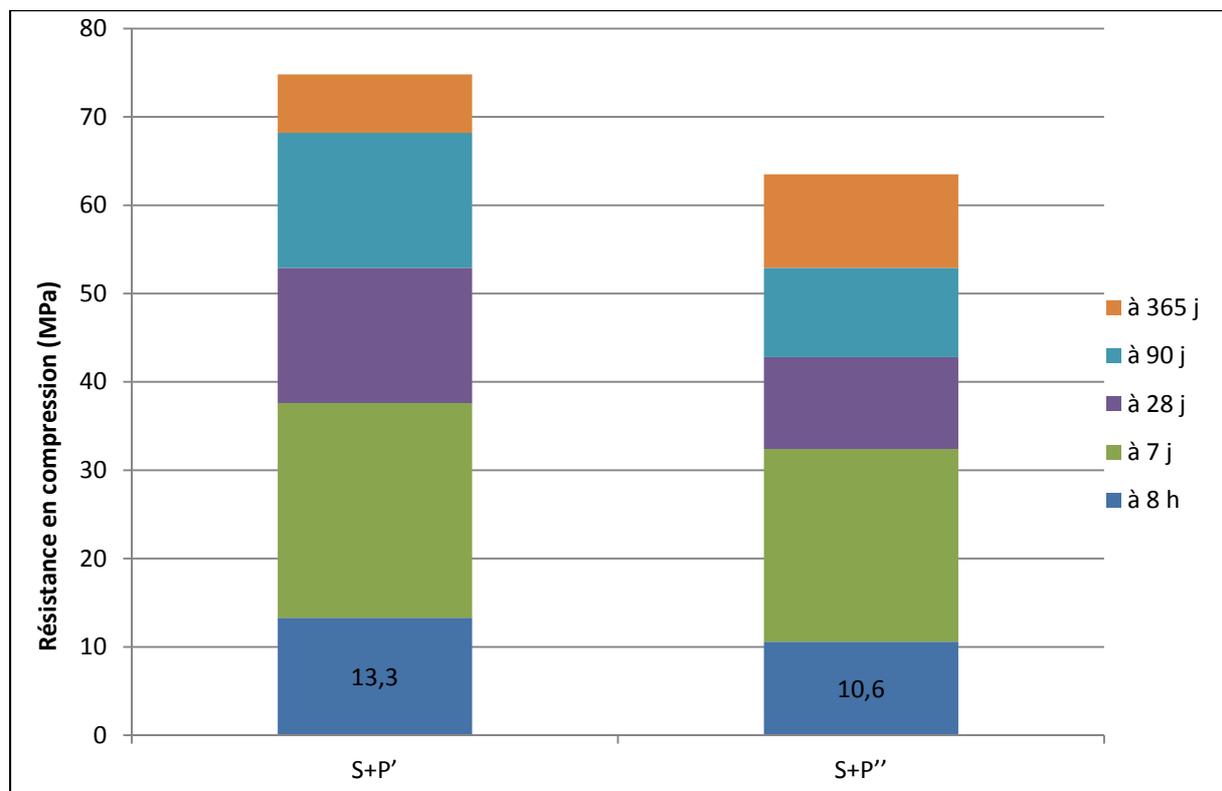


Figure IV.8 : Evolution des résistances en compression du mortier S + P''

A l'instar des mortiers de référence P'', on constate (Figure IV.8) que les résistances à toutes les échéances du mortier S + P'' à base de ciment du lot n° 2 sont moindres que celles des mortiers S + P' à base de ciment du lot n° 1. A l'échéance de 8 heures après traitement thermique, le mortier S + P'' atteint 10,6 MPa, soit 2,7 MPa de moins que la référence S + P' (-20 % en relatif).

### Analyses microstructurales du mortier S + P''

Une analyse par DRX (Tableau IV.7 et Figure IV.9) a été réalisée sur un échantillon de mortier S + P''. Le laitier étant une phase amorphe, seul un halo vitreux est détectable par cette méthode (autour de 30° d'angle 2θ comme les C-S-H). La nature des phases minéralogiques mises en évidence est identique à celles du mortier P'', exception faite de l'ettringite qui n'a pas été détectée. Cela est cohérent avec l'étude de [MEN11] qui constate son absence lorsque la proportion de laitier dans le liant dépasse 35 %. La quantité de portlandite dans S + P'' est logiquement plus faible que dans P''.

Tableau IV.7 : Analyse DRX du mortier S + P''

	Phases attribuées aux granulats	Phases attribuées à la matrice
S + P''	Quartz SiO <sub>2</sub> Microcline KAlSi <sub>3</sub> O <sub>8</sub> Albite NaAlSi <sub>3</sub> O <sub>8</sub>	Portlandite Ca(OH) <sub>2</sub> Calcite CaCO <sub>3</sub> Larnite C <sub>2</sub> S
P''	Quartz SiO <sub>2</sub> Microcline KAlSi <sub>3</sub> O <sub>8</sub> Albite NaAlSi <sub>3</sub> O <sub>8</sub>	Portlandite Ca(OH) <sub>2</sub> Calcite CaCO <sub>3</sub> Ettringite C <sub>3</sub> A.3C $\bar{S}$ .32H Larnite C <sub>2</sub> S

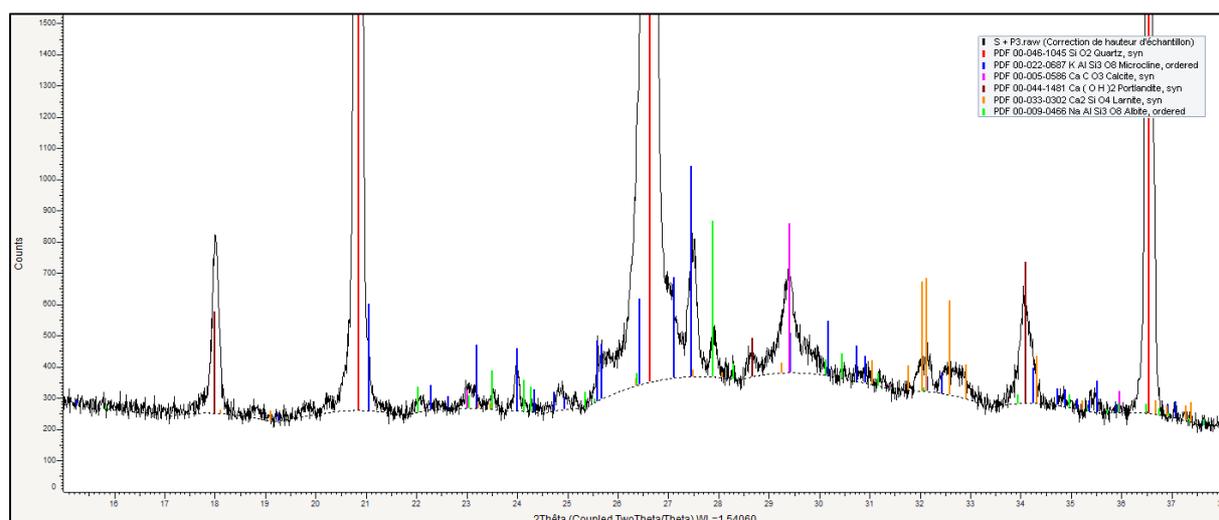


Figure IV.9 : Diffractogramme du mortier S + P''

## 3 - MORTIER DE REFERENCE S

### Formulations et propriétés

Un mortier S dont le liant est constitué exclusivement de laitier de haut fourneau a été confectionné. Ses propriétés au cours du temps sont présentées (Tableau IV.8 et Figure IV.10).

Le mortier S n'a pu être démoulé qu'à 7 jours. Les résistances mécaniques n'ont pu être déterminées expérimentalement qu'à partir de l'échéance de 28 jours.

Le durcissement de la composition S est lent mais des réactions d'hydratation ont bien lieu, même sans activation alcaline. La résistance en compression atteint 38,5 MPa à l'échéance de 365 jours.

Tableau IV.8 : Compositions du mortier S et ses propriétés

Compositions de mortier		S
Proportions massiques (g)		
Laitier		2 700
Eau déminéralisée ajoutée		1 350
Sable CEN 0/2 mm		8 100
Caractérisations à l'état frais		
Etalement table à secousses (cm)		19,0
Masse volumique (kg/m <sup>3</sup> )		2 269
Air occlus (%)		2,9
Ressuage (visuel)		très faible
Caractérisations à l'état durci		
Traitement thermique		TT65
Résistance en flexion (MPa)	à 8 h	n.m.
	à 7 j	n.m.
	à 28 j	3,9
	à 90 j	6,3
	à 365 j	4,4
Résistance en compression (MPa)	à 8 h	n.m.
	à 7 j	n.m.
	à 28 j	11,3
	à 90 j	26,7
	à 365 j	38,5

n.m. : non mesurable

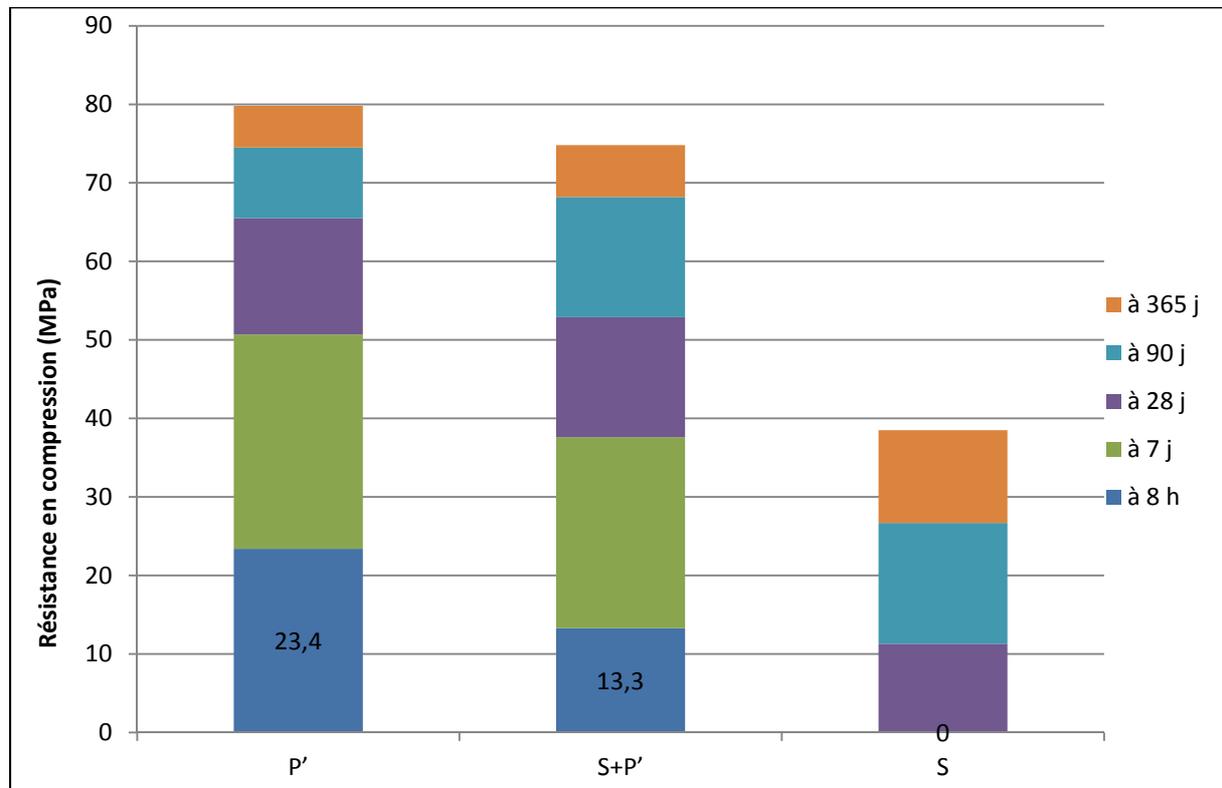


Figure IV.10 : Evolution des résistances en compression du mortier S

### Analyses microstructurales du mortier S

Un échantillon du mortier S a été observé au MEB (Figure IV.11). L'échantillon a subi une cure humide de 90 jours puis une conservation en conditions sèches en laboratoire. Il est observé à l'âge de 555 jours. Les observations MEB montrent une microstructure peu dense. Les couronnes d'hydrates autour des grains de laitier sont difficilement perceptibles. Sur la micrographie Figure IV.11 b correspondant à la Figure IV.11 a mais avec un plus fort grandissement, on remarque que l'épaisseur ayant réagi n'est pas uniforme pour un même grain et mesure en moyenne environ 0,5  $\mu\text{m}$ .

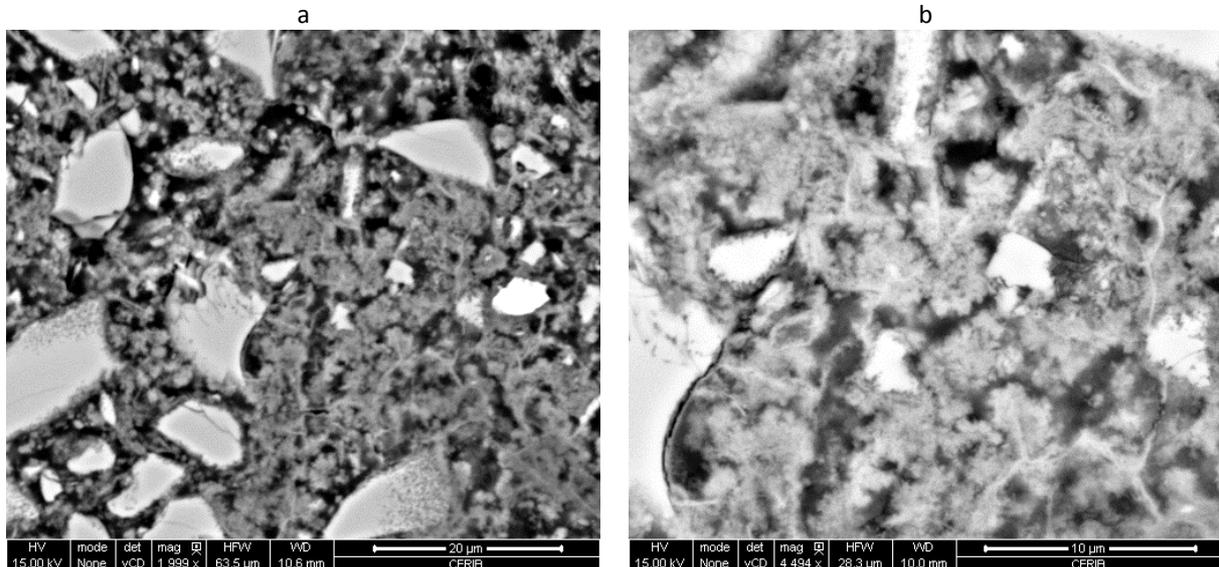


Figure IV.11 : Observations MEB d'une section polie d'un échantillon de mortier S

Par ailleurs, une analyse par DRX (Tableau IV.9 et Figure IV.12) a été réalisée sur un échantillon de mortier S. Seuls des carbonates de calcium ont été détectés indiquant que l'échantillon a subi une carbonatation. Il est probable que les phases C-S-H, hydroxalcite et AFm soient présentes sous forme de cristaux mal cristallisés et de très petite taille. D'après [DRO74], en l'absence de chaux, les produits d'hydratation du laitier de formule schématisée  $\text{C}_3\text{S}_3\text{A}$  sont C-S-H,  $\text{C}_4\text{AH}_{13}$  et  $\text{C}_2\text{ASH}_8$ .

Tableau IV.9 Analyse DRX du mortier S

	Phases attribuées aux granulats	Phases attribuées à la matrice
S	Quartz $\text{SiO}_2$ Microcline $\text{KAlSi}_3\text{O}_8$ Albite $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$	Calcite $\text{CaCO}_3$ Vatérite $\text{CaCO}_3$ (Aragonite $\text{CaCO}_3$ )?

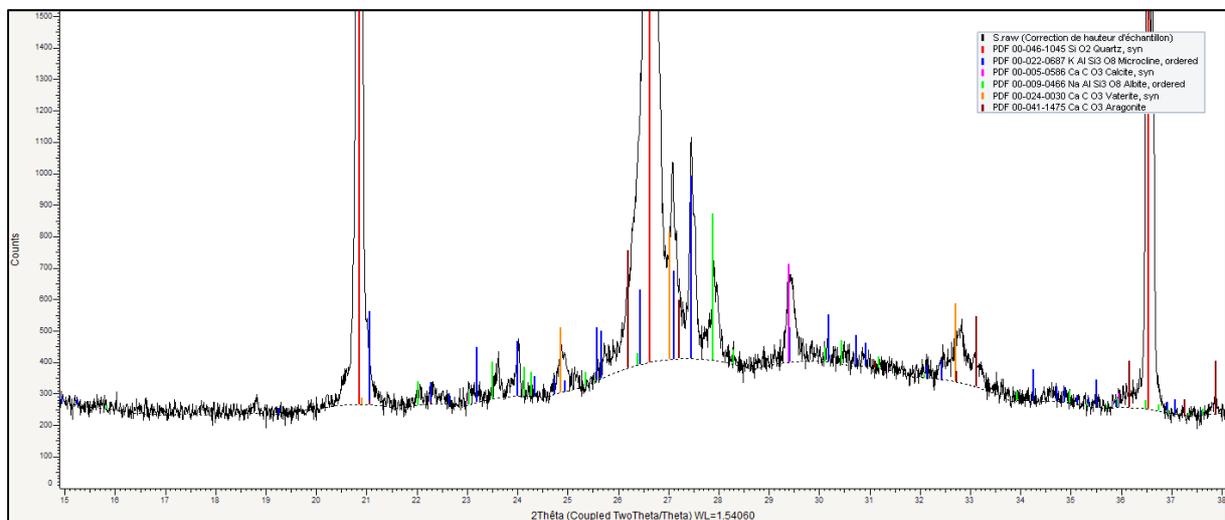


Figure IV.12 : Diffractogramme du mortier S

## 4 - CONCLUSION

Les travaux visant à atteindre une équivalence de résistance à jeune âge entre des mortiers à base de laitier de haut fourneau (seul ou en mélange avec du ciment) et un mortier de ciment Portland, trois types de mortiers de référence sont décrits dans ce chapitre :

- mortier P à base de ciment Portland ;
- mortier S + P à base de 50 % de laitier de haut fourneau et 50 % de ciment Portland ;
- mortier S à base de laitier de haut fourneau.

Leurs performances mécaniques ont été suivies pendant un an et leurs microstructures ont été étudiées.

Deux lots différents du ciment Portland ont été utilisés menant à des résultats différents. Le premier lot est nommé P' et le second lot est nommé P''.

La résistance de 23,4 MPa atteinte à 8 heures après traitement thermique avec le mortier P' correspond à l'objectif fixé. Par contre, la résistance à 8 heures obtenue avec le mortier P'', S + P' et S + P'' est 19,3 MPa, 13,3 MPa et 10,6 MPa respectivement.

Le chapitre V est dédié à la recherche de solutions d'accélération du durcissement de mortiers par activation alcaline. Le chapitre VI porte sur l'accélération de la cinétique de durcissement des mortiers S + P.

## V ACCELERATION DE LA CINÉTIQUE DE DURCISSEMENT DES MORTIERS DE LAITIER (MORTIERS S)

On a vu précédemment que le laitier, lorsqu'il est utilisé comme seul liant, a une cinétique de durcissement très lente comparativement au ciment Portland. Il est connu que le phénomène qui limite sa cinétique de durcissement est la vitesse de dissolution des grains de laitiers [DRO84, MAC11]. Ainsi, il a été décidé de travailler sur plusieurs types d'activation comme indiqué au chapitre III.

L'activation alcaline est incontournable dans le système S et, dans le présent chapitre, elle sera systématiquement employée, de même que l'activation thermique (couramment utilisée en préfabrication).

L'effet de plusieurs solutions alcalines sur le durcissement du laitier est évalué dans une première partie de ce chapitre.

La deuxième partie de ce chapitre est dédiée à l'étude de l'activation par un composé alcalin particulier : le carbonate de sodium. Conjointement à cette activation, les effets d'autres paramètres tels que la réduction du dosage en eau, la température maximale du traitement thermique, l'addition de fines ou germes ont également été évalués.

### 1 - INFLUENCE DE DIFFÉRENTES SOLUTIONS ALCALINES SUR LES PERFORMANCES DES MORTIERS DE LAITIER S

Le silicate de sodium en mélange à l'hydroxyde de sodium est l'activateur alcalin le plus connu dans la littérature. Les références suivantes synthétisent bien l'état de l'art : [WANA95, WANb95, BRO02, GRU06, PACa08, PACb08, BENA11]. Cependant, sa diffusion en France dans l'industrie est très limitée du fait de la faible disponibilité de cet activateur et de sa dangerosité.

Ainsi, d'autres activateurs alcalins sont étudiés dans ce chapitre. Il a été choisi de travailler sur des activateurs alcalins ou alcalino-terreux en solution aqueuse, à base de sodium ( $\text{Na}^+$ ), magnésium ( $\text{Mg}^{2+}$ ) et calcium ( $\text{Ca}^{2+}$ ). Les anions associés sont les suivants : carbonate ( $\text{CO}_3^{2-}$ ), sulfate ( $\text{SO}_4^{2-}$ ) et chlorure ( $\text{Cl}^-$ ). Il est à noter que les activateurs  $\text{MgCO}_3$  et  $\text{CaCO}_3$ , trop peu solubles, n'ont pas été étudiés dans cette première partie mais le sont ensuite (voir paragraphe V.2) pour essayer de favoriser la précipitation des hydrates. Le gypse ( $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ), trop peu soluble également, n'a pas été étudié ; son influence est largement documentée dans la littérature [DUT90, SIN95, GRU08, ESCa09, MEL10]. Il accélère faiblement la cinétique d'hydratation avec des résistances à court terme limitées.

#### 1.1 Influence de sels de sodium

Dans un premier temps, les mortiers S activés par  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  et  $\text{NaCl}$  sont étudiés, ce qui permettra de mettre en évidence l'action complémentaire des ions  $\text{CO}_3^{2-}$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$  et  $\text{Cl}^-$  sur l'hydratation du laitier.

##### *Formulations et propriétés*

Dans les compositions présentées dans le Tableau V.1, l'activateur est dosé de telle sorte que la proportion massique de  $\text{Na}_2\text{O}$  relativement au laitier est de 4 % (d'où une nomenclature se terminant par .4). Ainsi la concentration en sodium est donc constante égale à 2,58 mol/kg d'eau.

L'activateur est en pratique préalablement dissout dans l'eau de gâchage pour assurer sa bonne dispersion. La dissolution préalable dans l'eau de gâchage permet également d'éviter tout risque éventuel de dissolution (ou hydratation avec gonflement) ultérieure des plus gros grains d'activateur dans une microstructure rigide.

Le traitement thermique TT65 à 65 °C est appliqué et le ratio eau/liant (ici le liant est le laitier) est de 0,50. Le ratio « volume de solution/masse de liant » n'est pas strictement constant puisque la densité des solutions varie légèrement mais il a été vérifié que la différence de volume entre les compositions restait faible.

Les résultats sont présentés dans le Tableau V.1 et Figure V.1 (pour une meilleure comparaison, la composition de mortier S y figure à nouveau).

Tableau V.1 : Compositions et propriétés des mortiers de laitier activé par des solutions de sodium.

Compositions de mortier	S	S + Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> .4	S + Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> .4	S + NaCl.4	
<b>Proportions massiques (g)</b>					
Laitier	2 700	2 700	2 700	2 700	
Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>		184,8			
Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>			247,8		
NaCl				203,7	
Eau déminéralisée ajoutée	1 350	1 350	1 350	1 350	
Sable CEN 0/2 mm	8 100	8 100	8 100	8 100	
<b>Caractéristiques des solutions</b>					
[Na <sup>+</sup> ] (mol/kg)		2,582	2,582	2,582	
[Na <sup>+</sup> ] (mol/l)		2,553	2,488	2,445	
[anion] (mol/kg)		1,291	1,291	2,582	
[anion] (mol/l)		1,277	1,244	2,445	
Densité de la solution à 20 °C	0,998	1,124	1,141	1,090	
Volume solution/masse liant	0,501	0,506	0,519	0,528	
pH de la solution calculé	7,0	12,2	8,1	7,0	
<b>Caractérisations à l'état frais</b>					
Etallement table à secousses (cm)	19,0	20,5	22,5	21,0	
Masse volumique (kg/m <sup>3</sup> )	2 269	2 247	2 269	2 241	
Air occlus (%)	2,9	3,2	2,7	2,1	
Ressuage (visuel)	très faible	non	non	très faible	
<b>Caractérisations à l'état durci</b>					
Traitement thermique	TT65	TT65	TT65	TT65	
Résistance en flexion (MPa)	à 8 h	n.m.	5,2	1,0	n.m.
	à 7 j	n.m.	7,0	5,7	2,4
	à 28 j	3,9	8,1	5,6	4,6
	à 90 j	6,3	8,5	6,9	6,8
	à 365 j	4,4	7,1	7,7	7,3
Résistance en compression (MPa)	à 8 h	n.m.	25,3	3,2	n.m.
	à 7 j	n.m.	31,7	15,9	6,1
	à 28 j	11,3	38,2	24,0	19,7
	à 90 j	26,7	45,2	32,5	36,1
	à 365 j	38,5	51,4	42,3	51,2

n.m. = non mesurable

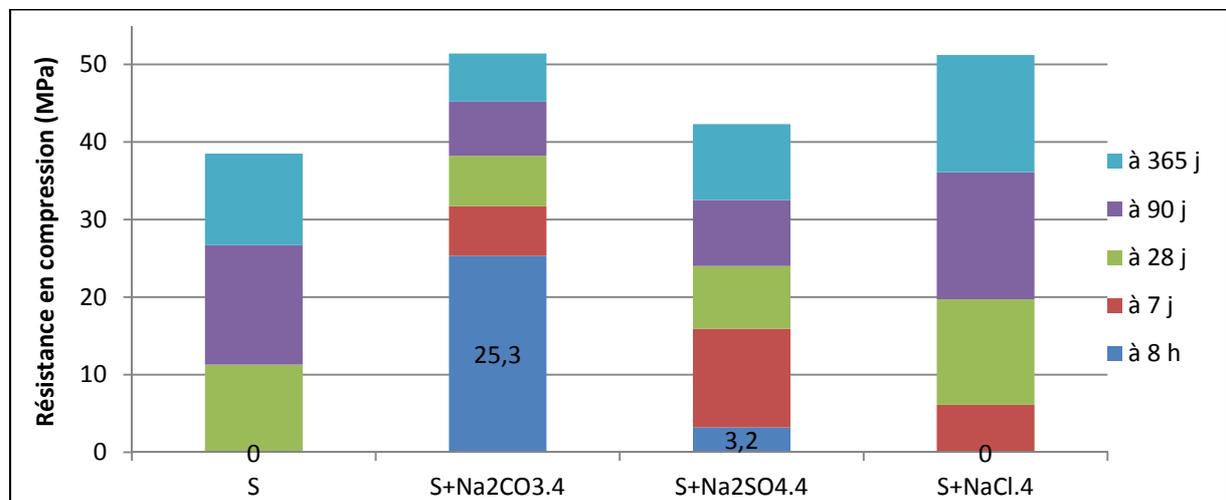


Figure V.1 : Evolution des résistances en compression des mortiers S + NaX

Les trois compositions testées permettent d'atteindre de meilleures résistances que la référence S. On vérifie bien que le sodium est un cation pertinent pour l'activation du laitier mais sa performance est étroitement liée à l'anion.

Le mortier S + Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>.4 est celui qui durcit le plus vite. La solution de carbonate de sodium est la solution la plus basique (Ph = 12,2). En compression, sa résistance atteint 25,3 MPa à l'échéance de 8 heures, soit 1,9 MPa de plus que la référence P'. Après l'échéance de 8 heures, la cinétique de durcissement est plus lente pour atteindre 38,2 MPa à 28 jours et 51,4 MPa à un an conduisant à des performances moindres que la référence P'. Les mortiers à base de laitier et carbonate de sodium présentent donc un intérêt indéniable. Ces derniers seront étudiés de façon plus approfondie dans la deuxième partie de ce chapitre et appelés « mortiers S + NČ ».

Le mortier S + Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>.4 était juste démoulable pour l'échéance de 8 heures (résistance en compression de 3,2 MPa, d'ailleurs insuffisant dans un contexte industriel). Sa résistance croît dans le temps pour atteindre 42,3 MPa au bout d'un an. D'après [RAS13], les principaux produits d'hydratation sont C-S-H et l'ettringite. Comparativement à la référence S, le mortier activé par le sulfate de sodium présente de meilleures performances à toutes les échéances de mesure. Le sulfate de sodium est certes bien moins performant que le carbonate de sodium à très court terme, mais c'est l'activateur qui donne le meilleur gain de résistance entre 8 heures et 7 jours.

Le mortier incluant du chlorure de sodium n'était pas démoulable à l'échéance de 8 heures. Sa résistance croît dans le temps pour atteindre après un an une résistance comparable au mortier à base de carbonate de sodium. Comparativement à la référence S, le mortier S + NaCl.4 présente de meilleures performances à toutes les échéances de mesure. L'action du chlorure de sodium n'est pas significative à très court terme mais est croissante avec le temps.

## 1.2 Influence de sels de magnésium et de calcium

L'influence de trois solutions alcalines (MgSO<sub>4</sub>, MgCl<sub>2</sub>, CaCl<sub>2</sub>) sur les propriétés des mortiers de laitier est étudiée. Les effets des ions magnésium et calcium pourront être comparés au sodium.

### *Formulations et propriétés*

Le principe de formulation est le même qu'au paragraphe précédent, la concentration en magnésium ou calcium est ici égale à 1,29 mol/kg d'eau dans les solutions d'activation afin de garder la même molalité en anions.

L'eau de structure des sels utilisés (MgCl<sub>2</sub>.6H<sub>2</sub>O et CaCl<sub>2</sub>.2H<sub>2</sub>O) est prise en compte dans le dosage en eau totale pour maintenir un ratio massique eau totale/liant égal à 0,50. Les résultats sont présentés dans le Tableau V.2 et Figure V.2.

Il n'a pas été possible de démouler les éprouvettes de la composition S + CaCl<sub>2</sub>.4 après 7 jours. De plus, des produits de corrosion commençaient à apparaître sur les moules donc les performances à long terme pour cette série n'ont pas pu être mesurées.

Les solutions testées ne permettent pas d'accélérer le durcissement du laitier. Au contraire, les résistances aux échéances de 28 jours et 90 jours sont inférieures à celles de la référence S.

Ces solutions n'étant pas assez basiques, elles ne permettent pas l'activation du laitier. Il est possible que la présence des ions Mg<sup>2+</sup> et Ca<sup>2+</sup> initialement en solution soit défavorable à la dissolution du laitier, lui-même constitué pour partie de ces mêmes éléments. Toutefois on note que la présence de MgCl<sub>2</sub> est favorable une fois que le laitier commence s'hydrater puisque le gain de résistance à la compression est notable entre 90 et 365 jours.

Tableau V.2 : Compositions et propriétés des mortiers de laitier activé par des solutions de magnésium et calcium.

Compositions de mortier	S	S + MgSO <sub>4</sub> .4	S + MgCl <sub>2</sub> .4	S + CaCl <sub>2</sub> .4	
Proportions massiques (g)					
Laitier	2 700	2 700	2 700	2 700	
MgSO <sub>4</sub>		209,7			
MgCl <sub>2</sub> .6H <sub>2</sub> O			354,3		
CaCl <sub>2</sub> .2H <sub>2</sub> O				256,2	
Eau déminéralisée ajoutée	1 350	1 350	1 162	1 287	
Sable CEN 0/2 mm	8 100	8 100	8 100	8 100	
Caractéristiques des solutions					
[Mg <sup>2+</sup> ] ou [Ca <sup>2+</sup> ] (mol/kg)		1,291	1,291	1,291	
[Mg <sup>2+</sup> ] ou [Ca <sup>2+</sup> ] (mol/l)		1,262	1,253	1,253	
[anion] (mol/kg)		1,291	2,582	2,582	
[anion] (mol/l)		1,262	2,506	2,506	
Densité de la solution à 20 °C	0,998	1,130	1,090	1,110	
Volume solution/masse liant	0,501	0,511	0,515	0,515	
pH de la solution calculé	7,0	8,1	7,0	7,0	
Caractérisations à l'état frais					
Étalement table à secousses (cm)	19,0	21,5	21,0	20,5	
Masse volumique (kg/m <sup>3</sup> )	2 269	2 241	2 233	2 259	
Air occlus (%)	2,9	3,0	2,9	2,7	
Ressuage (visuel)	très faible	non	faible	faible	
Caractérisations à l'état durci					
Traitement thermique	TT65	TT65	TT65	TT65	
Résistance en flexion (MPa)	à 8 h	n.m.	n.m.	n.m.	n.m.
	à 7 j	n.m.	n.m.	n.m.	n.m.
	à 28 j	3,9	0,7	n.m.	-
	à 90 j	6,3	0,2	0,3	-
	à 365 j	4,4	1,3	5,5	-
Résistance en compression (MPa)	à 8 h	n.m.	n.m.	n.m.	n.m.
	à 7 j	n.m.	n.m.	n.m.	n.m.
	à 28 j	11,3	n.m.	n.m.	-
	à 90 j	26,7	1,6	2,5	-
	à 365 j	38,5	7,1	41,0	-

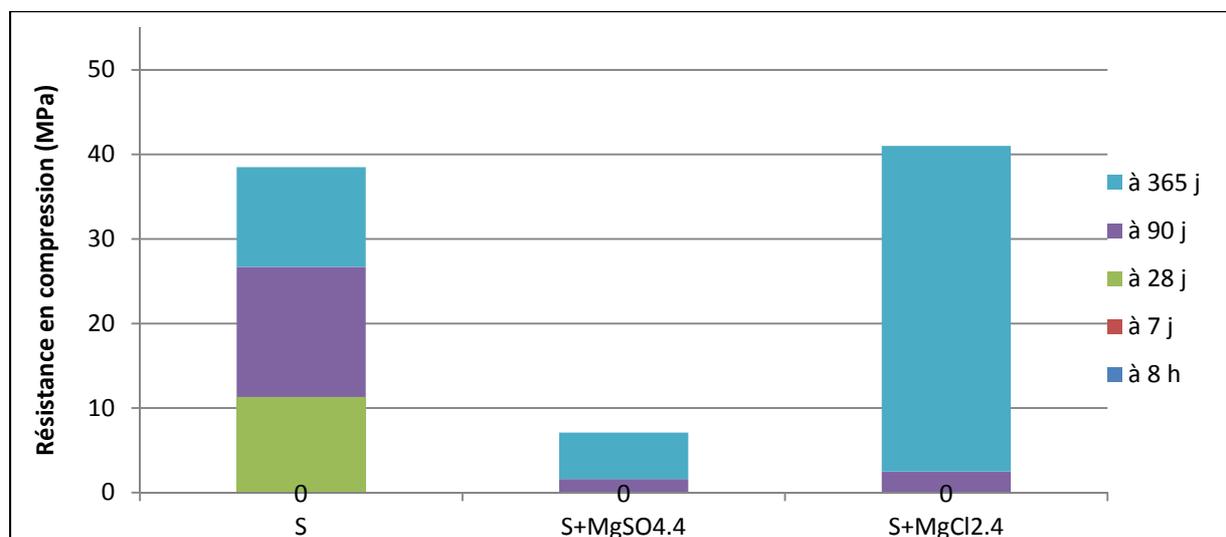


Figure V.2 : Evolution des résistance en compression des mortiers S + MgX

## 2 - INFLUENCE DU CARBONATE DE SODIUM SUR LES PERFORMANCES DES MORTIERS S

Le carbonate de sodium ( $\text{Na}_2\text{CO}_3$ , abrégé par la suite NČ) est l'activateur qui a donné les meilleures performances en termes de résistance à la compression à court terme. Cette partie porte spécifiquement sur les systèmes S + NČ. Afin d'optimiser ces derniers, l'influence de plusieurs paramètres tels que le dosage en carbonate de sodium, le ratio Eau/Liant, la température maximale du traitement thermique, l'addition de fines et de germes est étudiée.

### 2.1 Influence du dosage en carbonate de sodium

#### *Formulations et propriétés*

Trois dosages en carbonate de sodium ont été testés : 2 %, 4 % et 6 % (exprimés en masse de  $\text{Na}_2\text{O}$  par rapport au laitier). Le dosage à 6 % est très proche de la limite de solubilité du carbonate de sodium (21,5 g pour 100 g d'eau à 20 °C).

Les performances des mortiers S + NČ2, S + NČ4 et S + NČ6 sont présentées dans le Tableau V.3 et Figure V.3.

Le mortier S + NČ2 atteint 11,0 MPa en compression à 8 heures puis évolue très peu aux autres échéances (14,0 MPa à 28 jours). Le dosage en carbonate de sodium est vraisemblablement trop faible pour assurer une activation alcaline suffisante après la fin du traitement thermique.

Le mortier S + NČ4 (même mortier qu'au paragraphe précédent) atteint 25,3 MPa en compression à 8 heures soit plus du double de la résistance de S + NČ2 et dépasse ainsi la référence P'. Toutefois, la résistance en compression évolue moins vite que les mortiers de référence et atteint seulement 38,2 MPa à 28 jours. Elle reste croissante dans le temps. En flexion, on observe que la résistance du mortier S + NČ4 est supérieure à celle des références jusqu'à l'âge de 90 jours mais une légère chute a été observée entre 90 jours et un an.

Le mortier S + NČ6 atteint la résistance de 27,0 MPa à 8 heures après traitement thermique, soit seulement 1,7 MPa de plus que S + NČ4. L'effet du dosage en carbonate de sodium de 6 % est plus marqué aux échéances plus longues et permet d'atteindre 47,6 MPa à 28 jours. On constate également que le ratio des résistances flexion/compression est supérieur aux références à base de ciment Portland.

Tableau V.3 : Compositions et propriétés des mortiers S + NČ pour différents dosages en carbonate de sodium

Compositions de mortier		S + NČ2	S + NČ4	S + NČ6
Proportions massiques (g)				
Laitier		2 700	2 700	2 700
Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>		92,3	184,8	277,0
Eau déminéralisée ajoutée		1 350	1 350	1 350
Sable CEN 0/2 mm		8 100	8 100	8 100
Caractérisations à l'état frais				
Etalement table à secousses (cm)		20,5	20,5	20,5
Masse volumique (kg/m <sup>3</sup> )		2 225	2 247	2 265
Air occlus (%)		2,8	3,2	2,6
Ressuage (visuel)		non	non	non
Caractérisations à l'état durci				
Traitement thermique		TT65	TT65	TT65
Résistance en flexion (MPa)	à 8 h	3,1	5,2	6,4
	à 7 j	3,8	7,0	8,9
	à 28 j	3,1	8,1	9,4
	à 90 j	3,6	8,5	7,9
	à 365 j	4,7	7,1	8,7
Résistance en compression (MPa)	à 8 h	11,0	25,3	27,0
	à 7 j	12,6	31,7	36,6
	à 28 j	14,0	38,2	47,6
	à 90 j	17,1	45,2	55,3
	à 365 j	25,0	51,4	65,1

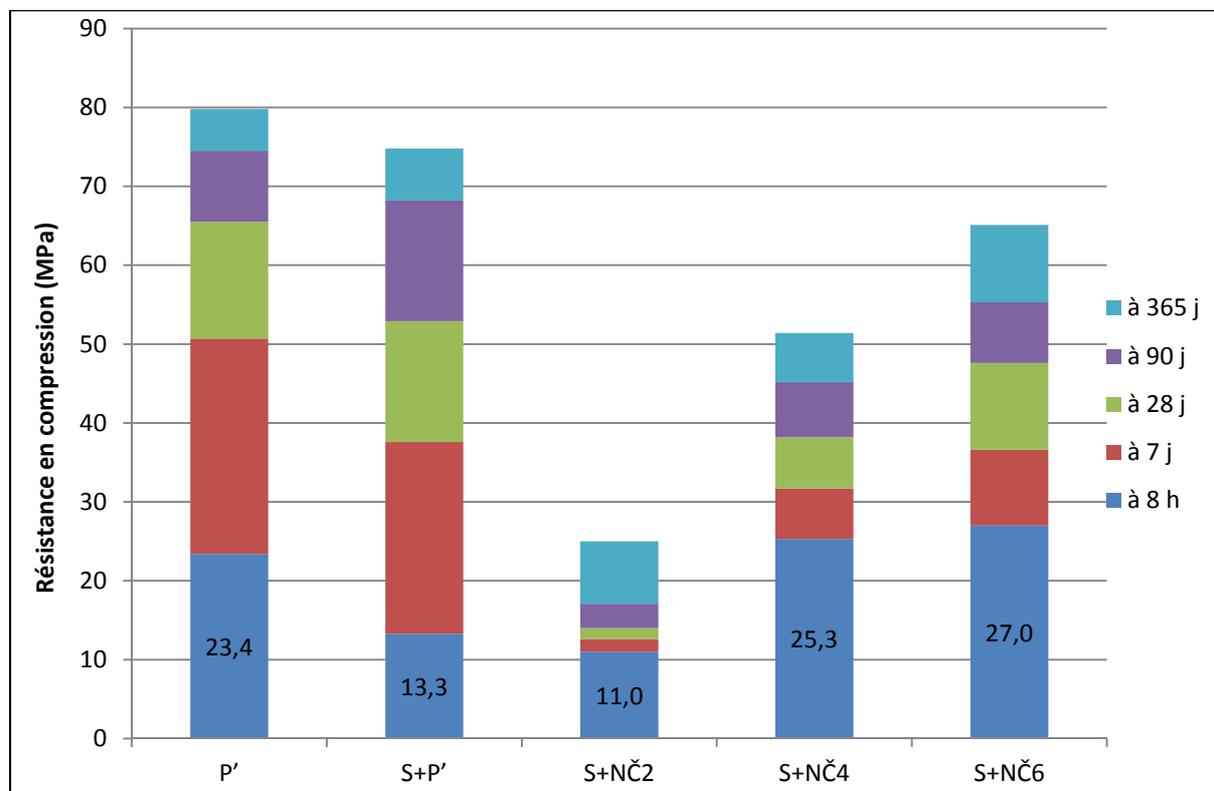
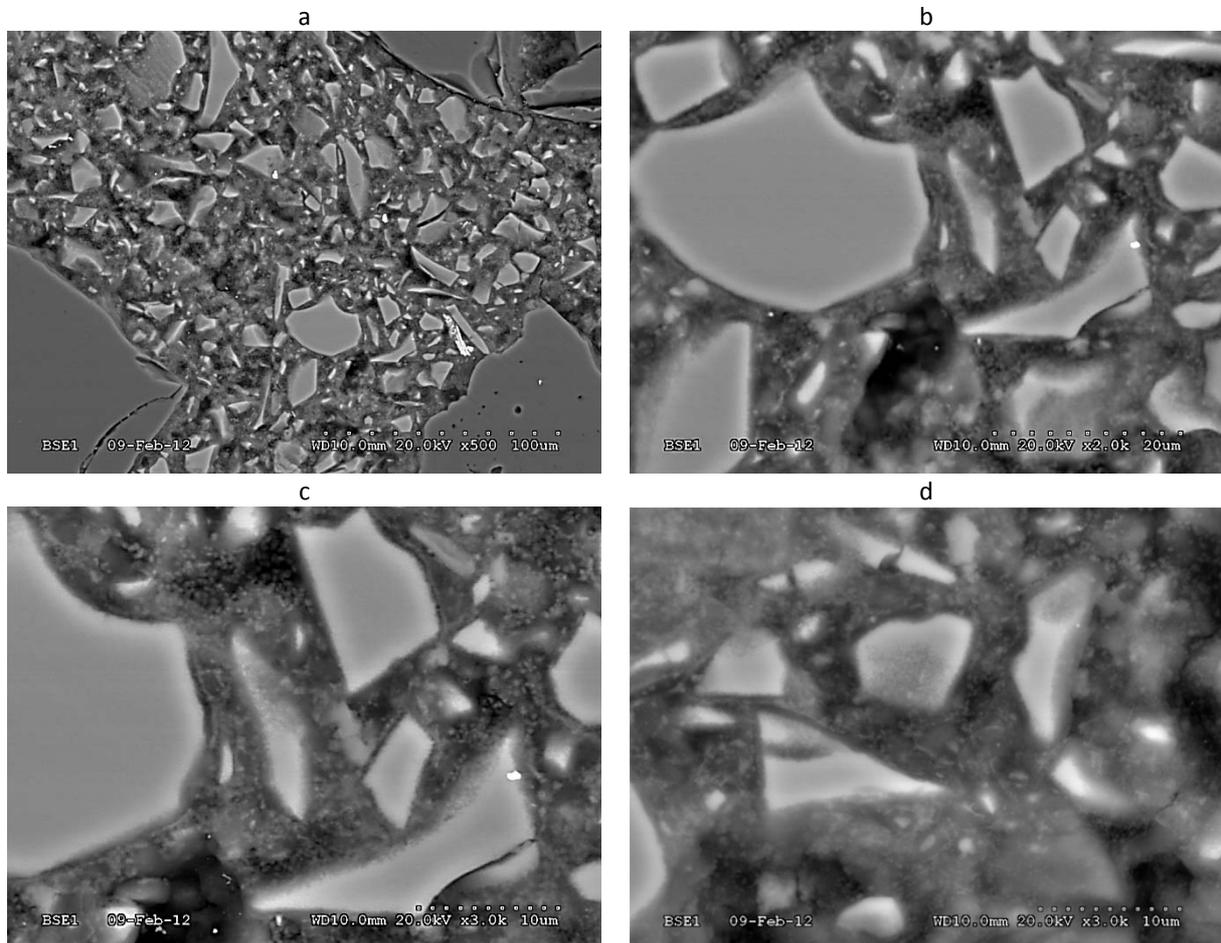


Figure V.3 : Evolution des résistances en compression des mortiers S + NČ

Afin de tenter de mieux comprendre l'activation par le carbonate de sodium, la microstructure des mortiers S + NČ2, S + NČ4 et S + NČ6 a été étudiée.

#### **Observations MEB du mortier S + NČ2**

Un échantillon du mortier S + NČ2 a été observé au MEB (Figure V.4). L'échantillon a subi une cure humide de 90 jours puis a été conservé en conditions sèches en laboratoire. Il est observé à l'âge de 122 jours.

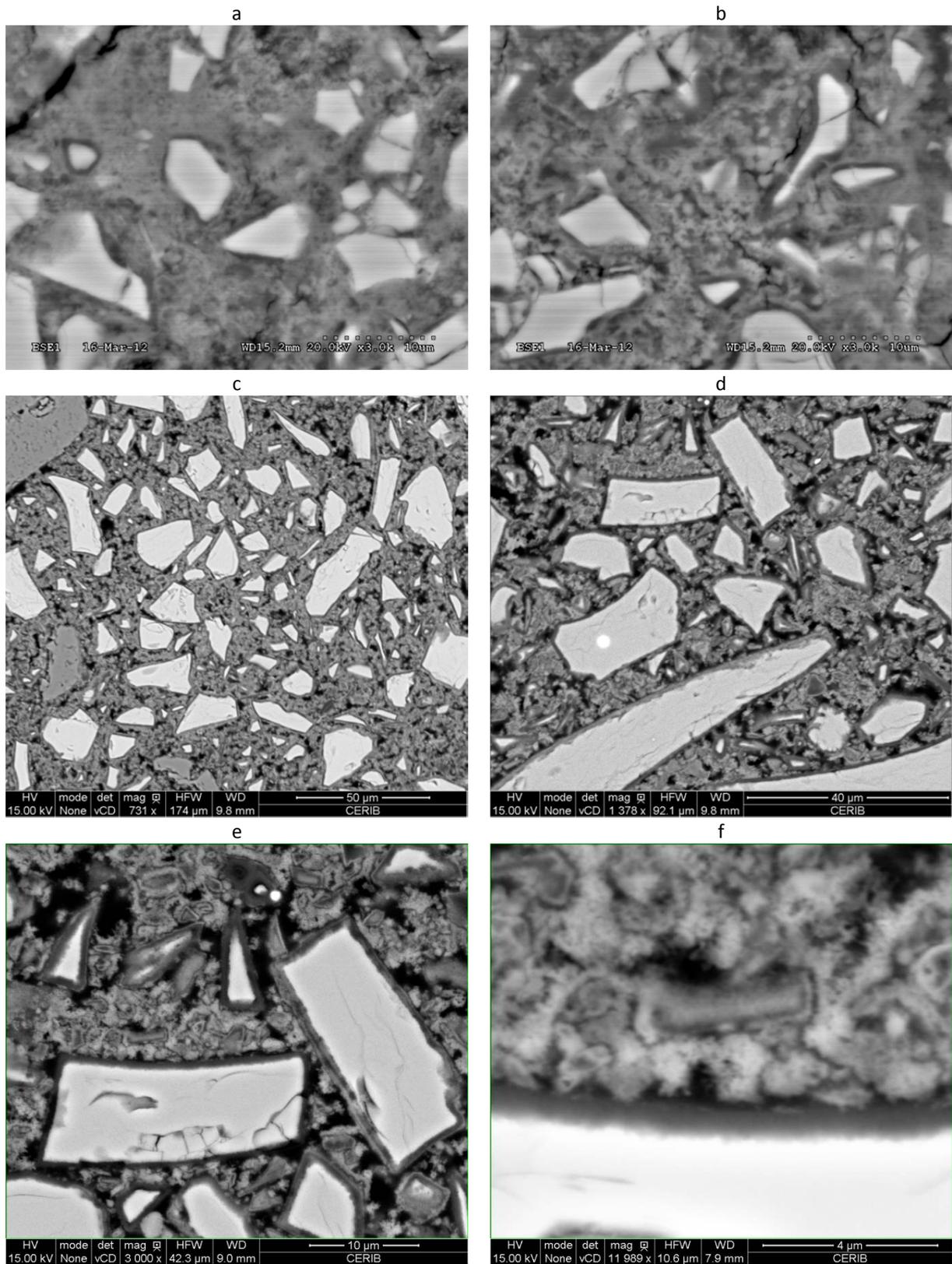


**Figure V.4 : Observations MEB d'une section polie d'un échantillon de mortier S + NČ2**

La matrice entre les grains de sable est peu dense. Elle est constituée de nombreux grains de laitier qui ont un peu réagi et qui sont connectés entre eux par des hydrates qui ne sont pas uniformément répartis. Ainsi une importante macroporosité subsiste. Cette dernière apparaît en noir sur les micrographies. Les hydrates sont peu denses et leur morphologie fait penser à des gels. Toutefois, on distingue des précipités de forme sphérique ou cubique d'environ 0,1  $\mu\text{m}$  de diamètre ou d'arête. Il pourrait s'agir de carbonate de calcium. Une analyse minéralogique complémentaire est donnée par la suite.

#### **Observations MEB du mortier S + NČ4**

Des échantillons du mortier S + NČ4 ont été observés au MEB (Figure V.5). Pour les images a et b, l'échantillon a subi une cure humide de 90 jours puis une conservation en conditions sèches en laboratoire et a été observé à l'âge de 216 jours. Pour les images c à f, l'échantillon observé est issu d'une éprouvette conservée en conditions sèches (20 °C, 50 % HR) jusqu'à son observation à un âge plus avancé de 528 jours.



**Figure V.5 : Observations MEB d'une section polie d'un échantillon de mortier S + NČ4 (micrographies a, b : mortier conservé 90 jours en cure humide et observé à l'âge de 216 jours, micrographies c à f : mortier conservé en conditions sèches jusqu'à son observation à l'âge de 528 jours)**

Dans les observations du mortier S + NČ4, la matrice entre les grains de laitier est plus dense que S + NČ2 mais également hétérogène vis-à-vis de la porosité. Il est facilement possible de mettre en évidence la couronne

d'hydrates autour des grains de laitier [MOS01]. Il semble que la pâte soit constituée de plusieurs hydrates de petite taille ( $< 1 \mu\text{m}$ ) dont certains ayant un habitus fibreux. L'échantillon observé dans les micrographies c à f semble montrer une plus grande porosité que l'échantillon des micrographies a et b.

#### **Observations MEB du mortier S + NČ6**

Un échantillon du mortier S + NČ6 a été observé au MEB (Figure V.6). L'échantillon a subi une cure humide de 90 jours puis une conservation en conditions sèches en laboratoire. Il est observé à l'âge de 121 jours.

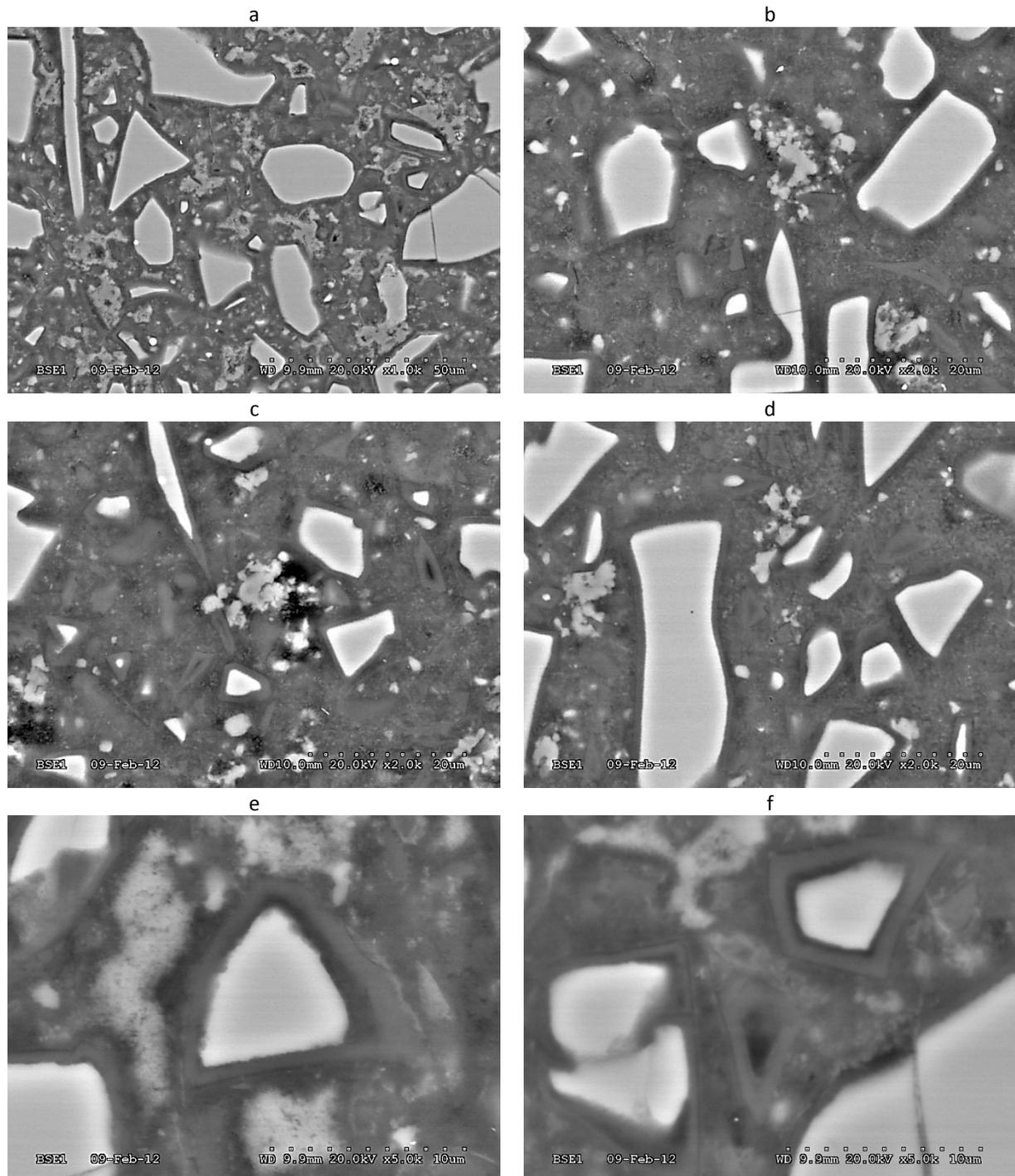


Figure V.6 : Observations MEB d'une section polie d'un échantillon de mortier S + NČ6

Dans l'échantillon S + NČ6, la matrice entre les grains de laitier est plus dense que pour les mortiers S + NČ2 et S + NČ4, même au plus fort grandissement. On distingue toujours de petits cristaux sphériques ou cubiques parfois regroupés en de larges amas et des zones ressemblant à un gel.

### **Avancement réactionnel**

Le tableau suivant montre, pour les mortiers observés, l'avancement réactionnel du laitier estimé à partir de l'épaisseur des couronnes d'hydrates autour des grains de laitier. Le classement des mortiers vis-à-vis de l'avancement réactionnel mesuré est cohérent avec la densité des microstructures observées et les résistances mécaniques. On note toutefois que l'écart entre l'avancement des différents mortiers est faible. Ainsi les différences de remplissage de la macroporosité sont aussi en partie due à la présence du carbonate de sodium qui conduit à la précipitation d'hydrates ou de minéraux additionnels en quantité d'autant plus grande que la quantité initiale de carbonate de sodium est grande.

**Tableau V.4 : Avancement réactionnel du laitier dans les mortiers S + NČ pour différents dosages en carbonate de sodium**

	Epaisseur moyenne d'hydrate sur les grains de laitier	Avancement réactionnel du laitier	Age de l'échantillon lors de la mesure
S + NČ2	0,53 $\mu\text{m}$	37 %	122 jours
S + NČ4	0,65 $\mu\text{m}$	41 %	216 jours
S + NČ6	0,90 $\mu\text{m}$	48 %	121 jours
S + P'	0,95 $\mu\text{m}$	49 %	206 jours

### **Discussion**

Les dosages de 4 % et 6 % en carbonate de sodium dans les mortiers de laitier permettent d'atteindre l'objectif initial qui consiste à obtenir une équivalence de résistance à court terme avec le mortier de ciment P'. Les résistances à 28 jours, certes moindres que la référence P' peuvent être suffisantes pour certaines applications de produits en béton. Avant de pouvoir caractériser plus précisément certaines propriétés de durabilité de ces mortiers (chapitre VII) et par suite, identifier les applications possibles, d'autres paramètres d'activation additionnels sont abordés dans la suite de ce chapitre.

Le différentiel de résistance à 8 heures entre les mortiers S + NČ4 et S + NČ6 étant assez faible, la composition de mortier S + NČ4 est utilisée dans les paragraphes suivants.

## **2.2 Etude approfondie de la composition S + NČ4**

Les premiers résultats sur la composition S + NČ4 étant très encourageants, il est apparu nécessaire de les confirmer en répétant plusieurs fabrications de mortier. Ces répétitions permettent également d'évaluer la robustesse de la composition de mortier S + NČ4 qui est un paramètre industriel important.

### **Formulations et propriétés**

Les compositions S + NČ4.2 et S + NČ4(VD) sont les répliques exactes de S + NČ4. La composition S + NČ4(VD) est dédiée à des essais de variations dimensionnelles (cf. chapitre VII), seule l'échéance à T0 + 8 heures a été réalisée vis-à-vis de la résistance mécanique. La dernière composition du Tableau V.5 est réalisée en introduisant directement le carbonate de sodium sous forme solide (poudre) dans le malaxeur lors de la gâchée (et non préalablement dissout dans l'eau).

Tableau V.5 : Compositions et propriétés des répliques de mortier S + NČ4

Compositions de mortier		S + NČ4.2	S + NČ4(VD)	S + NČ4(solide)
Proportions massiques (g)				
Laitier		2 700	2 700	2 700
Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>		184,8	184,8	184,8
Eau déminéralisée ajoutée		1 350	1 350	1 350
Sable CEN 0/2 mm		8 100	8 100	8 100
Caractérisations à l'état frais				
Etalement table à secousses (cm)		19,5	20,5	19,0
Masse volumique (kg/m <sup>3</sup> )		2 242	2 261	2 256
Air occlus (%)		4,5	3,2	3,8
Ressuage (visuel)		non	non	non
Caractérisations à l'état durci				
Traitement thermique		TT65	TT65	TT65
Résistance en flexion (MPa)	à 8 h	5,2	4,9	4,7
	à 7 j	6,4		6,6
	à 28 j	7,2		7,4
	à 90 j	8,1		6,8
	à 365 j	7,3		6,6
Résistance en compression (MPa)	à 8 h	24,5	23,4	22,0
	à 7 j	32,0		26,4
	à 28 j	38,2		31,3
	à 90 j	45,3		38,6
	à 365 j	51,5		44,8

Les mortiers S + NČ4, S + NČ4.2 et S + NČ4 (VD) sont proches en termes de maniabilité à l'état frais et de résistance mécanique (moyenne de 24,4 MPa à 8 heures).

Dans les éprouvettes durcies du mortier S + NČ4 (solide), des amas de grains non dissouts ont été retrouvés dans les éprouvettes lors des essais de flexion. La dispersion de l'activateur n'a pas été bien assurée, tout comme sa consommation, ce qui est cohérent avec les performances un peu plus faibles de ce mortier par rapport aux autres. Il est possible que le malaxage n'ait pas été assez long ou puissant.

D'une manière générale sur ces mortiers, on observe une légère baisse des résistances en flexion aux longues échéances entre 90 jours et un an. Cela pourrait traduire une évolution dans la microstructure à cause de la transformation de certaines phases telle qu'un début de cristallisation du gel observé.

Les travaux du paragraphe suivant visent à mieux comprendre l'hydratation du laitier activé par le carbonate de sodium et en particulier estimer les différents hydrates/minéraux formés.

#### **Produits d'hydratation du mortier S + NČ4**

Une analyse par DRX (Tableau V.6 et Figure V.7) a été réalisée sur le même échantillon de mortier S + NČ4 que celui observé au MEB (cure humide pendant 90 jours puis conservation en conditions sèches). La seule phase cristalline détectée issue de la matrice est la calcite. Les C-S-H étant sous forme amorphe, ils n'apparaissent que sous forme d'un halo vitreux (autour de 30° d'angle 2θ comme le laitier).

Tableau V.6 : Analyse DRX du mortier S + NČ4

	Phases attribuées aux granulats	Phases attribuées à la matrice
S + NČ4	Quartz SiO <sub>2</sub> Microcline KAlSi <sub>3</sub> O <sub>8</sub> Albite NaAlSi <sub>3</sub> O <sub>8</sub>	Calcite CaCO <sub>3</sub>

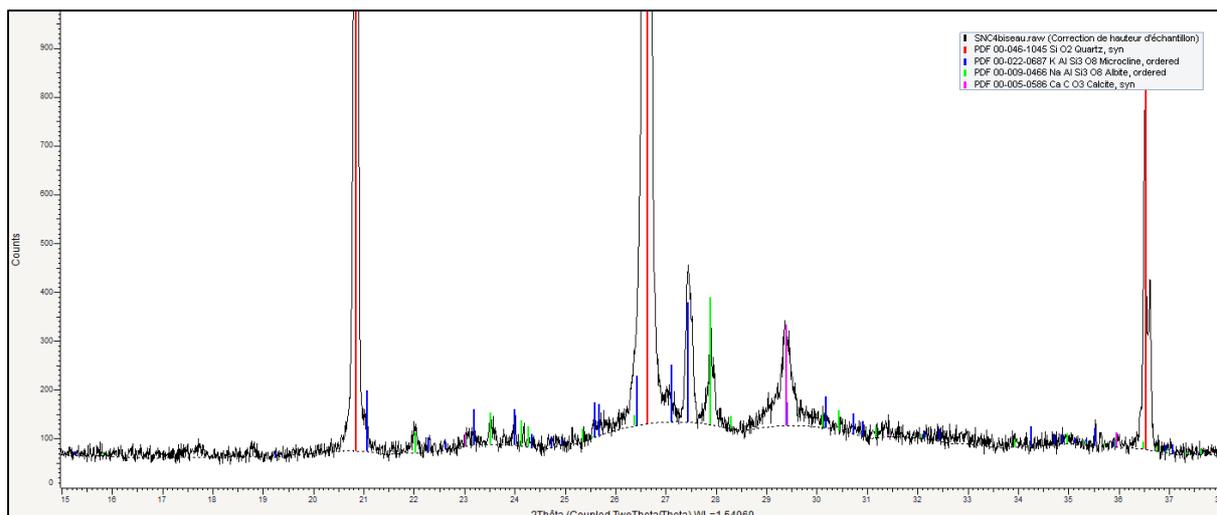


Figure V.7 : Diffractogramme du mortier S + NČ4

Une analyse thermogravimétrique avec analyse des gaz a été réalisée sur un échantillon conservé pendant plus d'un an dans l'eau (Figure V.8). La perte de masse jusqu'à 450 °C peut être attribuée à une déshydratation puis la perte de masse d'environ 6 % entre 450 °C et 800 °C correspond à une décarbonatation. La teneur en CO<sub>2</sub> initiale dans le mortier ajouté via Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> étant de 0,62 % de la masse de mortier, on peut faire l'hypothèse que la poudre a été largement carbonatée lors de sa préparation pour l'analyse. Ainsi, si la calcite est bien un produit de réaction, sa teneur réelle dans le mortier n'a pas pu être déterminée. Au plus, si tous les carbonates initiaux ajoutés via Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> devaient former de la calcite, sa teneur serait de 1,41 % de la masse de mortier.

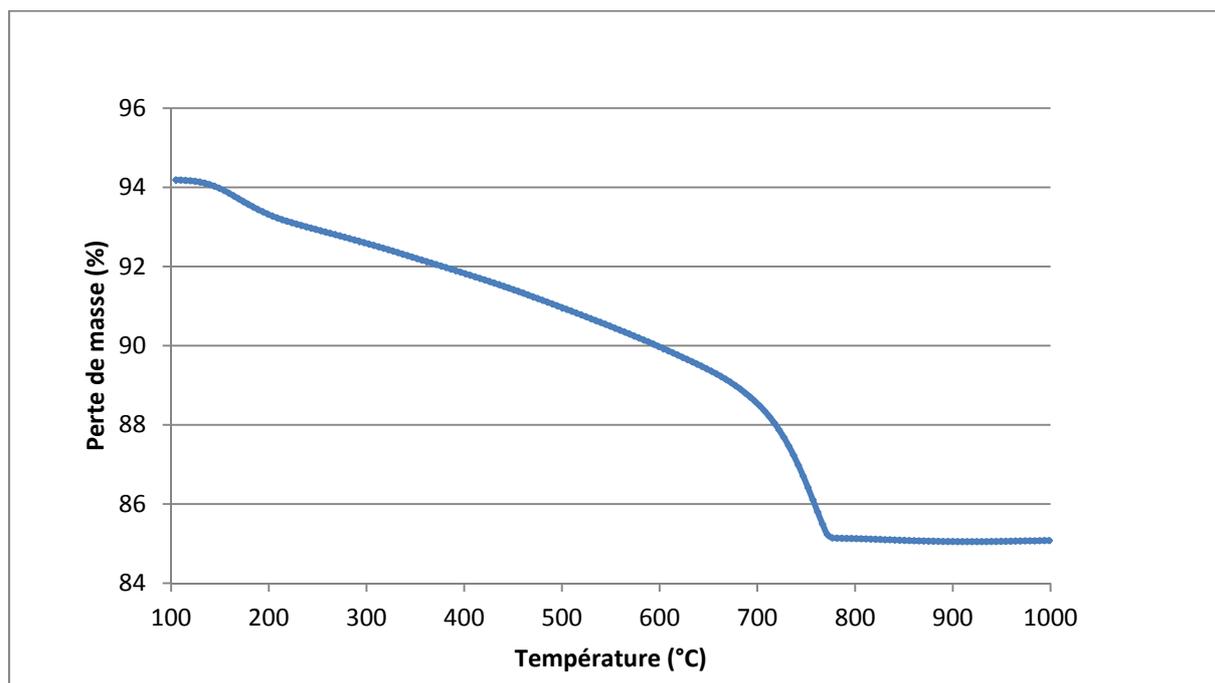


Figure V.8 : Analyse thermogravimétrique du mortier S + NČ4(VD)

Par ailleurs, une analyse DRX (Figure V.9) a été réalisée sur un échantillon de type S + NČ4 à l'échéance de T0 + 30 minutes : il a été mis en évidence la présence de gaylussite principalement (de formule Na<sub>2</sub>Ca(CO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>.5H<sub>2</sub>O) et de calcite dans une moindre mesure. Ainsi la gaylussite pourrait être une phase de transition qui doit ensuite se dissoudre pour former d'autres minéraux. Les carbonates de sodium et/ou calcium sont formés rapidement dans ce système et sont peut-être partiellement amorphe principalement au début de la réaction durant lequel les ions CO<sub>3</sub><sup>2-</sup> et Na<sup>+</sup> de l'activateur réagissent rapidement avec les ions Ca<sup>2+</sup> provenant de la dissolution du laitier. Le fait que les ions Ca<sup>2+</sup> soient initialement consommés pour faire de la

calcite et de la gaylussite conduit à réduire la quantité de C-S-H et d'AFm. Néanmoins, ces phases devraient être formées à plus long terme si l'on se base sur une approche thermodynamique.

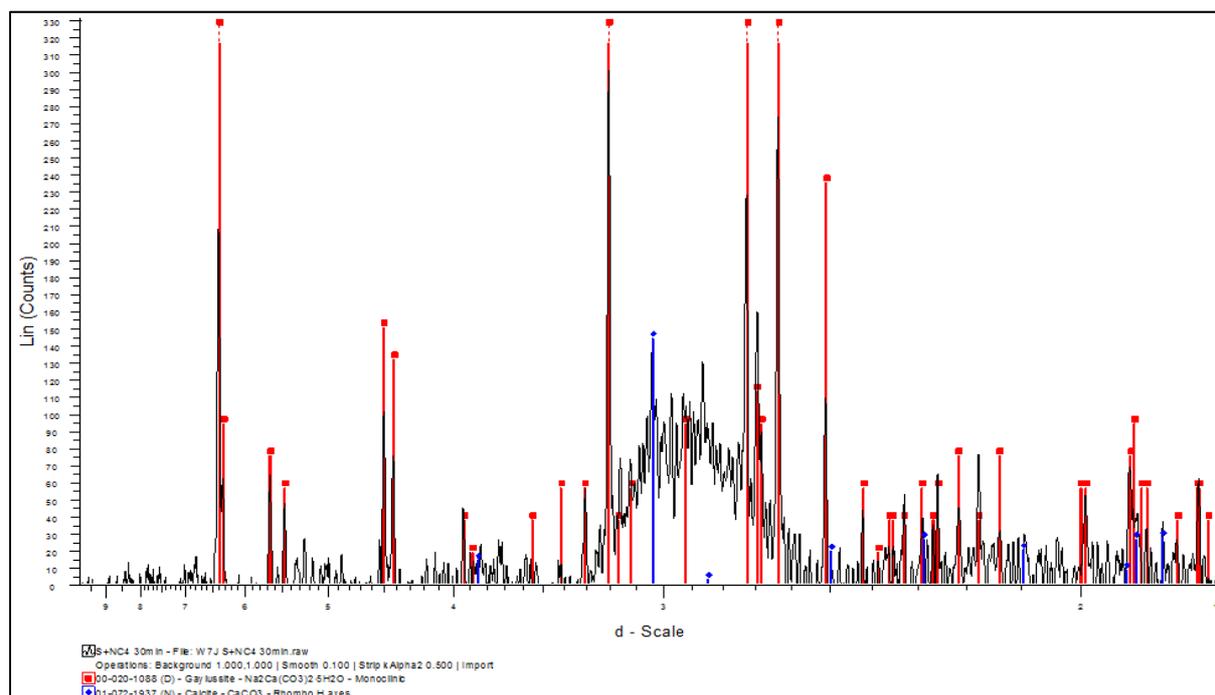


Figure V.9 : Diffractogramme de S + NČ4 à T0 + 30 minutes

Ces éléments sont cohérents avec la littérature existante sur la nature des hydrates du système S + NČ où [SHI97] montre la formation de CaCO<sub>3</sub> ainsi que de C-S-H et de C<sub>3</sub>A.CaCO<sub>3</sub>.12H<sub>2</sub>O. Fernandez-Jimenez observe à 7 jours la formation de C-S-H, calcite (ou vatérite) et gaylussite minoritairement [FER00], et indique également la formation de carbonate de sodium et calcium [FER03]. De plus, de nombreux auteurs [RIC94, DUC95, WANb95, SON99, BRO02, WAN03, PUE04, OH10, BENb11] montrent que l'hydratation du laitier mène à la précipitation de C-S-H de faible ratio C/S, de C-A-S-H et d'hydrotalcite.

Pour le système S + NČ4, la nature et le volume des produits de réaction peuvent être modélisés (de la même façon qu'au chapitre III). Les phases précipitées considérées, leur composition et leur masse volumique sont présentées dans le Tableau V.7 suivant.

Tableau V.7 : Nature des phases précipitées dans le système S + NČ4 modélisé, compositions et masses volumiques

	Composition	Masse volumique (kg/l)	Ref biblio
C-S-H (I)	C <sub>1,1</sub> SH <sub>3,9</sub>	2,03	[JEN08]
M <sub>6</sub> AH <sub>13</sub> (Meixnerite)	Mg <sub>6</sub> Al <sub>2</sub> (OH) <sub>18</sub> .4H <sub>2</sub> O	1,945	[BAL09]
C <sub>2</sub> ASH <sub>8</sub> (Strätlingite)	Ca <sub>2</sub> Al <sub>2</sub> SiO <sub>7</sub> .8H <sub>2</sub> O	1,937	[BAL09]
Gibbsite	Al(OH) <sub>3</sub>	2,421	[BAL09]
Gaylussite	Na <sub>2</sub> Ca(CO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> .5H <sub>2</sub> O	1,991	[THE14]
Calcite	CaCO <sub>3</sub>	2,710	[BAL09]

Les hypothèses de calcul retenues dans la base de données thermodynamiques de la modélisation sont présentées dans le Tableau V.8.

La thaumasite Ca<sub>3</sub>(SO<sub>4</sub>)(CO<sub>3</sub>)[Si(OH)<sub>6</sub>].12H<sub>2</sub>O a été retirée de la base car il est vraisemblable que pour des températures supérieures à 15 °C, sa formation ne se fasse pas pour des raisons cinétiques.

Tableau V.8 : Données thermodynamiques retenues dans la modélisation du système S + NČ4

	Codage de la dissolution	Log K (à 25 °C)
C-S-H (I)	$1,1 \text{ Ca}^{2+} + \text{SiO}_2(\text{aq}) + 5 \text{ H}_2\text{O} - 2,2 \text{ H}^+$	-17,91
M <sub>6</sub> AH <sub>13</sub> (Meixnerite)	$6 \text{ Mg}^{2+} + 2 \text{ AlO}_2^- + 18 \text{ H}_2\text{O} - 10 \text{ H}^+$	-59,233
C <sub>2</sub> ASH <sub>8</sub> (Strätlingite)	$2 \text{ Ca}^{2+} + 2 \text{ AlO}_2^- + \text{SiO}_2(\text{aq}) + 9 \text{ H}_2\text{O} - 2 \text{ H}^+$	-4,418
Gibbsite	$\text{AlO}_2^- + \text{H}_2\text{O} + \text{H}^+$	15,50
Gaylussite	$2 \text{ Na}^+ + \text{Ca}^{2+} + 2 \text{ HCO}_3^- + 5 \text{ H}_2\text{O} - 2 \text{ H}^+$	-11,23
Calcite	$\text{Ca}^{2+} + \text{HCO}_3^- - \text{H}^+$	-1,805

Pour le ratio Eau/liant de 0,50 et pour différents avancements réactionnels, les volumes cumulés des phases solides en équilibre sont présentés en Figure V.10 et Figure V.11.

La modélisation thermodynamique montre que pour un avancement réactionnel du laitier supérieur à 10 %, la quantité de calcite reste quasiment constante. La gaylussite n'est stable thermodynamiquement que pour des avancements réactionnels inférieurs à 10 %. Toutefois la majorité du volume des solides précipités correspond à la gaylussite au début de l'hydratation. Ainsi, à de faibles avancements de l'hydratation du laitier, les carbonates de sodium et/ou calcium sont les solides majoritairement précipités alors qu'ils sont minoritaires à des avancements plus grands.

Aux avancements réactionnels supérieurs à 10 %, l'hydrate majoritaire est le C-S-H(I). On note également la présence d'hydrotalcites sous forme de meixnerite (M<sub>6</sub>AH<sub>13</sub>) dans notre base de données thermodynamiques et de strätlingite (C<sub>2</sub>ASH<sub>8</sub>) qui est une AFm.

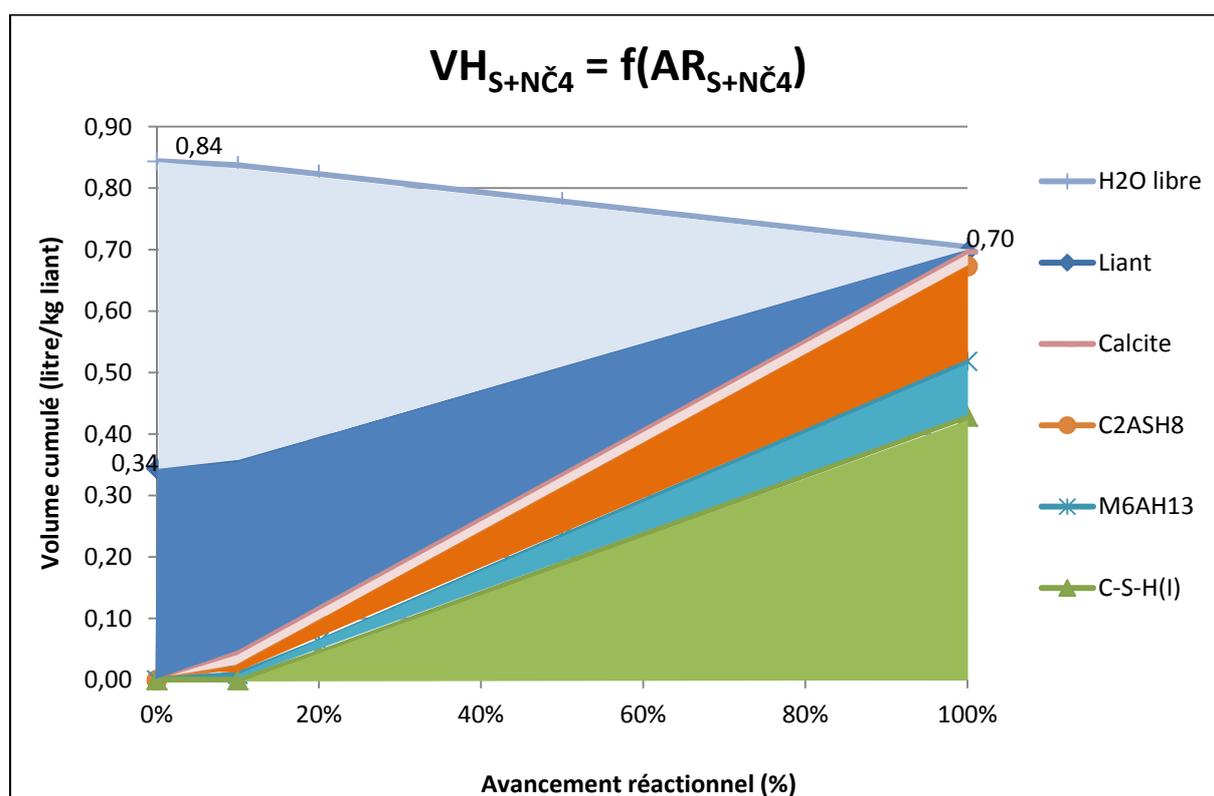


Figure V.10 : Evolution du volume cumulé de précipités en fonction de l'avancement réactionnel du laitier (tout le carbonate de sodium est disponible car dissout) pour le système S + NČ4

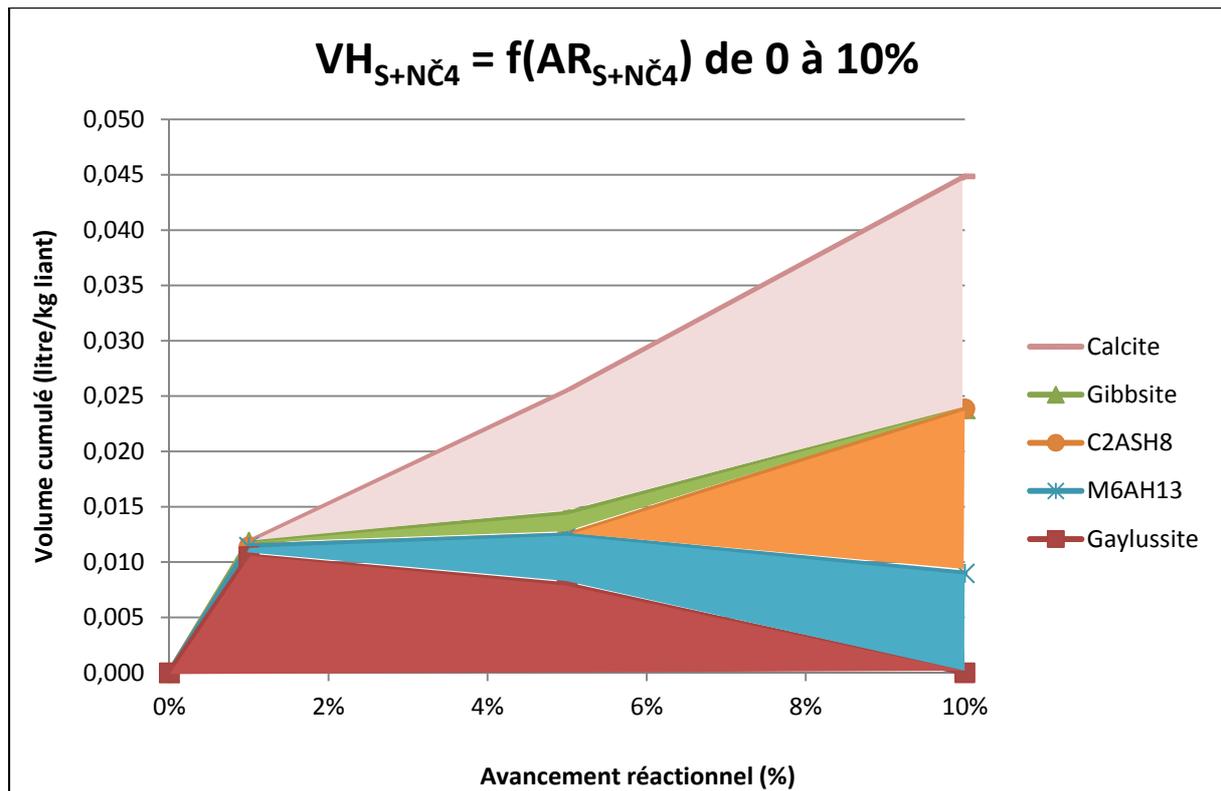


Figure V.11 : Evolution du volume cumulé de précipités en fonction de l'avancement réactionnel du laitier entre 0 % et 10 % (tout le carbonate de sodium est disponible car dissout) pour le système S + NČ4

Nous avons précédemment défini que le volume d'hydrates nécessaire pour atteindre l'objectif de résistance de 23,4 MPa était de 0,35 l/kg. Dans la modélisation de la Figure V.10, ce volume d'hydrates correspond à un avancement réactionnel d'un peu plus de 50 %. Or, nous avons déterminé expérimentalement que l'avancement réactionnel du laitier dans le mortier S + NČ4 n'atteint pas plus de 41 % à un âge de plus de 6 mois dont 90 jours en cure humide. Même si tous les précipités n'ont en fait pas tous le même rendement mécanique, le volume des hydrates formés réellement dans le mortier S + NČ4 doit être plus important que celui qui a été modélisé. Par ailleurs, [KOG98] a montré qu'un gel de carbonate de calcium amorphe pouvait être obtenu à partir du mélange de solutions aqueuses de  $Na_2CO_3$ -NaOH et de  $CaCl_2$  à un pH compris entre 11,2 et 13,0.

Cela tend à montrer que dans le système S + NČ et en particulier à très jeune âge lors du traitement thermique, il se forme un gel occupant un volume important probablement à base de carbonate de sodium et/ou calcium. Dans la littérature, il n'a pas été répertorié d'article scientifique portant spécifiquement sur la nature des produits d'hydratation du système S + NČ à jeune âge et avec traitement thermique. Toutefois, [SHI97] ayant observé le système S + NČ à température ambiante a réussi à mettre en évidence la précipitation de phases amorphes (attribuées à  $CaCO_3$ ) lors des premières heures d'hydratation. Ces produits précipités ressemblent à un gel coagulé qui croît sur la surface des grains de laitier. Ils laissent ensuite place à des produits plus fins attribués à des C-S-H recouvrant tous les grains de laitier.

Sur le mortier S + NČ4, une analyse MEB supplémentaire a été réalisée avec cartographies élémentaires réalisées par micro-analyses par EDS (Figure V.12). L'échantillon du mortier S + NČ4 observé au MEB est le même que celui observé en Figure V.5 c à f. On constate que parmi les éléments majeurs, c'est surtout le calcium qui diffuse le plus, puis dans une moindre mesure le silicium et l'aluminium. Ceci confirme la présence de C-S-H et de phase AFm. La couche périphérique aux grains de laitier est riche en magnésium ce qui est le résultat de la précipitation d'hydrotalcite qui est très peu soluble [LECO6, LI10].

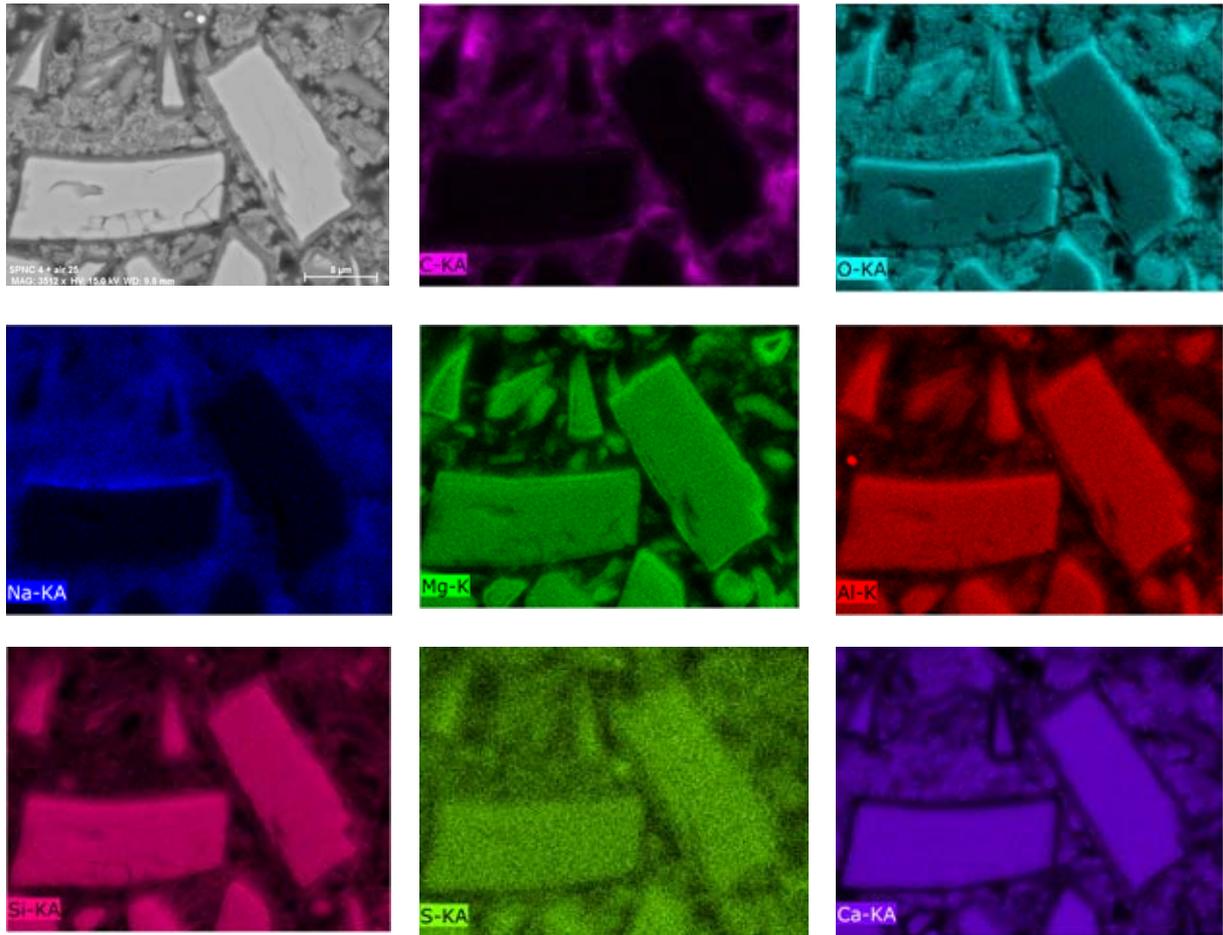


Figure V.12 : Cartographie élémentaire d'une section polie d'un échantillon de mortier S + NČ4

La concentration en sodium semble plus forte dans cette couche périphérique mais cela n'est pas généralisé à tous les grains. La matrice est riche en sodium mais il n'est pas possible de déterminer si il est sous forme  $\text{Na}^+$  dans la solution interstitielle (et dans le cas présent déposé sur la paroi des pores lors du séchage pour l'observation par MEB) ou contenu dans un solide. Certains auteurs [WAN95, GRU06, BAC10, BAC13] montrent toutefois qu'une partie du sodium est fixée dans les hydrates (principalement C-A-S-H). Pour [FER00], environ 27 % du sodium est fixé par S + NČ4, le sodium compensant la balance de charge créée par la substitution de  $\text{Si}^{4+}$  par  $\text{Al}^{3+}$ .

### 2.3 Influence de la réduction du dosage en eau sur S + NČ4

La réduction du dosage en eau est un levier puissant bien connu pour améliorer les performances des bétons. Elle permet d'améliorer la compacité du liant et en conséquence de réduire le volume d'hydrates critique qui correspond à une microstructure dans laquelle la macroporosité est fortement réduite. Par suite, les hydrates formés pour des avancements réactionnels plus grands, sont beaucoup plus efficaces pour combler la macroporosité restante et donc augmenter le nombre de connexions entre les particules de solide. (cf. chapitre III).

#### *Formulations et propriétés*

Deux compositions de mortier de type S + NČ4 ont été réalisées avec un ratio eau/liant (E/L) inférieur à 0,50. Les compositions sont présentées dans le Tableau V.9. Leurs propriétés sont présentées dans la Figure V.13 et le Tableau V.9.

Tableau V.9 : Compositions et propriétés des mortiers S + NČ4 pour différents ratios E/L

Compositions de mortier		S + NČ4(E/L = 0,42)	S + NČ4(E/L = 0,37)
Proportions massiques (g)			
Laitier		2 700	2 700
Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>		184,8	184,8
Superplastifiant			135
Eau totale		1 134	1 000
dont eau déminéralisée ajoutée		1 134	891
Sable CEN 0/2 mm		8 100	8 100
Caractérisations à l'état frais			
Etallement table à secousses (cm)		13,5	10,0
Masse volumique (kg/m <sup>3</sup> )		2 279	2 328
Air occlus (%)		3,8	
Ressuage (visuel)		non	non
Caractérisations à l'état durci			
Traitement thermique		TT65	TT65
Résistance en flexion (MPa)	à 8 h	6,5	5,3
	à 7 j	9,5	8,4
	à 28 j	9,7	10,9
	à 90 j	8,2	9,9
	à 365 j	8,1	9,1
Résistance en compression (MPa)	à 8 h	33,9	34,1
	à 7 j	41,5	44,3
	à 28 j	49,4	63,4
	à 90 j	55,8	67,4
	à 365 j	64,5	82,7

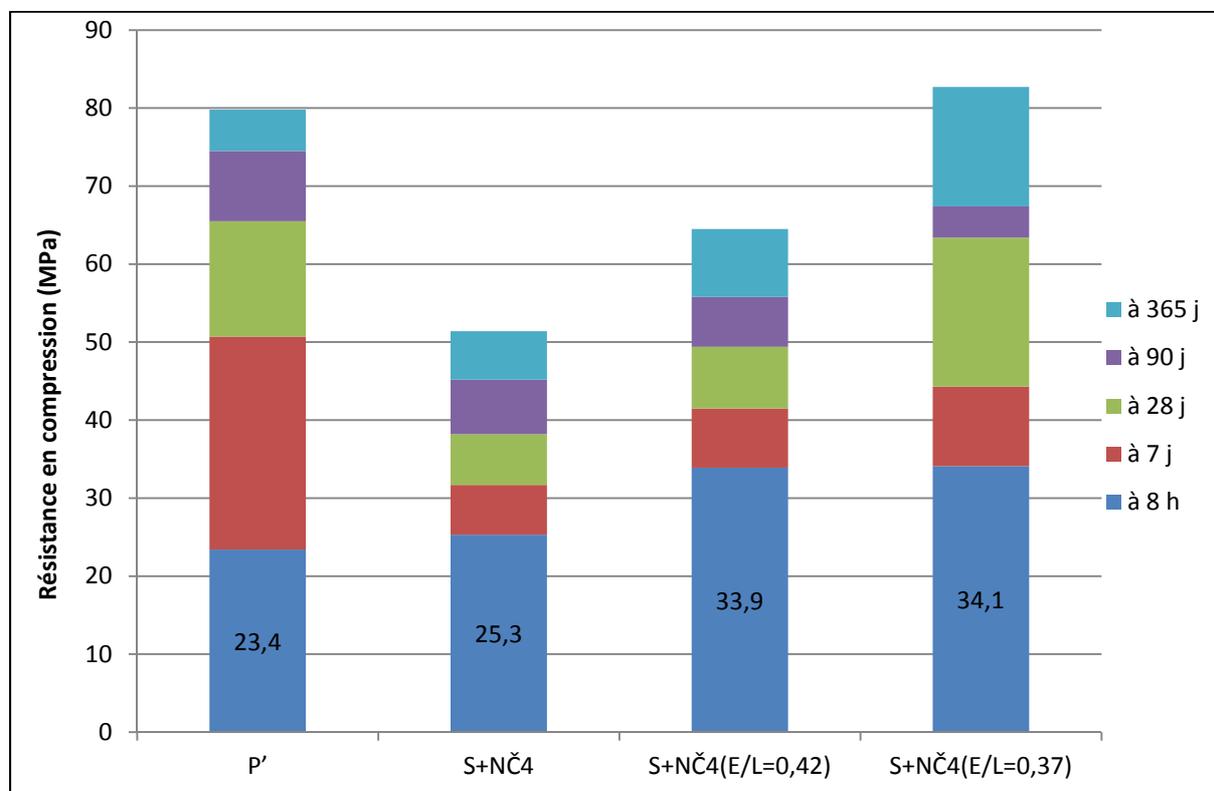


Figure V.13 : Cinétique de durcissement des mortiers S + NČ4 pour différents ratios E/L

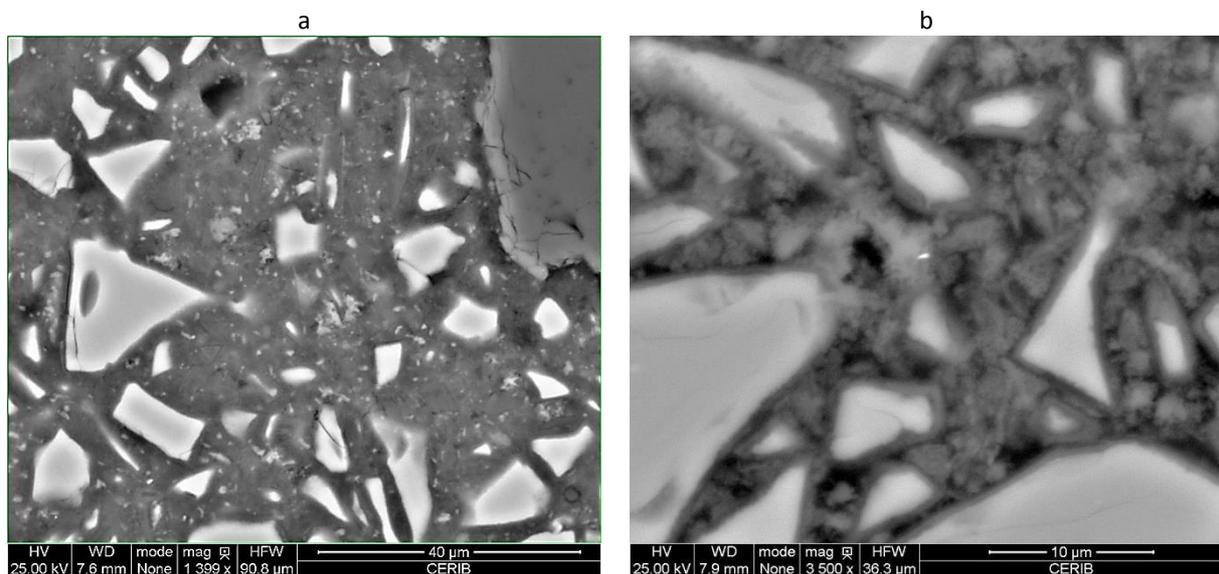
La composition à  $E/L = 0,42$  est réalisée sans adjuvantation. La valeur d'étalement à la table à secousse est très inférieure au mortier S + NČ4 de ratio  $E/L = 0,50$ , mais le mortier a pu être mis en place de façon satisfaisante en allongeant la durée de vibration. En dessous d'un ratio  $E/L = 0,42$  sans adjuvantation, le mortier est trop sec en sortie de malaxeur pour assurer une bonne mise en place du mortier. Ainsi, la composition à  $E/L = 0,37$  est réalisée avec à l'emploi d'un superplastifiant de type polycarboxylate ayant donné satisfaction dans d'autres travaux lorsqu'employé dans des mortiers à base de ciment au laitier. Le dosage en superplastifiant liquide relativement au laitier est ici de 5 % en masse. Cependant à l'état frais, le mortier est homogène mais tellement sec qu'il ne s'étale pas sur la table à secousses. La mise en place du mortier a été laborieuse mais les moules  $4 \times 4 \times 16$  cm ont pu être remplis tant bien que mal en adaptant la vibration. D'autres superplastifiants ont été testés mais ne se sont pas révélés plus efficaces dans ce système particulier de laitier activé par le carbonate de sodium. La difficulté d'adjuvanter le laitier activé a également été rencontrée par d'autres auteurs [DOU90, BAK00].

Pour le mortier S + NČ4( $E/L = 0,42$ ), la résistance en compression à 8 heures atteint 33,9 MPa. Comparativement au mortier S + NČ4 avec un ratio  $E/L = 0,50$ , on constate qu'une diminution du ratio  $E/L$  de 0,08 permet d'augmenter la résistance en compression de 34 %. L'objectif de résistance avec la référence P' est donc atteint avant cette échéance de 8 heures. Aux échéances suivantes, on constate que la cinétique de durcissement du mortier S + NČ4( $E/L = 0,42$ ) est proche du mortier à  $E/L = 0,50$ , l'écart entre les deux compositions restant à peu près constant dans le temps. A 28 jours, la résistance en compression du mortier S + NČ4. $E/L = 0,42$  atteint 49,4 MPa.

Le mortier S + NČ4( $E/L = 0,37$ ) atteint la résistance de 34,1 MPa à 8 heures. Comparativement au mortier à  $E/L = 0,42$ , la résistance à 8 heures est au même niveau, mais la réduction du dosage en eau conduisant à une moindre macroporosité, a pour effet d'accélérer la cinétique de durcissement à toutes les autres échéances. Vis-à-vis du mortier de référence P', on peut considérer que les résistances à 28 jours et au-delà sont comparables.

#### **Analyses microstructurales du mortier S + NČ4( $E/L = 0,42$ )**

Un échantillon du mortier S + NČ4( $E/L = 0,42$ ) a été observé au MEB (Figure V.14). L'échantillon a subi une cure humide de 90 jours puis une conservation en conditions sèches en laboratoire. Il est observé à l'âge de 420 jours.



**Figure V.14 : Observations MEB d'une section polie d'un échantillon de mortier S + NČ4( $E/L = 0,42$ )**

L'observation MEB révèle une microstructure dense mais avec encore une macroporosité bien visible à plus fort grandissement. Cette dernière semble toutefois être en quantité plus réduite comparativement à l'échantillon S + NČ4 de ratio  $E/L = 0,50$ . Les hydrates semblent toutefois être assez bien cristallisés et on observe toujours de petits cristaux sphériques ou cubiques souvent en amas ou autour des autres hydrates.

Une analyse par DRX (Figure V.15) a été réalisée sur le même échantillon de mortier S + NČ4 (E/L = 0,42) que celui observé au MEB. A l'instar du mortier S + NČ4 de ratio E/L = 0,50, seuls des carbonates de calcium (calcite et peut-être vaterite) ont été détectés par DRX parmi les phases minéralogiques attribuables à la matrice liante.

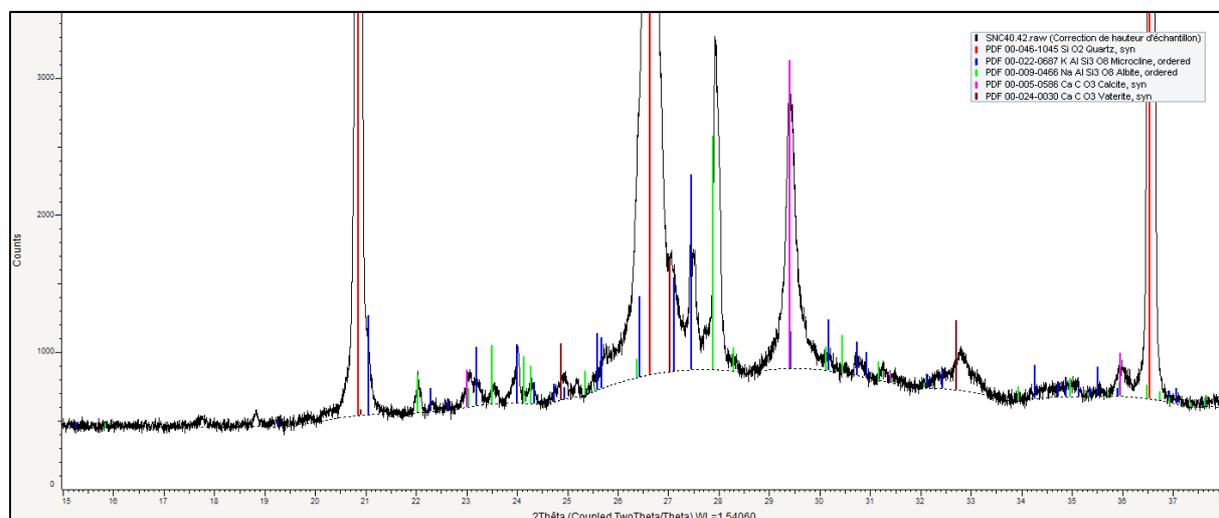


Figure V.15 : Diffractogramme du mortier S + NČ4 (E/L = 0,42)

## 2.4 Influence du traitement thermique sur S + NČ4

Le traitement thermique est un moyen puissant pour accélérer la cinétique d'hydratation des matériaux cimentaires. Il l'est encore plus pour le laitier de haut fourneau dont l'énergie d'activation est très supérieure au ciment Portland. Le traitement thermique TT65 (avec une température maximale de 65 °C) a été largement utilisé jusqu'à ce stade des travaux et a permis de conférer aux mortiers de laitier activé par du carbonate de sodium des performances à court terme comparables voire meilleures que la référence à base de ciment Portland. L'objet des travaux présentés dans ce paragraphe est d'évaluer l'influence de la température maximale du traitement thermique sur les performances mécaniques du mortier S + NČ4. Ainsi, un seul paramètre du traitement thermique a été étudié parmi les nombreux autres possibles.

### Formulations et propriétés

Les températures de palier de 50 °C et 80 °C ont été étudiées (Tableau V.10). Le Tableau V.11 et la Figure V.16 montrent les résultats obtenus.

Le mortier S + NČ4 (20 °C) n'a pas subi de traitement thermique et a été conservé à 20 °C. Les éprouvettes n'ont pu être démoulées avant 48 heures. Le développement des résistances est trop lent pour être compatible avec une utilisation en préfabrication. Ce mortier n'atteint l'équivalence de résistance avec S + NČ4 qu'au bout d'un an environ. Ceci démontre à nouveau l'impact bénéfique du traitement thermique et la synergie qu'il existe entre traitement thermique et ajout de carbonate de sodium.

Tableau V.10 : Paramètres des traitements thermiques TT50, TT65 et TT80

	TT50	TT65	TT80
Température du prétraitement	35 °C	35 °C	35 °C
Durée du prétraitement	1 h	1 h	1 h
Vitesse de montée en température	20 °C/h	20 °C/h	20 °C/h
Température du palier	50 °C	65 °C	80 °C
Durée du palier	4 h 15 min	3 h 30 min	2 h 45 min
Durée du refroidissement	1 h	1 h	1 h

Tableau V.11 : Compositions et propriétés des mortiers S + NČ4 pour différents traitements thermiques

Compositions de mortier		S + NČ4 (20 °C)	S + NČ4 (50 °C)	S + NČ4 (80 °C)
Proportions massiques (g)				
Laitier		2 700	2 700	2 700
Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>		184,8	184,8	184,8
Eau déminéralisée ajoutée		1 350	1 350	1 350
Sable CEN 0/2 mm		8 100	8 100	8 100
Caractérisations à l'état frais				
Etalement table à secousses (cm)		19,0	20,0	19,5
Masse volumique (kg/m <sup>3</sup> )		2 250	2 251	2 255
Air occlus (%)		3,1	3,3	3,5
Ressuage (visuel)		non	non	non
Caractérisations à l'état durci				
Traitement thermique		20 °C	TT50	TT80
Résistance en flexion (MPa)	à 8 h	0,0	3,8	4,7
	à 7 j	5,8	7,4	6,4
	à 28 j	7,8	7,8	6,4
	à 90 j	6,5	7,5	6,5
	à 365 j	8,1	7,8	7,1
Résistance en compression (MPa)	à 8 h	0,0	14,5	22,9
	à 7 j	22,6	30,1	26,5
	à 28 j	33,6	39,8	30,5
	à 90 j	40,5	46,6	36,0
	à 365 j	49,8	52,1	43,5

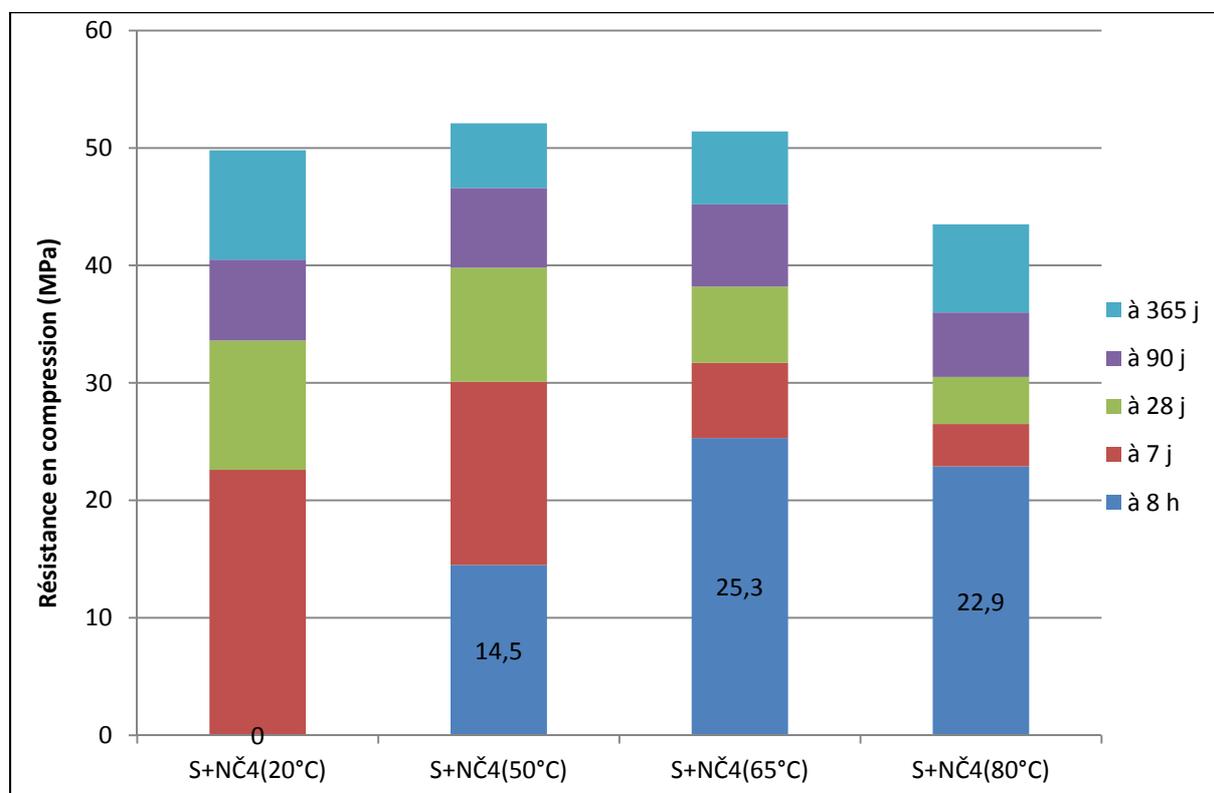


Figure V.16 : Evolution des résistances en compression des mortiers S + NČ4 pour différents traitements thermiques

Le mortier S + NČ4 (50 °C) atteint la résistance de 14,5 MPa en compression à 8 heures. A partir de l'échéance de 7 jours, ses performances sont similaires au mortier S + NČ4 traité à 65 °C.

La résistance du mortier S + NČ4 (80 °C) est de 22,9 MPa en compression à 8 heures, soit légèrement moins que le mortier S + NČ4 traité à 65 °C. Il en est de même aux autres échéances.

La sensibilité à la température du laitier activé par les alcalins est établi dans la littérature [FER99, FER00, FER09, OH10]. A travers des études calorimétriques, Shi a pu montrer que la chaleur d'hydratation d'une pâte de laitier de type S + NČ4 présentait une chaleur d'hydratation cumulée à 24 heures environ deux fois plus faible à 25 °C qu'une référence à base de ciment Portland mais du même ordre de grandeur à 50 °C [SHI95, SHIa96].

Par ailleurs, [TAI03] a étudié l'influence de certains paramètres (dont la température) sur le temps d'induction d'un gel de  $\text{CaCO}_3$  à partir d'une solution de  $\text{CaCl}_2$  et  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ . Le temps d'induction est défini comme la durée entre la création de la supersaturation et la formation des premiers précipités. L'auteur montre qu'une hausse de 20 °C permet de diviser par 5 environ le temps d'induction pour des niveaux de supersaturation compris entre 4 et 5 (Figure V.17).

Par un calcul de modélisation, une solution de  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  telle qu'utilisée dans les mortiers S + NČ4 atteint une supersaturation de calcite de 3,5 et de gaylussite de 4 ) pour une concentration en  $\text{Ca}^{2+}$  d'environ 30 mmol/kg.

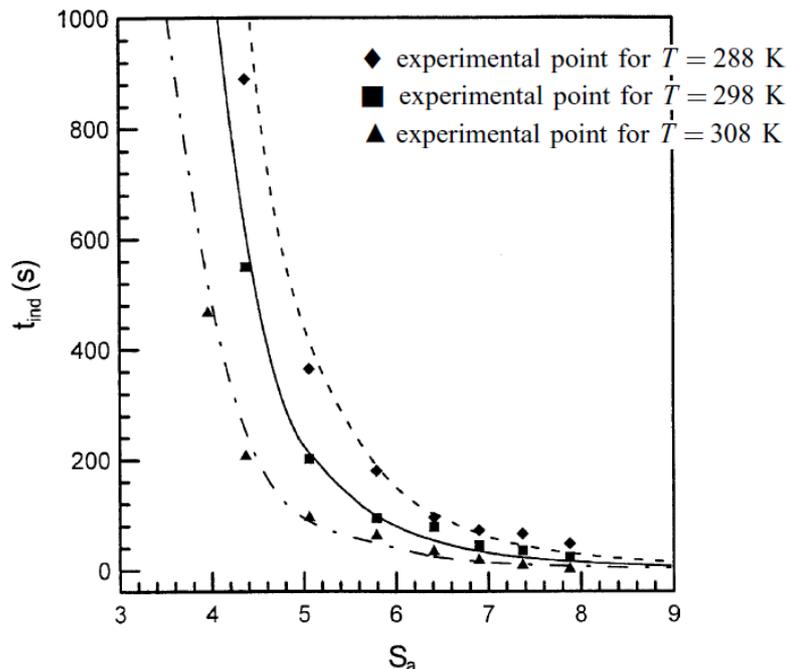


Figure V.17 : Temps d'induction de  $\text{CaCO}_3$  en fonction de la supersaturation pour différentes températures de solution [TAI03]

Ainsi, on vérifie bien par l'expérience que ce système S + NČ est extrêmement sensible à la température. Les performances à court terme sont très différentes selon l'historique de température. L'augmentation de la température du traitement thermique permet bien d'accélérer la cinétique de durcissement du système S + NČ4 mais jusqu'à une certaine limite, située probablement entre 65 et 80 °C. A partir des essais réalisés, on constate que quel que soit l'historique de température, la résistance maximale (celle à un an) semble plafonner vers environ 50 MPa.

Une forte optimisation du traitement thermique est sans doute encore possible. En effet, des essais de paillasse réalisés sur des mortiers proches de type S + NČ6 ont montré qu'environ la même résistance (32 MPa à 35 MPa) est obtenue après 2 heures, 5 heures ou 8 heures de traitement thermiquement à 80 °C (température constante).

## 2.5 Influence de fines minérales en substitution du laitier sur S + NČ4

Les additions minérales sont largement utilisées dans les bétons. Selon le contexte normatif actuel, le laitier de haut fourneau est d'ailleurs une addition minérale pour béton, de même que le sont les cendres volantes, les fumées de silice, les métakaolins, les additions siliceuses et calcaires.

Les travaux présentés jusqu'alors ont permis d'accélérer la cinétique de durcissement du laitier activé par le carbonate de sodium via l'amélioration de la compacité du liant et l'activation thermique. Ce paragraphe traite d'un autre type d'activation physico-chimique qui correspond à l'addition de fines potentiellement réactives notamment afin de favoriser la nucléation hétérogène de certains hydrates. Il est à noter que ces fines peuvent également avoir un effet filler conduisant à une amélioration de la compacité du liant.

Trois natures de fines (caractéristiques détaillées en Annexe II) ont été sélectionnées :

- Fine calcaire : elle est constituée de calcite ( $\text{CaCO}_3$ ) d'une grande pureté et d'une finesse élevée ;
- Fine dolomitique : elle est constituée de dolomite de formule  $\text{Ca,Mg}(\text{CO}_3)_2$  ;
- Fine magnésienne : il s'agit d'hydromagnésite de formule  $\text{Mg}_5(\text{CO}_3)_4(\text{OH})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ .

Ces fines sont susceptibles d'interagir avec l'hydratation du laitier en jouant le rôle de germes qui favoriseraient une précipitation plus rapide de produits d'hydratation (principalement calcite et C-S-H pour les fines calcaires). Les fines à base de magnésium pourraient avoir plusieurs autres effets :

- Favoriser la formation d'hydrotalcite permettrait d'augmenter le volume des hydrates formés et d'augmenter les performances du mortier [BENb11, YI14].
- Favoriser la diffusion des ions  $\text{Mg}^{2+}$  issus du laitier à distance des grains anhydres permettrait de limiter la formation d'une barrière diffusionnelle autour de ces derniers. En effet si des germes d'hydrotalcite se forment dans la macroporosité grâce à l'ajout de fines magnésiennes et dolomitiques, cela aura pour conséquence d'avoir une solution interstitielle très sous-saturée vis-à-vis de l'hydrotalcite.
- L'hydrotalcite étant un hydrate à base de magnésium et d'aluminium, sa formation en plus grande proportion dans la macroporosité où à la surface des fines magnésiennes et dolomitiques, pourrait permettre de favoriser la diffusion des ions aluminium issus du laitier et donc de favoriser la dissolution de l'aluminium du laitier. Cette étape est connue pour être l'étape limitante de la dissolution du laitier [DRO84].
- D'après [TAI03] la présence d'ions  $\text{Mg}^{2+}$  augmente le temps d'induction d'un gel de  $\text{CaCO}_3$  alors que la préexistence de germes le diminue.

### **Formulations et propriétés**

Six compositions de mortiers de type S + NČ4 avec addition de fines ont été réalisées.

Dans la formulation, les fines entrent en substitution du laitier. Elles sont comptées dans le liant et, sauf mention contraire, le ratio E/L est gardé constant égal à 0,50.

Pour rappel, le carbonate de sodium est dosé par rapport à la masse de laitier. Ainsi, la proportion massique en carbonate de sodium est plus faible dans les mortiers additionnés de fines.

Le Tableau V.12 et la Figure V.18 présentent les formulations étudiées et leurs propriétés en comparaison du mortier S + NČ4.

La substitution de laitier par des fines calcaires à hauteur de 5 % (mortier S + NČ4 + CČ5) n'a pas eu d'effet sur la rhéologie du mortier. Elle a augmenté faiblement la résistance à 8 heures (+ 0,9 MPa) et a réduit tout aussi faiblement les résistances aux autres échéances. En fait, ceci est normal car la calcite est précipitée en présence de carbonate de sodium et le fait d'en rajouter tout en diminuant la quantité de laitier du liant conduit à deux mécanismes antagonistes : d'une part, on améliore les performances initiales comme dans S + NČ6 mais comme les performances finales plafonnent, l'effet de dilution se fait sentir aux dernières échéances.

La substitution du laitier par des fines dolomitiques n'a pas permis d'augmenter la cinétique de durcissement.

Tableau V.12 : Compositions et propriétés des mortiers S + NČ4 + fines

Compositions de mortier		S + NČ4 + CČ5	S + NČ4 + D5	S + NČ4 + MČ5	S + NČ4 + MČ5.2	S + NČ4 + MČ5 (E/L = 0,53)	S + NČ4 + MČ10
Proportions massiques (g)							
Laitier		2 565	2 565	2 565	2 565	2 565	2 430
Fine calcaire		135					
Fine dolomitique			135				
Fine magnésienne				135	135	135	270
Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>		175,2	175,2	175,2	175,2	175,2	166,3
Eau déminéralisée ajoutée		1 350	1 350	1 350	1 350	1 436	1 350
Sable CEN 0/2 mm		8 100	8 100	8 100	8 100	8 100	8 100
Caractérisations à l'état frais							
Etalement table à secousses (cm)		20,0	20,0	14,6	15,0	18,0	11,5
Masse volumique (kg/m <sup>3</sup> )		2 238	2 269	2 198	2 232	2 256	2 246
Air occlus (%)		3,5	2,0	4,8	4,0	1,9	3,0
Ressuage (visuel)		non	non	non	non	non	non
Caractérisations à l'état durci							
Traitement thermique		TT65	TT65	TT65	TT65	TT65	TT65
Résistance en flexion (MPa)	à 8 h	6,0	4,2	6,0	5,8	5,4	5,7
	à 7 j	7,5	5,3	8,2	6,7	7,7	7,9
	à 28 j	6,9	6,9	7,9	7,7	7,4	7,8
	à 90 j	6,4	6,8	6,9	8,0	7,9	7,5
	à 365 j	6,4	7,8	6,9	7,6	7,5	8,0
Résistance en compression (MPa)	à 8 h	26,2	19,7	31,6	31,9	31,7	34,0
	à 7 j	31,0	26,4	38,9	39,8	39,1	43,2
	à 28 j	37,0	32,7	45,7	45,5	44,9	51,6
	à 90 j	42,2	39,6	50,2	50,9	53,6	58,3
	à 365 j	50,1	51,2	58,0	55,5	57,0	63,6

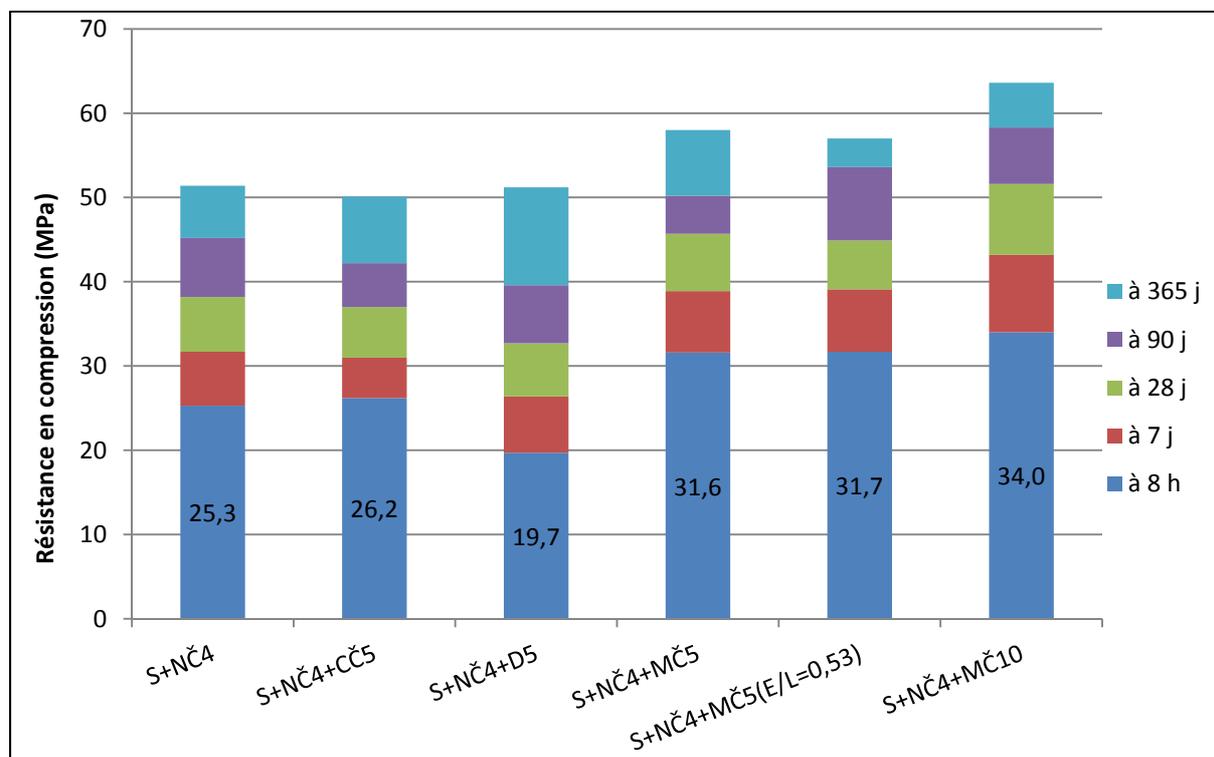


Figure V.18 : Evolution des résistances en compression des mortiers S + NČ4 + fines

La substitution de laitier par des fines magnésiennes réduit sensiblement la maniabilité du mortier et augmente les résistances mécaniques à toutes les échéances (surtout les plus courtes). Les fines magnésiennes présentent une très forte demande en eau du fait de leur très grande surface spécifique. La composition de mortiers S + NČ4 + MČ5 présente un étalement à la table à secousses de 14,6 cm mais a pu être mis en place sans difficulté. Sa résistance en compression atteint 31,6 MPa à 8 heures soit 6,3 MPa de plus que le mortier S + NČ4 (+ 25 % en relatif). Sa réplique S + NČ4 + MČ5.2 donne sensiblement les mêmes résultats. Le dosage en eau de la composition S + NČ4 + MČ5 (E/L = 0,53) a été ajusté de sorte que son étalement soit proche du mortier S + NČ4. On constate que ses performances sont très similaires au mortier S + NČ4 + MČ5 de ratio E/L = 0,50. Cela pourrait être expliqué par sa plus faible teneur en air entraîné. La substitution du laitier par des fines magnésiennes à hauteur de 10 % du liant (mortier S + NČ4 + MČ10) réduit fortement la maniabilité du mortier (étalement de 11,5 cm) et confère une résistance en compression à 8 heures de 34 MPa. Les performances en compression sont également améliorées aux échéances plus longues.

### **Analyses microstructurales du mortier S + NČ4 + MČ10**

Des échantillons du mortier S + NČ4 + MČ10 ont été observés au MEB (Figure V.19). Pour les images a à d, l'échantillon a subi une cure humide de 90 jours puis une conservation en conditions sèches en laboratoire et a été observé à l'âge de 186 jours. Pour les images e et f, l'échantillon observé est issu de la même éprouvette curée pendant 90 jours mais l'observation a été réalisée ultérieurement à 650 jours.

L'imagerie MEB montre que la microstructure est plus dense que les autres microstructures observées du système S + NČ4. Les grains de laitier anhydres sont moins nombreux que pour les autres échantillons observés. La concentration en laitier est ici moindre car ce dernier est partiellement substitué par l'hydromagnésite. De plus, les images à la plus forte magnitude mettent en évidence un avancement réactionnel plus élevé comparativement à S + NČ4 (voir Tableau V.13). Les grains de laitier de diamètre inférieur à environ 2 µm ont entièrement réagi.

Dans ce cas, les petits cristaux sphériques ou cubiques semblent être mieux dispersés dans les autres hydrates, conduisant ainsi à une matrice plus dense. Les plus gros défauts de la macroporosité qui ne sont que partiellement remplis d'hydrates, laissent apparaître la morphologie des cristaux : comme des plaquettes au milieu à droite de la micrographie e et des C-S-H au centre de la micrographie f.

**Tableau V.13 : Avancement réactionnel du laitier dans les mortiers S + NČ4 + MČ10**

	Epaisseur moyenne d'hydrate sur les grains de laitier	Avancement réactionnel du laitier	Age de l'échantillon lors de la mesure
S + NČ4 + MČ10	0,96 µm	50 %	186 jours
S + NČ2	0,53 µm	37 %	122 jours
S + NČ4	0,65 µm	41 %	216 jours
S + NČ6	0,90 µm	48 %	121 jours
S + P'	0,95 µm	49 %	206 jours

Lors de l'imagerie MEB des cartographies élémentaires par micro-analyses ont été réalisées (Figure V.20). Comparativement à la cartographie sur S + NČ4 (Figure V.12), il semble ici que le silicium et l'aluminium ont plus diffusé dans la matrice entre les grains de laitier. De façon analogue, le magnésium n'est pas seulement présent autour des grains de laitier mais également dans la matrice, dans les mêmes zones que Si et Al. Ceci indique bien une formation en quantité plus importante de C-S-H, AFm et d'hydrotalcite.

Il y a une bonne corrélation entre le carbone et le calcium dans toute la matrice qui indique une quantité importante de carbonate de calcium dans cette dernière. Ainsi on peut estimer que les petits cristaux sphériques ou cubiques observés sont du carbonate de calcium. Une analyse par DRX (Tableau V.14 et Figure V.20) a été réalisée sur le même échantillon de mortier S + NČ4 + MČ10 que celui observé au MEB. Les phases cristallisées mises en évidence sont la calcite et l'aragonite qui est une polymorphe de carbonate de calcium. On notera l'absence de l'hydromagnésite initiale qui a donc complètement réagi.

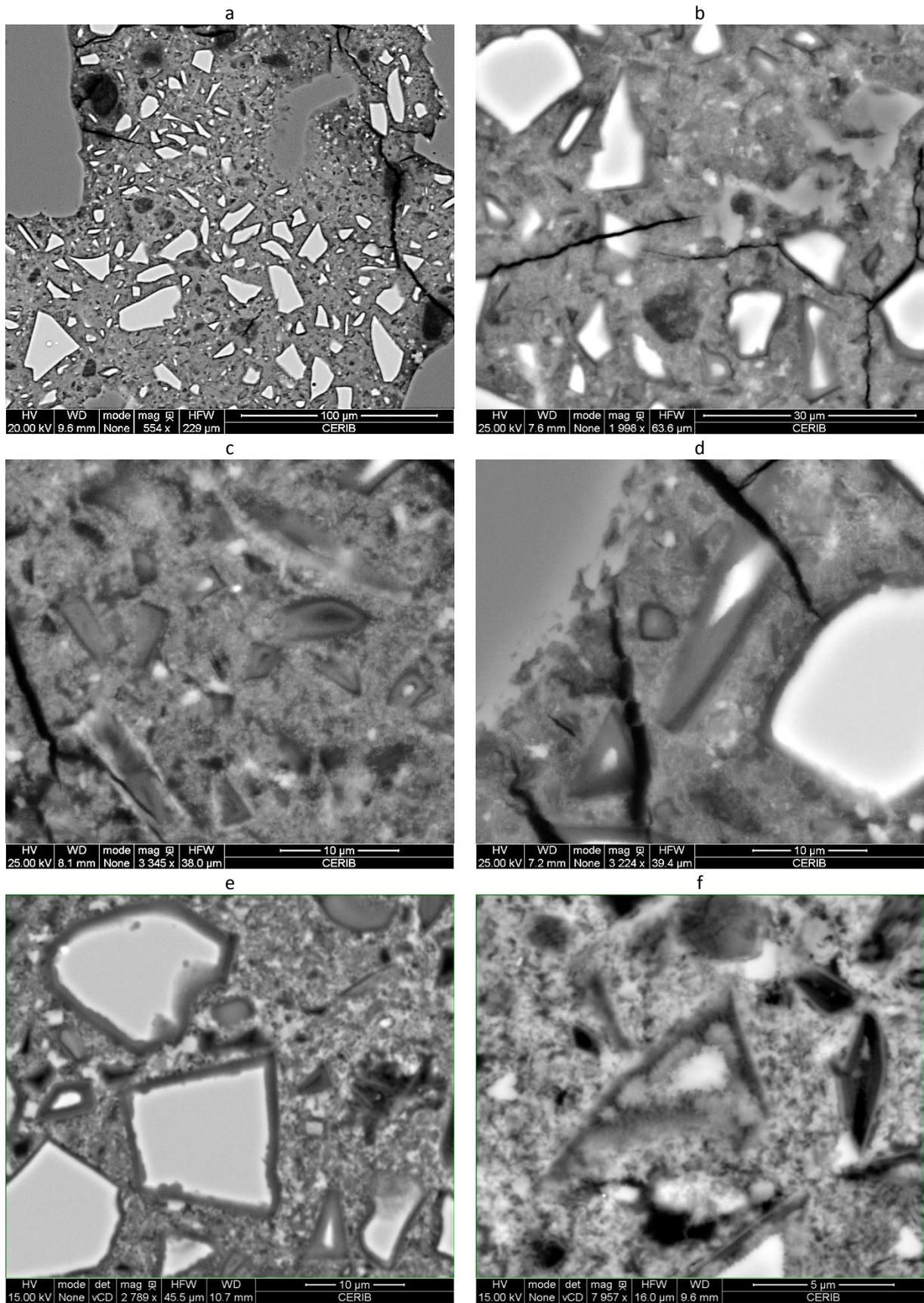


Figure V.19 : Observations MEB d'une section polie d'un échantillon de mortier S + NČ4 + MČ10

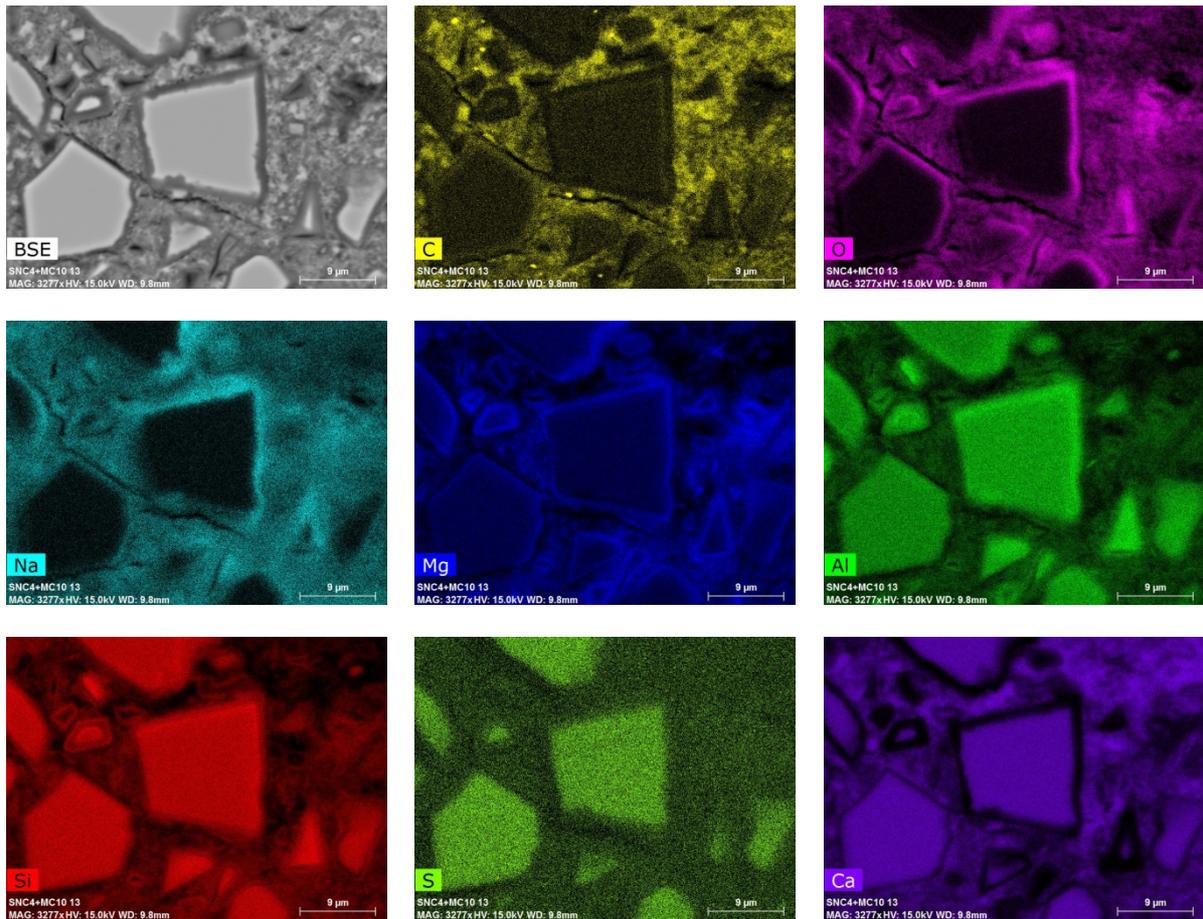


Figure V.20 : Cartographie élémentaire d'une section polie d'un échantillon de mortier S + NČ4 + MČ10

Tableau V.14 : Analyse DRX du mortier S + NČ4 + MČ10

	Phases attribuées aux granulats	Phases attribuées à la matrice
S + NČ4 + MČ10	Quartz $\text{SiO}_2$ Microcline $\text{KAlSi}_3\text{O}_8$ Albite $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$	Calcite $\text{CaCO}_3$ Aragonite $\text{CaCO}_3$
S + NČ4	Quartz $\text{SiO}_2$ Microcline $\text{KAlSi}_3\text{O}_8$ Albite $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$	Calcite $\text{CaCO}_3$

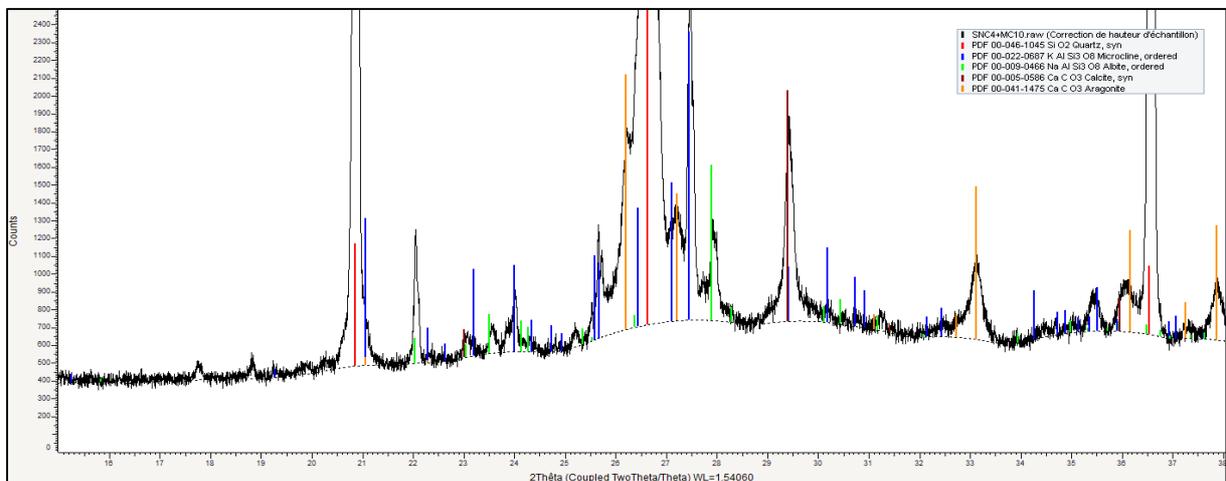


Figure V.21 : Diffractogramme du mortier S + NČ4 + MČ10

## 2.6 Influence de l'addition de germes sur S + NČ4

Il a été démontré que favoriser la formation d'hydrotalcite par l'ajout d'hydromagnésite est bénéfique, par contre l'ajout de calcite n'a eu que peu d'effet. Dans la continuité d'une accélération par voie chimique du durcissement du laitier activé par le carbonate de sodium, les travaux présentés dans ce paragraphe portent sur l'étude de l'influence de l'addition de germes de C-S-H et d'AFm.

Des travaux [HUBa11, HUBb11, SOL11] ont montré l'effet bénéfique de l'ajout de germes de C-S-H sur la cinétique de durcissement du ciment Portland. Ces germes permettraient d'écourter la période de nucléation et donc de débiter la période de croissance des hydrates plus rapidement. Par ailleurs, les germes permettent d'avoir une croissance d'hydrates moins localisée à la surface des grains du liant conduisant ainsi à limiter la formation d'une barrière diffusionnelle pour un avancement de la réaction d'hydratation plus grand.

D'après les travaux de [DRO84], la dissolution du laitier est limitée par celle de l'aluminium. De plus, on sait que les C-S-H peuvent inclure de l'aluminium dans leur structure. Ainsi, favoriser la précipitation de phases contenant de l'aluminium, comme les AFm ou C-A-S-H, pourrait permettre également d'accélérer la dissolution du laitier.

### **Formulations et propriétés**

Ici, des germes de C-S-H et d'AFm (monosulfoaluminate de calcium hydraté) sont testés en incorporation dans les mortiers. Ils sont synthétisés en laboratoire tel que présenté en Annexe 1.

Afin d'obtenir la meilleure dispersion possible au sein des mortiers, les germes sont mélangés avec une partie de l'eau de gâchage, l'autre partie étant dédiée à la dissolution du carbonate de sodium. Les germes sont dosés à 0,5 % ou 1 % en matière sèche par rapport au liant. Le ratio eau totale/liant est constant égal à 0,50. Par ailleurs, un adjuvant commercialement disponible (appelé par la suite « XS ») incluant des germes de C-S-H est aussi testé.

Les résultats sont présentés dans le Tableau V.15 et Figure V.22.

L'addition de germes de C-S-H à hauteur de 0,5 % ou 1 % du liant ne modifie que faiblement les performances mécaniques. Elle réduit de façon importante la maniabilité des mortiers et induit une quantité d'air occlus plus importante que S + NČ4. On estime généralement qu'une augmentation de 1 % d'air réduit de 5 % la résistance en compression. Ainsi, dans l'hypothèse où le mortier S + NČ4 + CSH1 aurait le même volume d'air occlus que S + NČ4, sa résistance en compression à 8 heures serait de 27,8 MPa, soit 2,5 MPa de plus que S + NČ4. L'addition de l'adjuvant XS conserve la maniabilité mais ne s'est pas révélé être efficace vis-à-vis des résistances mécaniques.

L'addition de germes d'AFm à hauteur de 1 % du liant ne permet pas d'améliorer les performances mais ne change pas la maniabilité. Il est possible que le monosulfoaluminate de calcium se transforme en monocarboaluminate de calcium ou même soit déstabilisé en présence d'une forte concentration en Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, conduisant ainsi à l'effet contraire à celui recherché.

Tableau V.15 : Compositions et propriétés des mortiers S + NČ4 + germes

Compositions de mortier	S + NČ4 + CSH0,5	S + NČ4 + CSH1	S + NC4 + XS0,5	S + NČ4 + AFm1	
Proportions massiques (g)					
Laitier	2 700	2 700	2 700	2 700	
Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	1 84,8	184,8	184,7	184,8	
C-S-H ajouté dont matière sèche	155,2 13,5	357,1 27			
XS ajouté dont matière sèche			67,5 13,5		
AFm ajouté dont matière sèche				53,3 27	
Eau totale dont déminéralisée ajoutée	1 350 1 208,3	1 350 1 019,9	1 350 1 296	1 350 1 323,7	
Sable CEN 0/2 mm	8 100	8 100	8 100	8 100	
Caractérisations à l'état frais					
Etalement table à secousses (cm)	14,0	12,0	18,0	19,0	
Masse volumique (kg/m <sup>3</sup> )	2 233	2 235	2 256	2 232	
Air occlus (%)	4,4	4,4	2,4	3,2	
Ressuage (visuel)	non	non	non	non	
Caractérisations à l'état durci					
Traitement thermique	TT65	TT65	TT65	TT65	
Résistance en flexion (MPa)	à 8 h	4,7	5,6	3,8	4,2
	à 7 j	7,4	7,1	6,1	6,3
	à 28 j	7,1	6,8	6,9	7,3
	à 90 j	7,0	6,9	6,8	5,9
	à 365 j	6,2	6,6	5,1	5,7
Résistance en compression (MPa)	à 8 h	24,6	26,2	20,8	21,3
	à 7 j	30,9	33,1	26,5	26,7
	à 28 j	36,8	38,8	32,3	33,3
	à 90 j	44,3	44,4	38,6	36,7
	à 365 j	50,8	53,2	47,3	47,7

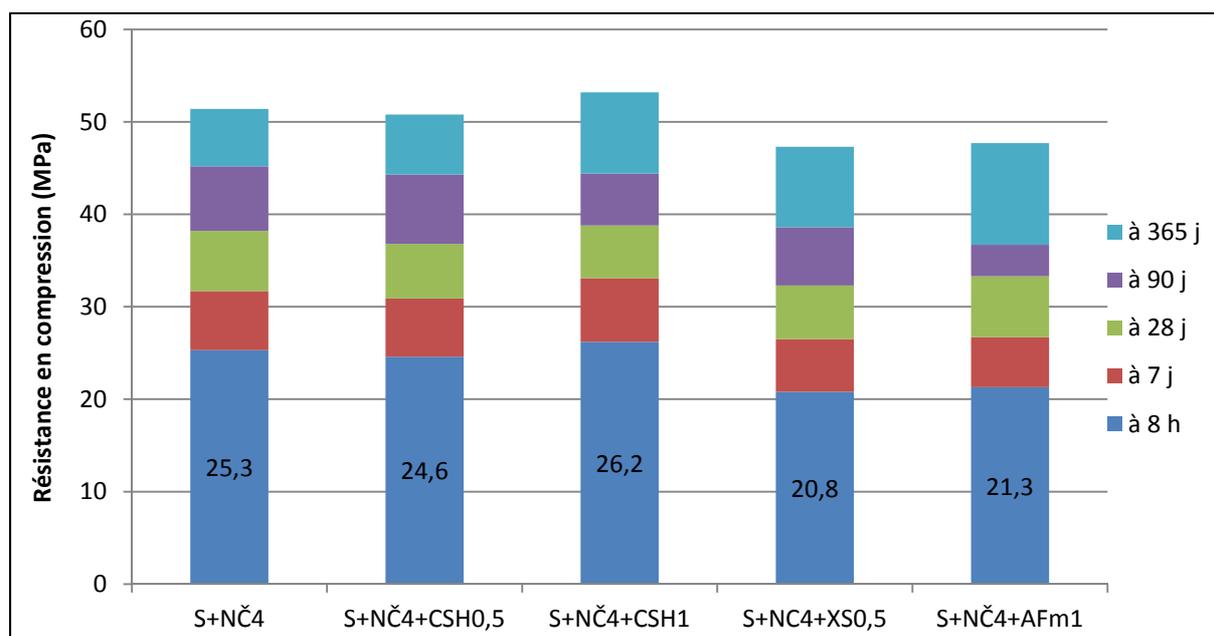


Figure V.22 : Evolution des résistances en compression des mortiers S + NČ4 + germes

### 3 - CONCLUSION

Des solutions ont pu être mises au point pour accélérer le durcissement du laitier de haut fourneau dans les mortiers. Il s'agit de l'activation alcaline du laitier par le carbonate de sodium (NČ) couplée à une activation thermique. Les performances mécaniques atteintes à très court terme peuvent être équivalentes voire supérieures à celles de la référence correspondant à un mortier à base d'un ciment Portland CEM I 52,5. Le mortier S + NČ4 atteint 25,3 MPa à l'échéance de 8 heures. Cependant, les performances à plus longs termes plafonnent à un niveau inférieur à celui du ciment Portland. Aussi, les performances peuvent être encore améliorées en augmentant le dosage en activateur alcalin, en réduisant le ratio eau/liant ou en substituant une petite partie du laitier par des fines d'hydromagnésite.

Les mécanismes menant à atteindre l'objectif de résistance sont discutés. Les travaux tendent à montrer que dans le système S + NČ et en particulier à très jeune âge lors du traitement thermique, il se forme un gel occupant un volume important probablement à base de carbonate de sodium et/ou calcium.

Les solutions mises au point restent encore à optimiser, en particulier au niveau du traitement thermique qui pourrait permettre d'atteindre les objectifs de résistance à court terme bien avant 8 heures. De plus, leurs performances de durabilité sont peu connues. Une première caractérisation de ces performances de durabilité est présentée dans le chapitre VII. En effet, une bonne maîtrise des performances de durabilité est nécessaire avant d'envisager l'application industrielle de ces solutions d'accélération du laitier.

Le chapitre suivant est dévolu à l'accélération de la cinétique de durcissement des mortiers de ciment et laitier. Nous verrons dans quelle mesure les solutions développées sur laitier seul ont pu être transposées à ce système binaire.



## VI ACCELERATION DE LA CINETIQUE DE DURCISSEMENT DES MORTIERS DE CIMENT ET LAITIER (MORTIERS S + P)

Dans le cadre des présents travaux, il a été choisi d'accélérer le durcissement de mortiers « S + P » à base d'un liant constitué à 50 % de laitier et 50 % de ciment Portland. Ce type de mélange se rapproche de la gamme des ciments de haut fourneau CEM III/A dont la teneur en laitier parmi les constituants principaux est comprise entre 36 % et 65 % selon la norme de spécification des ciments courants NF EN 197-1 (2012). Dans la pratique, les teneurs en laitier de la majorité des ciments CEM III/A vendus en France sont en fait soit proches de 40 %, soit supérieures à 60 %.

En tant qu'addition dans les bétons, l'utilisation du laitier moulu est permise par la norme spécifiant les bétons de structure NF EN 206-1/CN (2012). Le laitier peut être pris en compte dans le calcul du liant équivalent, avec un coefficient  $k$  de 0,90 pour les laitiers de classe A, et dans la limite de 30 % (teneur dans le liant avec un ciment CEM I, sauf classe d'exposition XF4) voire jusqu'à 50 % pour certaines classes d'exposition dans les bétons d'ingénierie.

Il existe un retour d'expérience important sur l'utilisation de ce type de liant mais sa diffusion dans l'industrie de la préfabrication reste encore aujourd'hui très limitée à cause de sa cinétique de durcissement plus lente que les ciments de type CEM I. L'accélération du durcissement des bétons à base d'un liant constitué de ciment et laitier présente donc un intérêt industriel et environnemental évident, d'autant plus que les solutions à mettre au point pourront être implémentées dans un contexte normatif déjà existant.

Même si la cinétique de durcissement des liants à base de laitier est aujourd'hui limitée, il est à noter qu'en mélange avec le ciment Portland, le laitier bénéficie déjà d'une activation. En effet, le ciment contient intrinsèquement de faibles quantités d'alcalins et de sulfates (ces quantités sont particulièrement faibles dans le ciment CEM I 52.5 employé dans ces travaux). Par ailleurs, la portlandite, produit d'hydratation du ciment, et les alcalins du ciment conduisent à un pH (supérieur à 13) suffisamment élevé pour activer le laitier. Pour preuve, on a vu dans le chapitre IV qu'après 90 jours de cure, l'avancement réactionnel du laitier dans le mortier S + P'2(20) est élevé et avoisine 50 %.

En plus de l'activation thermique, plusieurs moyens d'accélération sont traités dans ce chapitre. Les solutions utilisées pour l'activation des mortiers S à base de laitier seul seront testées dans le système binaire S + P. Ainsi, les trois premières parties de ce chapitre sont dédiées à l'activation par des sels alcalins (carbonate de sodium, sulfate de sodium et autres solutions alcalines). Dans les deux dernières parties de ce chapitre, les effets d'autres paramètres tels que l'addition de fines puis de germes sont évalués.

### 1 - INFLUENCE DU CARBONATE DE SODIUM SUR LES PERFORMANCES DES MORTIERS S + P

L'activation du laitier par le carbonate de sodium s'est révélée être une solution efficace pour atteindre l'objectif de résistance à très court terme avec le laitier seul. Ce paragraphe vise donc à étudier si l'efficacité de cet activateur persiste dans le système S + P.

#### 1.1 Influence du carbonate de sodium sur les mortiers S + P

Le Tableau VI.1 présente les compositions étudiées et les résultats obtenus. Différents dosages en carbonate de sodium ont été testés. La composition S + P' + NČ1 correspond à un dosage de 1 % (exprimé en % massique de  $\text{Na}_2\text{O}$  par rapport au laitier) et S + P' + NČ2 correspond à un dosage de 2 %.

Tableau VI.1 : Compositions et propriétés des mortiers de type S + P + NČ

Compositions de mortier		S + P' + NČ1	S + P' + NČ1 + CČ5	S + P' + NČ2	S + P' + NČ2 + glu
Proportions massiques (g)					
Laitier		1 350	1 350	1 350	1 350
CEM I 52,5 lot n° 1		1 350	1 215	1 350	1 350
Fine calcaire			135		
Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>		22,8	22,8	46,2	46,2
Gluconate de sodium					2,025
Eau déminéralisée ajoutée		1 350	1 350	1 350	1 350
Sable CEN 0/2 mm		8 100	8 100	8 100	8 100
Caractérisations à l'état frais					
Etalement table à secousses (cm)		18,0	18,0	10,0	18,0
Masse volumique (kg/m <sup>3</sup> )		2 221	2 205	2 108	
Air occlus (%)		4,4	3,9	7,0	4,5
Ressuage (visuel)		non	non	non	faible
Caractérisations à l'état durci					
Traitement thermique		TT65	TT65	TT65	TT65
Résistance en flexion (MPa)	à 8 h	2,7	2,8	1,4	1,9
	à 7 j	5,4	6,2	2,9	5,3
	à 28 j	7,4	7,6	3,1	6,3
	à 90 j	7,3	7,2	3,8	6,7
	à 365 j	8,0	8,7	4,0	7,5
Résistance en compression (MPa)	à 8 h	13,3	14,0	7,7	8,5
	à 7 j	27,3	27,8	12,3	21,4
	à 28 j	35,7	34,3	15,4	27,8
	à 90 j	42,2	38,7	19,3	34,2
	à 365 j	47,9	46,9	22,1	42,5

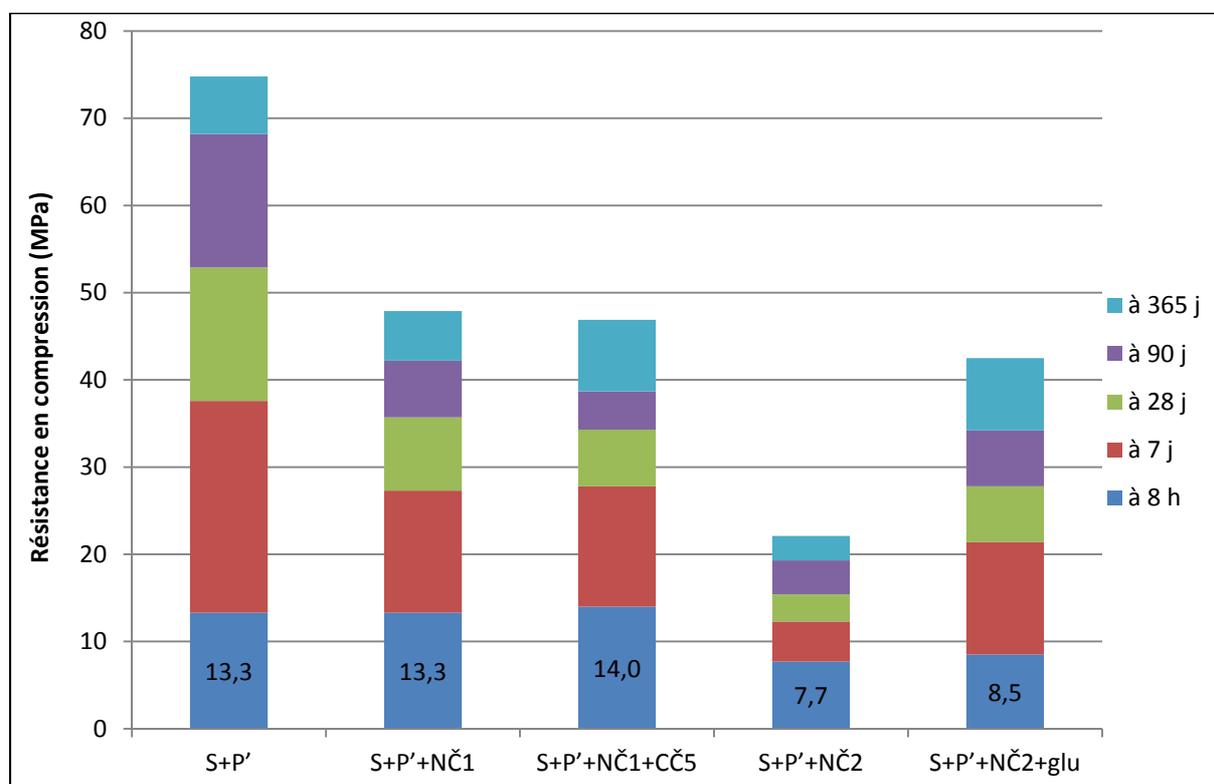


Figure VI.1 : Evolution des résistances en compression des mortiers de type S + P + NČ

Il est à noter que la quantité de carbonate de sodium est dosée par rapport au laitier, ainsi dans un mélange S + P avec 50 % de laitier, la quantité en absolu de carbonate de sodium NČ2 correspond à NČ1 avec le laitier seul décrit dans le chapitre précédent. Ce choix a été fait pour garder la même activation vis-à-vis du laitier, toutefois l'inconvénient est de diviser par deux la quantité de carbonate de sodium et donc les quantités de gel formé si ce dernier est effectivement formé dans le système S + P.

L'ajout de 1 % de carbonate de sodium (composition S + P' + NČ1) réduit l'étalement du mortier en sortie de malaxeur ; ce dernier est inférieur à la référence S + P' de 2 cm et la quantité d'air entraîné est élevée. Néanmoins à 8 heures, la résistance en compression est équivalente à S + P'. Les résistances aux autres échéances sont amoindries avec seulement 35,7 MPa à 28 jours. L'addition de fines calcaires en substitution du ciment, S + P' + NČ1 + CČ5, donne des performances très similaires au mélange ne contenant pas de fines et donc contenant plus de ciment.

Les tendances observées s'affirment encore plus clairement avec l'ajout de 2 % de carbonate de sodium (composition S + P' + NČ2). Le raidissement du mortier est cette fois beaucoup plus rapide, ce qui pénalise la bonne mise en place du mortier dans les moules et conduit à une forte quantité d'air occlus (7 %). Ainsi, comparativement à la composition S + P' + NČ1, les résistances sont divisées par un facteur proche de 2 pour toutes les échéances.

L'ajout de 0,075 % de gluconate de sodium (S + P' + NČ2 + glu) en tant que retardateur principalement du ciment Portland permet de maintenir une maniabilité du mortier suffisante pour sa bonne mise en place. La résistance à la compression est comparable à celle de S + P' + NČ1 uniquement après un an mais est meilleure à S + P' + NČ2 à toutes les échéances.

De toute évidence, le ciment Portland interagit fortement avec le carbonate de sodium. Les deux composés semblent difficilement compatibles. [JAN01] et [VEN06] ont également constaté que l'ajout de carbonate de sodium au mélange S + P menait à une prise rapide du mortier et de plus faibles résistances à 28 jours. Le gel formé au début de l'hydratation qui est mis en évidence de façon indirecte avec l'étalement, ne semble pas rester stable en présence de ciment Portland. Ainsi une amélioration de la résistance mécanique aux courtes échéances n'est pas observée. La déstabilisation du gel est certainement à relier à la concentration en ions calcium. La différence principale entre laitier et ciment Portland au début de l'hydratation est la vitesse de relargage des ions calcium en solution conduisant à des concentrations bien supérieures dans le cas du ciment Portland. Ainsi, il se produit certainement de façon à ce qui se passait dans le cas du laitier aux longues échéances, une déstabilisation du gel conduisant également à la précipitation de calcite. Ainsi il est difficile de comprendre, l'effet retardateur additionnel du carbonate de sodium sur le ciment Portland puisque la calcite a plutôt un effet bénéfique sur la nucléation de C-S-H [PER99, MOU11, CAM12]. Ce second effet est étudié dans le paragraphe suivant sachant que l'on peut d'ores et déjà conclure qu'une solution efficace pour le système S seul ne l'est pas nécessairement sur le mélange S + P. De façon similaire, [BAK99, SAJ10, BIL12] ont pu montrer que la soude, la potasse et le silicate de sodium ne permettait pas d'améliorer les résistances à 3 jours et 7 jours de mélanges S + P.

## 1.2 Influence du carbonate de sodium sur les mortiers P

Pour une meilleure compréhension des interactions mises en jeu, un mortier à base de ciment Portland et carbonate de sodium est étudié ci-après.

### *Formulations et propriétés*

La composition P'' + NČ2 (voir Tableau VI.2) contient la même quantité de carbonate de sodium que la composition S + P' + NČ2. L'évolution des résistances comparativement aux mortiers P'' et S + P' + NČ2 est montrée en Figure VI.2.

On constate que l'ajout de Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> dans la composition P'' + NČ2 conduit à un raidissement plus rapide du ciment Portland mais de façon moins marquée que pour le mélange S + P' + NČ2. Ceci est peut-être à relier à la différence entre les lots P' et P'', sachant que P' qui est plus rapide que P'' doit probablement conduire à une accumulation plus rapide d'ions calcium en solution au début de l'hydratation.

Tableau VI.2 : Compositions et propriétés du mortier P'' + NČ2

Compositions de mortier		P'' + NČ2
Proportions massiques (g)		
CEM I 52,5 lot n° 2		2 700
Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>		46,2
Eau déminéralisée ajoutée		1 350
Sable CEN 0/2 mm		8 100
Caractérisations à l'état frais		
Etalement table à secousses (cm)		15,0
Masse volumique (kg/m <sup>3</sup> )		2 260
Air occlus (%)		3,6
Ressuage (visuel)		Non
Caractérisations à l'état durci		
Traitement thermique		TT65
Résistance en flexion (MPa)	à 8 h	2,6
	à 7 j	5,1
	à 28 j	6,3
	à 90 j	6,8
	à 365 j	6,8
Résistance en compression (MPa)	à 8 h	13,2
	à 7 j	24,0
	à 28 j	33,7
	à 90 j	40,8
	à 365 j	49,8

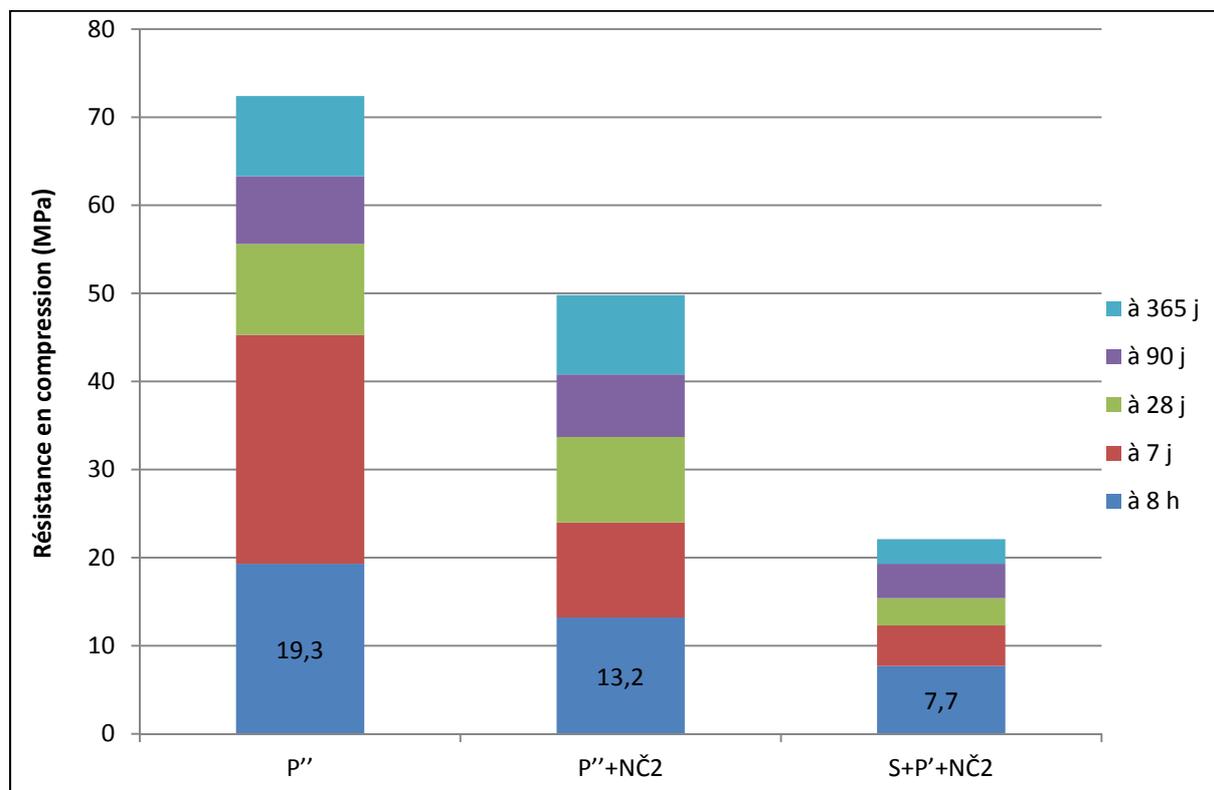
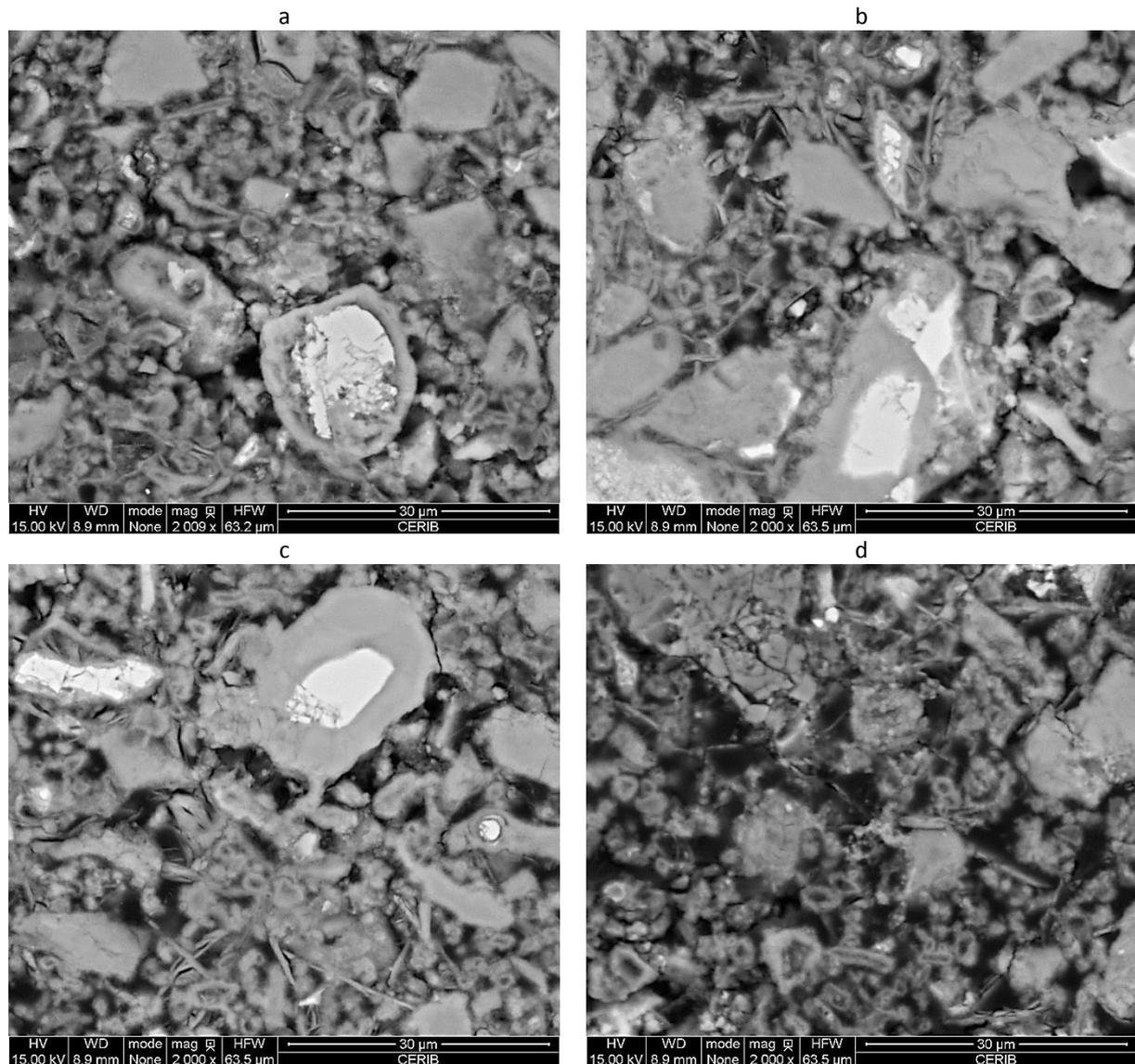


Figure VI.2 : Evolution des résistances en compression du mortier P'' + NČ2

Pour ce qui est des résistances, elles sont bien moindres que la référence P'' même aux longues échéances. Ainsi, soit le carbonate de sodium réduit l'avancement de la réaction d'hydratation, soit il conduit à une microstructure moins performante. Des observations par MEB ont été réalisées pour étayer ce point.

### **Analyses microstructurales du mortier P'' + NČ2**

Un échantillon du mortier P'' + NČ2 a été observé au MEB (Figure VI.3). L'échantillon a subi une cure humide de 90 jours puis a été conservé en laboratoire. Il est observé à l'âge de 192 jours.



**Figure VI.3 : Observations MEB d'une section polie d'un échantillon de mortier P'' + NČ2**

Les images MEB montrent une microstructure très particulière. D'une part, l'hydratation du ciment est très avancée car on n'observe que très peu de grains anhydres. D'autre part, la macroporosité est très importante. On observe également l'existence de sortes de coquilles vides qui pourraient être les vestiges de grains de ciment disparus autour desquels des couches denses d'hydrates ont précipité. Ce phénomène de coquilles vides (« hollow shells » en anglais) a déjà été observé dans la littérature [KJE96, KJE99, HAD00, HEA06].

Une analyse par DRX a été réalisée sur le même échantillon que celui observé au MEB (Tableau VI.3 et Figure VI.4). Les résultats mettent en évidence les mêmes phases que la référence P''. Cependant, il semble que la quantité de calcite et portlandite soit légèrement plus faible dans l'échantillon P'' + NČ2.

Tableau VI.3 : Analyse DRX du mortier P'' + NČ2

	Phases attribuées aux granulats	Phases attribuées à la matrice
P'' + NČ2	Quartz SiO <sub>2</sub> Microcline KAlSi <sub>3</sub> O <sub>8</sub> Albite NaAlSi <sub>3</sub> O <sub>8</sub>	Portlandite Ca(OH) <sub>2</sub> Calcite CaCO <sub>3</sub> Ettringite C <sub>3</sub> A.3CŠ.32H Larnite C <sub>2</sub> S
P''	Quartz SiO <sub>2</sub> Microcline KAlSi <sub>3</sub> O <sub>8</sub> Albite NaAlSi <sub>3</sub> O <sub>8</sub>	Portlandite Ca(OH) <sub>2</sub> Calcite CaCO <sub>3</sub> Ettringite C <sub>3</sub> A.3CŠ.32H Larnite C <sub>2</sub> S

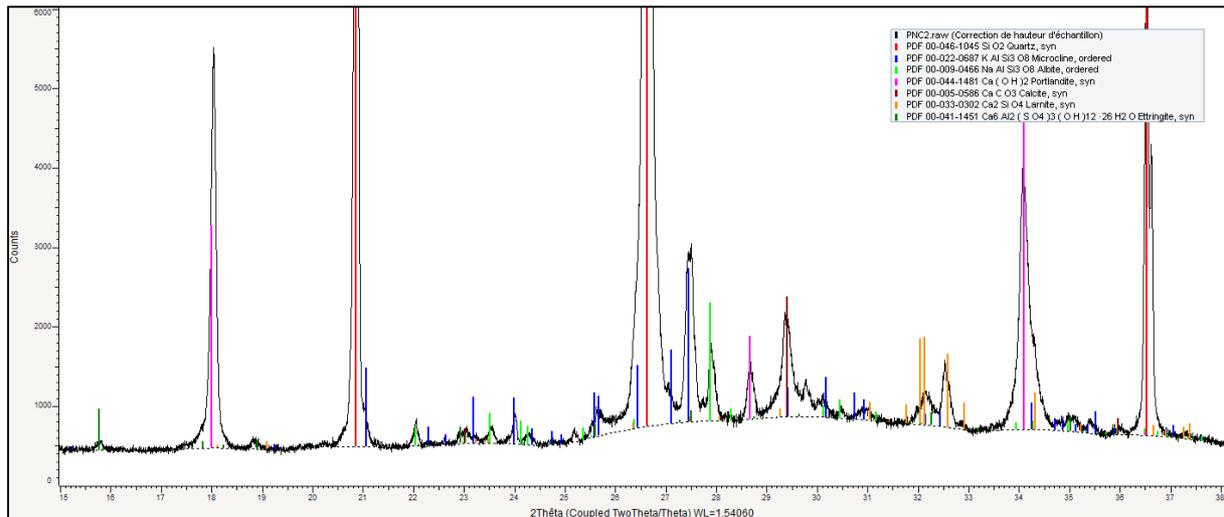


Figure VI.4 : Diffractogramme du mortier P'' + NČ2

Il est probable que le carbonate de sodium associé au traitement thermique ait pour effet de provoquer une dissolution très rapide du ciment suivie d'une précipitation massive des produits de réaction sur la surface des grains de ciment, conduisant à une couche d'hydrates dense comme observé habituellement à des avancements plus grands. Ainsi, les premières étapes de l'hydratation ne conduiraient pas à remplir aussi bien la macroporosité que le ciment hydraté dans l'eau. Le mécanisme de formation des coquilles vides serait un mécanisme ultérieur conduisant à former des hydrates dans la macroporosité libre (certainement en relation avec une augmentation des concentrations en silicates et aluminates en solution induite par la plus grande concentration en alcalins liée à la présence de NC). On distingue des C-S-H, de la portlandite et des AFm dans la macroporosité. La calcite identifiée par DRX doit être présente sous forme de petits cristaux difficilement identifiable dans la pâte. On peut aussi faire l'hypothèse de la présence d'un gel en faible quantité dans certaines zones des micrographies mais la quantité de ce dernier est beaucoup plus faible que dans le cas du laitier seul en présence de carbonate de calcium.

## 2 - INFLUENCE DE DIFFERENTES SOLUTIONS ALCALINES SUR LES PERFORMANCES DES MORTIERS S + P

Les ions sulfate ou chlorure associés au sodium ne permettent pas d'accélérer la montée des résistances mécaniques pour le laitier seul. Or dans les mélanges S + P, ces deux anions pourraient être bénéfiques pour accélérer le ciment Portland [MAR97, VAN06, BEL09, SHI11]. Toutefois pour des raisons de durabilité vis-à-vis de la corrosion des armatures, la norme NF EN 206-1 limite la quantité de chlorures initialement présent dans le béton : l'utilisation de chlorure de calcium n'y est pas autorisée dans les bétons armés et il existe la classe Cl 0,65 spécifique aux bétons à base de CEM III, où la teneur maximale en Cl<sup>-</sup> rapportée à la masse de ciment CEM III est de 0,65 %. La norme NF EN 197-1 limite la teneur en chlorures dans les ciments à 0,10 %. Il est à noter qu'un dépassement de cette limite est autorisé pour les ciments CEM III et que le référentiel de

certification de la marque NF Liants hydrauliques autorise l'incorporation de sels chlorés dans les ciments CEM III en tant qu'additif (sans spécifier de teneur maximale).

Ce chapitre se termine par l'étude des cations magnésium ou calcium à la place du sodium comme cela a été réalisé avec le laitier seul.

Lors de la fabrication des mortiers, les sels sont préalablement dissouts dans l'eau d'ajout et le ratio massique eau totale/liant est maintenu constant égal à 0,50. Le ratio « volume de solution/masse de liant » n'est pas strictement constant puisque la densité des solutions varie légèrement mais il a été vérifié que la différence de volume entre les différentes compositions restait très faible.

## 2.1 Influence des sels de sodium

Dans un premier temps, les mortiers S + P activés par  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  et  $\text{NaCl}$  sont étudiés. Le Tableau VI.4 présente les compositions. Les mortiers incorporant du ciment issu du lot n° 1 sont comparés avec la référence S + P', les mortiers incorporant du ciment issu du lot n° 2 sont comparés avec la référence S + P''. Dans les mortiers S + P'' + NaX.1, la concentration en ions  $\text{Na}^+$  correspond à une proportion massique de 1 % de  $\text{Na}_2\text{O}$  par rapport au laitier. Dans le mortier S + P + NaX.4, la proportion est de 4 %. La proportion massique par rapport au liant total S + P est divisée par 2, soit 0,5 % et 2 % respectivement. Dans le calcul de la teneur en chlorure par rapport à la masse de liant, les chlorures issus du ciment CEM I et du laitier sont négligés.

Les résultats sont présentés dans le Tableau VI.4 et la Figure VI.5. On constate que les compositions incorporant des anions chlorure ou sulfate associés au cation sodium permettent d'améliorer notablement les performances mécaniques à court terme et ainsi de se rapprocher à plus de 85 % de l'objectif de performance à 8 heures.

L'ajout de sulfate de sodium (compo S + P' +  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ .1) est sans influence sur la maniabilité du mortier à l'état frais et permet une amélioration importante de la résistance au démoulage. Comparativement à la référence S + P', le gain sur la résistance en compression à 8 heures est de 6,5 MPa (soit + 49 %). Cependant, la composition S + P' +  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ .1 présente des résistances à plus long terme moindres que les références et atteint 44,9 MPa à 28 jours. On a vu précédemment dans le chapitre V que le sulfate de sodium permettait une certaine activation du laitier seul. Il est hautement probable que cet activateur ait également une action sur le ciment portland. L'activation des mortiers S + P par le sulfate de sodium est étudiée plus précisément par la suite.

L'ajout de chlorure de sodium n'influe pas particulièrement sur la maniabilité du mortier. La composition S + P'' +  $\text{NaCl}$ .1 atteint la résistance en compression à 8 heures de 17,2 MPa soit un gain de 6,6 MPa (+ 62 % en relatif) par rapport à la référence S + P'. Les performances mécaniques aux plus longues échéances restent également supérieures à la référence. L'ajout d'une plus forte concentration de chlorure de sodium, S + P'' +  $\text{NaCl}$ .4, améliore encore la résistance au démoulage (20,7 MPa) mais le gain n'est pas proportionnel au dosage en  $\text{NaCl}$ . Les performances mécaniques aux plus longues échéances restent supérieures à la référence S + P'' mais globalement voisines ou inférieures à la composition S + P'' +  $\text{NaCl}$ .1. Il a été montré dans le chapitre V que le chlorure de sodium permettait une certaine activation du laitier seul. Il a manifestement une action aussi sur l'hydratation du ciment Portland. Les chlorures permettraient de modifier la forme des C-S-H (croissance radiale) qui précipitent à partir des grains de ciment [BEG12]. Ce mécanisme permettrait à la fois :

- de connecter les particules de solide entre elles plus rapidement et donc d'abaisser l'avancement réactionnel critique nécessaire pour réduire fortement la macroporosité initiale, d'où les meilleures performances constatées à court terme ;
- de limiter la formation d'une barrière diffusionnelle d'hydrates autour des grains de ciment anhydres, d'où les meilleures performances observées à long terme.

Tableau VI.4 : Compositions et propriétés des mortiers S + P + NaX

Compositions de mortier	S + P' + Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> .1	S + P' + NČ1	S + P'' + NaCl.1	S + P'' + NaCl.4	
<b>Proportions massiques (g)</b>					
Laitier	1 350	1 350	1 350	1 350	
CEM I 52,5 lot n° 1	1 350	1 350			
CEM I 52,5 lot n° 2			1 350	1 350	
Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	31,2				
Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>		22,8			
NaCl			25,5	101,8	
Eau déminéralisée ajoutée	1 350	1 350	1 350	1 350	
Sable CEN 0/2 mm	8 100	8 100	8 100	8 100	
<b>Caractéristiques des solutions</b>					
[Na <sup>+</sup> ] (mol/kg)	0,323	0,323	0,323	1,291	
[Na <sup>+</sup> ] (mol/l)	0,321	0,322	0,320	1,259	
[anion] (mol/kg)	0,161	0,161	0,323	1,291	
[anion] (mol/l)	0,161	0,161	0,320	1,259	
Densité de la solution à 20 °C	1,018	1,016	1,011	1,049	
Volume solution/masse liant	0,502	0,501	0,504	0,513	
Teneur en Cl <sup>-</sup> /liant (%)			0,57	2,29	
<b>Caractérisations à l'état frais</b>					
Etalement table à secousses (cm)	21,0	18,0	20,0	22,0	
Masse volumique (kg/m <sup>3</sup> )	2 231	2 221	2 231	2 232	
Air occlus (%)	4,0	4,4	4,0	3,5	
Ressuage (visuel)	non	non	non	très faible	
<b>Caractérisations à l'état durci</b>					
Traitement thermique		TT65	TT65	TT65	TT65
Résistance en flexion (MPa)	à 8 h	3,8	2,7	3,5	3,6
	à 7 j	7,0	5,4	7,6	7,0
	à 28 j	7,5	7,4	8,4	8,1
	à 90 j	8,9	7,3	7,7	8,4
	à 365 j	8,9	8,0	8,9	8,6
Résistance en compression (MPa)	à 8 h	19,8	13,3	17,2	20,7
	à 7 j	36,4	27,3	40,1	39,1
	à 28 j	44,9	35,7	53,3	47,9
	à 90 j	53,4	42,2	62,0	55,6
	à 365 j	60,3	47,9	66,6	68,0

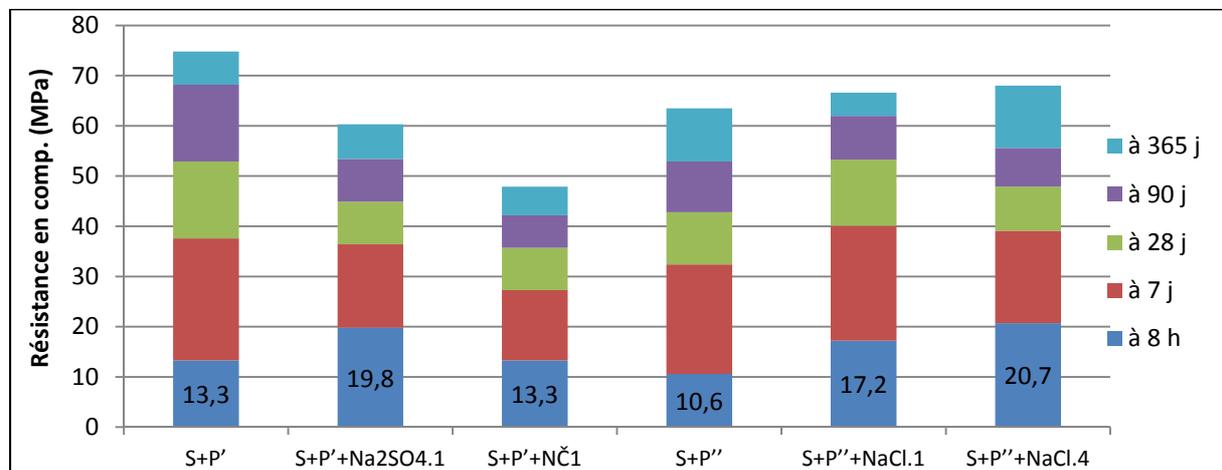


Figure VI.5 : Evolution des résistances en compression des mortiers S + P + NaX

## 2.2 Influence de sels de magnésium et calcium

Le cation sodium a été remplacé par le cation magnésium ou calcium afin de différencier l'effet du cation et de l'anion en comparant les résultats à ceux obtenus au paragraphe précédent. Les mortiers S + P sont activés par  $\text{MgSO}_4$ ,  $\text{MgCl}_2$  et  $\text{CaCl}_2$ . Le Tableau VI.5 présente les compositions étudiées.

Les principes de formulation sont les mêmes qu'au paragraphe précédent et  $[\text{Mg}^{2+}] = [\text{Ca}^{2+}] = \frac{1}{2} [\text{Na}^+]$ . Dans les mortiers S + P'' + MgX.1 et S + P'' + CaX.1, la concentration en ions  $\text{Mg}^{2+}$  ou  $\text{Ca}^{2+}$  renvoie à une proportion massique qui correspond à 1 % de  $\text{Na}_2\text{O}$  par rapport au laitier. Dans les mortiers S + P'' + MgX.4 et S + P'' + CaX.4, la proportion est de 4 %. L'eau de structure des sels utilisés ( $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  et  $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ) est prise en compte dans le dosage en eau totale pour maintenir un ratio eau totale/liant égal à 0,50. Dans le calcul de la teneur en chlorure par rapport à la masse de liant, les chlorures issus du ciment CEM I et du laitier sont négligés.

Les résultats figurent dans le Tableau VI.5 et la Figure VI.6.

Comparativement à la référence S + P''3, on constate que :

- toutes les compositions incorporant une solution à base de magnésium et calcium présentent des bonnes propriétés à long terme ;
- toutes les compositions incorporant une solution à base de chlorures présentent des bonnes propriétés à court terme et à long terme.

La composition S + P'' +  $\text{MgSO}_4$ .1 présente des résistances équivalentes à la référence S + P'' jusqu'à l'âge de 7 jours puis supérieures au-delà. On a constaté précédemment avec la composition S +  $\text{MgSO}_4$ .4, que l'ion magnésium en solution ne permettait pas l'activation du laitier à court terme. Il semble aussi qu'il n'ait pas ou peu d'effet sur l'hydratation à jeune âge du ciment Portland.

En présence de chlorures, on peut comparer les actions des ions  $\text{Mg}^{2+}$  et  $\text{Ca}^{2+}$  en solution. Pour le plus faible dosage (S + P'' +  $\text{MgCl}_2$ .1 et S + P'' +  $\text{CaCl}_2$ .1), l'ion calcium en solution permet d'atteindre la meilleure performance à court terme, avec 15,3 MPa en compression à 8 heures, soit 4,7 MPa (et + 44 %) de plus que la référence S + P''.

Pour le plus fort dosage (S + P'' +  $\text{MgCl}_2$ .4 et S + P +  $\text{CaCl}_2$ .4), c'est cette fois l'ion magnésium en solution qui permet d'atteindre la meilleure performance à court terme, avec 18,6 MPa en compression à 8 heures, soit 8 MPa de plus (et + 75 %) que la référence S + P'', mais la résistance à long terme est légèrement plus faible avec le chlorure de magnésium qu'avec le chlorure de calcium.

Tableau VI.5 : Compositions et propriétés des mortiers S + P avec solution à base de magnésium et calcium

Compositions de mortier	S + P'' + MgSO <sub>4</sub> .1	S + P'' + MgCl <sub>2</sub> .1	S + P'' + MgCl <sub>2</sub> .4	S + P'' + CaCl <sub>2</sub> .1	S + P'' + CaCl <sub>2</sub> .4	
Proportions massiques (g)						
Laitier	1 350	1 350	1 350	1 350	1 350	
CEM I 52,5 lot n° 2	1 350	1 350	1 350	1 350	1 350	
MgSO <sub>4</sub>	26,2					
MgCl <sub>2</sub> .6H <sub>2</sub> O		44,3	177,1			
CaCl <sub>2</sub> .2H <sub>2</sub> O				32,0	128,1	
Eau totale	1 350	1 350	1 350	1 350	1 350	
dont eau déminéralisée ajoutée	1 350	1 327	1 256	1 342	1 319	
Sable CEN 0/2 mm	8 100	8 100	8 100	8 100	8 100	
Caractéristiques des solutions						
[Mg <sup>2+</sup> ] ou [Ca <sup>2+</sup> ] (mol/kg)	0,161	0,161	0,645	0,161	0,645	
[Mg <sup>2+</sup> ] ou [Ca <sup>2+</sup> ] (mol/l)	0,161	0,160	0,636	0,161	0,641	
[anion] (mol/kg)	0,161	0,323	1,291	0,323	1,291	
[anion] (mol/l)	0,161	0,321	1,272	0,321	1,282	
Densité de la solution à 20 °C	1,018	1,010	1,046	1,013	1,065	
Volume solution/masse liant	0,501	0,503	0,507	0,502	0,503	
Teneur en Cl <sup>-</sup> dans le liant (%)		0,57	2,29	0,57	2,29	
Caractérisations à l'état frais						
Étalement table à secousses (cm)	19,0	19,5	16,5	20,0	19,0	
Masse volumique (kg/m <sup>3</sup> )	2 272	2 211	2 271	2 256	2 303	
Air occlus (%)	3,1	2,9	3,1	2,6	3,3	
Ressuage (visuel)	très faible	très faible	non	non	non	
Caractérisations à l'état durci						
Traitement thermique	TT65	TT65	TT65	TT65	TT65	
Résistance en flexion (MPa)	à 8 h	2,6	2,7	3,0	3,0	2,8
	à 7 j	6,2	6,6	6,4	3,6	4,7
	à 28 j	7,6	7,3	7,3	7,6	7,4
	à 90 j	8,4	6,9	7,2	8,0	7,7
	à 365 j	8,9	6,4	5,6	5,6	6,5
Résistance en compression (MPa)	à 8 h	10,3	12,4	18,6	15,3	17,4
	à 7 j	34,3	35,8	36,0	39,1	36,8
	à 28 j	51,1	54,3	48,9	56,2	50,9
	à 90 j	63,4	59,9	57,4	66,3	61,6
	à 365 j	75,6	72,6	64,3	75,1	68,8

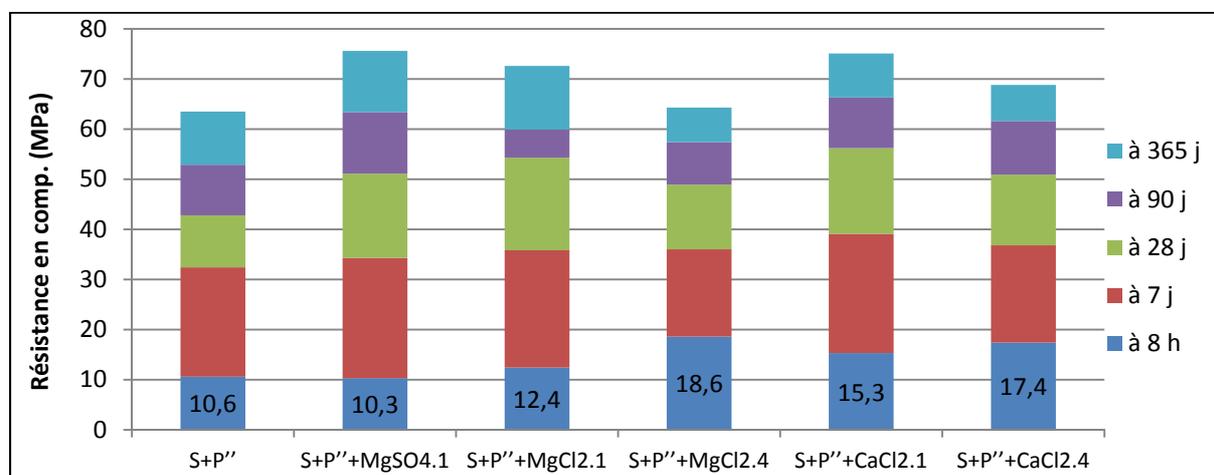


Figure VI.6 : Evolution des résistances en compression des mortiers S + P avec solution à base de magnésium et calcium

### 3 - ETUDE APPROFONDIE DE L'INFLUENCE DU SULFATE DE SODIUM SUR LES PERFORMANCES DES MORTIERS S + P

Parmi l'ensemble des solutions aqueuses testées pour accélérer le durcissement du mélange S + P, le sulfate de sodium semble être la plus encourageante si les risques en termes de durabilité peuvent être maîtrisés. L'ajout d'une faible quantité de ce sel permet d'augmenter de façon assez significative la résistance à court terme des mortiers. Ainsi cette partie est dévolue à une étude plus approfondie des mélanges S + P + NS.

#### **Formulations et propriétés**

L'effet du dosage en  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  est étudié (Tableau VI.6 et Figure VI.7). Il est également présenté les effets de la réduction du dosage en eau, de l'addition de fines calcaires et d'une activation mixte avec une faible quantité de chlorure de sodium.

Trois dosages en  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  ont été testés. Vis-à-vis de la résistance en compression au démoulage, l'optimum semble se situer entre S + P' + NS0,5 et S + P' + NS1. Un dosage jusqu'à 1 % (massique de  $\text{Na}_2\text{O}$  par rapport au laitier) permet d'augmenter significativement la résistance à 8 heures. A 7 jours, on observe une équivalence par rapport à la référence S + P'. Au-delà de 7 jours, les résistances en compression sont moindres que la référence.

La réduction du ratio E/L dans la composition S + P' + NS1 (E/L = 0,42) réduit la maniabilité du mortier à l'état frais mais permet d'augmenter les performances à toutes les échéances. On obtient 25,1 MPa à 8 heures, c'est-à-dire que l'objectif de résistance à court terme est dépassé. Par rapport à la référence S + P', l'équivalence de résistance est obtenue à 28 jours.

L'ajout de fines calcaires en substitution du ciment dans la compo S + P' + NS1 + CČ5 n'améliore pas les performances mais les détériore probablement de façon moindre que la diminution de 10 % de la quantité de ciment.

La composition S + P'' + NS½ + NaCl½ combine l'ajout des deux sels qui ont le plus accéléré le mélange S + P. A ratio E/L = 0,50, c'est cette formulation qui a permis de donner le meilleur compromis si on la compare à S + P'' et P'' : l'objectif à 8 h est dépassé par rapport à P'' et la performance à long terme est encore supérieure à S + P''. De plus, les quantités de sulfates et chlorures sont limitées. La résistance en compression à 8 heures a été mesurée à 20,3 MPa. C'est 9,7 MPa de plus que la référence S + P'' et + 92 % en relatif. A 28 jours, le gain est encore de 12,8 MPa (+ 30 %) par rapport à S + P''. A 90 jours et 1 an, les résistances sont toujours meilleures que S + P''. Comparativement au mortier P'', l'objectif de résistance à 8 heures est atteint et même dépassé de 1 MPa et les résistances aux autres échéances sont équivalentes.

L'influence de l'ajout de sodium, sulfates, chlorures sur les propriétés de durabilité des mortiers et bétons (réaction sulfatique interne en particulier, alcali-réaction, corrosion des armatures) nécessitera d'être évaluée. Une première approche de la durabilité de certaines solutions mises au point est donnée dans le chapitre VII mais la durabilité de ces compositions devra être validée par l'expérience avant d'envisager toute application industrielle. Cependant certains environnements tels la classe X0 pourrait permettre d'envisager l'utilisation des sels de sodium.

Tableau VI.6 : Compositions et propriétés des mortiers S + P avec solution à base de sulfate de sodium

Compositions de mortier	S + P' + NŠ0,5	S + P' + NŠ1	S + P' + NŠ1 (E/L = 0,42)	S + P' + NŠ1 + CČ5	S + P' + NŠ2	S + P'' + NS ½ + NaCl ½	
Proportions massiques (g)							
Laitier	1 350	1 350	1 350	1 350	1 350	1 350	
CEM I 52,5 lot n° 1	1 350	1 350	1 350	1 215	1 350		
CEM I 52,5 lot n° 2						1 350	
Fine calcaire				135			
Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	15,6	31,2	31,2	31,2	61,9	15,6	
NaCl						12,8	
Eau déminéralisée ajoutée	1 350	1 350	1 134	1 350	1 350	1 350	
Sable CEN 0/2 mm	8 100	8 100	8 100	8 100	8 100	8 100	
Caractérisations à l'état frais							
Etalement table à secousses (cm)	18,5	21,0	12,5	20,0	19,5	19,0	
Masse volumique (kg/m <sup>3</sup> )	2 217	2 231	2 269	2 222	2 224	2276	
Air occlus (%)	4,4	4,0	4,2	3,6	3,0	1,2	
Ressuage (visuel)	non	non	non	non	non	faible	
Caractérisations à l'état durci							
Traitement thermique	TT65	TT65	TT65	TT65	TT65	TT65	
Résistance en flexion (MPa)	à 8 h	3,3	3,8	4,3	3,6	4,2	3,9
	à 7 j	7,0	7,0	8,9	7,6	7,8	7,7
	à 28 j	8,2	7,5	9,1	8,7	8,4	7,6
	à 90 j	7,0	8,9	8,9	8,7	9,1	8,3
	à 365 j	8,8	8,9	9,6	9,2	8,7	9,0
Résistance en compression (MPa)	à 8 h	16,5	19,8	25,1	18,7	19,3	20,3
	à 7 j	37,2	36,4	44,0	34,5	32,7	43,0
	à 28 j	48,8	44,9	51,9	42,7	41,7	55,6
	à 90 j	53,8	53,4	59,2	48,1	49,1	62,7
	à 365 j	62,7	60,3	67,6	57,3	56,7	71,2

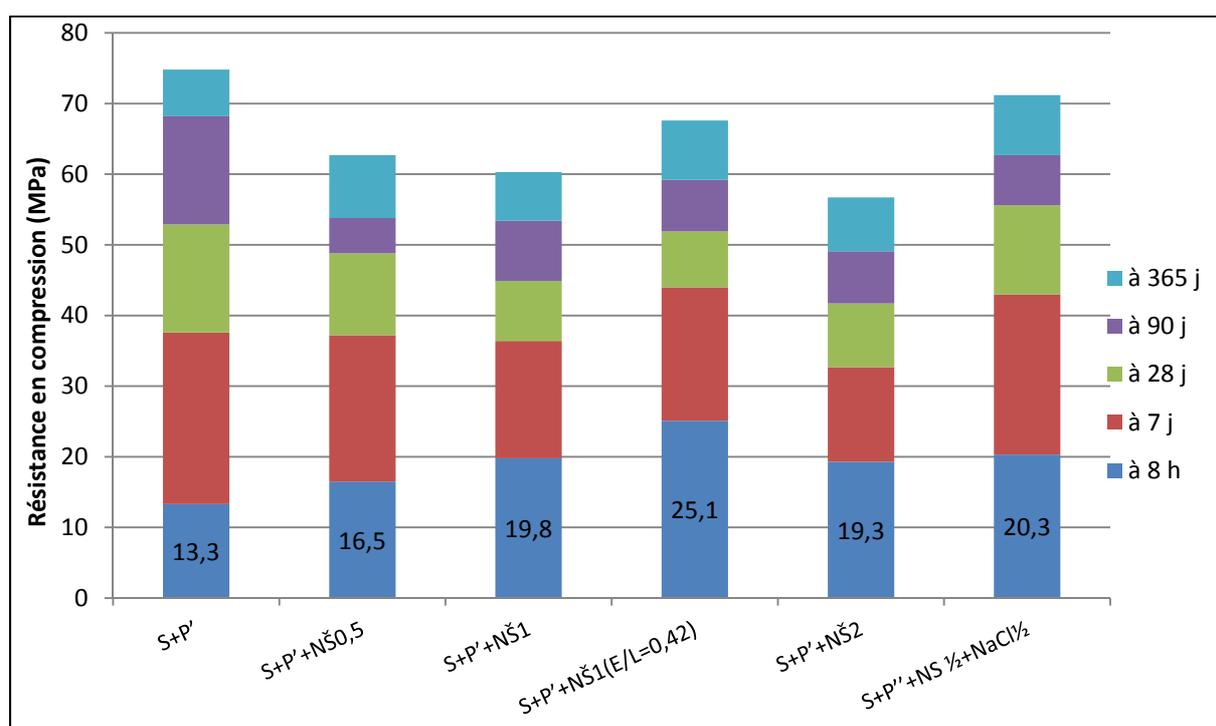


Figure VI.7 : Evolution des résistances en compression des mortiers à base de sulfate de sodium

### Analyses microstructurales du mortier S + P' + NŠ1

Un échantillon du mortier S + P + NŠ1 a été observé au MEB (Figure VI.8). L'échantillon a subi une cure humide de 90 jours puis une conservation en conditions sèches en laboratoire. Il est observé à l'âge de 183 jours.

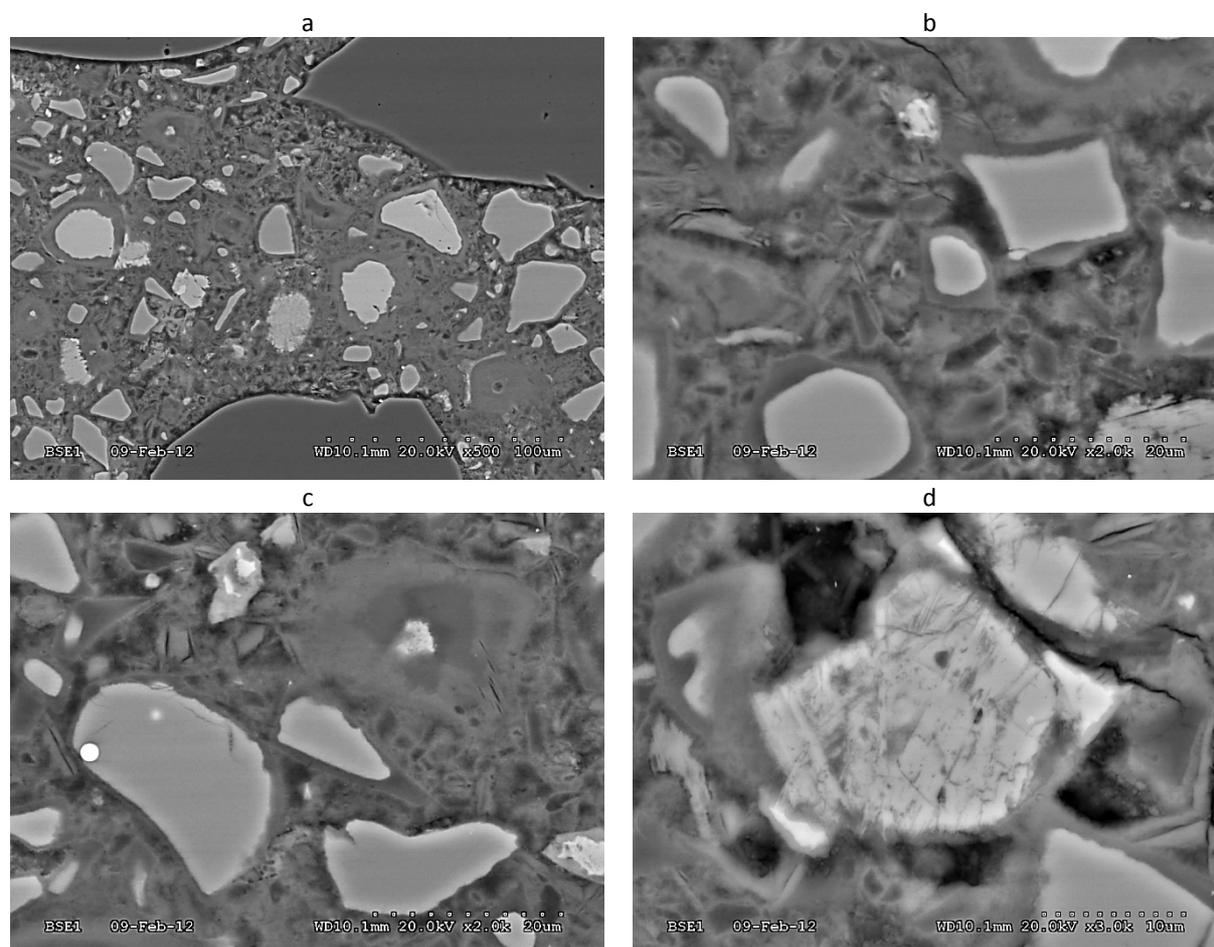


Figure VI.8 : Observations MEB d'une section polie d'un échantillon de mortier S + P' + NŠ1

Les observations MEB montrent que la matrice cimentaire de S + P' + NŠ1 est dense. La présence de phases massives de sulfo-aluminat de calcium (AFm ou AFt) est peu fréquente. A l'instar de l'échantillon S + P'(20), les épaisseurs des couronnes de C-S-H autour des grains de ciment atteignent jusqu'à 10 µm, indiquant un grand avancement réactionnel pour le ciment. De façon identique, les grains de laitier semblent avoir atteint un avancement réactionnel assez important (Tableau VI.7).

Tableau VI.7 : Avancement réactionnel du laitier dans le mortier S + P' + NŠ1

	Epaisseur moyenne d'hydrate sur les grains de laitier	Avancement réactionnel du laitier	Age de l'échantillon lors de la mesure
S + P' + NŠ1	1,11 µm	53 %	183 jours
S + P'(20)	0,95 µm	49 %	206 jours

Des analyses minéralogiques (Tableau VI.8, Figure VI.9, Figure VI.10) ont été effectuées sur les compositions S + P' + NŠ0,5 et S + P' + NŠ1(E/L = 0,42). En dehors d'une très faible quantité d'ettringite dans S + P' + NŠ1(E/L = 0,42), ces analyses n'ont pas permis de mettre en évidence l'existence de phases différentes par rapport au mortier S + P''. La hauteur des pics ne présente pas de différence significative comparativement à S + P''.

Les auteurs ayant étudiés l'activation des ciments au laitier par des sulfates de sodium [WAN90, WU90, LI00, FU00, VE12] expliquent généralement leurs bonnes performances par la présence d'ettringite comme produit d'hydratation supplémentaire du laitier.

Tableau VI.8 : Analyse DRX des mortiers S + P' + NŠ

	Phases attribuées aux granulats	Phases attribuées à la matrice
S + P' + NŠ0,5	Quartz SiO <sub>2</sub> Microcline KAlSi <sub>3</sub> O <sub>8</sub> Albite NaAlSi <sub>3</sub> O <sub>8</sub>	Portlandite Ca(OH) <sub>2</sub> Calcite CaCO <sub>3</sub> Larnite C <sub>2</sub> S
S + P' + NŠ1(E/L = 0,42)	Quartz SiO <sub>2</sub> Microcline KAlSi <sub>3</sub> O <sub>8</sub> Albite NaAlSi <sub>3</sub> O <sub>8</sub>	Portlandite Ca(OH) <sub>2</sub> Calcite CaCO <sub>3</sub> Ettringite C <sub>3</sub> A.3CŠ.32H Larnite C <sub>2</sub> S
S + P''	Quartz SiO <sub>2</sub> Microcline KAlSi <sub>3</sub> O <sub>8</sub> Albite NaAlSi <sub>3</sub> O <sub>8</sub>	Portlandite Ca(OH) <sub>2</sub> Calcite CaCO <sub>3</sub> Larnite C <sub>2</sub> S

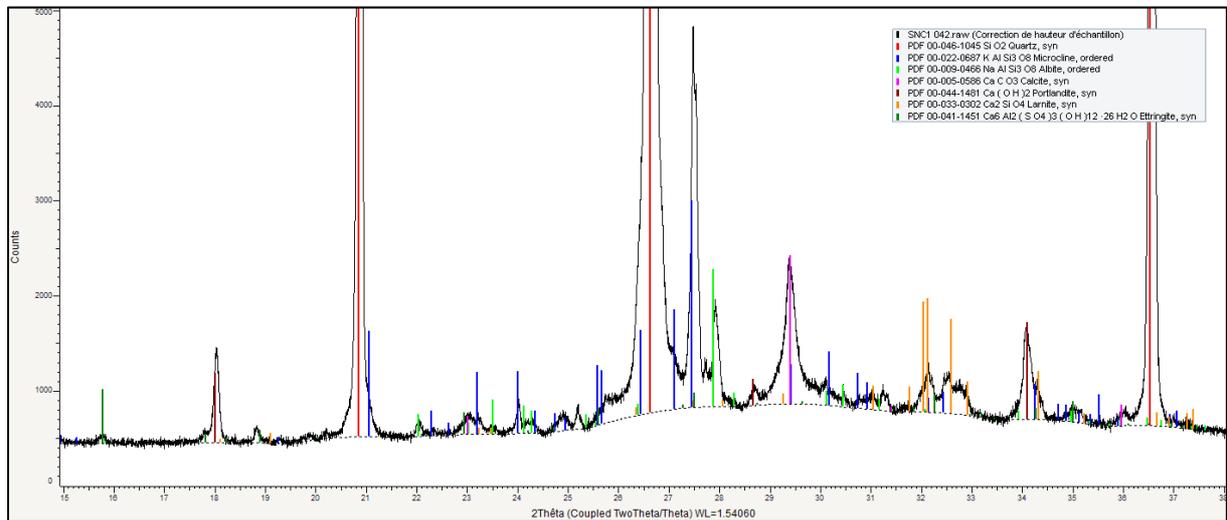


Figure VI.9 : Diffractogramme du mortier S + P' + NŠ1(E/L = 0,42)

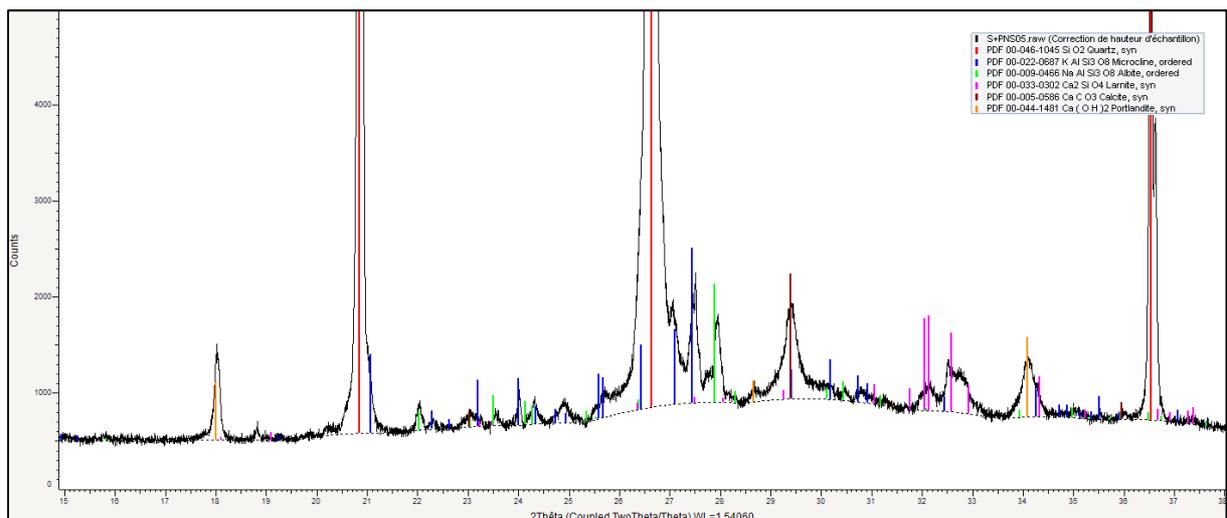


Figure VI.10 : Diffractogramme du mortier S + P' + NŠ0,5

### Analyses microstructurales du mortier S + P'' + NS½ + NaCl½

Un échantillon du mortier S + P'' + NS½ + NaCl½ a été observé au MEB (Figure VI.11). L'échantillon a subi une cure humide de 90 jours puis une conservation en laboratoire. Il est observé à l'âge de 397 jours.

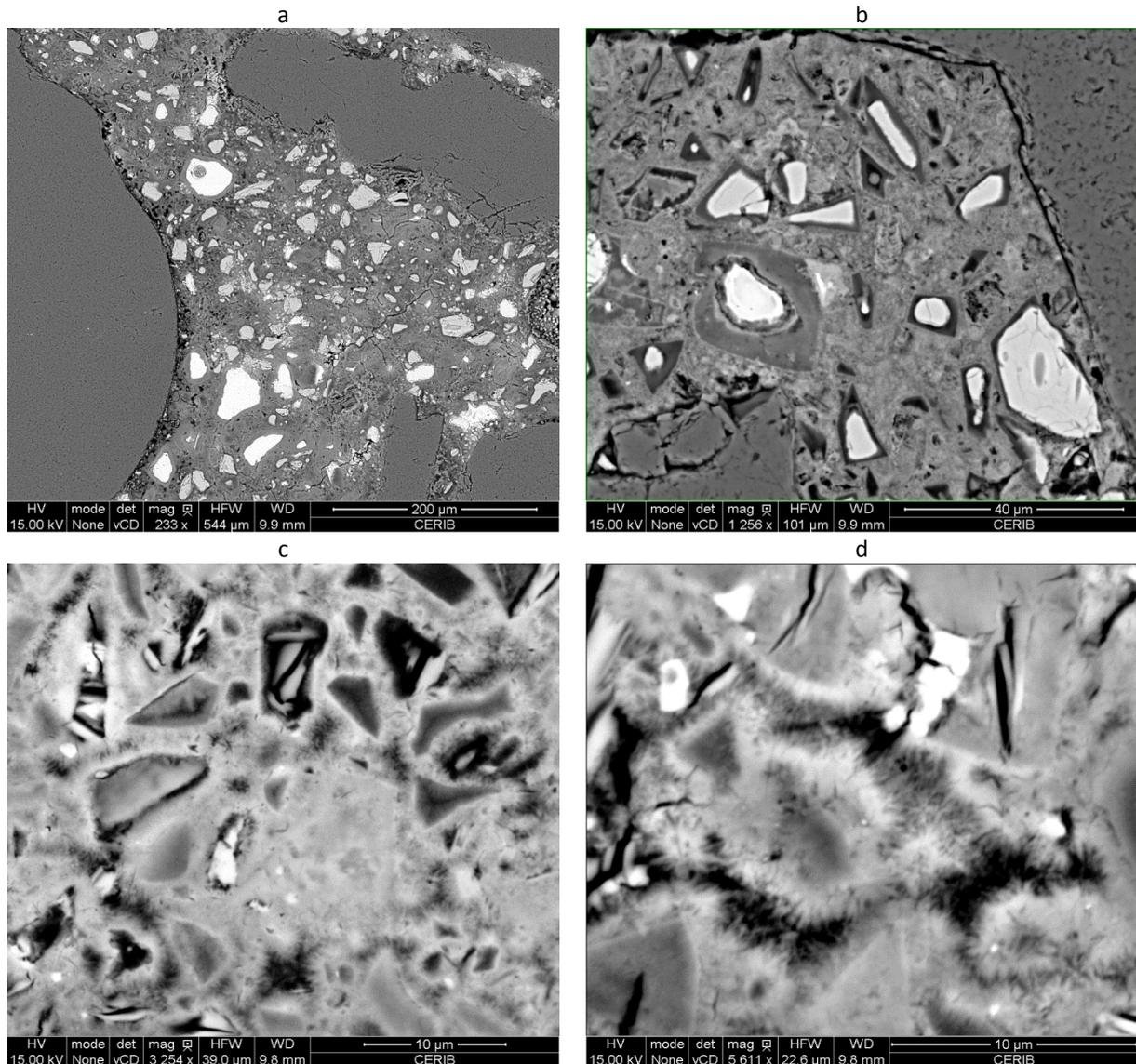


Figure VI.11 : Observations MEB d'une section polie d'un échantillon de mortier S + P'' + NS½ + NaCl½

Les observations MEB montrent que la matrice cimentaire de S + P'' + NS½ + NaCl½ est dense. On peut observer la texture fibreuse des hydrates C-S-H (images c et d) et la présence de phases massives de sulfo-aluminat de calcium (AFm et/ou AFt). On observe également l'existence de vestiges de grains dans lesquels on peut observer des hydrates qui ont grandi depuis la surface externe du grain initial (image c grain au milieu droite).

A cet âge d'observation, l'épaisseur de couronne de C-S-H autour des grains de ciment atteint 5 µm à 10 µm environ et l'épaisseur autour des grains de laitier est en moyenne de 1,7 µm (assez hétérogène).

La cartographie élémentaire (Figure VI.12) montre que le sodium est uniformément réparti dans la matrice. Le soufre est présent dans toute la matrice mais de façon plus concentrée au voisinage de l'aluminium (phases (AFm ou AFt) alors que le chlore est uniquement présent en combinaison avec l'aluminium (formation probable de monochloroaluminat de calcium).

Une analyse minéralogique a été effectuée sur la composition S + P'' + NS½ + NaCl½. Ces analyses n'ont pas permis de mettre en évidence l'existence de phases différentes par rapport au mortier S + P'' et la hauteur des pics ne présente pas de différence significative.

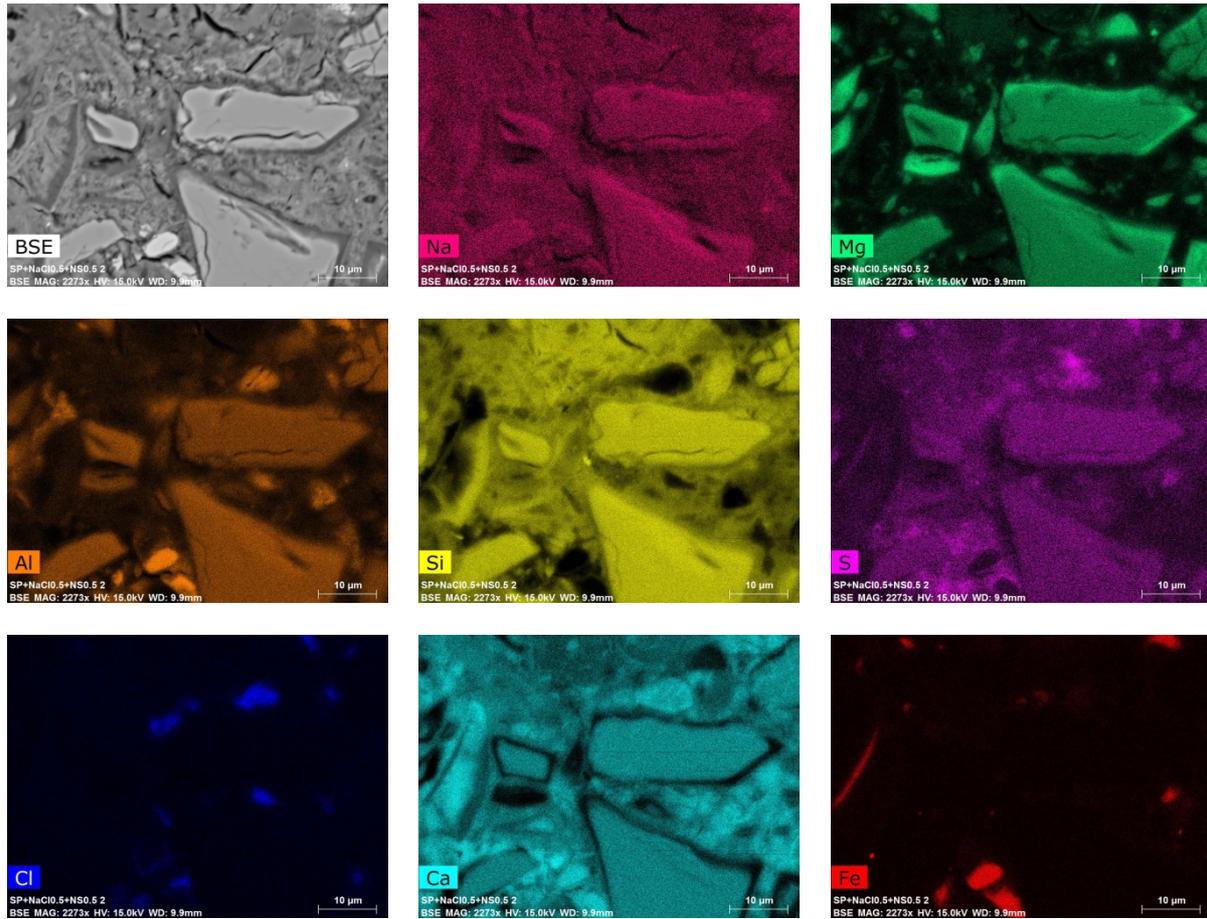


Figure VI.12 : Cartographie des éléments d'un échantillon de mortier S + P'' + NS½ + NaCl½

Tableau VI.9 : Analyse DRX du mortier S + P'' + NS½ + NaCl½

	Phases attribuées aux granulats	Phases attribuées à la matrice
S + P'' + NS½ + NaCl½	Quartz SiO <sub>2</sub> Microcline KAlSi <sub>3</sub> O <sub>8</sub> Albite NaAlSi <sub>3</sub> O <sub>8</sub>	Portlandite Ca(OH) <sub>2</sub> Calcite CaCO <sub>3</sub> Larnite C <sub>2</sub> S
S + P''	Quartz SiO <sub>2</sub> Microcline KAlSi <sub>3</sub> O <sub>8</sub> Albite NaAlSi <sub>3</sub> O <sub>8</sub>	Portlandite Ca(OH) <sub>2</sub> Calcite CaCO <sub>3</sub> Larnite C <sub>2</sub> S

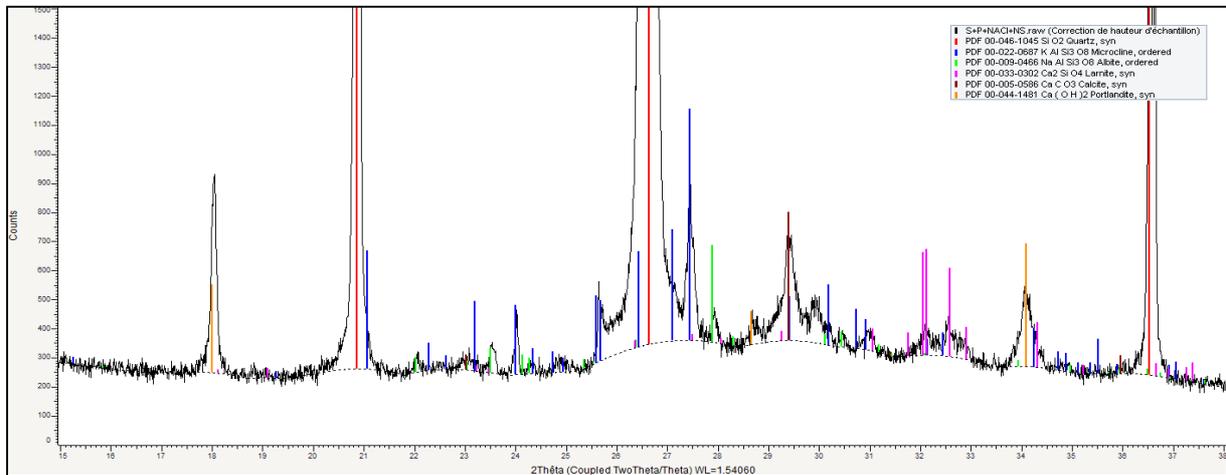


Figure VI.13 : Diffractogramme du mortier du mortier S + P'' + NS½ + NaCl½

## 4 - INFLUENCE DE FINES MINÉRALES SUR LES PERFORMANCES DES MORTIERS S + P

Dans le chapitre précédent sur l'activation du laitier seul par le carbonate de sodium, on a constaté que certaines fines (magnésiennes en particulier) pouvaient présenter un intérêt. Cette partie du chapitre vise à étudier l'influence de l'addition de fines calcaires, magnésiennes, dolomitiques sur le mélange S + P.

### 4.1 Fines en substitution de P

Dans un premier temps, les fines sont testées en substitution du ciment P dans le mélange S + P.

#### *Formulations et propriétés*

Les fines ont été introduites à hauteur de 5 % du liant en substitution du ciment, conduisant donc à une réduction de 10 % de la quantité de ciment. Les compositions et les résultats sont présentés dans le Tableau VI.10 et la Figure VI.14.

Quel que soit le type de fine utilisé en substitution du ciment, elles n'ont pas permis d'améliorer les performances à court terme.

La substitution par la fine calcaire a permis d'améliorer la rhéologie. A étalement constant, il serait donc possible de réduire le dosage en eau.

La fine magnésienne est pénalisante pour la rhéologie du mortier, encore plus que pour les mélanges S + NČ4, puisque l'étalement de la composition S + P'' + MČ5 est minimal. Contrairement au système à base de laitier seul activé par le carbonate de sodium, l'ajout de fines magnésiennes influence plutôt négativement les performances à court terme. La prise extrêmement rapide du mortier S + P'' + MČ5 montre bien que cette fine est réactive. Le gluconate de sodium a été utilisé en tant que retardateur de prise dans la composition S + P'' + MČ5 + glu pour améliorer la mise en place du mortier dans les moules. Le gluconate de sodium a cependant également retardé le durcissement. L'action de la fine magnésienne (carbonate de magnésium hydraté) semble présenter des similitudes avec l'action du carbonate de sodium. Après dissolution, les ions carbonates et peut être magnésium (formation possible de calcite mais aussi de dolomite) réagiraient très vite avec les ions calcium rapidement passés en solution lors de la dissolution du ciment Portland. Ainsi, dans les mélanges S + NČ4, la présence de fines magnésiennes permettrait de capter une partie des ions calcium conduisant à la précipitation de solides mais également pourrait conduire à moins vite déstabiliser le gel initialement formé et donc conduirait à des résistances mécaniques initiales meilleures.

Ainsi dans le système S + P, il est préférable d'utiliser des fines minérales qui amélioreront la microstructure à long terme et étant peu réactive au début de l'hydratation comme ici avec les fines dolomitiques comparativement aux fines magnésiennes. L'action de fines dolomitiques sur l'hydratation d'une pâte de ciment a été étudiée par [ZAJ14] ; l'auteur met en évidence que la consommation de la dolomite contribue à la formation d'hydrotalcite et à l'augmentation des résistances.

Ainsi, la stratégie à adopter est bien différente que celle du système S où la prise initiale est induite par la formation de gels. Néanmoins, si les fines étaient utilisées en addition et non pas en substitution au ciment, un gain de performance mécanique pourrait être observé dès les courtes échéances.

Tableau VI.10 : Compositions et propriétés des mortiers S + P avec des fines en substitution de P

Compositions de mortier		S + P' + CČ5	S + P'' + D5	S + P'' + MČ5	S + P'' + MČ5 + glu
Proportions massiques (g)					
Laitier		1 350	1 350	1 350	1 350
CEM I 52,5 lot n° 1		1 215			
CEM I 52,5 lot n° 2			1 215	1 215	1 215
Fine calcaire		135			
Fine dolomitique			135		
Fine magnésienne				135	135
Gluconate de sodium					5
Eau déminéralisée ajoutée		1 350	1 350	1 350	1 350
Sable CEN 0/2 mm		8 100	8 100	8 100	8 100
Caractérisations à l'état frais					
Etalement table à secousses (cm)		21,5	19,0	10,0	20,0
Masse volumique (kg/m <sup>3</sup> )		2 222	2 261	2 219	
Air occlus (%)		1,5	3,4	2,6	3,6
Ressuage (visuel)		faible	très faible	non	non
Caractérisations à l'état durci					
Traitement thermique		TT65	TT65	TT65	TT65
Résistance en flexion (MPa)	à 8 h	2,7	1,8	1,6	1,3
	à 7 j	6,0	5,4	3,4	4,7
	à 28 j	6,7	4,1	4,9	5,9
	à 90 j	9,4	7,0	5,5	6,5
	à 365 j	8,8	8,2	6,2	7,0
Résistance en compression (MPa)	à 8 h	12,1	8,0	9,4	5,9
	à 7 j	38,1	30,7	22,3	27,1
	à 28 j	57,6	43,8	35,6	40,5
	à 90 j	62,1	56,1	45,4	52,0
	à 365 j	66,9	61,5	54,3	61,2

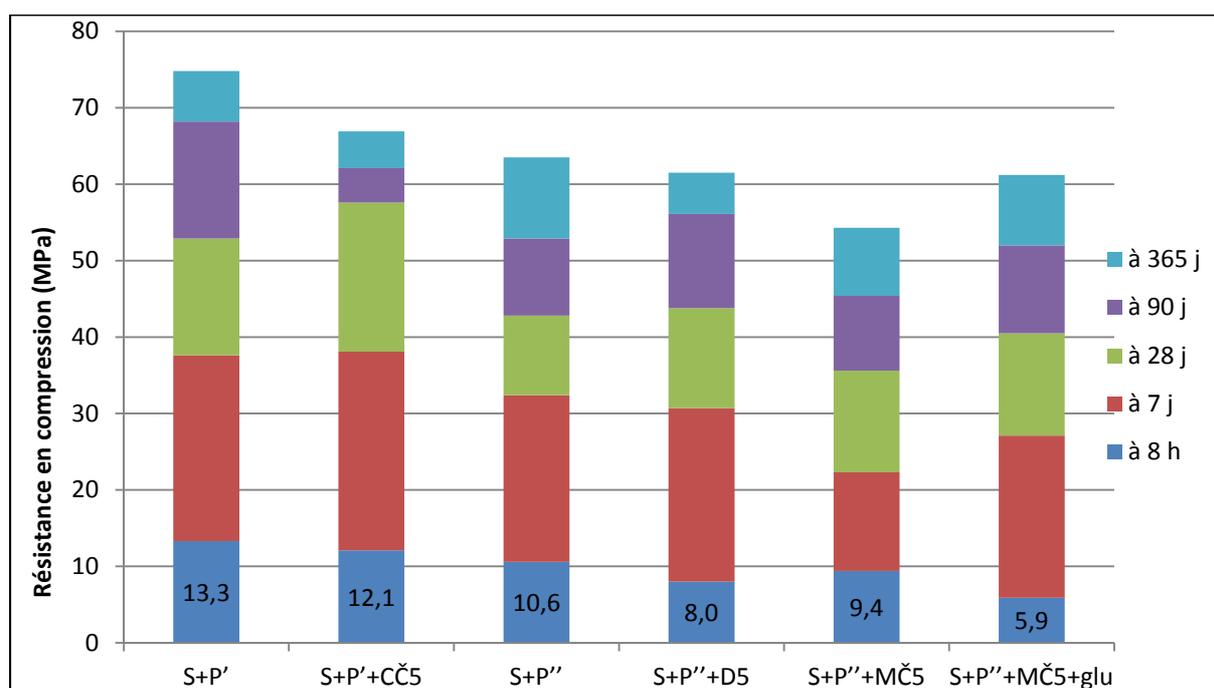


Figure VI.14 : Evolution des résistances en compression des mortiers S + P avec des fines en substitution de P

### Analyses microstructurales du mortier S + P + MČ5

Un échantillon du mortier S + P'' + MČ5 a été observé au MEB (Figure VI.15) et une cartographie élémentaire a également été réalisée (Figure VI.16). L'échantillon a subi une cure humide de 90 jours puis une conservation en conditions sèches en laboratoire. Il est observé à l'âge de 661 jours.

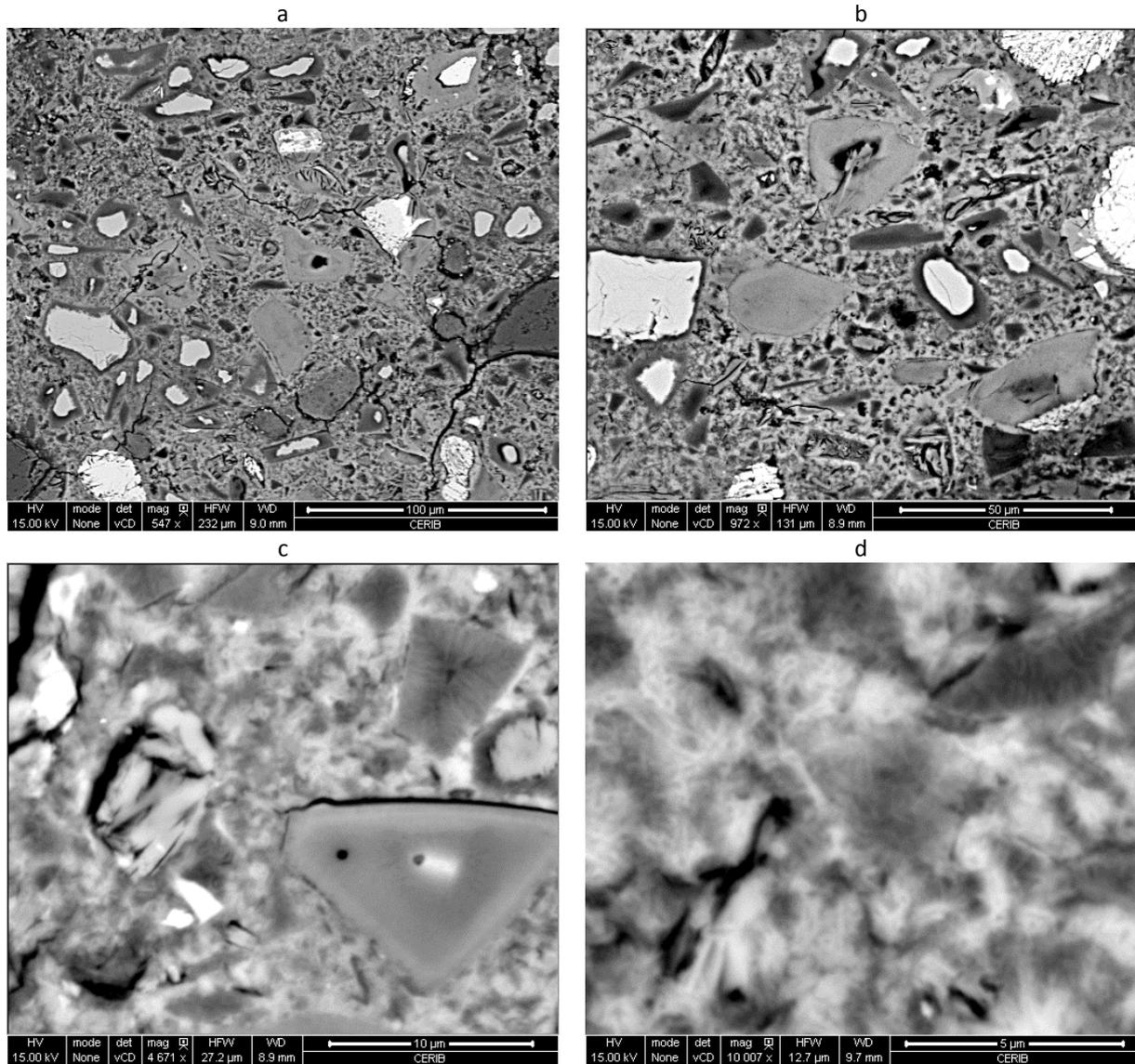


Figure VI.15 : Observations MEB d'une section polie d'un échantillon de mortier S + P'' + MČ5

Les observations MEB montrent que la matrice cimentaire de S + P'' + MČ5 est assez dense. On peut observer la texture fibreuse des hydrates C-S-H (image d) et la présence de phases massives de sulfo-aluminat de calcium (AFm et/ou AFt). Il n'a pas été identifié de carbonate de magnésium, l'hydromagnésite a donc été dissoute entièrement.

A cet âge d'observation, les avancements réactionnels de l'hydratation du ciment et du laitier sont très élevés : jusqu'à 15 µm d'épaisseur de couronne de C-S-H autour des grains de ciment et en moyenne 2,8 µm autour des grains de laitier. Ainsi, la présence des fines magnésiennes semble permettre un avancement réactionnel élevé et induire également une croissance des hydrates interne aux grains.

Une analyse minéralogique a été effectuée sur la composition S + P'' + MČ5. Ces analyses n'ont pas permis de mettre en évidence l'existence de phases différentes par rapport au mortier S + P''. Cependant, la portlandite est en très faible quantité dans S + P'' + MČ5, signe que d'autres phases ont été majoritairement formées.

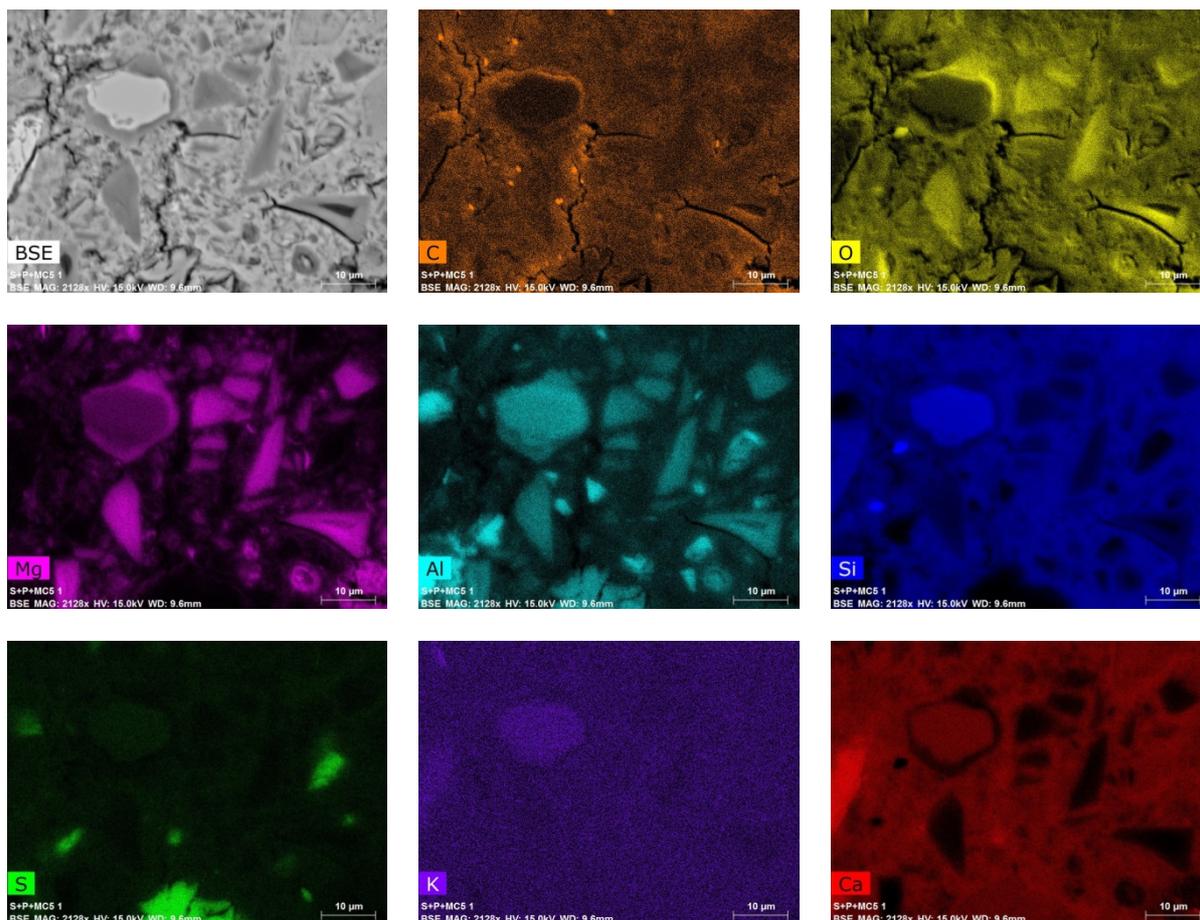


Figure VI.16 : Cartographie des éléments d'un échantillon de mortier S + P'' + MČ5

Tableau VI.11 : Analyse DRX du mortier S + P'' + MČ5

	Phases attribuées aux granulats	Phases attribuées à la matrice
S + P'' + MČ5	Quartz $\text{SiO}_2$ Microcline $\text{KAlSi}_3\text{O}_8$ Albite $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$	Portlandite $\text{Ca(OH)}_2$ Calcite $\text{CaCO}_3$ Larnite $\text{C}_2\text{S}$
S + P''	Quartz $\text{SiO}_2$ Microcline $\text{KAlSi}_3\text{O}_8$ Albite $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$	Portlandite $\text{Ca(OH)}_2$ Calcite $\text{CaCO}_3$ Larnite $\text{C}_2\text{S}$

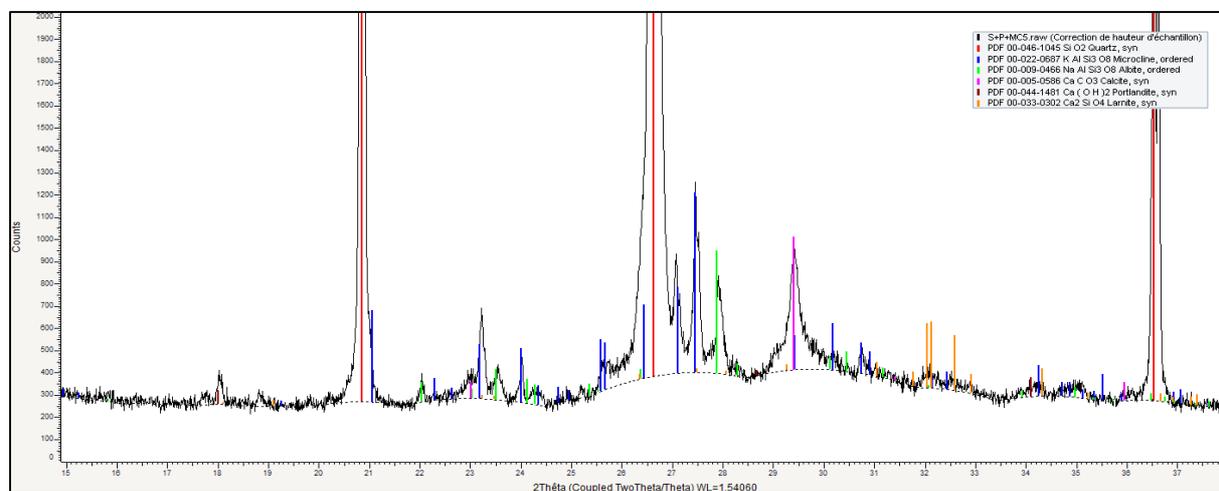


Figure VI.17 : Diffractogramme du mortier S + P'' + MČ5

## 4.2 Fines en substitution de S et de P

Dans un deuxième temps, les fines sont testées en substitution à la fois du laitier et du ciment, ainsi les mélanges contiennent 5 % de moins de S et de P. Cette formulation est moins sévère que précédemment. De plus, un superplastifiant de type polycarboxylate a été employé dans les compositions, de sorte à s'assurer que les fines soient dispersées au mieux dans le mortier. Le ratio eau/liant est maintenu constant égal à 0,50.

Le Tableau VI.12 et la Figure VI.18 présentent les résultats obtenus.

La composition S + P'' + SPlast constitue une nouvelle référence avec adjuvantation pour une quantité de superplastifiant égale à 0,15 % par rapport au liant. Le superplastifiant a pour conséquence d'augmenter l'étalement sans pour autant produire du ressuage mais amoindrit légèrement les performances mécaniques à jeune âge.

La substitution de 5 % du liant par la fine calcaire, S + P'' + CČ5 + SPlast a permis d'atteindre les mêmes performances que la référence adjuvantée démontrant bien l'effet bénéfique de la fine calcaire.

La composition S + P'' + D5 + SPlast présente le meilleur étalement mais sa résistance en compression au démoulage est légèrement inférieure à S + P'' + SPlast.

La composition S + P'' + MČ5 + SPlast présente un étalement faible de 13,5 cm, qui permet néanmoins d'avoir une mise en place correcte. La résistance en compression initiale est équivalente à la référence mais celles aux plus longues échéances sont légèrement moindres.

L'effet induit par les différentes fines testées dans le mélange S + P n'a pas été suffisant pour contrer l'effet induit par la diminution des phases liantes. Au mieux, avec la fine calcaire, les performances sont maintenues dans ces formulations qui utilisent un superplastifiant.

Tableau VI.12 : Compositions et propriétés des mortiers S + P avec des fines en substitution de S et P

Compositions de mortier	S + P'' + SPlast	S + P'' + CČ5 + SPlast	S + P'' + D5 + SPlast	S + P'' + MČ5 + SPlast	
Proportions massiques (g)					
Laitier	1 350	1 283	1 283	1 283	
CEM I 52,5 lot n° 2	1 350	1 283	1 283	1 283	
Fine calcaire		135			
Fine dolomitique			135		
Fine magnésienne				135	
Superplastifiant	4,05	4,05	4,05	4,05	
Eau totale	1 350	1 350	1 350	1 350	
dont déminéralisée ajoutée	1 347	1 347	1 347	1 347	
Sable CEN 0/2 mm	8 100	8 100	8 100	8 100	
Caractérisations à l'état frais					
Etalement table à secousses (cm)	22,0	22,0	24,0	13,5	
Masse volumique (kg/m <sup>3</sup> )	2 217	2 282	2 222	2 201	
Air occlus (%)	4,1	3,9	3,6	3,5	
Ressuage (visuel)	très faible	non	non	non	
Caractérisations à l'état durci					
Traitement thermique	TT65	TT65	TT65	TT65	
Résistance en flexion (MPa)	à 8 h	2,4	2,3	2,2	1,5
	à 7 j	4,9	5,1	5,3	3,8
	à 28 j	5,8	6,7	5,9	5,0
	à 90 j	7,0	4,8	7,7	3,8
	à 365 j	7,4	6,2	8,3	6,1
Résistance en compression (MPa)	à 8 h	9,5	9,8	8,8	9,7
	à 7 j	26,4	25,9	27,4	21,5
	à 28 j	42,7	42,7	42,3	34,8
	à 90 j	52,8	52,3	53,9	45,9
	à 365 j	62,6	61,8	54,8	56,2

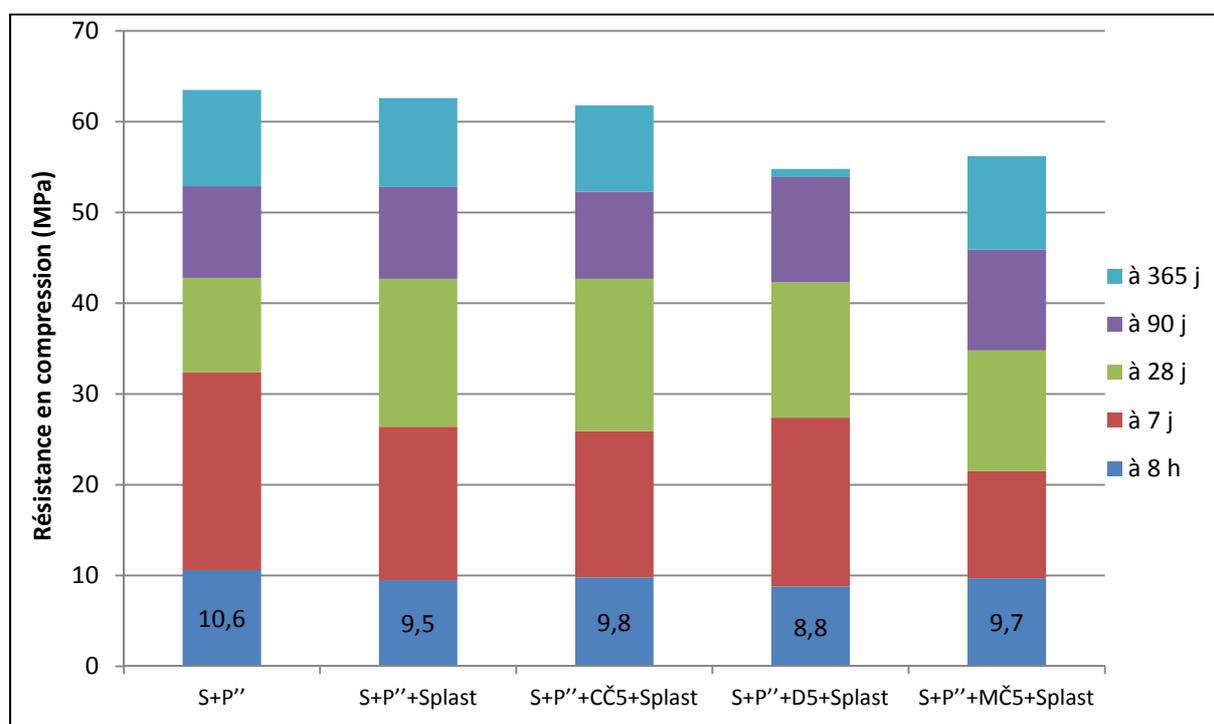


Figure VI.18 : Evolution des résistances en compression des mortiers S + P avec des fines en substitution de S et P

## 5 - INFLUENCE DE L'ADDITION DE GERMES SUR LES PERFORMANCES DES MORTIERS S + P

Dans ce paragraphe, l'effet de l'ajout de germes de C-S-H sur la cinétique de durcissement du mélange S + P est étudié. Des travaux [HUBa11, HUBb11, SOL11] ont montré leur effet bénéfique sur l'hydratation du ciment Portland à température ambiante. Ces germes permettraient d'écourter la période de nucléation et donc de débiter la période de croissance des hydrates plus rapidement.

Ici, les germes sont introduits soit sous la forme d'une solution de C-S-H préparée en laboratoire (8 % d'extrait sec à 80 °C), soit par l'emploi d'un adjuvant commercialement disponible (dénommé « XS », 20 % d'extrait sec). Les germes préparés en laboratoire sont dosés à 1 % en matière sèche par rapport au liant. L'adjuvant XS est dosé à 0,5 % et 1 % en extrait sec par rapport au liant. Pour les compositions de mortier présentées dans le Tableau VI.13 suivant, le ratio eau totale/liant reste égal à 0,50.

Les résultats sont présentés dans le Tableau VI.13 et la Figure VI.19.

La maniabilité du mortier S + P'' + CSH1 est très faible. Cependant, on observe une amélioration de la résistance à 8 heures puis la performance mécanique devient voisine de celle du mélange S + P'' sans germes.

Le mortier S + P'' + XS1 présente une très grande maniabilité certainement due au superplastifiant utilisé pour défloculer les germes de C-S-H. Ainsi, l'adjuvant accélérateur présente aussi un effet fluidifiant. On observe une amélioration de la résistance importante à toutes les échéances : le gain en compression à 8 heures est de 6,1 MPa soit + 58 % par rapport à la référence S + P''. A l'âge de 28 jours, le gain est encore de 16,8 MPa soit + 39 %. Par contre, la fabrication du mortier S + P'' + XS0,5 a généré beaucoup d'air occlus contrairement au mélange S + P'' + XS1. Ainsi ses performances sont seulement comparables à la référence S + P''.

L'addition de germes de C-S-H influence positivement la cinétique de durcissement des mortiers à base de laitier et ciment Portland. Ainsi, l'effet bénéfique connu sur le ciment Portland est maintenu, par contre à partir des essais réalisés, il est ici difficile de savoir si le laitier a également été activé. Néanmoins, dans l'hypothèse où une solution aurait un effet direct sur l'avancement réactionnel du ciment Portland seulement, cela devrait indirectement aussi bénéficier au laitier dans la mesure où la portlandite, produit d'hydratation du ciment Portland, active l'hydratation du laitier.

Tableau VI.13 : Compositions et propriétés des mortiers S + P avec addition de germes de C-S-H

Compositions de mortier		S + P'' + CSH1	S + P'' + XS1	S + P'' + XS0,5
Proportions massiques (g)				
Laitier		1 350	1 350	1 350
CEM I 52,5 lot n° 2		1 350	1 350	1 350
C-S-H ajouté		337,5		
dont matière sèche		27		
XS ajouté			135	67,5
dont matière sèche			27	13,5
Eau totale		1 350	1 350	1 350
dont eau déminéralisée ajoutée		1 039,5	1 242	1 296
Sable CEN 0/2 mm		8 100	8 100	1 350
Caractérisations à l'état frais				
Etalement table à secousses (cm)		11,5	28,5	24,5
Masse volumique (kg/m <sup>3</sup> )		2 279	2 286	2 198
Air occlus (%)		2,6	1,8	4,6
Ressuage (visuel)		non	faible	non
Caractérisations à l'état durci				
Traitement thermique		TT65	TT65	TT65
Résistance en flexion (MPa)	à 8 h	2,7	3,3	2,5
	à 7 j	5,0	5,9	4,9
	à 28 j	5,0	7,9	6,2
	à 90 j	6,2	7,8	5,4
	à 365 j	7,0	7,6	6,8
Résistance en compression (MPa)	à 8 h	13,0	16,7	11,0
	à 7 j	32,9	41,6	30,9
	à 28 j	40,7	59,6	39,5
	à 90 j	46,2	66,6	59,9
	à 365 j	60,0	75,9	73,1

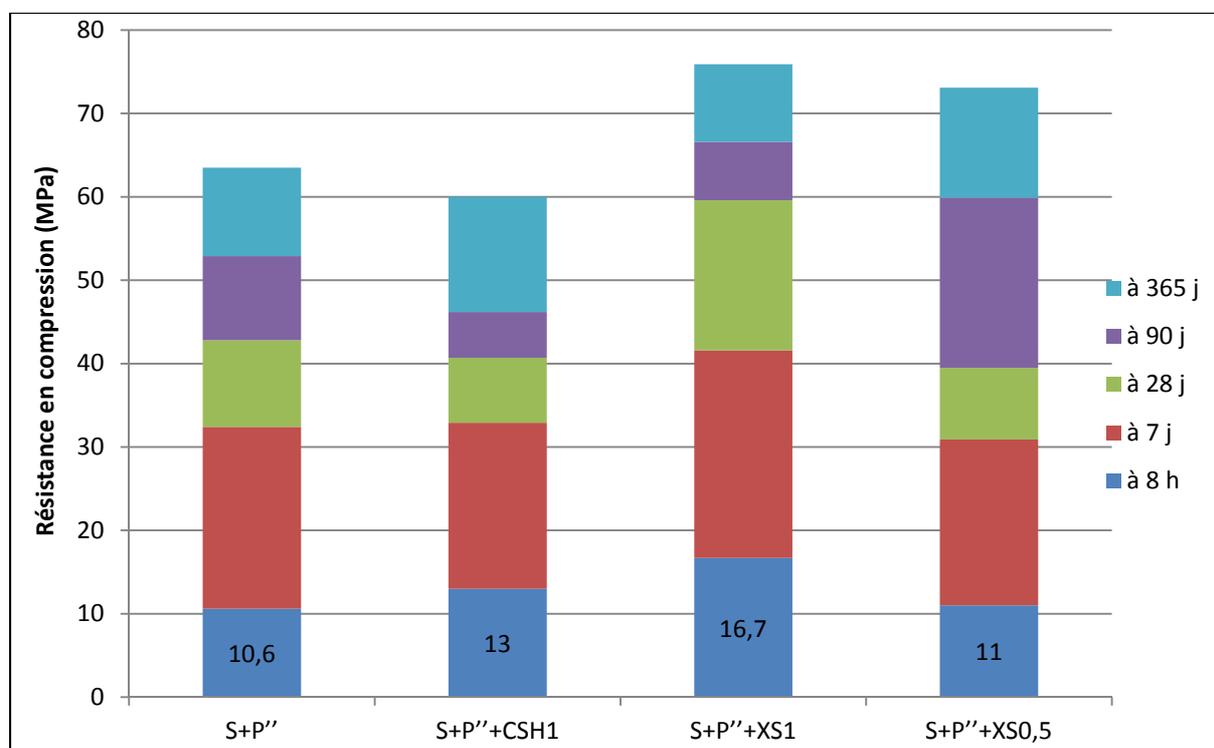


Figure VI.19 : Evolution des résistances en compression des mortiers S + P avec addition de germes de C-S-H

## 6 - CONCLUSIONS

La méthode trouvée pour accélérer le laitier seul basée sur la formation initiale d'un gel n'est plus valide dans le cas des mélanges S + P, certainement à cause d'un relargage trop important de cations calcium. Il est possible qu'une autre cause soit la moindre quantité de carbonate de sodium, son dosage ayant été défini par rapport au laitier. Toutefois, utiliser plus de carbonate de sodium semble problématique vis-à-vis de la rhéologie. Ceci montre que la formation d'un gel bénéfique aux courtes échéances nécessite d'être dans un domaine de composition bien défini. Ainsi, il a fallu utiliser des moyens plus conventionnels pour atteindre l'objectif d'équivalence de résistances mécaniques à 8 heures avec un mortier de ciment Portland de type CEM I.

Des ajouts en faibles quantités de sulfate de sodium et de chlorure de sodium, couplés à un traitement thermique, ont permis d'atteindre cet objectif. La composition de mortier  $S + P'' + NS\frac{1}{2} + NaCl\frac{1}{2}$  présente une résistance à l'échéance de 8 heures de 20,3 MPa. Il est également fort possible que l'ajout supplémentaire de germes de C-S-H en addition au liant améliore encore la performance.

Cependant, l'influence de ce type d'activation sur les propriétés de durabilité des mortiers et bétons (réaction sulfatique interne en particulier, alcali-réaction, corrosion des armatures) nécessitera d'être évaluée précisément. Une première approche de la durabilité de certaines solutions mises au point est donnée dans le chapitre VII et la durabilité de ces compositions devra être validée par l'expérience avant d'envisager toute application industrielle.



## VII DURABILITE & DEVELOPPEMENT DURABLE

Les objectifs des présents travaux sont de mettre au point des solutions sur mortier à base de laitier de haut fourneau permettant d'obtenir des performances équivalentes à jeune âge équivalentes à celles d'un mortier de ciment Portland CEM I et qui soient à la fois durables et environnementalement bénéfiques.

Une première approche de la durabilité de certaines solutions mises au point dans les chapitres précédents est donnée dans la première partie de ce chapitre. Les moyens pour garantir une bonne durabilité des bétons à base de ciment Portland sont bien connus et reposent sur un retour d'expériences extrêmement important. Cependant, pour les systèmes à base de laitier activé par le carbonate de sodium, on ne dispose que de très peu de retour d'expériences. De plus, les mécanismes physico-chimiques qui gouvernent leur hydratation sont relativement différents de ceux du ciment Portland.

Pour ce qui est des solutions mises au point sur le mélange de laitier et ciment Portland, elles font intervenir des sulfates et des chlorures, en faible quantité certes, mais qui sont connus pour être à l'origine de pathologies dans certaines conditions de formulation et d'environnement.

La deuxième partie du chapitre est dédiée à présenter une évaluation économique et environnementale des solutions mises au point. Il s'agit également d'une première approche qui prend en compte uniquement des composantes matériaux. Les nécessités liées au développement durable étant un élément moteur de ces travaux, les éléments développés permettent d'évaluer l'intérêt des solutions mises au point quant à leurs impacts environnementaux dont les émissions de gaz à effet de serre.

### 1 - DURABILITE

Afin de pouvoir envisager d'éventuelles applications à base de laitier activé par du carbonate de sodium, il est nécessaire d'avoir des éléments de compréhension quant à la durabilité de ce système et d'étudier le comportement des matériaux formulés dans différents environnements. Ainsi, on étudie dans cette partie, pour le système S + NČ, l'influence des conditions de conservation sur les performances mécaniques des mortiers, leurs variations dimensionnelles et leur résistance à la carbonatation. De plus, des données relatives aux réactions d'origine endogène et à différents retours d'expérience sont présentées.

#### 1.1 Influence des conditions de conservation sur les performances des mortiers de laitier activé

##### **Conditions humides HR > 95 %**

Dans les travaux présentés aux chapitres précédents, les éprouvettes de mortier sont conservées après démoulage en salle humide et sont protégées des aspersion d'eau par un film de polyane. La température est régulée à 20 °C et l'hygrométrie relative est supérieure à 95 %.

Après conservation de plus de 90 jours en salle humide, certaines éprouvettes de mortier contenant du laitier activé par le carbonate sodium (en particulier S + NČ6), présentent une substance pâteuse en surface (cf. Figure VII.1).

L'analyse par DRX de la substance prélevée en surface met en évidence la présence de gaylussite de formule  $\text{Na}_2\text{Ca}(\text{CO}_3)_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ , phase métastable et relativement soluble. Il est à signaler que cette phase avait été identifiée comme un des premiers produits de réaction de l'hydratation du laitier activé et disparaissait par la suite et donc n'était pas détectée au cœur des mortiers durcis à moyen et long termes.

Une atmosphère humide avec des mélanges contenant une forte concentration en carbonate de sodium semble mener à la formation d'efflorescences, certainement en relation avec la forte solubilité du carbonate de sodium ainsi que de la gaylussite. La forte sensibilité aux efflorescences des bétons à base de laitier activé par des alcalins est d'ailleurs connue dans la littérature [PAC12].

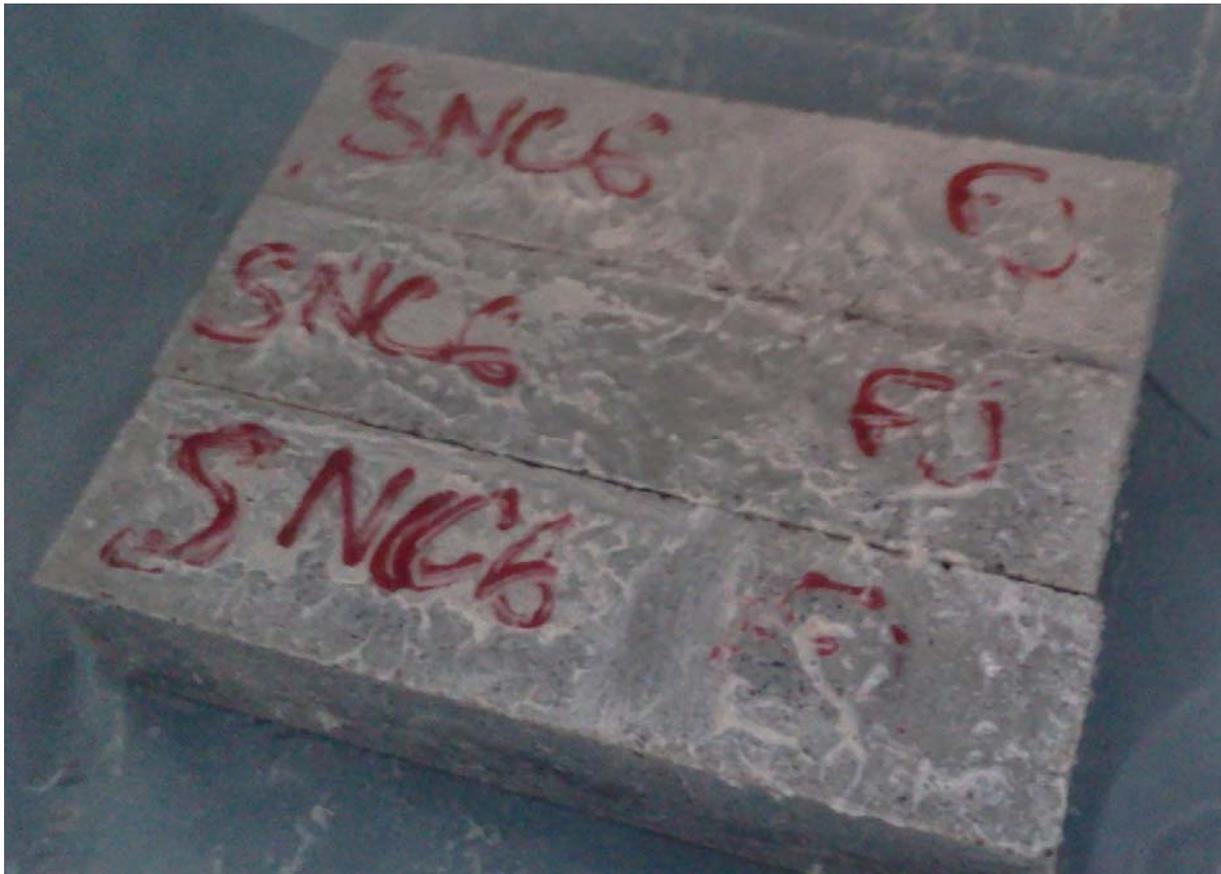


Figure VII.1 : Photographie de la surface d'éprouvettes de mortier S + NČ6 après conservation de 90 jours en salle humide

Il a été choisi de procéder à une conservation dans l'eau pour mettre en évidence le rôle de l'eau sur la stabilité des hydrates et du gel formés.

#### **Conservation dans l'eau**

Deux formulations de type S + NČ4 ont été réalisées pour observer l'influence de la conservation en eau sur l'évolution des résistances mécaniques (Tableau VII.1).

Pour les deux compositions testées, il n'a pas été observé de détérioration de l'état de surface indiquant une bonne stabilité de la matrice, même après plus d'un an de conservation. Ainsi, les résultats sont très similaires à toutes les échéances pour la résistance en compression. Concernant la flexion, on constate une petite diminution des résistances au cours du temps pour les deux types de conditions de conservation. Ce phénomène pourrait être la conséquence d'une déstabilisation du gel de carbonate de sodium et/ou calcium initial. Cette faible diminution a également été remarquée dans des compositions présentées au chapitre V. A partir de l'échéance de 28 jours, les résistances en flexion sont légèrement supérieures avec une conservation en conditions humides ( $HR > 95\%$ ) qu'avec une conservation dans l'eau.

Par ailleurs, à l'issue d'essais de gonflement avec conservation dans l'eau pendant un peu plus d'un an (résultats sur le gonflement présentés dans la suite de ce chapitre), des éprouvettes de mortier S + NČ4.3 et S + NČ6.2 ont été testées mécaniquement et ont permis de confirmer que les deux types de conservation étudiés ont un impact similaire. De plus, les surfaces de ces éprouvettes ne sont pas dégradées visuellement.

**Tableau VII.1 : Compositions et propriétés de mortiers avec conservation en conditions humides et dans l'eau**

Compositions de mortier		S + NČ4.2		S + NČ4 + MČ5.2	
Proportions massiques (g)					
Laitier		2 700		2 565	
Fine magnésienne				135	
Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>		184,8		175,2	
Eau déminéralisée ajoutée		1 350		1 350	
Sable CEN 0/2 mm		8 100		8 100	
Caractérisations à l'état durci					
Traitement thermique		TT65		TT65	
Type de conservation		HR > 95 %	Eau	HR > 95 %	Eau
Résistance en flexion (MPa)	à 8 h	5,2		5,8	
	à 7 j	6,4	6,9	6,7	7,4
	à 28 j	7,2	6,9	7,7	7,3
	à 90 j	8,1	7,3	8,0	6,9
	à 365 j	7,3	6,8	7,6	7,2
Résistance en compression (MPa)	à 8 h	24,5		31,9	
	à 7 j	32,0	30,7	39,8	39,7
	à 28 j	38,2	39,3	45,5	45,4
	à 90 j	45,3	45,4	50,9	52,0
	à 365 j	51,5	51,2	55,5	59,2

**Conservation en conditions sèches**

En parallèle des essais de gonflement, des essais de retrait ont été réalisés sur des compositions de mortier. Après plus d'un an de conservation à 20 °C et 50 % HR à partir du démoulage, les essais mécaniques ont été réalisés (Tableau VII.2 et Figure VII.2).

**Tableau VII.2 : Compositions et propriétés de mortiers avec conservation en conditions humides et sèches**

Composition		P''	P'' (VD)	S + P''	S + P'' (VD)	S + NČ4	S + NČ4 (VD)	S + NČ6	S + NČ6 (VD)
Proportions (g)		idem		idem		idem		idem	
A l'état frais									
Etalement (cm)		19,5	16,5	20,0	19,5	20,5	20,5	20,5	19,0
Masse vol. (kg/m <sup>3</sup> )		2 257	2 267	2 232	2 236	2 247	2 261	2 265	2 247
Air occlus (%)		3,4	3,7	2,4	2,4	3,2	3,2	2,6	3,8
Ressuage (visuel)		faible	faible	t. faible	t. faible	non	non	non	non
A l'état durci									
Traitement thermique		TT65	TT65	TT65	TT65	TT65	TT65	TT65	TT65
à 8 h	Flexion (MPa)	3,8	3,3	2,5	2,6	5,2	4,9	6,4	5,3
	Compression (MPa)	19,3	17,8	10,6	11,1	25,3	23,4	27,0	23,7
Type de conservation : HR		> 95 %	50 %	> 95 %	50 %	> 95 %	50 %	> 95 %	50 %
≥ 1 an (MPa)	Flexion (MPa)	8,9	7,4	7,8	7,9	7,1	3,5	8,7	3,9
	variation	-17 %		+ 1 %		-51 %		-55 %	
	Compression (MPa)	72,4	48,4	63,5	45,7	51,4	35,6	65,1	43,1
	variation	-33 %		-28 %		-31 %		-34 %	
Ratio flexion/comp.		0,12	0,15	0,12	0,17	0,14	0,10	0,13	0,09

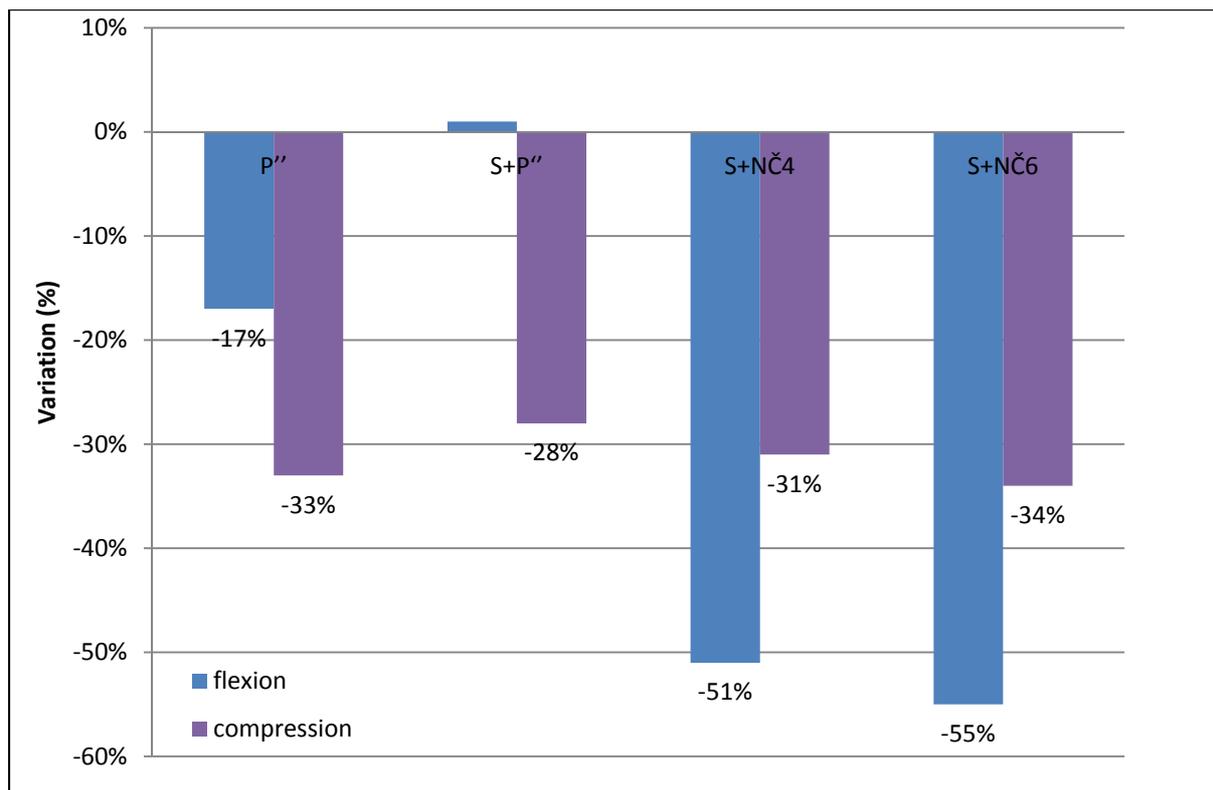


Figure VII.2 : Variation des résistances à 1 an entre conservation en conditions humides et sèches

La composition S + NČ6(VD) présente des résistances à 8 heures inférieures à la composition S + NČ6. Il est possible que le carbonate de sodium n'ait pas été correctement dissout dans la solution d'activation (limite de solubilité proche).

Pour toutes les compositions testées après plus d'un an de conservation, on constate que la conservation en conditions sèches mène à une résistance en compression plus faible d'environ -30 % par rapport à la conservation en conditions humides.

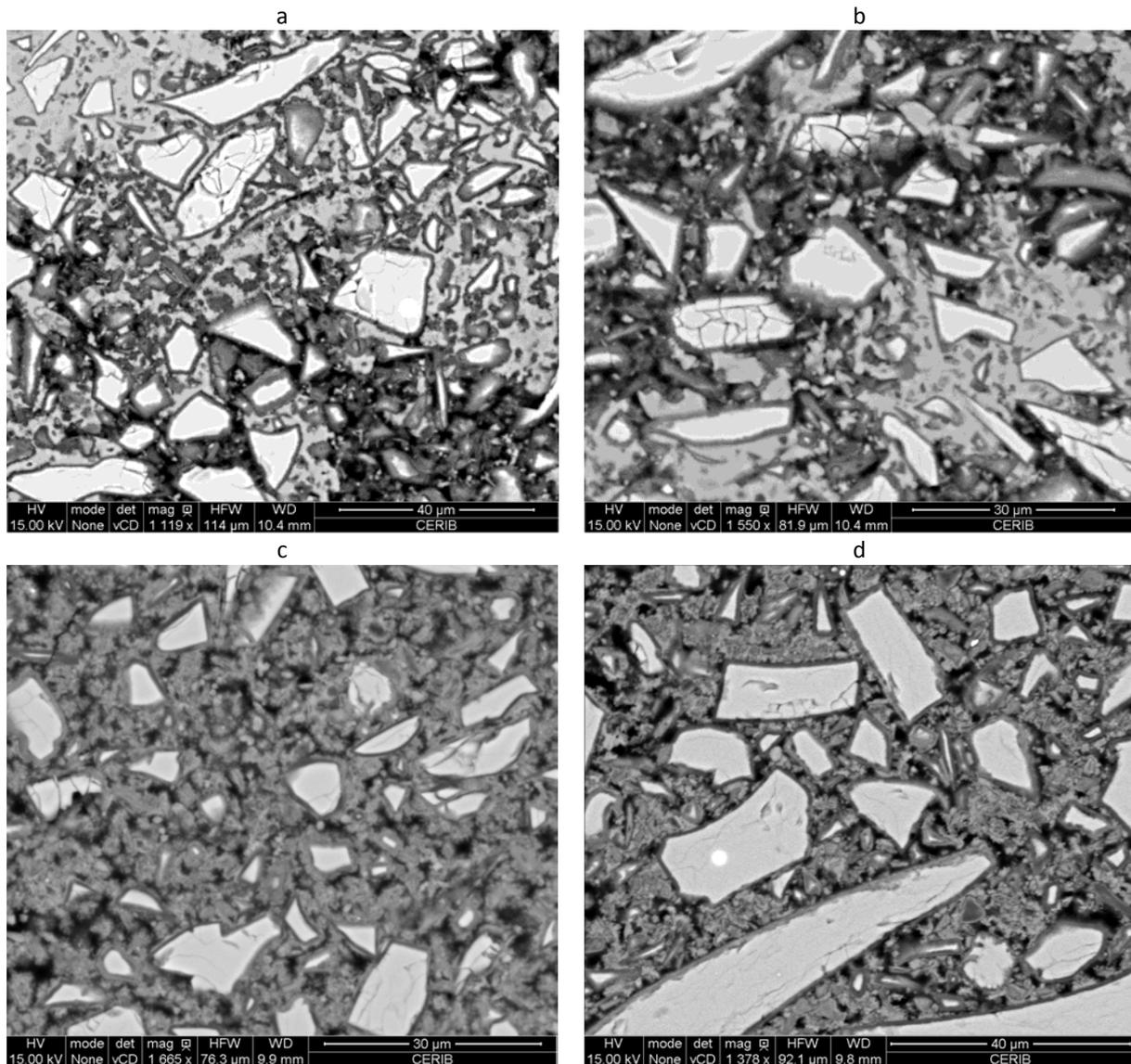
Concernant la résistance en flexion, on constate pour les compositions S + NČ4(VD) et S + NČ6(VD) que la résistance après un an est inférieure à celle mesurée après 8 heures. Entre les deux modes de conservation, la différence est de l'ordre de -50 %. Le ratio des résistances en flexion sur compression diminue en passant de la conservation en conditions humides à la conservation en conditions sèches alors qu'il augmente pour les mortiers de référence.

Ces observations sont cohérentes avec la déstabilisation partielle du gel initial dans un environnement plus sec conduisant certainement à modifier la morphologie des hydrates et à former des phases mieux cristallisées mais qui occupe un plus faible volume conduisant donc à une augmentation de la porosité capillaire.

#### **Analyse microstructurale des mortiers S + NČ4(VD)**

De toute évidence, la microstructure de mortiers de type S + NČ évolue avec le temps de façon plus ou moins rapide en fonction des conditions de conservation. Des analyses au MEB d'échantillons de mortier S + NČ4(VD) avec plus d'un an de conservation en conditions sèches ou dans l'eau sont présentées (Figure VII.3). Ils sont observés à l'âge de 528 jours.

L'échantillon conservé dans l'eau (micrographies a et b) montre une microstructure assez hétérogène : certaines zones apparaissant en clair sur les micrographies sont très denses alors que d'autres zones semblent plus poreuses. Il est possible que les zones très denses correspondent à des zones riches en gel.



**Figure VII.3 : Observations MEB d'une section polie d'un échantillon de mortier S + NČ4(VD),  
a et b : conservation dans l'eau, c et d : conservation en conditions sèches**

L'échantillon conservé dans l'air (micrographies c et d, également observé au chapitre V.2.1) présente une microstructure uniformément poreuse ce qui pourrait traduire une déstabilisation partielle et homogène du gel initial dans un environnement sec.

Des analyses par DRX des mortiers ont été réalisées (Figure VII.4 et Figure VII.5). Parmi les phases cristallines autres que celles attribuables au sable, seuls des carbonates de calcium ont été détectés dans les deux cas. L'échantillon conservé en conditions sèches (et donc carbonaté) semble contenir plus de vatérite. Ce même échantillon semble montrer des pics de calcite plus étroits, ce qui laisse à penser une meilleure cristallisation de cette dernière. La présence de vatérite, aragonite et calcite en tant que produit de carbonatation est cohérente avec les résultats de Bernal [BER13, BER14] qui a également mis en évidence ces mêmes phases dans un échantillon carbonaté à base de laitier activé par du silicate de sodium.

Des analyses par ATD/TG avec l'analyse des gaz menées sur ces mêmes échantillons de mortier S + NČ4(VD) avec conservation en conditions sèches ou dans l'eau présentent certaines différences (Figure VII.6). En premier lieu, on constate que la perte de masse est continue jusqu'à environ 800 °C. Grâce à l'analyse des gaz, il est possible d'identifier la perte de masse à une déshydratation puis à une décarbonatation (Tableau VII.3). La plage de température liée à la décarbonatation est très large. L'intensité de la décarbonatation (environ 6 %) est importante au regard de la teneur en CO<sub>2</sub> initiale dans le mortier ajouté via Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>. Cette dernière est égale

à seulement 0,62 % de la masse de mortier. Ainsi, on peut faire l'hypothèse que la poudre (particulièrement S + NČ4(VD) conservée en eau) a été largement carbonatée lors de sa préparation pour l'analyse.

Les données relatives au comportement en température de phases minérales potentiellement présentes dans les mortiers S + NČ sont présentées dans le Tableau VII.4.

Pour l'échantillon S + NČ4(VD) conservé dans l'eau, la décarbonatation pourrait correspondre à celle de la calcite (et éventuellement gaylussite) formée en grande majorité lors de la préparation de la poudre pour analyse.

Pour l'échantillon S + NČ4(VD) conservé à l'air, la température de décarbonatation est trop basse pour correspondre à celle de la calcite cristalline seulement (par ailleurs déjà mise en évidence par DRX). Il pourrait s'agir également de la décarbonatation d'un carbonate de calcium majoritairement amorphe, possiblement formé pendant la conservation en conditions sèches.

Par ailleurs, on peut signaler que l'intensité de la perte de masse (déshydratation et décarbonatation) est plus forte pour l'échantillon S + NČ4(VD) conservé dans l'eau, ce qui montre un avancement réactionnel plus grand.

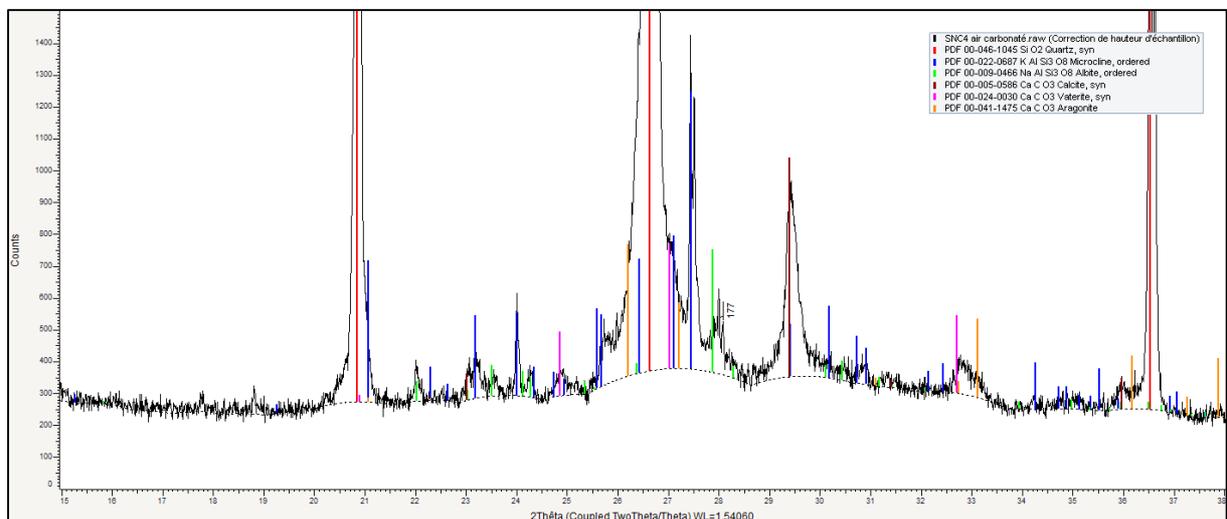


Figure VII.4 : Diffractogramme du mortier S + NČ4(VD) conservé en conditions sèches

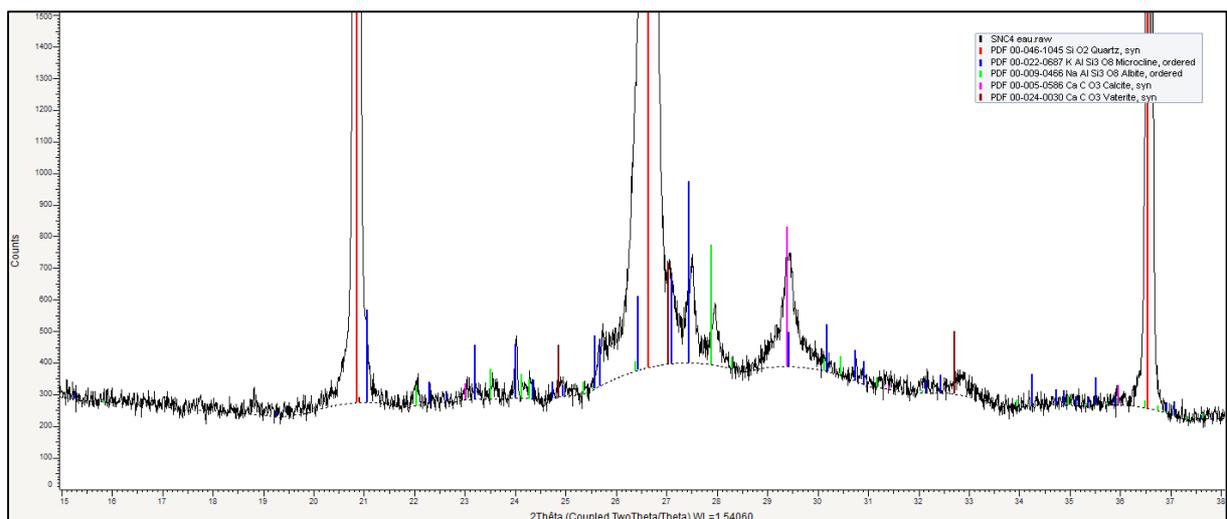


Figure VII.5 : Diffractogramme du mortier S + NČ4(VD) conservé dans l'eau

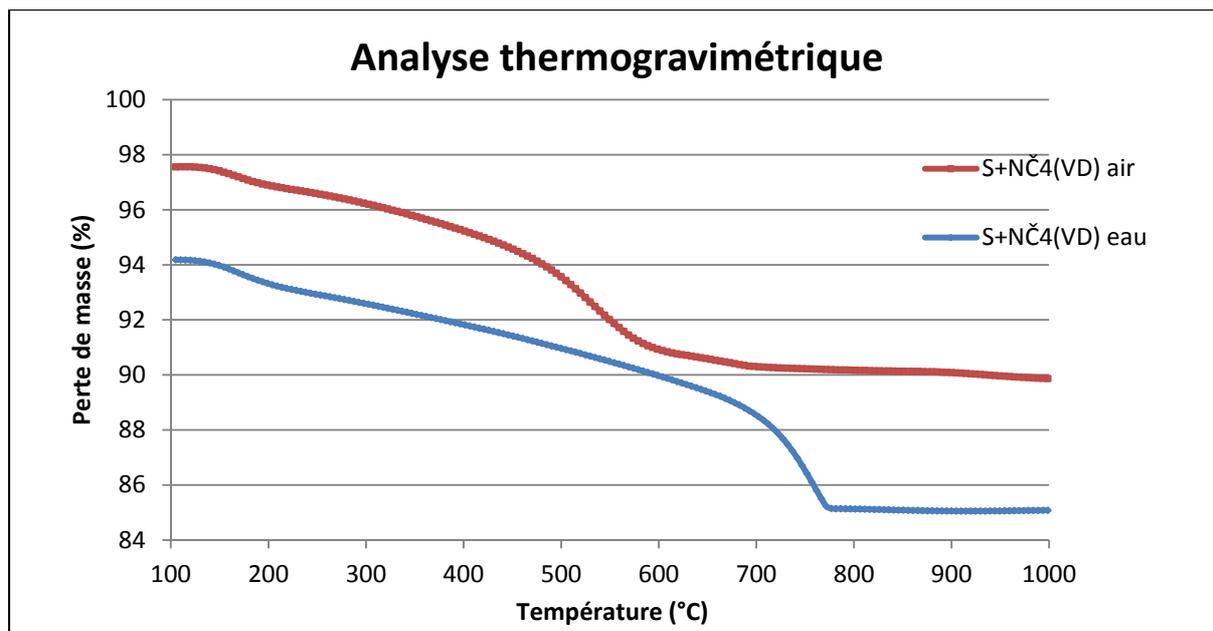


Figure VII.6 : Analyse thermo-gravimétrique des mortiers S + NČ4(VD) conservés en conditions sèches ou dans l'eau

Tableau VII.3 : Résultats d'ATG des mortiers S + NČ4(VD)

	S + NČ4(VD) air		S + NČ4(VD) eau	
	Température	Intensité	Température	Intensité
Déshydratation	Jusqu'à 250 °C	-0,99 %	Jusqu'à 250 °C	-1,28 %
Déshydratation + Décarbonatation	Entre 250 °C et 375 °C	-1,07 %	Entre 250 °C et 450 °C	-1,49 %
Décarbonatation	Entre 375 °C et 625 °C	-4,76 %	Entre 450 °C et 675 °C	-2,42 %
	Entre 625 °C et 775 °C	-0,55 %	Entre 675 °C et 775 °C	-3,84 %
	Sous-total	-5,31 %	Sous-total	-6,26 %

Tableau VII.4 : Comportement en température (perte de masse) de différentes phases cristallines

Carbonate de sodium	A 100 °C : déshydratation de $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ en $\text{Na}_2\text{CO}_3$ A 851 °C : fusion de $\text{Na}_2\text{CO}_3$
Gaylussite	A 133 °C : déshydratation de $\text{Na}_2\text{Ca}(\text{CO}_3)_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ en $\text{Na}_2\text{Ca}(\text{CO}_3)_2$ En l'absence de $\text{CO}_2$ dans l'atmosphère : Entre 720 °C et 750 °C : décarbonatation de $\text{Na}_2\text{Ca}(\text{CO}_3)_2$ en $\text{Na}_2\text{CO}_3$ , CaO et $\text{CO}_2$ Vers 866 °C : fusion de $\text{Na}_2\text{CO}_3$ En présence de $\text{CO}_2$ dans l'atmosphère : A 819 °C : fusion de $\text{Na}_2\text{Ca}(\text{CO}_3)_2$ A 982 °C : Décarbonatation de $\text{Na}_2\text{Ca}(\text{CO}_3)_2$ liquide en $\text{Na}_2\text{CO}_3$ liquide, CaO et $\text{CO}_2$
Calcite	Entre 600 °C et 850 °C : décarbonatation de $\text{CaCO}_3$
Vatérite	Transformation en calcite sans perte de masse
Aragonite	Transformation en calcite sans perte de masse

#### Thaumasite

Lorsque la thaumasite est incluse dans la base de données thermodynamiques, la modélisation de l'hydratation du système S + NČ fait apparaître la thaumasite comme étant un produit d'hydratation thermodynamiquement stable. Elle n'a pas pu être mise en évidence expérimentalement car sa formation ne se réalise pas à des températures supérieures à 15 °C pour des raisons cinétiques. Il n'a pas été mené d'essai pour accélérer l'apparition de thaumasite. Ce type d'essai pourrait consister en une analyse minéralogique après une conservation longue à une température de 5 °C environ.

## 1.2 Variations dimensionnelles

L'activation alcaline du laitier est connue pour provoquer un retrait plus important que celui du ciment Portland [COL00, SHI03, MEL08]. Certains auteurs ont tenté de le limiter [PAL07, SAK13]. Comparativement à l'activation par le silicate de sodium, le carbonate de sodium mènerait à un moindre retrait [DUR09, FER09].

Ainsi, des essais de variations dimensionnelles ont été menés sur deux compositions de référence P''(VD) et S + P''(VD) et deux compositions de mortier de laitier activé par le carbonate de sodium S + NČ4(VD) et S + NČ6(VD).

L'essai de gonflement consiste à suivre les variations dimensionnelles d'éprouvettes de mortier lorsqu'elles sont immergées dans l'eau à 20 °C. L'essai de retrait endogène consiste à suivre les variations dimensionnelles d'éprouvettes de mortier qui sont conservées à 20 °C en conditions endogènes c'est-à-dire sans échange hydrique avec leur environnement. Ici, les éprouvettes ont été enveloppées dans un papier aluminium adhésif dès leur démoulage. Le retrait de dessiccation est la différence entre le retrait total et le retrait endogène. L'essai de retrait total consiste à suivre les variations dimensionnelles d'éprouvettes de mortier qui sont conservées à 20 °C en conditions sèches (hygrométrie relative de 50 %).

Les conditions de dessiccation n'ont pas pu être maintenues constantes après 90 jours (HR > 50 %), ce qui ne permet pas d'exploiter la mesure à un an.

Les mesures initiales sont réalisées au démoulage soit à T0 + 8 heures. A cette échéance, la température des éprouvettes de mortier qui sortent du traitement thermique n'est pas encore redescendue à 20 °C. La température à cœur des éprouvettes est d'environ 30 °C. Ainsi, lors de la mesure initiale, les éprouvettes subissent une dilatation thermique de l'ordre de 100 µm/m (en prenant par défaut un coefficient de dilatation thermique de 10<sup>-5</sup> °C<sup>-1</sup> [LAP94]). En première approche, il a été ajouté + 100 µm/m dans le Tableau VII.5 aux valeurs mesurées.

Les résultats sont présentés ci-après (Tableau VII.5, Figure VII.7, Figure VII.8).

Quel que soit le mortier testé, il n'a pas été observé à l'œil de microfissure associée au retrait.

Les différents mortiers testés conservés en immersion ne présentent pas de gonflement particulier. Jusqu'à 90 jours dans l'eau, les mortiers P''(VD), S + P''(VD) et S + NČ6(VD) présentent même un léger retrait. On observe ensuite une inversion de tendance pour tous les mortiers testés entre 3 mois et un an (dans le Tableau VII.5, les valeurs de variation dimensionnelles positives correspondent à un gonflement et les valeurs négatives correspondent à un retrait). Les valeurs de variations dimensionnelles en conditions d'immersion pendant 1 an sont plus faibles pour les mortiers S + NČ4(VD) et S + NČ6(VD) que pour le mortier S + P''(VD).

Après l'échéance de 7 jours, le retrait de dessiccation des compositions de mortier de laitier activé par le carbonate de sodium devient deux à trois fois plus élevé que les références P''(VD) et S + P''(VD). Ce retrait plus élevé est à corrélérer en partie avec la déstabilisation du gel contenu dans les compositions S + NČ au cours du temps et surtout dans des conditions sèches.

On constate en même temps, une différence dans la cinétique de perte de masse entre les différents mortiers : l'essentiel de la perte de masse est achevée après 7 jours pour les mortiers de référence, alors que la perte de masse des mortiers de laitier activé par le carbonate de sodium est relativement limitée avant 7 jours puis continue de croître dans de fortes proportions après cette échéance. A 90 jours, les pertes de masse des différents mortiers sont du même ordre.

L'évolution du retrait endogène est assez similaire au retrait de dessiccation. Après l'échéance de 7 jours, le retrait endogène des compositions S + NČ4(VD) et S + NČ6(VD) croît beaucoup plus que les références pour devenir deux à trois fois plus élevé au bout d'un an. D'après [COL00], le retrait important des liants à base de laitier activé par les alcalins est lié à leur plus forte micro et mésoporosité (diamètres des pores entre 1,25 et 50 nm).

Tableau VII.5 : Compositions et propriétés de mortiers destinés aux essais de variations dimensionnelles

Compositions de mortier		P''(VD)	S + P''(VD)	S + NČ4(VD)	S + NČ6(VD)
Proportions massiques (g)					
Laitier			1 350	2 700	2 700
CEM I 52,5 lot n° 2		3 150	1 350		
Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>				184,8	277,0
Agent de viscosité		31,5			
Eau déminéralisée		1 543,5	1 350	1 350	1 350
Sable CEN 0/2 mm		9 450	8 100	8 100	8 100
Variations dimensionnelles					
Traitement thermique		TT65	TT65	TT65	TT65
Variations dimensionnelles en conditions d'immersion (µm/m)	à 8 h	0	0	0	0
	à 24 h	23	-67	48	37
	à 48 h	-27		35	-219
	à 7 j	-58	-44	42	-181
	à 28 j	-110	21	42	-210
	à 90 j	-175	-63	23	-148
	à 365 j	192	238	231	-92
Retrait endogène (µm/m)	à 8 h	0	0	0	0
	à 24 h	-38	52	-31	-31
	à 48 h	-92		-60	-92
	à 7 j	-142	-60	-129	-40
	à 28 j	-252	-275	-373	-415
	à 90 j	-346	-385	-696	-883
	à 365 j	-438	-294	-940	-1417
Retrait total (µm/m)	à 8 h	0	0	0	0
	à 24 h	-63	-67	-33	-21
	à 48 h	-175		-127	-35
	à 7 j	-348	-442	-175	-175
	à 28 j	-590	-629	-992	-1 094
	à 90 j	-800	-856	-2 031	-1 965
	à 365 j	-754	-715	-1 810	-2 023
Retrait de dessiccation (µm/m)	à 8 h	0	0	0	0
	à 24 h	-25	-119	-2	+ 10
	à 48 h	-83		-67	+ 57
	à 7 j	-206	-382	-46	-35
	à 28 j	-338	-354	-619	-679
	à 90 j	-454	-471	-1 335	-1 082
	à 365 j	-316	-421	-870	-606
Variation de masse en dessiccation (%)	à 8 h	0	0	0	0
	à 24 h	-1,8	-3,1	-0,5	-0,4
	à 48 h	-2,4		-1,0	-0,7
	à 7 j	-3,1	-4,3	-1,9	-1,5
	à 28 j	-3,2	-4,3	-3,4	-2,7
	à 90 j	-3,6	-4,1	-4,4	-3,6

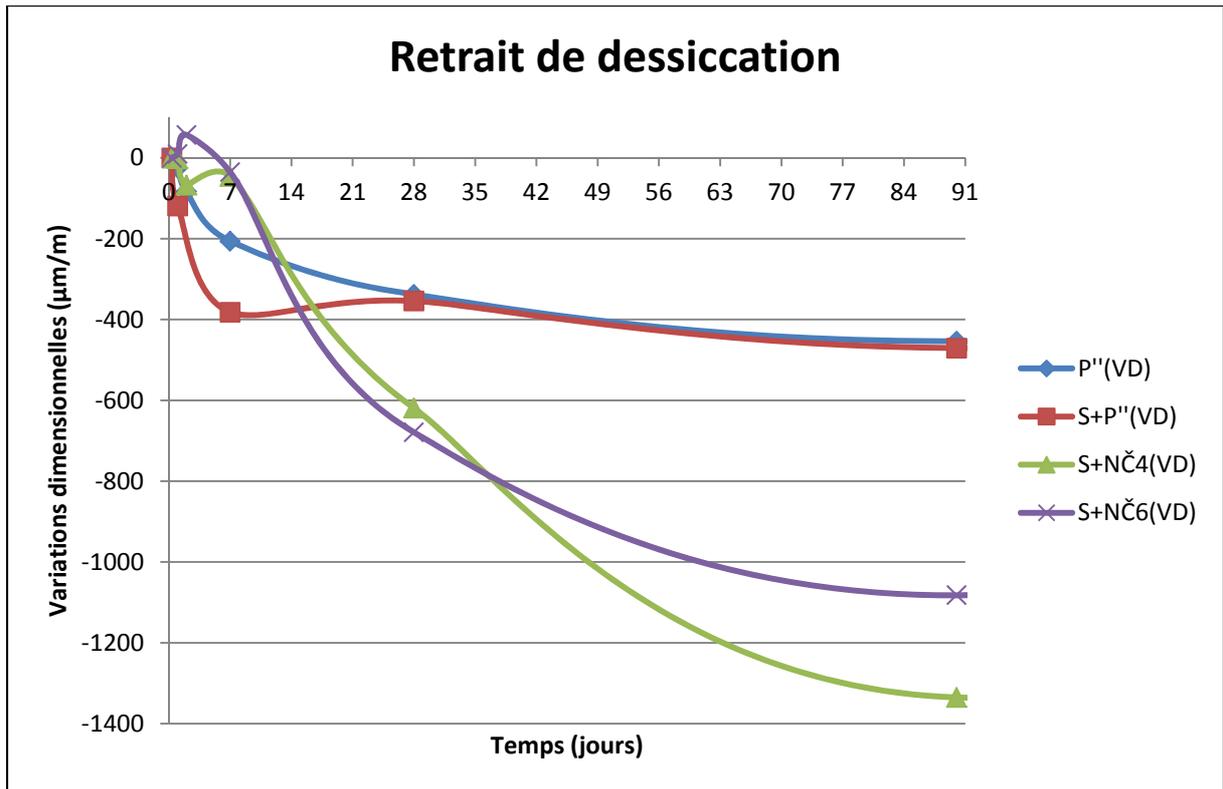


Figure VII.7 : Evolution sur 90 jours du retrait de dessiccation

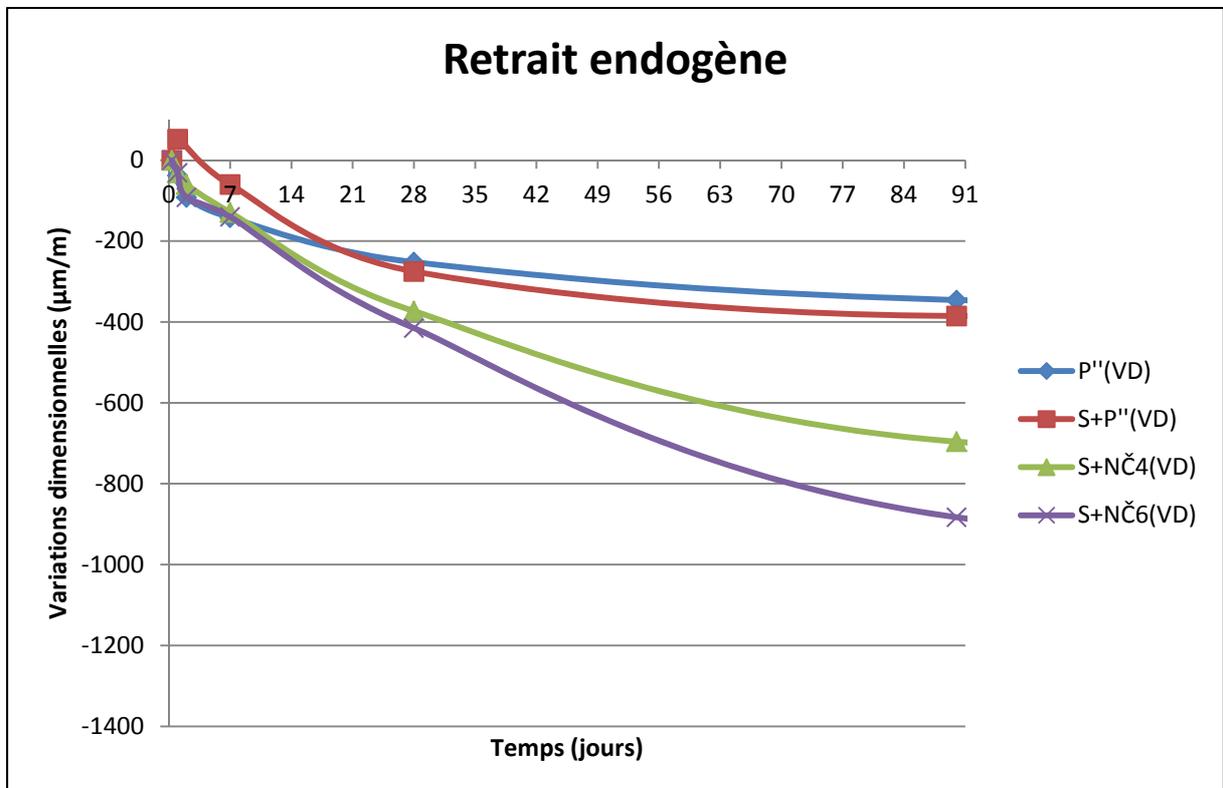


Figure VII.8 : Evolution sur 90 jours du retrait endogène

### 1.3 Résistance à la carbonatation

Les liants traditionnels à base de laitier sont connus pour présenter une résistance à la carbonatation moins importante que les liants à base de ciment Portland exclusivement. En effet, à la différence du ciment Portland, le laitier ne produit pas de portlandite ( $\text{Ca(OH)}_2$ ) mais tend à la consommer. Or la portlandite ralentit l'avancement du front de carbonatation et permet de maintenir un pH élevé de la solution interstitielle en présence des cations sodium et potassium.

Concernant l'activation alcaline du laitier, les connaissances relatives à la carbonatation (et même plus généralement vis-à-vis de la corrosion des armatures) sont plus limitées. Plusieurs publications sur l'activation alcaline du laitier par du silicate de sodium montrent cependant une moindre résistance à la carbonatation que le ciment Portland [BAK01, SHI03, BER10].

Ce paragraphe concerne surtout le système à base de laitier activé par le carbonate de sodium. Un premier point porte sur l'étude du pH de ce système. Des résultats d'essais de carbonatation accélérée et naturelle sont ensuite discutés.

#### Mesures de pH

Les liants à base de laitier sont parfois appelés liants à bas pH. En est-il de même pour le système à base de laitier activé par le carbonate de sodium ?

Le pH de différentes solutions aqueuses à base de liants a été suivi dans le temps pendant 7 jours à 20 °C (Tableau VII.6). Pour des raisons pratiques de mesure du pH, les solutions présentent un ratio Eau/Liant de 5, soit 10 fois plus que dans les mortiers.

A l'échéance de 7 jours, le pH le plus élevé est obtenu avec la solution P. Le pH de la solution S + P en est proche. L'ajout de carbonate de sodium augmente légèrement le pH aux premières échéances, alors que le sulfate de sodium le diminue également légèrement. Le pH de la solution S est sans surprise le plus faible tout en s'approchant de 12 après 7 jours.

Pour ce qui est de la solution S + NČ4, son pH a été mesuré à 11,59 à T0 puis augmente pour atteindre 12,53 à T0 + 7 jours, soit seulement 0,1 unité de pH de moins que la solution P. Cette augmentation de pH peut être corrélée avec la précipitation de gaylussite par les ions calcium issus de la dissolution du laitier.

Les simulations avec CHESS en partant d'une solution de carbonate de sodium à 2,58 mol/kg et en ajoutant progressivement des ions calcium indiquent que le pH passe successivement de 11,89 à 12,06, 12,21 et 12,80 pour un ajout de calcium de 0, 5, 10 et 50 mmol/l. La gaylussite ( $\text{Na}_2\text{Ca}(\text{CO}_3)_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ) est précipitée lors de ces simulations.

Tableau VII.6 : Evolution sur 7 jours du pH de solutions de ratio E/L = 5

Solutions	P''	S	S + P''	S + P'' + NČ2	S + P'' + NŠ1	S + NČ4
Proportions massiques (g)						
Laitier		30	15	15	15	30
CEM I 52,5 lot n° 2	30		15	15	15	
$\text{Na}_2\text{CO}_3$				0,52		2,05
$\text{Na}_2\text{SO}_4$					0,35	
Eau déminéralisée	150	150	150	150	150	150
pH						
à T0	12,36	10,93	12,26	12,43	12,11	11,59
à T0 + 60 min	12,51	11,46	12,46	12,48	12,36	12,14
à T0 + 24 h	12,74	11,71	12,67	12,74	12,59	12,46
à T0 + 48 h	12,69	11,75	12,65	12,68	12,56	12,51
à T0 + 7 j	12,66	11,88	12,61	12,63	12,17	12,53

### Essais de carbonatation

Les règles de l'art actuelles permettent de formuler des bétons courants résistants à la carbonatation. Il s'agit d'un phénomène dans lequel le  $\text{CO}_2$  atmosphérique réagit avec certains hydrates cimentaires (portlandite en particulier dans les bétons courants) et provoque une baisse du pH de la solution interstitielle suffisante pour atteindre un état de dépassivation des aciers d'armature.

Les phénomènes de carbonatation étant relativement longs en général, des essais accélérés de carbonatation sont utilisés pour comparer plusieurs compositions entre elles. Ici, les mortiers P''(VD), S + P''(VD), S + NČ4(VD) et S + NČ6(VD) ont été testés par carbonatation accélérée. Après fabrication et traitement thermique, les mortiers ont été conservés en conditions humides pendant 28 jours, puis en laboratoire (environ 20 °C et 50 % HR) pendant 14 jours. Les éprouvettes 4x4x16 cm ont ensuite été conservées dans un caisson de carbonatation dans lequel le taux de  $\text{CO}_2$  est de 4 %, la température de 20 °C et l'humidité relative de 55 %. Aux échéances de 28 jours et 70 jours, les éprouvettes sont fendues, de la phénolphtaléine est appliquée et l'épaisseur carbonatée est mesurée au pied à coulisse. On considère généralement que la zone de virage de la phénolphtaléine est comprise entre des pH de 8,2 et 10,0.

Par ailleurs, les éprouvettes (des mêmes compositions de mortier) qui ont servi aux essais de retrait, ont également été testées à la phénolphtaléine après un an de conservation à 20 °C et 50 % d'humidité relative environ. Pour rappel, les mortiers testés en carbonatation naturelle n'ont alors bénéficié d'aucune cure autre que celle du traitement thermique.

Les résultats des essais figurent ci-après (Tableau VII.7 et Figure VII.9 à Figure VII.12).

Le mortier P''(VD) est celui qui présente la meilleure résistance à la carbonatation. L'essai accéléré n'a pas permis de carbonater le mortier de façon suffisamment profonde pour pouvoir effectuer une mesure au pied à coulisse. Il est possible que la carbonatation accélérée ait provoqué la formation de calcite en surface du matériau, colmatant ainsi la porosité. La pulvérisation de phénolphtaléine sur une éprouvette conservée en conditions sèches pendant un an a permis de mesurer une profondeur de carbonatation de 6 mm.

Les éprouvettes de mortier S + P''(VD) ayant subi une carbonatation accélérée présentent une profondeur carbonatée mesurable. Le front de coloration est cependant assez hétérogène vis-à-vis de sa profondeur. La pulvérisation de phénolphtaléine sur une éprouvette conservée en conditions sèches pendant un an a permis de mesurer une profondeur de carbonatation environ deux fois plus importante que pour le mortier P''(VD). La moindre résistance à la carbonatation du mortier S + P''(VD) peut être expliquée par une teneur en portlandite intrinsèquement plus faible et surtout par une microstructure moins dense (moindre degré d'hydratation) au début de l'essai pour la carbonatation naturelle.

Les échantillons S + NČ non carbonatés (conservés dans l'eau) donnent une coloration rose à l'aspersion par la phénolphtaléine (cf. Figure VII.13.b). Ceci est en accord avec les mesures de pH faites sur les suspensions (Tableau VII.6). Il est intéressant de constater que l'épaisseur de la zone décolorée est voisine de la zone qui n'a pas la couleur bleu-vert profond caractéristique de la présence de laitier (Figure VII.13.a). Cette coloration bleu-vert serait favorisée par des conditions anoxiques [MEL13]. En surface, cette couleur s'atténue dans le temps par suite des échanges d' $\text{O}_2$  mais aussi de  $\text{CO}_2$ , d'où une décoloration avec la profondeur de carbonatation.

Les compositions S + NČ ayant subi une carbonatation ont une réponse différente de celle des mortiers P et S + P à l'aspersion par la phénolphtaléine.

Pour les échantillons S + NČ4(VD) en carbonatation accélérée, on constate que la zone centrale est quasiment incolore à 28 et 70 jours. Pour l'échantillon en carbonatation naturelle, la zone centrale et la zone intermédiaire sont roses pâles à incolores, alors que le bord reste rose moyen.

L'échantillon S + NČ6(VD) en carbonatation accélérée donne à 28 jours une coloration rose vif dans la zone centrale et rose moyen en périphérie. A 70 jours, l'échantillon conserve une couleur rose moyen en périphérie mais la zone centrale est incolore. En carbonatation naturelle, la zone centrale de l'échantillon S + NČ6(VD) est restée rose vif, la zone intermédiaire est rose pâle alors que le bord reste rose moyen.

Une surface de fracture d'un échantillon de mortier S + NČ4(VD) conservé en eau pendant un an puis en condition atmosphérique sèche pendant 1 mois en labo a été étudiée au MEB (Figure VII.14 Figure VII.14). Dans

la zone proche de la surface qui est décolorée, on peut remarquer la texture particulière des hydrates ressemblant à des petits cristaux de calcite imbriqués les uns aux autres.

Des microanalyses élémentaires par EDS de la matrice liante ont été réalisées à trois profondeurs d'une section d'éprouvette 4x4x16 cm de ce même mortier. Le point 1 de la micrographie a de la Figure VII.14 correspond au centre de l'éprouvette, le point 2 correspond à la limite entre les colorations blanches et vertes et le point 3 est dans la zone blanche en bordure d'éprouvette. Les compositions mesurées sont présentées au Tableau VII.8. Celles-ci confirment que la teneur en carbone (C) augmente très fortement à mesure qu'on se rapproche du bord extérieur de l'éprouvette, signe d'une carbonatation du mortier.

La réponse des compositions S + NČ aux essais de carbonatation semble dépendre de l'état du gel et notamment de sa déstabilisation. On peut supposer que le gel initial de carbonate de sodium et/ou calcium peut être déstabilisé de deux manières : par séchage (perte en eau) ou par transformation (réorganisation de la structure par exemple, modification de la texture du gel, voire cristallisation).

Un gel déstabilisé par séchage semble être peu sensible à la carbonatation : pour preuve, le bord des éprouvettes S + NČ reste rose moyen après carbonatation.

Un gel qui n'a pas été déstabilisé par séchage semble être plus sensible à la carbonatation : la zone centrale des échantillons S + NČ4(VD) est rose pâle à incolore. Un comportement voisin est observable pour S + NČ6(VD) mais en ayant plus d'étapes dans l'évolution, certainement à cause d'une plus grande quantité de gel formé. Dans le cas des échantillons S + NČ6(VD) en carbonatation accélérée, la zone centrale, rose vif à 28 jours et probablement encore saturée en eau, devient incolore après 70 jours de carbonatation. Dans le cas de l'échantillon S + NČ6(VD) en carbonatation naturelle, la zone centrale est restée saturée en eau et n'a pas été carbonatée, alors que la zone intermédiaire à base d'un gel desséché est devenu rose pâle.

La carbonatation des mortiers S + NČ est donc complexe sachant que le carbonate de sodium semblerait aussi pouvoir induire la corrosion de l'acier [BLE95]. De plus, comme pour un mortier P, la carbonatation va tendre à faire diminuer le pH et donc pouvoir conduire à des conditions de dépassivation. Une simulation par CHESS de la carbonatation d'une solution de carbonate de sodium à 2,58 mol/kg et contenant 100 mmol/kg de calcium conduit bien à une diminution de pH mais aussi à une transformation progressive des phases pour finalement obtenir un mélange de calcite et de nahcolite (NaHCO<sub>3</sub>). La calcite apparaît pour un pH inférieur à 9,7 et se forme au détriment de la gaylussite (Figure VII.15 et Figure VII.16).

A la vue de la complexité des phénomènes, des mesures électrochimiques telles que celles proposées par [MAI13] seraient pertinentes afin d'étudier la corrosion des systèmes S + NČ. De même l'utilisation potentielle d'ions chlorure pour accélérer les mélanges S + P devra être validée par des essais de corrosion.

**Tableau VII.7 : Résultats des essais de carbonatation**

Compositions de mortier		P''(VD)	S + P''(VD)	S + NČ4(VD)	S + NČ6(VD)
Carbonatation accélérée					
Profondeur carbonatée (mm)	à 28 j	0	3,8	?	?
	à 70 j	0	6,7	?	?
Carbonatation « naturelle »					
Profondeur carbonatée (mm)	à 365 j	6,0	11,7	?	?

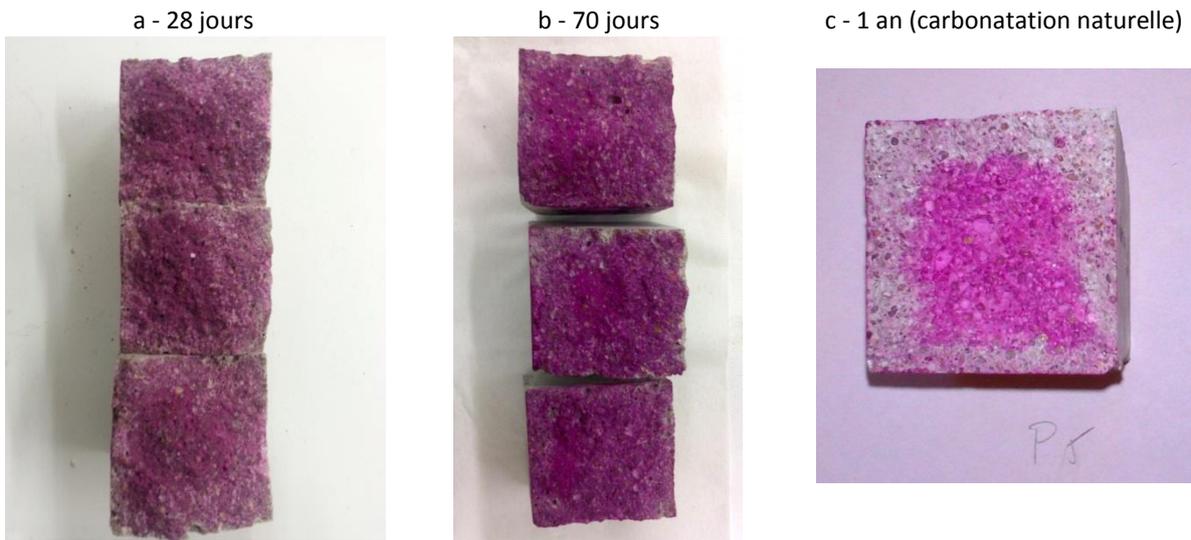


Figure VII.9 : Photographies des éprouvettes du mortier P''(VD) à diverses échéances de carbonatation

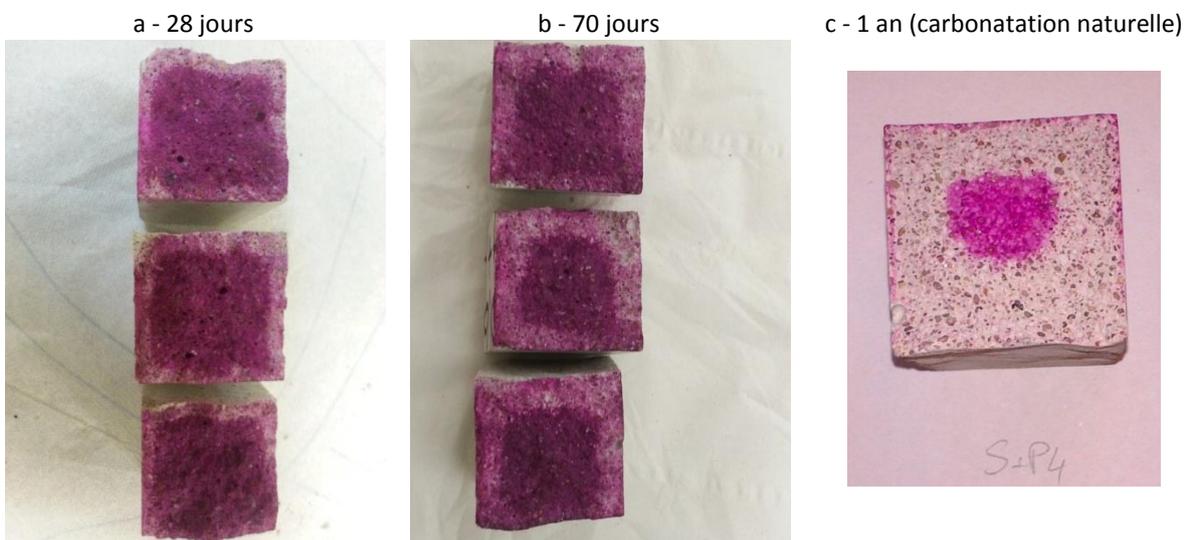


Figure VII.10 : Photographies des éprouvettes du mortier S + P''(VD) à diverses échéances de carbonatation

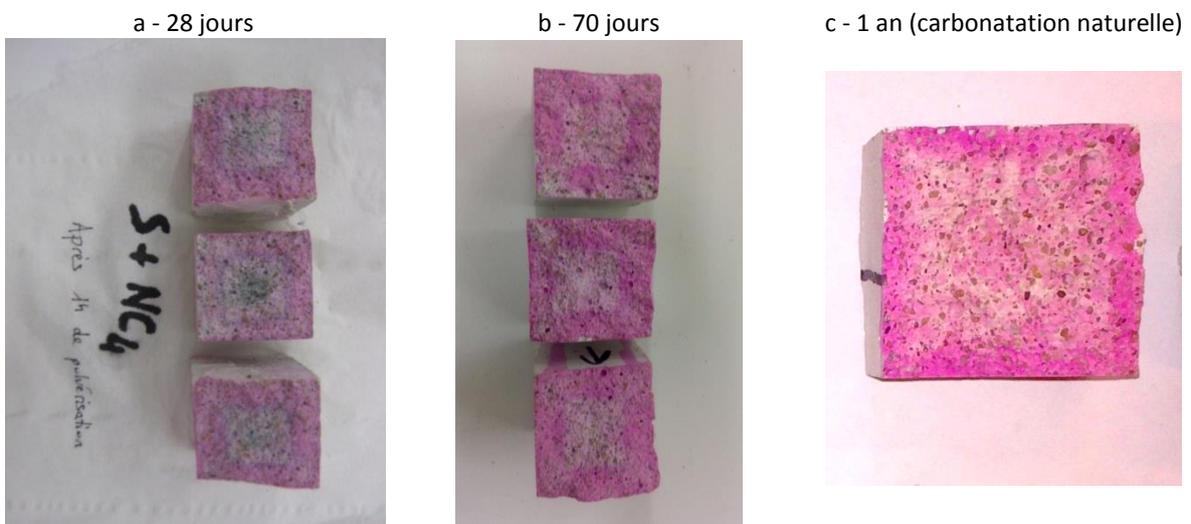


Figure VII.11 : Photographies des éprouvettes du mortier S + NČ4(VD) à diverses échéances de carbonatation



Figure VII.12 : Photographies des éprouvettes du mortier S + NČ6(VD) à diverses échéances de carbonatation



Figure VII.13 : Photographies d'éprouvettes de mortier S + NČ conservée dans l'eau pendant 1 an, a : couleur bleu-vert naturelle, b : couleur après pulvérisation de phénolphaléine

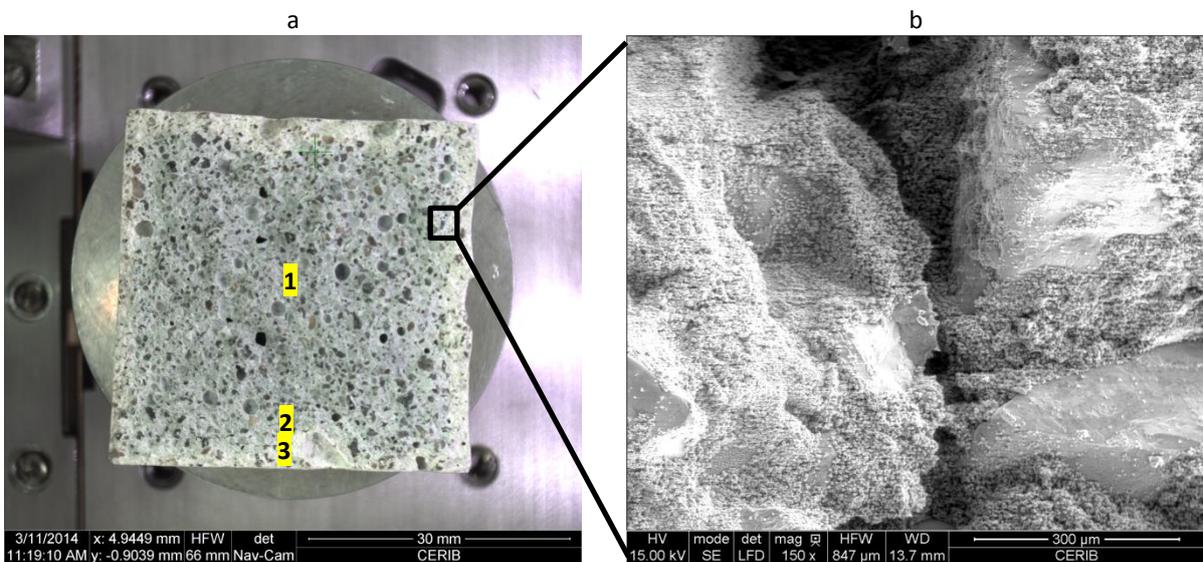


Figure VII.14 : Surface de rupture d'une éprouvette de mortier S + NČ4(VD)

Tableau VII.8 : Analyses élémentaires (% massique d'oxydes) de la matrice de mortier S + NČ4(VD)

	C	CaO	SO <sub>3</sub>	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	MgO	Na <sub>2</sub> O	K <sub>2</sub> O
Point 1 (%)	10,3	39,3	1,4	30,3	8,8	6,4	3,3	0,2
Point 2 (%)	17,8	35,7	1,3	29,2	8,9	6,5	0,6	-
Point 3 (%)	25,5	31,1	1,1	26,4	7,7	5,9	1,6	0,7

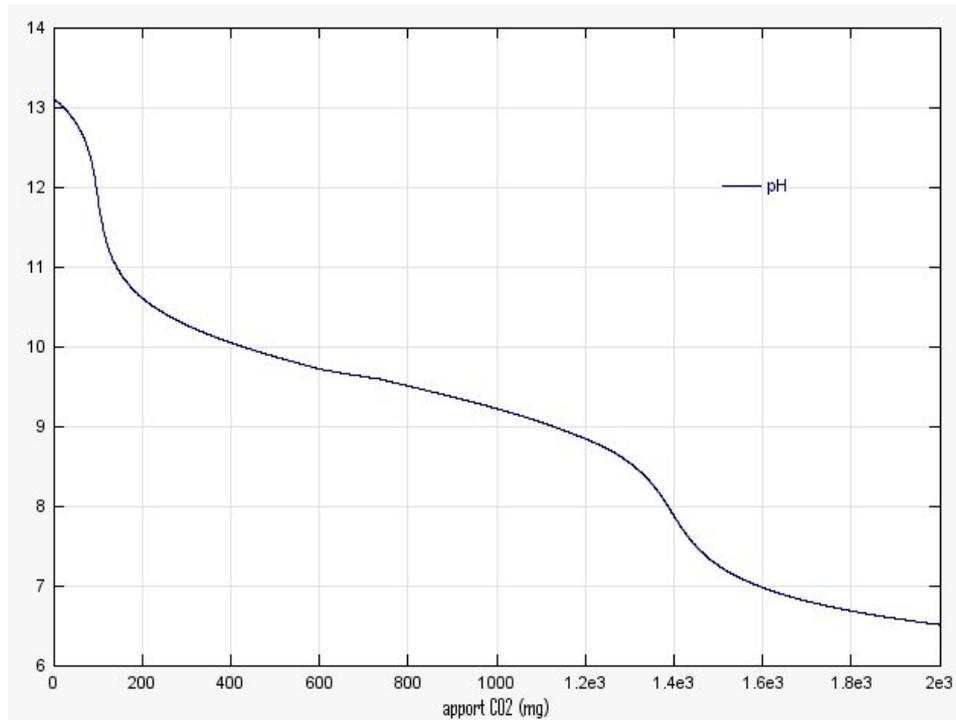


Figure VII.15 : Simulation du pH en fonction de la carbonatation d'une solution de carbonate de sodium à 2,58 mol/kg et contenant 100 mmol/kg de calcium

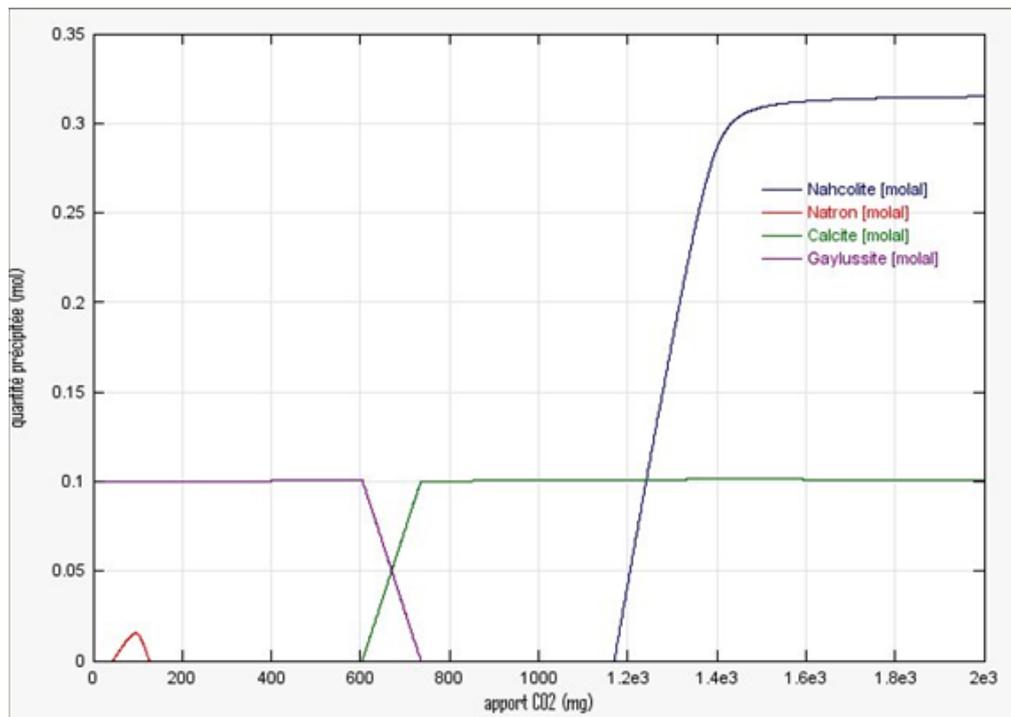


Figure VII.16 : Simulation des phases précipitées en fonction de la carbonatation d'une solution de carbonate de sodium à 2,58 mol/kg et contenant 100 mmol/kg de calcium

## 1.4 Prévention des désordres liés à des réactions endogènes au béton

Deux principaux phénomènes sont connus dans les bétons courants pour être à l'origine de désordres d'origine majoritairement endogène. Il s'agit de la réaction alcali-granulats et de la réaction sulfatique interne.

### *Réaction alcali-granulats*

Les «alcali-réactions» sont des réactions chimiques entre certaines formes de silices ou de silicates pouvant être présentes dans les granulats et les alcalins du béton ( $\text{Na}_2\text{O}$  et  $\text{K}_2\text{O}$ ). Elles correspondent à une attaque du granulat par le milieu basique du béton et provoquent la formation d'un gel silico-alcalin) dont l'expansion engendre, sous certaines conditions, un gonflement.

Les désordres pouvant résulter de ce gonflement sont de plusieurs natures : fissurations, déformations, cratères et dégradations de l'aspect des parements.

D'après le retour d'expérience connu (sur les bétons courants) trois conditions simultanées sont nécessaires au développement du phénomène d'alcali-réaction. Ce sont :

- la présence de silice réactive dans les granulats ;
- une teneur élevée en alcalins dans la solution interstitielle du béton ;
- un environnement humide ou des cycles d'humidification-dessiccation (on considère en général qu'il y a peu de risque de désordre lorsque l'hygrométrie d'équilibre du béton est inférieure à 80 %).

Le fascicule de documentation FD P 18-464 définit les dispositions pour prévenir les phénomènes d'alcali-réaction dans les bétons courants. Parmi ces dispositions, on peut citer la limitation de la teneur en alcalins du béton ou l'utilisation de granulats non réactifs.

Ainsi, dans la mesure où certaines solutions proposées dans les présents travaux font intervenir une forte quantité d'alcalins, il y a lieu de savoir quel est le potentiel de ces solutions à développer ce type de pathologie et le cas échéant comment les prévenir.

Plusieurs publications en lien avec l'activation alcaline par le silicate de sodium et/ou la soude traitent de l'alcali-réaction [FER02, PUE09, KRI14]. Pour les cas étudiés, l'activation alcaline ne semble pas augmenter la propension des mortiers et bétons à développer plus de gonflement lié à l'alcali-réaction que des références à base de ciment Portland. Pour [FER00], cela pourrait être expliqué par le fait qu'il existe une compétition pour les alcalins entre la réaction alcali-granulats et l'activation alcaline du laitier. Cependant, en cas d'utilisation de granulats potentiellement réactifs, des essais propres aux systèmes développés à base de laitier activé par le carbonate de sodium devront être menés. Dans l'attente de résultats, l'utilisation de granulats non réactifs est recommandée.

### *Réaction sulfatique interne*

La réaction sulfatique interne (RSI) peut être définie par la formation différée d'ettringite dans un matériau cimentaire, plusieurs mois voire plusieurs années après la prise du ciment, et sans apport de sulfate externe. Le terme différée signifie que l'ettringite n'a pas pu se former lors de l'hydratation initiale du ciment, et ceci en raison d'un échauffement important du béton intervenant plusieurs heures ou plusieurs jours après son coulage. La réaction sulfatique met alors en jeu des ions sulfate présents dans la solution interstitielle ainsi que les aluminates du ciment qui peuvent conduire à la formation d'ettringite susceptible de provoquer de l'expansion dans le béton durci.

Il apparaît que la conjonction de plusieurs paramètres est indispensable pour amorcer et développer la RSI. Les paramètres primordiaux sont l'eau, la température et sa durée de maintien, les teneurs en sulfates et en aluminates du liant ainsi que la teneur en alcalins du béton. Pour les bétons courants, les dispositions à appliquer sont décrites dans le guide LCPC « Recommandations pour la prévention des désordres dus à la réaction sulfatique interne ».

Dans les présents travaux, certaines solutions développées à base de ciment Portland et laitier (mortiers S + P) font intervenir un traitement thermique, des alcalins et des sulfates. Ainsi, lors des applications industrielles de ces solutions, il conviendra d'étudier au préalable sur ces systèmes les moyens de prévention d'apparition de désordres liés à une éventuelle réaction sulfatique interne. Ces moyens pourront être relatifs à l'environnement (par exemple sec ou humidité modérée), à la composition du matériau (par exemple, choix d'un ciment à faible teneur en aluminates de calcium) ou au processus de fabrication (par exemple limitation de la température à cœur du béton).

## 1.5 Retours d'expérience

La plupart des études sur l'activation alcaline du laitier ont été réalisées en laboratoire sur des durées relativement courtes. Même si depuis les années 1950, de nombreuses applications en béton de laitier activé par des alcalins ont été réalisées, surtout dans les pays de l'ancienne Union Soviétique et en Chine, très peu de rapports d'expertise ont été publiés en anglais, rendant ces études de cas assez méconnues en Europe. Certains retours d'expérience ont toutefois pu être répertoriés.

### ***Bétons de ciment Portland et laitier activé par du sulfate de sodium***

Plusieurs applications de l'activation alcaline par  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  d'un mélange ciment Portland/laitier de haut fourneau/laitier d'aciérie ont été recensées par [SHI06]. Ce liant connaît une commercialisation en Chine depuis 1988 pour tout type de construction (bâtiment tertiaire, poutre et poteau préfabriqué, fossé d'irrigation). Ces bétons montrent une bonne ouvrabilité, un temps de prise raccourci et de meilleures résistances à jeune âge comparativement à un béton traditionnel. Il n'est pas fait mention dans l'ouvrage d'information relative à la durabilité.

### ***Bétons de laitier activé par du sulfate de sodium***

Le « Purdociment » est un liant basé sur une activation alcaline de laitier de haut fourneau inventé en Belgique dans les années 1950. Plusieurs applications en bâtiment datant de cette époque ont été répertoriées et l'un d'entre eux a été expertisé [BUC13]. La quantité de sulfate dans les bétons étant élevée, il est supposé que l'activateur utilisé était le sulfate de sodium (plutôt que carbonate de sodium). Les résultats des analyses montrent que ces bétons sont assez vulnérables à la carbonatation, menant à une perte de dépassement (et corrosion des armatures) mais aussi à une carbonatation partielle des C-S-H. Cependant, la résistance mécanique du matériau est restée supérieure à la résistance visée lors de la conception.

### ***Bétons de laitier activé par des solutions à base de soude***

Un retour d'expérience sur des applications en béton de structure en bâtiment (Russie, 1986), traverses de chemin de fer précontraintes (Russie, 1988), blocs de maçonnerie (années 1960, Ukraine), chaussées (1984, Russie), assainissement (1966, Ukraine) a été collecté par [SHI06]. Il s'agit de bétons de laitier activé par des solutions à base de soude : soude seule ou en mélange avec du silicate de sodium ou de la potasse. Les inspections visuelles réalisées en 1999 et 2000 n'ont pas mis en évidence la présence de fissure, d'écaillage ou autre défaut.

### ***Bétons de laitier activé par du carbonate de sodium***

En 1974, un entrepôt a été construit en Pologne en utilisant un béton armé à base de laitier activé par du carbonate de sodium pour des éléments de plancher et de mur. Le béton des produits était constitué de  $300 \text{ kg/m}^3$  de laitier de haut fourneau,  $18 \text{ kg/m}^3$  de  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  (soit environ 3,5 % de  $\text{Na}_2\text{O}$  par rapport au laitier),  $1\,841 \text{ kg/m}^3$  de granulats et  $140 \text{ kg/m}^3$  d'eau. D'après les informations rapportées par [SHI06], le bâtiment a été suivi pendant plusieurs années ; des résistances en compression et des profondeurs de carbonatation ont été mesurées sur des échantillons prélevés dans l'ouvrage. Après 27 ans, la résistance en compression était en moyenne de 43,2 MPa (contre 22,6 MPa à 28 jours) et l'épaisseur carbonatée était en moyenne de 11 mm. Il n'a pas été observé de microfissure, ni de signe de corrosion des armatures.

Un autre retour d'expérience sur l'activation du laitier par du carbonate de sodium est donné par [XU08]. L'étude porte sur des bétons de laitier ukrainiens datant d'entre 1964 et 1982. L'activateur alcalin du laitier est le carbonate de sodium ou un mélange à base de 85 % de carbonate de sodium et 15 % de soude ou carbonate de potassium. Une expertise a été réalisée en 2000 sur des prélèvements issus d'un système de drainage sous-terrain, d'une dalle préfabriquée et des faces externes d'un bâtiment résidentiel de 15 étages et d'un silo. L'inspection visuelle n'a montré ni fissure visible, ni écaillage ou défaut, ni signe de réaction alcali-granulats. Les profondeurs de carbonatation n'atteignent pas plus de 8 mm. Tous les échantillons étudiés montrent une résistance en compression significativement plus élevée que la résistance de conception et une excellente durabilité après jusqu'à 35 ans de service dans des conditions agressives.

## 2 - EVALUATION ENVIRONNEMENTALE ET ECONOMIQUE

Sous couvert de valider la durabilité de ces systèmes étudiés, leurs applications devront être économiquement compétitives sur le marché. De plus, les nécessités liées au développement durable étant un élément moteur de ces travaux, les éléments développés ci-après permettent d'évaluer l'intérêt des solutions mises au point quant à leurs impacts environnementaux dont les émissions de gaz à effet de serre.

Cette deuxième partie du chapitre est donc dédiée à présenter une évaluation environnementale et économique de certaines solutions développées comparativement à des références. Les compositions étudiées sont présentées dans le Tableau VII.9.

Il s'agit d'une première approche sur mortier qui prend uniquement en compte des composantes relatives aux matériaux et au traitement thermique.

Tableau VII.9 : Compositions et propriétés des mortiers faisant l'objet de l'évaluation économique et environnementale

Compositions de mortier	P'	P'(20)	S + P'	S + NČ4	S + P'' + NS ½ + NaCl ½
<b>Proportions massiques (g)</b>					
CEM I 52,5	2 700	2 700	1 350		1 350
Laitier			1 350	2 700	1 350
Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>				184,8	
Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>					15,6
NaCl					12,8
Agent de viscosité	27	27			
Eau déminéralisée ajoutée	1 324	1 324	1 350	1 350	1 350
Sable CEN 0/2 mm	8 100	8 100	8 100	8 100	8 100
<b>Dosage (kg/m<sup>3</sup>)</b>					
CEM I 52,5	494	499	247		252
Laitier			247	497	252
Fine magnésienne					
Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>				34	
Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>					2,9
NaCl					2,4
Agent de viscosité	5	5			
Eau déminéralisée ajoutée	242	245	247	248	252
Sable CEN 0/2 mm	1 483	1 497	1 481	1 490	1 514
<b>Caractéristiques</b>					
Masse volumique état frais (kg/m <sup>3</sup> )	2 224	2 246	2 222	2 269	2 276
Etalement table à secousses (cm)	18,8	17,0	20,0	20,5	19,0
Traitement thermique	TT65	20 °C	TT65	TT65	TT65
Résistance en compression (MPa)	à 8 h	23,4	0	13,3	20,3
	à 28 j	65,5	62,8	52,9	55,6

### 2.1 Evaluation environnementale

La méthode utilisée pour chiffrer les impacts environnementaux des produits est basée sur l'analyse du cycle de vie et la norme NF EN 15804.

Les indicateurs environnementaux calculés sont ceux des Fiches de Déclaration Environnementale et Sanitaire (FDES) des produits de construction. Les indicateurs d'impacts concernent la consommation de ressources, la pollution de l'air et la pollution de l'eau.

### Hypothèses prises en compte

Le laitier de haut fourneau étant un coproduit sidérurgique, il est possible de lui allouer une partie de l'impact de la production de fonte [CHE10]. Deux scénarios sont retenus :

- Scénario 1 : aucune allocation. Seul l'impact des traitements du laitier (broyage, transport additionnel) est pris en compte et aucun impact de la production de fonte n'est imputé. Il s'agit du scénario souvent utilisé dans les inventaires de cycle de vie des ciments à base de laitier.
- Scénario 2 : allocation économique. Une partie de l'impact de la production de fonte est imputé au laitier sur la base d'une allocation économique en lien avec la valeur marchande du laitier et de la fonte. Cette hypothèse revient à affecter 2 % de l'impact de la fonte sur le laitier.

D'autres type d'allocation sont possibles telles qu'une allocation physique sur une base énergétique (5 %) ou massique (19 %) mais on se limitera ici à deux scénarios.

L'énergie liée au traitement thermique est estimée à 0,18 MJ/kg [BRE06]. Pour être représentatif des pratiques nationales, on considère que 60 % de cette énergie est d'origine électrique et que 40 % est d'origine thermique (dont 1/3 à partir de fioul léger et 2/3 à partir de gaz naturel).

Les bases de données prises en compte pour le calcul des indicateurs environnementaux sont présentées dans le Tableau VII.10.

Tableau VII.10 : Données prise en compte pour le calcul des indicateurs environnementaux

	Source	Commentaires
Matière premières		
Ciment CEM I 52,5	Données ATILH + Modifications CERIB	
Laitier	EPB EcoCEM	
Affectation laitier	Ecoinvent v3.01	Affectation à partir de l'inventaire de la production de fonte. 0,237 kg de laitier pour 1 kg de fonte
Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	Ecoinvent v3.01	
Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	Ecoinvent v3.01	
NaCl	Ecoinvent v3.01	
Agent de viscosité		Impact négligé
Eau	Ecoinvent v3.01	
Sable CEN 0/2 mm	Données UNPG	Production de granulats à partir de roches meubles
Traitement thermique		
Electricité	Ecoinvent v3.01	
Fioul	Ecoinvent v3.01	
Gaz naturel	Ecoinvent v3.01	

### Principe de calcul de l'analyse environnementale

La Figure VII.17 décrit sommairement le principe de calcul de l'analyse environnementale et donne les termes utilisés pour les différents types de données nécessaires à la réalisation de ce calcul.

Dans la présente analyse environnementale, les intrants nécessaires sont apportés au système en quantité déterminée [ADE10]. Ces intrants sont comptabilisés dans l'impact après avoir réalisé trois opérations :

- La quantité apportée d'intrant ou l'émission est ramenée à l'unité fonctionnelle du produit étudié.
- L'impact environnemental de cet intrant est calculé à partir d'inventaires de cycle de vie, liste préétablie de flux prélevés dans l'environnement ou émis pour la mise à disposition d'une unité de cet intrant. Ces flux physiques sont traduits en impacts environnementaux en utilisant des facteurs de caractérisation adaptés aux indicateurs environnementaux suivis (consommation d'énergie primaire totale, émission de gaz à effet de serre...).
- L'ensemble des impacts de chaque intrant et sortant est sommé pour les indicateurs environnementaux suivis, afin de proposer une valeur agrégée au niveau souhaité de l'analyse.

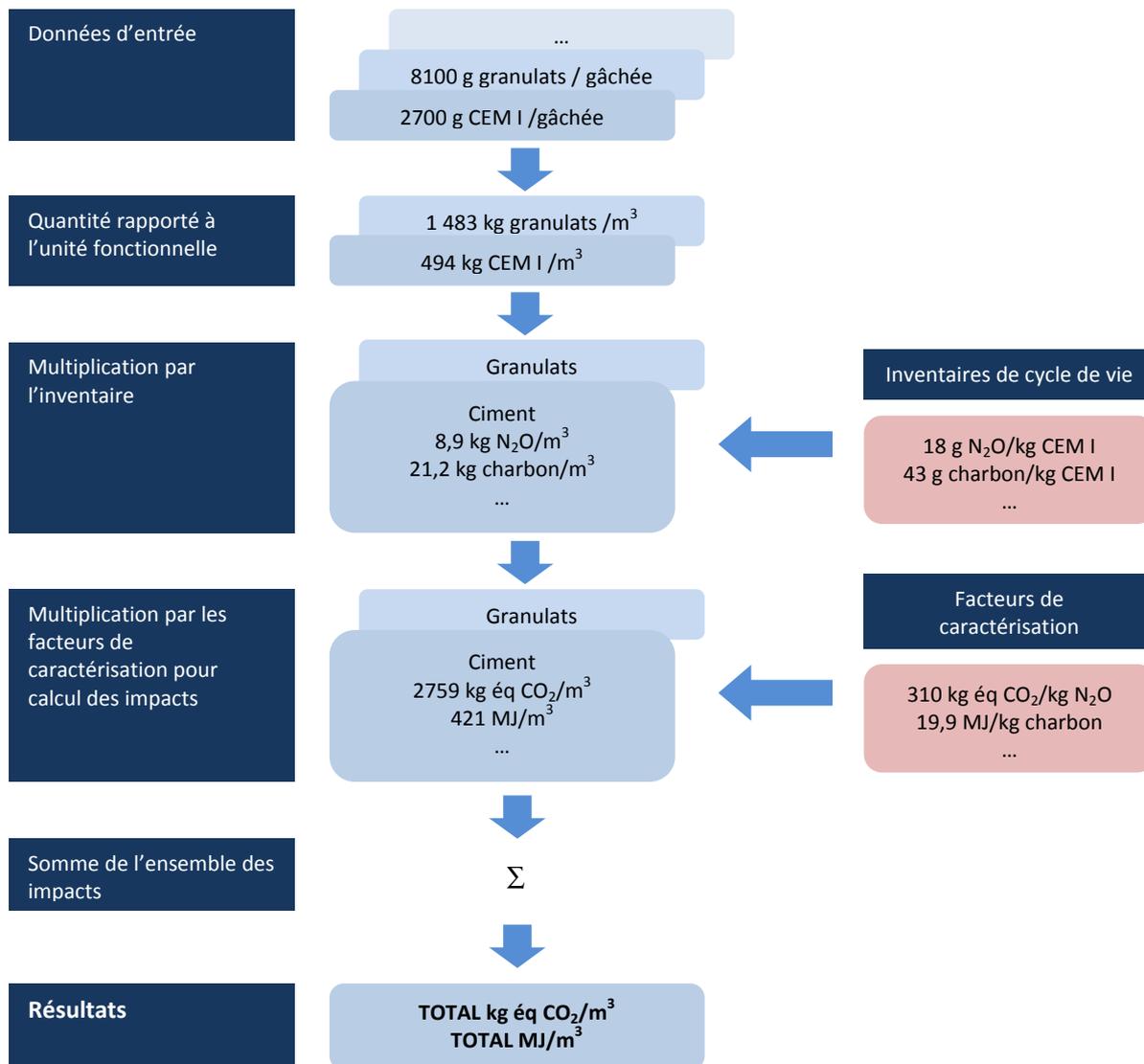


Figure VII.17 : illustration du calcul pratique d'une analyse environnementale

### Résultats

Les résultats du calcul des indicateurs environnementaux obtenus avec le logiciel SimaPro 8.0.1 sont présentés dans le Tableau VII.11 et le Tableau VII.12. La Figure VII.18 présentent les résultats relativement à la composition de référence P' pour certains indicateurs. Les valeurs sont données pour 1 m<sup>3</sup> de mortier.

La composition P'(20) ne diffère de la composition P' que par le traitement thermique. La composition P'(20) est logiquement moins impactante pour tous les indicateurs. On constate que le traitement thermique est cependant relativement peu impactant au regard du gain de performances qu'il induit et l'indicateur de changement climatique n'est que très peu affecté. Le ciment est le constituant le plus impactant pour tous les indicateurs.

La composition S + P' dans le scénario 1 (aucune allocation) est moins impactante que P' pour tous les indicateurs. Lorsque les résultats sont considérés avec le scénario 2 (allocation économique), la composition S + P' reste moins impactante pour huit indicateurs sur dix mais devient significativement plus impactante pour l'indicateur de pollution de l'air. Comparativement à la référence, l'indicateur de changement climatique est plus faible de 47 % dans le scénario 1 et de 37 % dans le scénario 2.

Tableau VII.11 : Impacts environnementaux pour le scénario 1 (aucune allocation)

	P'	P'(20)	S + P'	S + NČ4	S + P'' + NS ½ + NaCl ½
Indicateurs pour 1 m <sup>3</sup>					
Energie primaire totale (MJ)	3 449	2 557	2 403	1 581	2 490
Changement climatique (kg éq CO <sub>2</sub> )	474	459	254	48	261
Acidification sols et eau (kg éq SO <sub>2</sub> )	1,16	1,12	0,63	0,23	0,65
Eutrophisation (kg éq PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup> )	0,140	0,138	0,075	0,028	0,078
Formation d'ozone photochimique (kg éq C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> )	0,0487	0,0464	0,0267	0,0091	0,0278
Epuisement ressources : éléments (kg éq Sb)	3,39.10 <sup>-5</sup>	2,83.10 <sup>-5</sup>	2,85.10 <sup>-5</sup>	26,7.10 <sup>-5</sup>	9,36.10 <sup>-5</sup>
Epuisement ressources : combustibles fossiles (MJ)	2 575	2 284	1 552	718	1 612
Pollution de l'air (m <sup>3</sup> )	18 983	18 496	10 591	4 059	10 927
Pollution de l'eau (m <sup>3</sup> )	19,0	16,7	13,4	38,0	14,2
Consommation d'eau (m <sup>3</sup> )	1,82	1,44	1,63	1,64	1,69

Tableau VII.12 : Impacts environnementaux pour le scénario 2 (allocation économique)

	P'	P'(20)	S + P'	S + NČ4	S + P'' + NS ½ + NaCl ½
Indicateurs pour 1 m <sup>3</sup>					
Energie primaire totale (MJ)	3 449	2 557	2 919	2 620	3 017
Changement climatique (kg éq CO <sub>2</sub> )	474	459	297	134	305
Acidification sols et eau (kg éq SO <sub>2</sub> )	1,16	1,12	0,79	0,57	0,82
Eutrophisation (kg éq PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup> )	0,140	0,138	0,091	0,061	0,094
Formation d'ozone photochimique (kg éq C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> )	0,0487	0,0464	0,0524	0,0610	0,0541
Epuisement ressources : éléments (kg éq Sb)	3,39.10 <sup>-5</sup>	2,83.10 <sup>-5</sup>	3,16.10 <sup>-5</sup>	27,3.10 <sup>-5</sup>	9,68.10 <sup>-5</sup>
Epuisement ressources : combustibles fossiles (MJ)	2 575	2 284	2 062	1 745	2 132
Pollution de l'air (m <sup>3</sup> )	18 983	18 496	25 645	34 350	26 285
Pollution de l'eau (m <sup>3</sup> )	19,0	16,7	15,8	42,7	16,6
Consommation d'eau (m <sup>3</sup> )	1,82	1,44	1,78	1,92	1,84

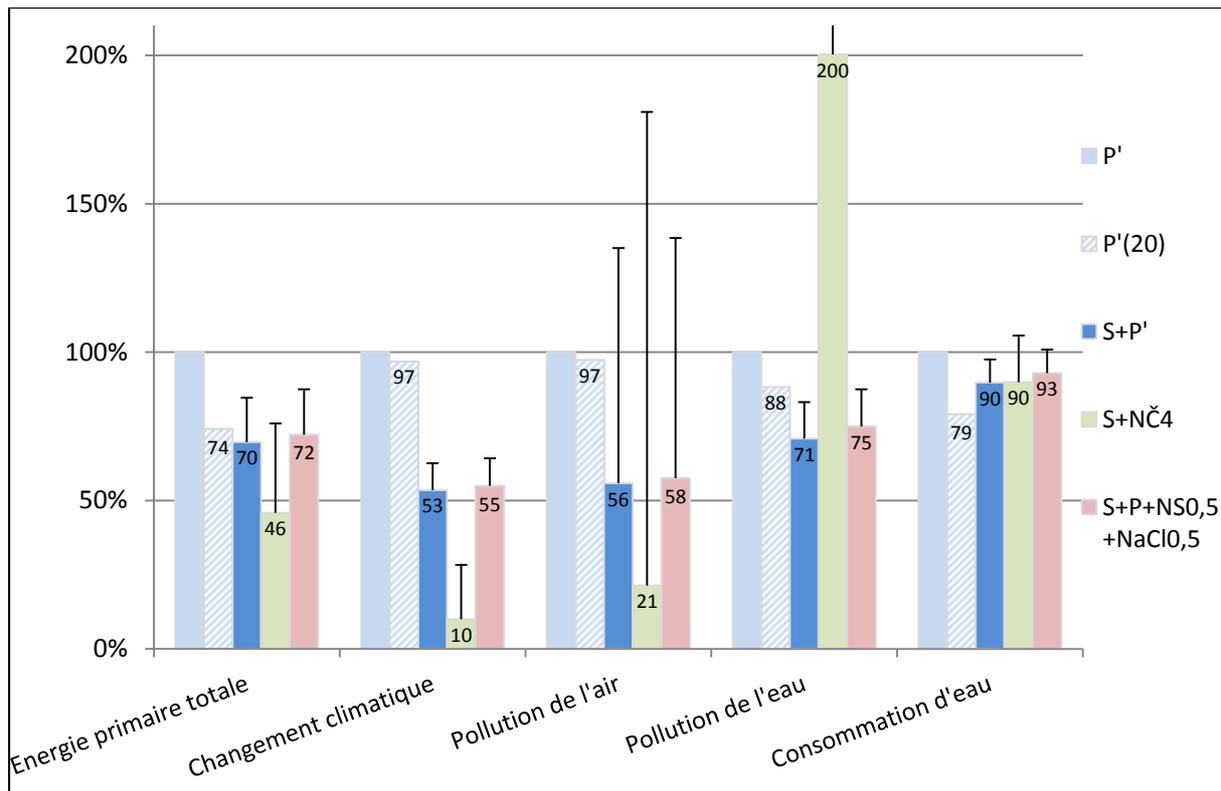


Figure VII.18 : Présentation de certains impacts environnementaux relativement à la référence P' (Histogramme : scénario1 - Barre d'erreur : scénario 2 d'allocation économique)

La composition S + NČ4 est moins impactante que la référence pour huit des dix indicateurs dans le scénario 1 et pour cinq indicateurs dans le scénario 2. Le gain sur l'indicateur de changement climatique est très important : -90 % dans le scénario 1 et -72 % dans le scénario 2. Cependant, à cause du carbonate de sodium, la composition S + NČ4 est très impactante même avec le scénario 1 vis-à-vis des indicateurs d'épuisement des ressources en éléments et de pollution de l'eau.

L'emprunte environnementale de la composition S + P'' + NS½ + NaCl½ est assez similaire à la composition S + P' sauf pour l'indicateur d'épuisement des ressources en éléments qui est significativement plus élevé. Elle reste donc moins impactante que P' pour neuf indicateurs sur dix dans le scénario 1 et pour six indicateurs dans le scénario 2. Comparativement à la référence, l'indicateur de changement climatique est plus faible de 45 % dans le scénario 1 et de 36 % dans le scénario 2.

## 2.2 Evaluation économique

A l'instar de l'évaluation environnementale, l'évaluation économique est une première approche sur mortier qui prend en compte uniquement des composantes relatives aux matériaux et au traitement thermique.

Les coûts considérés des constituants traditionnels (ciment CEM I, laitier, granulats) sont des coûts moyens du marché français. Les hypothèses de coût retenues pour Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> sont de 205 €/t et 105 €/t respectivement [USG14] et de 75 €/t pour NaCl. Le coût de l'agent de viscosité n'est pas pris en compte. Le coût du traitement thermique est estimé à 15 €/m<sup>3</sup> de béton.

Les coûts par m<sup>3</sup> des formules de mortiers n'étant pas représentatifs des coûts de formules de béton, seule la comparaison avec la référence P' est pertinente à considérer.

Les résultats sont présentés dans le Tableau VII.13. Les compositions S + NČ4 et S + P'' + NS½ + NaCl½ n'induisent pas de surcoût comparativement à P', elles sont même très légèrement moins onéreuses.

Tableau VII.13 : Coût des formules de mortiers relativement à la référence P'

	P'	P'(20)	S + P'	S + NČ4	S + P'' + NS ½ + NaCl ½
Coût de formule relativement à P' (%)	100	85	95	97	97

### 3 - CONCLUSION

Une première approche de la durabilité de certaines des solutions mises au point dans les chapitres précédents est donnée dans la première partie de ce chapitre.

Les travaux menés dans ce chapitre conduisent à penser qu'il y a une évolution minéralogique et donc microstructurale marquée pour les mortiers du système S+NČ dans le temps et en fonction de l'environnement (notamment humidité relative). Il semble que le gel de carbonate de sodium et/ou calcium initialement formé pendant le traitement thermique tende à se déstabiliser avec le temps (par séchage ou par transformation), conduisant à former de nouvelles phases. Des conditions sèches accélèrent bien sûr le séchage alors que des conditions humides accélèrent la transformation. Ainsi, deux phénomènes ayant des effets antagonistes se produisent simultanément : d'une part, la déstabilisation du gel tend à augmenter la porosité des mortiers et d'autre part, l'hydratation continue du laitier tend à la diminuer. Ceci peut être observé à travers l'évolution sur un an des résistances mécaniques. En effet, on observe une croissance des résistances en compression et généralement une légère chute de la résistance en flexion qui est probablement une conséquence de la déstabilisation du gel. D'autre part, une conservation en conditions sèches est très défavorable pour les résistances en flexion des mortiers S + NČ alors que ces derniers ont un comportement voisin des références P et S + P pour une conservation en conditions humides ou sous eau. Cela tend à démontrer que le séchage du gel est plus délétère vis-à-vis de la résistance mécanique que sa transformation mais également vis-à-vis du retrait. En effet, les essais de variations dimensionnelles montrent que les mortiers de type S + NČ sont sujets à un retrait (endogène et de dessiccation) beaucoup plus important que les références.

Des essais de carbonatation ont été menés mais les compositions S + NČ ont une réponse plus complexe que celle des mortiers P et S + P à l'aspersion par la phénolphthaléine. En effet cette dernière semble dépendre de l'état du gel et notamment de son séchage. Un gel desséché semble être peu sensible à la carbonatation alors qu'un gel qui n'a pas été déstabilisé par séchage conduit à une minéralogie sensible à la carbonatation, conduisant certainement à des pH trop faibles pour assurer la passivation des aciers. Des mesures électrochimiques seraient pertinentes à réaliser pour connaître avec précision l'état de passivation des armatures dans un système S + NČ carbonaté. Par ailleurs, les mortiers de type S + NČ montrent une forte sensibilité aux efflorescences en relation avec la transformation du gel. D'une façon générale, il ressort de ces études de durabilité que l'évolution minéralogique des compositions S + NČ en fonction du temps et de la saturation du réseau poreux doit être étudiée de façon bien plus approfondie.

Toutefois des retours d'expérience de 35 ans au maximum ont pu être recensés. Ils sont peu nombreux mais ils tendent à montrer que les bétons de laitier activé par le carbonate de sodium connaissent une évolution croissante et significative des résistances en compression et qu'ils peuvent présenter une bonne durabilité (pas de microfissure observée ni de signe de corrosion des armatures) dans des conditions parfois assez sévères.

Pour ce qui est des solutions mises au point sur le mélange de laitier et ciment Portland, elles font intervenir des sulfates voire des chlorures, en faible quantité certes, mais qui sont connus pour pouvoir être à l'origine de pathologies dans certaines conditions de formulation et d'environnement. Des caractérisations complètes vis-à-vis de la corrosion des armatures et des risques de réaction sulfatique interne seraient nécessaires avant d'envisager toute application industrielle.

La deuxième partie du chapitre a été dédiée à la présentation d'une évaluation environnementale et économique de certaines solutions développées comparativement à des références. Il s'agit d'une première approche sur mortier qui prend en compte des composantes relatives aux matériaux et au traitement thermique uniquement.

L'évaluation environnementale montre que les mortiers S + NČ sont moins impactants que la référence P pour la plupart des indicateurs lorsqu'aucune allocation n'est affectée au laitier et pour la moitié des indicateurs lorsqu'une allocation économique est prise en hypothèse. L'absence de ciment Portland est très bénéfique pour l'indicateur de changement climatique mais la présence de carbonate de sodium est très défavorable pour les indicateurs relatifs à l'épuisement des ressources en éléments et à la pollution de l'eau.

La composition à base de ciment Portland et laitier activé par du sulfate de sodium et chlorure de sodium est moins impactante que la référence à base de ciment Portland pour la plupart des indicateurs environnementaux dont l'indicateur de changement climatique mais la présence de sulfate et chlorure de sodium est défavorable pour l'indicateur d'épuisement des ressources en éléments.

L'évaluation économique montre que les compositions étudiées n'induisent pas de surcoût comparativement à la référence P avec traitement thermique.



## VIII CONCLUSION GENERALE

L'objectif des travaux était de proposer des solutions industriellement viables pour accélérer le durcissement du laitier de haut fourneau dans les produits en béton et qui soient à la fois durables et environnementalement bénéfiques. Plus précisément, il s'agit d'obtenir sur des bétons incluant une forte teneur en laitier de haut fourneau des résistances à court terme équivalentes à celles obtenues sur des bétons à base de ciment Portland de type CEM I, en se plaçant dans des conditions représentatives de celles de l'industrie de la préfabrication. L'objectif de résistance à la compression a donc été fixé à 23,4 MPa à 8 heures après traitement thermique à 65 °C. L'objectif visé étant élevé, il a été nécessaire de combiner plusieurs stratégies d'accélération. Deux moyens d'accélération ont été fixés : le ratio eau/liant fixé à 0,50 et le traitement thermique TT65. Aussi, l'activation par voie chimique des laitiers seuls ou en présence de ciment Portland a été l'objet principal des travaux expérimentaux menés sur mortier.

L'activation alcaline du laitier par le carbonate de sodium couplée à une activation thermique a permis d'atteindre et parfois même de dépasser l'objectif. Cependant, les performances mécaniques à plus longs termes plafonnent à un niveau inférieur à celui du ciment Portland.

Les résistances mécaniques pourraient être encore améliorées en augmentant le dosage en activateur alcalin, en réduisant le ratio eau/liant ou en substituant une petite partie du laitier par des fines d'hydromagnésite.

L'évolution rapide des résistances mécaniques n'est toutefois pas induite par une activation du laitier mais par la précipitation d'un gel probablement à base de carbonate de sodium et/ou calcium qui occupe un volume important.

Ainsi l'évolution de ce gel en fonction du temps et des conditions (principalement hydriques) du milieu, est un des paramètres clés quant à l'évolution des propriétés mécaniques, des variations dimensionnelles et même de la durabilité de ces systèmes chimiques complexes. Deux phénomènes ayant des effets antagonistes semblent se produire : d'une part la déstabilisation du gel (par séchage ou transformation) tend à augmenter la porosité des mortiers et d'autre part, l'hydratation continue du laitier tend à la diminuer. Des essais de variations dimensionnelles montrent que les mortiers de type S + NČ sont sujets à un retrait (endogène et surtout de dessiccation) beaucoup plus important que les références, ce qui laisse penser que le séchage du gel à un effet plus important que sa transformation principalement observée en conditions humides.

Les solutions mises au point restent encore à optimiser, en particulier au niveau des conditions de formation du gel dont le traitement thermique. Ceci permettrait d'une part, d'avoir une bonne régularité dans la formation de ce gel en fonction de la variation du laitier, mais aussi d'atteindre l'objectif de résistance à des échéances encore plus courtes que 8 heures. Il est nécessaire de poursuivre ces études car les retours d'expérience sur 35 ans sont encourageants. En effet, ces derniers démontrent que les bétons de laitier activé par le carbonate de sodium peuvent connaître une évolution croissante et significative des résistances en compression et une bonne durabilité (pas de microfissure observée ni de signe de corrosion des armatures) dans des conditions parfois assez sévères. Toutefois des pathologies plus rares comme la formation de thaumasite devront aussi être étudiées en plus de la carbonatation et des phénomènes de corrosion des armatures en acier dans ces liants. Il sera également nécessaire de valider les résultats sur béton et de caractériser d'autres propriétés d'usage comme le module d'élasticité ou le fluage.

Dans le cas des mélanges S + P, la méthode trouvée pour accélérer le laitier seul basée sur la formation initiale d'un gel n'est pas valide, certainement à cause d'un relargage trop important d'ions calcium qui conduisent à être dans des conditions où le gel n'est plus stable. Ainsi, il a fallu se rabattre sur des moyens plus conventionnels pour atteindre l'objectif d'équivalence de résistances mécaniques à 8 heures. Ce dernier est quasiment atteint par l'ajout en faibles quantités de sulfate de sodium et de chlorure de sodium, couplés au traitement thermique. L'ajout supplémentaire de germes de C-S-H permet d'améliorer encore la performance pour arriver à l'objectif. Ces solutions, bien que conventionnelles, devront nécessairement être validées vis-à-vis de la corrosion des armatures en acier et de la réaction sulfatique interne avant leur application industrielle.

Enfin, une évaluation environnementale et économique de certaines solutions développées a été réalisée de manière comparative. Il s'agit d'une première approche sur mortier qui prend en compte des composantes relatives aux matériaux et au traitement thermique uniquement. L'évaluation environnementale montre que les mortiers S + NČ sont moins impactants que la référence P pour la plupart des indicateurs lorsqu'aucune allocation n'est affectée au laitier et pour la moitié des indicateurs lorsqu'une allocation économique est prise

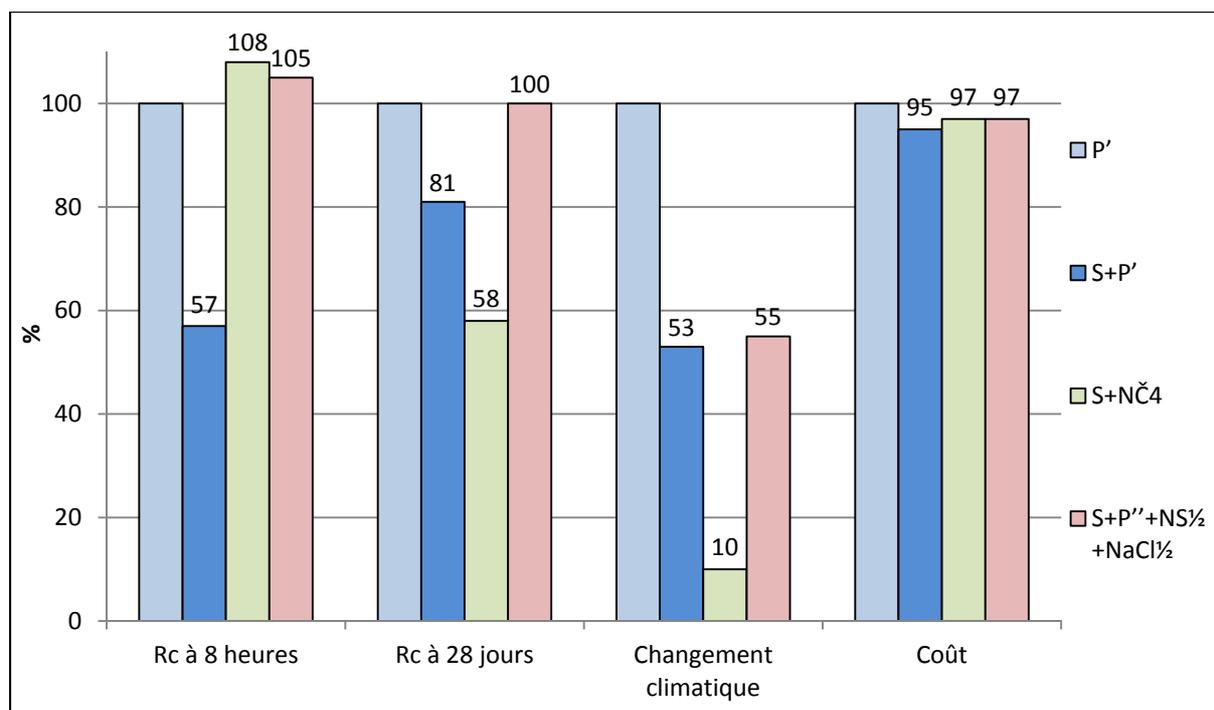
en hypothèse. La composition S + P'' + NS½ + NaCl½ est également moins impactante que la référence à base de ciment Portland pour la plupart des indicateurs environnementaux dont l'indicateur de changement climatique. L'évaluation économique montre également que les compositions étudiées n'induisent pas de surcoût comparativement à la référence P avec traitement thermique.

Pour finir, une synthèse de l'analyse technique, environnementale et économique est donnée dans le Tableau VIII.1 et la Figure VIII.1. Sous couvert de valider leur durabilité, les solutions développées sont en plusieurs points plus avantageuses que la référence à base de ciment Portland.

**Tableau VIII.1 : Synthèse de l'analyse technique, environnementale et économique sur mortiers**

Compositions de mortier	P'	S + P'	S + NČ4	S+P''+NS ½ + NaCl ½
Dosage (kg/m <sup>3</sup> )				
CEM I 52,5	494	247		252
Laitier		247	497	252
Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>			34	
Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>				2,9
NaCl				2,4
Agent de viscosité	5			
Eau déminéralisée ajoutée	242	247	248	252
Sable CEN 0/2 mm	1 483	1 481	1 490	1 514
Caractéristiques avec TT65 relativement à P				
Résistance en compression à 8 h (% ref P')	100	57	108	105*
Résistance en compression à 28 j (% ref P')	100	81	58	100*
Indicateur de changement climatique, pas d'allocation (% ref P')	100	53	10	55
Coût de formule (% ref P')	100	95	97	97

\* relativement à P''



**Figure VIII.1 : Synthèse de l'analyse technique, environnementale et économique (relativement aux références P'/P'')**

## IX REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- [ADE10] ADEME - Analyses de Cycle de Vie appliquées aux biocarburants de première génération consommés en France, rapport final (2010) - Disponible sur [http://www.developpement-durable.gouv.fr/IMG/pdf/rapport\\_final\\_acv\\_Biocarburants\\_France\\_version-definitive.pdf](http://www.developpement-durable.gouv.fr/IMG/pdf/rapport_final_acv_Biocarburants_France_version-definitive.pdf)
- [ALE88] J. Alexandre, J.L. Sebileau - Le laitier de haut fourneau - Edition CTPL (1988)
- [BAC10] T.T.H. Bach - Evolution physico-chimique des liants bas pH hydrates Influence de la température et mécanisme de rétention des alcalins - Thèse de doctorat de l'université de Bourgogne (2010)
- [BAC13] T.T.H. Bach, E. Chabas, I. Pochard, C. Cau Dit Coumes, J. Haas, F. Frizon, A. Nonat - Retention of alkali ions by hydrated low-pH cements: Mechanism and Na<sup>+</sup> /K<sup>+</sup> selectivity - Cement and Concrete Research 51 (2013) 14-21
- [BAK99] T. Bakharev, J. Sanjayan, Y.B. Cheng - Effect of elevated temperature curing on properties of alkali-activated slag concrete - Cement and Concrete Research 29 (1999) 1619-1625
- [BAK00] T. Bakharev, J. Sanjayan, Y.B. Cheng - Effect of admixtures on properties of alkali-activated slag concrete - Cement and Concrete Research 30 (2000) 1367-1374
- [BAK01] T. Bakharev, J. Sanjayan, Y.B. Cheng - Resistance of alkali-activated slag concrete to carbonation - Cement and Concrete Research 31 (2001) 1277-1283
- [BAL09] M. Balonis, F.P. Glasser - The density of cement phases - Cement and Concrete Research 39 (2009) 733-739
- [BAR06] S.J. Barnett, M.N. Soutsos, S.G. Millard, J.H. Bungey - Strength development of mortars containing ground granulated blast-furnace slag: Effect of curing temperature and determination of apparent activation energies - Cement and Concrete Research 36 (2006) 434-440
- [BEG12] F. Begarin - Etude de paramètres endogènes et exogènes au ciment Portland ordinaire influençant l'hydratation de sa phase principale : le silicate tricalcique - Thèse de doctorat de l'Université de Bourgogne (2012)
- [BEL09] F. Bellmann, J. Stark - Activation of blast furnace slag by a new method - Cement and Concrete Research 39 (2009) 644-650
- [BENa11] M. Ben Haha, G. Le Saout, F. Winnefeld, B. Lothenbach - Influence of activator type on hydration kinetics, hydrate assemblage and microstructural development of alkali activated blast-furnace slags - Cement and Concrete Research 41 (2011) 301-310
- [BENb11] M. Ben Haha, B. Lothenbach, G. Le Saout, F. Winnefeld - Influence of slag chemistry on the hydration of alkali-activated blast-furnace slag Part I: Effect of MgO - Cement and Concrete Research 41 (2011) 955-963
- [BER10] S.A. Bernal, R. Mejía de Gutierrez, J.L. Provis, V. Rose - Effect of silicate modulus and metakaolin incorporation on the carbonation of alkali silicate-activated slags - Cement and Concrete Research 40 (2010) 898-907
- [BER13] S.A. Bernal, J.L. Provis, B. Walkleya, R. San Nicolas, J.D. Gehman, D.G. Brice, A.R. Kilcullen, P. Duxson, J.S.J. van Deventer - Gel nanostructure in alkali-activated binders based on slag and fly ash, and effects of accelerated carbonation - Cement and Concrete Research 53 (2013) 127-144

- [BER14] S.A. Bernal, R. San Nicolas, R.J. Myers, R. Mejía de Gutiérrez, F. Puertas, J.S.J. van Deventer, J.L. Provis - MgO content of slag controls phase evolution and structural changes induced by accelerated carbonation in alkali-activated binders - *Cement and Concrete Research* 57 (2014) 33-43
- [BIL12] C. Bilim, C. Duran Atis - Alkali activation of mortars containing different replacement levels of ground granulated blast furnace slag - *Construction and Building Materials* 28 (2012) 708-712
- [BLE95] J.M. Blengino, M. Keddami, J.P. Labbe, L. Robbiola - Physico-chemical characterization of corrosion layers formed on iron in a sodium carbonate-bicarbonate containing environment - *Corrosion Science* 37 (1995) 621-643
- [BRE06] J. Bresson - Recueil sur les consommations d'énergie des procédés de production – Rapport CERIB 84.P (2006)
- [BRE08] J. Bresson - Prédiction des résistances des produits en béton, Age équivalent - Memento Production CERIB fiche n°104 (2008)
- [BRO02] A.R. Brough, A. Atkinson – Sodium silicate-based, alkali-activated slag mortars Part I. Strength, hydration and microstructure - *Cement and Concrete Research* 32 (2002) 865-879
- [BUC13] A. Buchwald, M. Vanooteghem, E. Gruyaert, H. Hilbig, N. De Belie - Purdocement: application of alkali-activated slag cement in Belgium in the 1950s - *Materials and Structures RILEM* (2013)
- [CAM12] J. Camilletti, A.M. Soliman, M.L. Nehdi - Effects of nano- and micro-limestone addition on early-age properties of ultra-high-performance concrete - *Materials and Structures* 46 (2012) 881-898
- [CAS09] F. Cassagnabère, M. Mouret, G. Escadeillas - Early hydration of clinker–slag–metakaolin combination in steam curing conditions, relation with mechanical properties - *Cement and Concrete Research* 39 (2009) 1164-1173
- [CHE10] C. Chen, G. Habert, Y. Bouzidi, A. Jullien, A. Ventura - LCA allocation procedure used an incitative method for waste recycling: An application to mineral additions in concrete - *Resources, Conservation and Recycling* 54 (2010) 1231-1240
- [COL99] F. Collins, J.G. Sanjayan - Workability and mechanical properties of alkali activated slag concrete - *Cement and Concrete Research* 29 (1999) 455-458
- [COL00] F. Collins, J. Sanjayan - Effect of pore size distribution on drying shrinkage of alkali-activated slag concrete - *Cement and Concrete Research* 30 (2000) 1401-1406
- [CTP14] CTPL - Statistiques 2013, Flux de laitiers de haut-fourneau, France (2014) - Disponible sur <http://www.ctpl.info/wp-content/uploads/2014/09/CTPL-laitiers-HF-2013-2012.pdf>
- [DAM03] D. Damidot, K. Velez, F. Sorrentino - Characterisation of interstitial transition zone (ITZ) of high performance cement by nanoindentation technique - *Proceedings of the 11th International Congress on the Chemistry of Cement* (2003)
- [DAV81] J. Davidovits - Synthetic mineral polymer compound of the silicoaluminates family and preparation process - Brevet US4472199 A
- [DOU90] E. Douglas, J. Brandstetr - A preliminary study on the alkali activation of ground granulated blast-furnace slag - *Cement and Concrete Research* 20 (1990) 746-756
- [DRO74] R. Dron - Mécanisme de la prise du laitier granule sous activation alcaline - Rapport de recherche n°38 LCPC (1974)
- [DRO84] R. Dron - Structure et réactivité des laitiers vitreux - LCPC (1984)

- [DUC95] J. Duchesne, M.A. Bérubé - Effect of supplementary cementing materials on the composition of cement hydration products - *Advanced Cement based Materials* 2 (1995) 43-52
- [DUR09] C. Duran Atış, C. Bilim, Ö. Çelik, O. Karahan - Influence of activator on the strength and drying shrinkage of alkali-activated slag mortar - *Construction and Building Materials* 23 (2009) 548-555
- [DUT90] D.K. Dutta, P.C. Borthakur - Activation of low lime high alumina granulated blast furnace slag by anhydrite - *Cement and Concrete Research* 20 (1990) 711-722
- [ESC98a] J.I. Escalante-Garcia, J.H. Sharp - Effect of temperature on the hydration of the main clinker phases in Portland cements: Part I, Neat cements - *Cement and Concrete Research* 28 (1998) 1245-1257
- [ESC98b] J.I. Escalante-Garcia, J.H. Sharp - Effect of temperature on the hydration of the main clinker phases in Portland cements: Part II, Blended cements - *Cement and Concrete Research* 28 (1998) 1259-1274
- [ESC01] J.I. Escalante-Garcia, J.H. Sharp - The microstructure and mechanical properties of blended cements hydrated at various temperatures - *Cement and Concrete Research* 31 (2001) 695-702
- [ESC09a] J.I. Escalante-García, R.X. Magallanes-Rivera, A. Gorokhovskiy - Waste gypsum–blast furnace slag cement in mortars with granulated slag and silica sand as aggregates - *Construction and Building Materials* 23 (2009) 2851-2855
- [FER99] A. Fernandez-Jiménez, J.G. Palomo, F. Puertas - Alkali-activated slag mortars: Mechanical Strength behavior - *Cement and Concrete Research* 29 (1999) 1313-1321
- [FER00] A. Fernandez-Jiménez - Cementos de escorias activadas alcalinamente : influencia de las variables y modelización del proceso - Tesis doctoral de la Universidad Autónoma de Madrid (2000)
- [FER02] A. Fernandez-Jiménez, F. Puertas - The alkali-silica reaction in alkali-activated granulated slag mortars with reactive aggregate - *Cement and Concrete Research* 32 (2002) 1019-1024
- [FER03] A. Fernandez-Jiménez, F. Puertas - Effect of activator mix on the hydration and strength behaviour of alkali-activated slag cements - *Advances in Cement Research* 15 (2003) 129-136
- [FER09] A. Fernández-Jiménez, A. Palomo, D. Revuelta - Alkali activation of industrial by-products to develop new earth-friendly cements - Proceedings of the 11<sup>th</sup> international conference on non-conventional materials and technologies, Bath (2009)
- [FU00] X. Fu, W. Hou, C. Yang, D Li, X. Wu - Studies on Portland cement with large amount of slag - *Cement and Concrete Research* 30 (2000) 645-649
- [GAL13] E. Gallucci, X. Zhang, K.L. Scrivener - Effect of temperature on the microstructure of calcium silicate hydrate (C-S-H) - *Cement and Concrete Research* 53 (2013) 185-195
- [GLU59] V.D. Glukhovskiy - Soil silicates (Gruntosilicaty) - Editions Budivel'nik Kiev URSS (1959)
- [GRU06] A. Gruskovnjak, B. Lothenbach, L. Holzer, R. Figi and F. Winnefeld - Hydration of alkali-activated slag: comparison with ordinary Portland cement - *Advances in Cement Research* 18 (2006) 119-128
- [GRU08] A. Gruskovnjak, B. Lothenbach, F. Winnefeld, R. Figi, S.-C. Ko, M. Adler, U. Mäder - Hydration mechanisms of super sulphated slag cement - *Cement and Concrete Research* 38 (2008) 983-992
- [HAD00] D.W. Hadley, W.L. Dolch, S. Diamond - On the occurrence of hollow-shell hydration grains in hydrated cement paste - *Cement and Concrete Research* 30 (2000) 1-6

- [HEA06] M.K. Head, H.S. Wong, N.R. Buenfeld - Characterisation of 'Hadley' grains by confocal microscopy - Cement and Concrete Research 36 (2006) 1483-1489
- [HQE11] Association HQE – HQE Performance, Premières tendances pour les bâtiments neufs (2011)
- [HUBa11] M.H. Hubler, J.J. Thomas, H.M. Jennings - Influence of nucleation seeding on the hydration kinetics and compressive strength of alkali activated slag paste - Cement and Concrete Research 41 (2011) 842-846
- [HUBb11] M. Hubler, H. Jennings and J.Thomas - Influence of Nucleation Seeding on the Compressive Strength Of Ordinary Portland Cement and Alkali Activated Blast-Furnace Slag - Infrastructure Technology Institute Year 2 Final Report (2011)
- [JAN01] I. Janotka - Hydration of the cement paste with Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> addition - Ceramics Silikaty 45 (2001) 16-23
- [JEN08] H. M. Jennings - Refinements to colloid model of C-S-H in cement: CM-II - Cement and Concrete Research 38 (2008) 275-289
- [JIN13] F. Jin, A. Abdollahzadeh, A. Al-Tabbaa - Effect of different MgO on the hydration of MgO-activated granulated ground blastfurnace slag paste - Proceedings of the 3<sup>rd</sup> International Conference on Sustainable Construction Materials and Technologies, Kyoto (2013)
- [KHO10] I. Khokhar, E. Rozière, P. Turcry, F. Grondin, A. Loukili - Mix design of concrete with high content of mineral additions: Optimisation to improve early age strength - Cement and Concrete Composites 32 (2010) 377-385
- [KJE96] K.O. Kjellsen, H.M. Jennings, B. Lagerblad - evidence of hollow shells in the microstructure of cement paste - Cement and Concrete Research 26 (1996) 593-599
- [KJE99] K.O. Kjellsen, E. H. Atlassi - Pore structure of cement silica fume systems: Presence of hollow-shell pores - Cement and Concrete Research 29 (1999) 133-142
- [KOC12] V. Kocaba, E. Gallucci, K.L. Scrivener - Methods for determination of degree of reaction of slag in blended cement pastes - Cement and Concrete Research 42 (2012) 511-525
- [KOG98] N. Koga, Y. Nakagoe, H. Tanaka – Crystallisation of amorphous calcium carbonate – Termochimica Acta 318 (1998) 239-244
- [KRI14] P. Krivenko, R. Drochytka, A. Gelevera, E. Kavalerova - Mechanism of preventing the alkali–aggregate reaction in alkali activated cement concretes - Cement and Concrete Composites 45 (2014) 157-165
- [LAP94] P. Laplante, C. Boulay - Evolution du coefficient de dilatation thermique du béton en fonction de sa maturité aux tout premiers âges - Materials and Structures 27 (1994) 596-605
- [LEC06] I. Lecomte, C. Henrist, M. Liégeois, F. Maseri, A. Rulmont, R. Cloots - (Micro)-structural comparison between geopolymers, alkali-activated slag cement and Portland cement - Journal of the European Ceramic Society 26 (2006) 3789-3797
- [LI00] D. Li, X. Wu, J. Shen, Y. Wang - The influence of compound admixtures on the properties of high-content slag cement - Cement and Concrete Research 30 (2000) 45-50
- [LI02] D. Li, Z. Xu, Z. Luo, Z. Pan, L. Cheng - The activation and hydration of glassy cementitious materials - Cement and Concrete Research 32 (2002) 1145-1152
- [LI10] C. Li, H. Sun, L. Li - A review: The comparison between alkali-activated slag (Si+Ca) and métakaolin (Si+Al) cements - Cement and Concrete Research 40 (2010) 1341 - 1349

- [LOT08a] B. Lothenbach, T. Matschei, G. Möschner, F. P. Glasser - Thermodynamic modelling of the effect of temperature on the hydration and porosity of Portland cement - *Cement and Concrete Research* 38 (2008) 1-18
- [LOT08b] B. Lothenbach, G. Le Saout, E. Gallucci, K. Scrivener - Influence of limestone on the hydration of Portland cements - *Cement and Concrete Research* 38 (2008) 848-860
- [LOT11] B. Lothenbach, K. Scrivener, R.D. Hooton - Supplementary cementitious materials - *Cement and Concrete research* 41 (2011) 1244-1256
- [MAC11] D. Macphee, I. Garcia-Lodeiro - Activation of aluminosilicates - some chemical considerations - *Proceedings of the 2<sup>nd</sup> International Slag valorization symposium, Leuven (2011)*
- [MAI13] J. Mai-Nhu - Corrosion des armatures du béton : couplage carbonatation/chlorures en présence de cycles hydriques - Thèse de doctorat de l'université de Toulouse (2013)
- [MAR97] E. Marciano, A.F. Battagin - The influence of alkali activator on the early hydration and performance of Portland blast furnace slag cement - *Proceedings of the 10<sup>th</sup> international congress on the chemistry of cement, Göteborg (1997)*
- [MEL08] A. Melo Neto, M. Alba Cincotto, W. Repette - Drying and autogenous shrinkage of pastes and mortars with activated slag cement - *Cement and Concrete Research* 38 (2008) 565-574
- [MEL10] A. Melo Neto, M. Alba Cincotto, W. Repette - Mechanical properties, drying and autogenous shrinkage of blast furnace slag activated with hydrated lime and gypsum - *Cement and Concrete Composites* 32 (2010) 312-318
- [MEL13] M. Meline - Identification des mécanismes de bleuissement temporaire des bétons à base de ciment de laitier de haut fourneau - Stage de master de chimie de Paris Centre (2013)
- [MEN11] A. Mendes, W. Gates, J. Sanjayan, F. Collins - NMR, XRD, IR and synchrotron NEXAFS spectroscopic studies of OPC and OPC/slag cement paste hydrates - *Materials and Structures* 44 (2011) 1773 - 1791
- [MIC09] M. Michel - Accélération de ciment au laitier par du ciment sulfo-alumineux - Thèse de doctorat de l'Institut National des Sciences Appliquées de Lyon (2009)
- [MIN03] S. Mindess, J. F. Young, D. Darwin - *Concrete* - Prentice Hall Inc. (2003)
- [MOS01] N.Y. Mostafa, S.A.S. El-Hemaly, E.I. Al-Wakeel, S.A. El-Karashy, P.W. Brown - Characterization and evaluation of the hydraulic activity of water-cooled slag and air-cooled slag - *Cement and Concrete Research* 31 (2001) 899-904
- [MOS12] A. J. Moseson, D. E. Moseson, M. W. Barsoum - High volume limestone alkali-activated cement developed by design of experiment - *Cement and Concrete Composite* 34 (2012) 328-336
- [MOU11] P. Mounanga, M.I.A. Khokhar, R. El Hachem, A. Loukili - Improvement of the early-age reactivity of fly ash and blast furnace slag cementitious systems using limestone filler - *Materials and Structures* 44 (2011) 437-453
- [OH10] J.E. Oh, P.J.M. Monteiro, S.S Jun, S. Choi, S.M. Clark - The evolution of strength and crystalline phases for alkali-activated ground blast furnace slag and fly ash-based geopolymers - *Cement and Concrete Research* 40 (2010) 189-196
- [ÖNE00] M.Öner - A study of intergrinding and separate grinding of blast furnace slag cement - *Cement and Concrete Research* 30 (2000) 473-480

- [PACa08] F. Pacheco-Torgal, J. Castro-Gomes, S. Jalali - Alkali-activated binders: A review: Part 1. Historical background, terminology, reaction mechanisms and hydration products - Construction and Building Materials 22 (2008) 1305-1314
- [PACb08] F. Pacheco-Torgal, J. Castro-Gomes, S. Jalali - Alkali-activated binders: A review. Part 2. About materials and binders manufacture - Construction and Building Materials 22 (2008) 1315-1322
- [PAC12] F. Pacheco-Torgal, Z. Abdollahnejad, A.F. Camões, M. Jamshidi, Y. Ding - Durability of alkali-activated binders: A clear advantage over Portland cement or an unproven issue? - Construction and Building Materials 30 (2012) 400-405
- [PAL03] S.C. Pal, A. Mukherjee, S.R. Pathak - Investigation of hydraulic activity of ground granulated blast furnace slag in concrete - Cement and Concrete Research 33 (2003) 1481-1486
- [PAL07] M. Palacios, F. Puertas - Effect of shrinkage-reducing admixtures on the properties of alkali-activated slag mortars and pastes - - Cement and Concrete Research 37 (2007) 691-702
- [PER99] J. Péra, S. Husson, B. Guilhot - Influence of finely ground limestone on cement hydration - Cement and Concrete Composites 21 (1999) 99-105
- [PUE04] F. Puertas, A. Fernandez-Jimenez, M.T. Blanco-Varela - Pore solution in alkali-activated slag cement pastes. Relation to the composition and structure of calcium silicate hydrate - Cement and Concrete Research 34 (2004) 139-148
- [PUE09] F. Puertas, M. Palacios, A. Gil-Maroto, T. Vázquez - Alkali-aggregate behaviour of alkali-activated slag mortars: Effect of aggregate type - Cement and Concrete Composites 31 (2009) 277-284
- [PUR40] A.O. Purdon, The action of alkalis on blast-furnace slag, Journal of the Society of Chemical Industry 59 (1940) 191-202
- [RAS13] A.M. Rashad, Y. Bai, P.A.M. Basheer, N.B. Milestone, N.C. Collier - Hydration and properties of sodium sulfate activated slag - Cement and Concrete Composite 37 (2013) 20-29
- [RIC94] I.G. Richardson, A.R. Brough, G.W. Groves, C.M. Dobson - The characterization of hardened alkali-activated blast-furnace slag pastes and the nature of the calcium silicate hydrate (C-S-H) phase - Cement and Concrete Research 24 (1994) 813-829
- [SAK13] A.R. Sakulich, D.P. Bentz - Mitigation of autogenous shrinkage in alkali activated slag mortars by internal curing - Materials and Structures 46 (2013) 1355-1367
- [SAJ10] F. Sajedi, H. Abdul Razak - The effect of chemical activators on early strength of ordinary Portland cement-slag mortars - Construction and Building Materials 24 (2010) 1944-1951
- [SAJ11] F. Sajedi, H. Abdul Razak - Comparison of different methods for activation of ordinary Portland cement-slag mortars - Construction and Building Materials 25 (2011) 30-38
- [SAJ12] F. Sajedi - Mechanical activation of cement-slag mortars - Construction and Building Materials 26 (2012) 41-48
- [SAU51] A.G.A. Saul - Principles underlying the steam curing of concrete at atmospheric pressure - Magazine of Concrete Research 2 (1951) 127-140
- [SAT86] K. Sato, E. Konishi, K. Fukuya, Hydration of blast furnace slag particle - Proceedings of the 8<sup>th</sup> international congress on the chemistry of cement, Rio de Janeiro (1986)

- [SCH01] J. Schneider, M.A. Cincotto, H. Panepucci -  $^{29}\text{Si}$  and  $^{27}\text{Al}$  high-resolution NMR characterization of calcium silicate hydrate phases in activated blast-furnace slag pastes - Cement and Concrete Research 31 (2001) 993-1001
- [SFI14] SFIC - Statistiques de l'industrie cimentière française 2014, Infociments 2014 l'essentiel - Ref g08 (2014) - Disponible sur <http://www.infociments.fr/publications/industrie-cimentiere/statistiques/st-g08-2013>
- [SHI95] C. Shi, R.L. Day - A calorimetric study of early hydration of alkali-slag cements - Cement and Concrete Research 25 (1995) 1333-1346
- [SHIa96] C. Shi, R.L. Day - Some factors affecting early hydration of alkali-slag cements - Cement and Concrete Research 26 (1996) 439-447
- [SHIb96] C. Shi - Strength, pore structure and permeability of alkali-activated slag mortars - Cement and Concrete Research 26 (1996) 1789-1799
- [SHI97] C. Shi - Early hydration and microstructure development of alkali-activated slag cement pastes - Proceedings of the 10<sup>th</sup> international congress on the chemistry of cement, Göteborg (1997)
- [SHI03] C. Shi - Corrosion resistance of alkali-activated slag cement - Advances in Cement research 15 (2003) 77-81
- [SHI06] C. Shi, P.V. Krivenko, D. Roy - Alkali-Activated Cements and Concretes - Edition Taylor & Francis (2006)
- [SHI11] C. Shi, F. He, A. Fernández-Jiménez, V. Pavel Krivenko, A. Palomo - Classification and characteristics of Alkali-activated cements - Journal of The Chinese Ceramic Society 40 (2012) 69-75
- [SIN95] M. Singh, M. Garg - Activation of gypsum anhydrite-slag mixtures - Cement and Concrete Research 25 (1995) 332-338
- [SOL11] A.M. Soliman, M.L. Nehdi - Self-Accelerated Reactive Powder Concrete Using Partially Hydrated Cementitious Materials - Materials Journal 108 (2011) 596-604
- [SON99] S. Song, H.M. Jennings - Pore solution chemistry of alkali-activated ground granulated blast-furnace slag - Cement and Concrete Research 29 (1999) 159-170
- [TAI03] C.Y. Tai, W.C. Chien - Interpreting the effects of operating variables on the induction period of  $\text{CaCl}_2$ - $\text{Na}_2\text{CO}_3$  system by a cluster coagulation model - Chemical Engineering Science 58 (2003) 3233-3241
- [TAN14] Z. Tan, G. De Schutter, G. Ye, Y. Gao, L. Machiels - Influence of Particle Size on the Early Hydration of Slag Particle Activated by  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  Solution - Construction and Building Materials 52 (2014) 488-493
- [TER14] <http://thermoddem.brgm.fr/tableau.asp>
- [USG14] <http://minerals.usgs.gov/minerals/pubs/commodity/>
- [VAN98] J. Van der Lee - Thermodynamic and mathematical concepts of CHES. Technical Report LHM/RD/98/39, CIG, Ecole des Mines de Paris, Fontainebleau, France (1998)
- [VAN06] G. Van Rompaey - Etude de la réactivité des ciments riches en laitier, à basse température et à temps court, sans ajout chloruré - Thèse de doctorat de l'Université Libre de Bruxelles (2006)
- [VEI12] K.K. Veiga, A.L.G. Gastaldini - Sulfate attack on a white Portland cement with activated slag - Construction and Building Materials 34 (2012) 494-503

- [VEL01] K. Velez, S. Maximilien, D. Damidot, G. Fantozzi, F. Sorrentino - Determination by nanoindentation of elastic modulus and hardness of pure constituents of Portland cement clinker - Cement and Concrete Research 31 (2001) 555-561
- [VEN06] V. Venkateswara Reddy, H. Sudarsana Rao, K.N. Jayaveera - Influence of strong alkaline substances (sodium carbonate and sodium bicarbonate) in mixing water on strength and setting properties of concrete - Indian Journal of Engineering and Materials Sciences 13 (2006) 123-128
- [VOI76] I.A. Voinovitch, R. Dron - Action of different activators on the hydration of slag - J. Silicates Industriels 41 (1976) 209-212
- [WAL99] V. Waller - Relations entre composition des bétons, exothermie en cours de prise et résistance en compression - Thèse de doctorat de l'ENPC (1999)
- [WAN90] S.D. Wang - Acceleration of strength gain in slag-clinker blends by glauberite - Advances in Cement Research 3 (1990) 99-104
- [WANA95] S.D. Wang, X.C. Pu, K.L. Scrivener, P.L. Pratt - Alkali-activated slag cement and concrete: a review of properties and problems - Advances in Cement Research 7 (1995) 93-102
- [WANb95] S.D. Wang, K.L. Scrivener - Hydration products of alkali activated slag cement - Cement and Concrete Research 25 (1995) 561-571
- [WAN03] S.D. Wang, K.L. Scrivener - <sup>29</sup>Si and <sup>27</sup>Al NMR study of alkali-activated slag - Cement and Concrete Research 33 (2003) 769-774
- [WAN12] Q. Wang, M. Miao, J. Feng, P. Yan - The influence of high-temperature curing on the hydration characteristics of a cement-GGBS binder - Advances in Cement Research 24 (2012) 33-40
- [WU90] X. Wu, W. Jiang, D.M. Roy - Early activation and properties of slag cement - Cement and Concrete Research 20 (1990) 961-974
- [XU08] H. Xu, J.L. Provis, J.S.J. van Deventer, P. Krivenko - Characterization of aged slag concretes - ACI Materials Journal V. 105 No. 2 March-April 2008
- [YAN12] K.H. Yang, A.R. cho, J.K. Song, S.H. Nam - Hydration products and strength development of calcium hydroxyde-based alkali-activated slag mortars - Construction and Building Materials 29 (2012) 410-419
- [YI14] Y. Yi, M. Liska, A. Al-Tabbaa - Properties and microstructure of GGBS-magnesia pastes - Advances in Cement Research 26 (2014) 114-122
- [ZAJ14] M. Zajac, S. K. Bremseth, M. Whitehead, M. Ben Haha - Effect of CaMg(CO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> on hydrate assemblages and mechanical properties of hydrated cement pastes at 40 °C and 60 °C - Cement and Concrete Research 65 (2014) 21-29

# ANNEXE 1 : MODES OPERATOIRES

## 1 - CARACTERISATION DES CONSTITUANTS

La finesse Blaine des constituants pulvérulents est mesurée selon la norme NF EN 196-6.

Les analyses chimiques sont réalisées par spectrométrie de fluorescence X (Bruker advance S4) et corrigée par des analyses thermiques (Netzsch STA 449 F1 Jupiter avec QMS 403 C) pour déterminer la quantité en carbonate et donc en carbone.

Les analyses minéralogiques sont réalisées par diffractométrie de rayons X (appareil identique à celui utilisé pour les mortiers durcis (paragraphe 3).

La surface spécifique des constituants pulvérulents est mesurée par adsorption d'azote en utilisant la méthode BET (Micromeretics ASAP 2020).

La granulométrie des constituants pulvérulents est mesurée par granulométrie laser (Beckman Coulter LS-13320 utilisé en voie sèche).

## 2 - FABRICATION DES MORTIERS

Le malaxage s'effectue dans un malaxeur constitué d'un bol d'une contenance de 20 litres et d'un batteur tournant autour de son propre axe et entraîné, en même temps, en un mouvement planétaire autour de l'axe du bol (Figure A1.1).

Les sels alcalins sont préalablement dissous dans l'eau au moins 12 heures avant le malaxage. Lorsqu'il comprend au moins deux constituants, le liant est malaxé à sec à vitesse lente pendant 30 secondes.

Le cycle de malaxage est inspiré de celui de la norme NF EN 196-1 :

- Dans le malaxeur sec, ajouter l'eau et le liant (T<sub>0</sub>),
- Malaxer à vitesse lente pendant 30 secondes (de T<sub>0</sub> à T<sub>0</sub> + 30 s),
- Introduire le sable (de T<sub>0</sub> + 30 s à T<sub>0</sub> + 60 s),
- Malaxer à vitesse lente pendant 30 secondes (de T<sub>0</sub> + 60 s à T<sub>0</sub> + 1 min 30 s)
- Malaxer à grande vitesse pendant 30 secondes (de T<sub>0</sub> + 1 min 30 s à T<sub>0</sub> + 2 min)
- Racler le fond du bol (de T<sub>0</sub> + 2 min à T<sub>0</sub> + 3 min 30 s)
- Malaxer à grande vitesse pendant 60 secondes (de T<sub>0</sub> + 3 min 30 s à T<sub>0</sub> + 4 min 30 s)

A l'issue du malaxage (à T<sub>0</sub> + 5 min), l'essai d'étalement à la table à secousses est réalisé selon la norme NF EN 1015-3. L'essai consiste à mesurer le diamètre moyen d'un prélèvement de mortier frais, mis en place à l'aide d'un moule tronconique de 10 cm de diamètre intérieur à la base sur le plateau d'une table à secousses, et soumis à 15 secousses (Figure A1.2).

Les moules de dimensions 4 x 4 x 16 cm sont remplis en deux fois. Le serrage s'effectue sur une table vibrante réglée à la vitesse de 3600 tr/min et à la force de 10 000 daN (Figure A1.3) à raison de 2,0 secondes pour la première couche et 4,0 secondes pour la deuxième couche.

La masse volumique et la teneur en air du mortier sont mesurées selon NF EN 1015-6 et NF EN 1015-7 respectivement.

Le mortier subit le cas échéant un traitement thermique en étuve par la suite. Les moules remplis de mortier sont recouverts d'un film plastique évitant tout échange hydrique. Le programme débute à T<sub>0</sub> + 30 min (± 10 min).

Le programme TT65 (voir Figure A1.4) est défini comme suit :

- Palier à 35 °C pendant 1 h
- Montée en température de 35 °C à 65 °C à raison de 20 °C/h soit pendant 1 h 30
- Palier à 65 °C pendant 3 h 30
- Refroidissement naturel dans l'étuve pendant 1 h

A l'issue du traitement thermique, les éprouvettes sont démoulées en 30 min maximum puis testées à T0 + 8 h pour trois d'entre elles. Les éprouvettes destinées à être testées à d'autres échéances sont conservées en chambre humide à 20 °C et à une hygrométrie relative supérieure à 95 %. Elles sont protégées de l'aspersion d'eau par un film de polyane.



Figure A1.1 : Malaxeur 20 litres

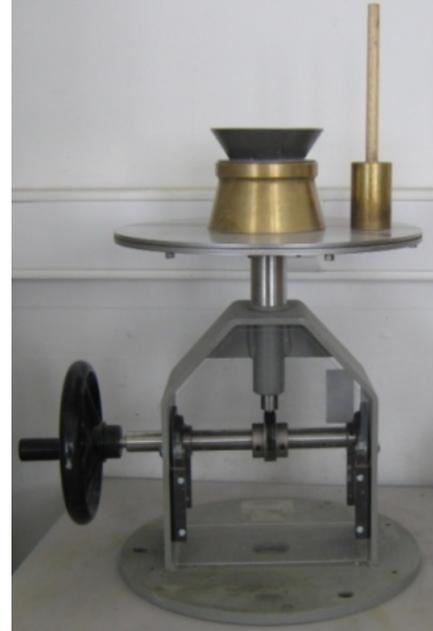


Figure A1.2 : Table à secousses



Figure A1.3 : Table vibrante

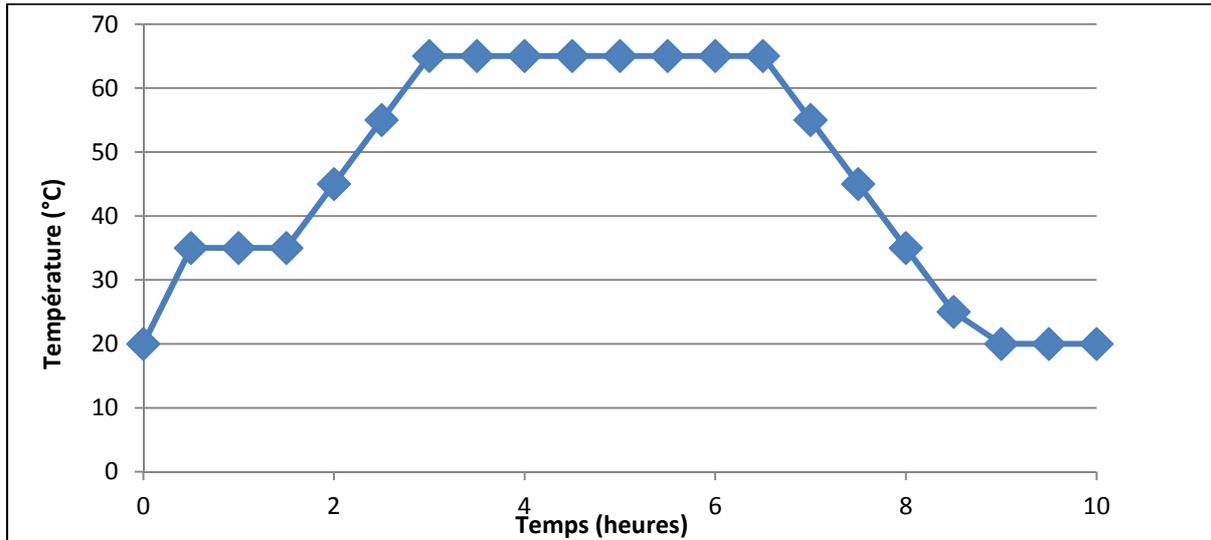


Figure A1.4 : cycle thermique TT65

### 3 - CARACTERISATION DES MORTIERS DURCIS

Les résistances en flexion et compression des mortiers durcis sont mesurées selon la norme NF EN 196-1. A l'échéance de 1 an, seule 2 éprouvettes au lieu de 3 sont testées. La presse utilisée est une presse « Tonitecnik » de 600 kN.

La mesure des variations dimensionnelles des mortiers sont réalisées selon la norme NF P 15-433 à une température de 20 °C et une hygrométrie relative de 50 %. La première mesure dimensionnelle est réalisée au démoulage des éprouvettes à T0+8 h.

Le retrait endogène est mesuré sur des éprouvettes protégées de la dessiccation par le collage de deux couches de film aluminium adhésif.

Les essais accélérés de résistance à la carbonatation sont réalisés de la manière suivante : les éprouvettes prismatiques 4 x 4 x 16 cm âgées de 28 jours sont d'abord conservées en laboratoire (environ 20 °C et 50 % HR) pendant 14 jours puis dans un caisson de carbonatation dans lequel le taux de CO<sub>2</sub> est de 4 %, la température de 20 °C et l'humidité relative de 55 %. Aux échéances de 28 jours et 70 jours, les éprouvettes sont fendues, de la phénolphtaléine est appliquée et l'épaisseur carbonatée est mesurée au pied à coulisse.

L'avancement réactionnel du laitier est calculé à partir de sa granulométrie et de l'épaisseur moyenne d'hydrate sur les grains de laitier mesurée lors des observations au MEB.

L'avancement réactionnel est obtenu par l'Équation A1.1 :

Équation A1.1 
$$AR_s = 1 - \sum_i x_i \cdot nr_i$$

Avec : AR<sub>s</sub> : avancement réactionnel du laitier (en %)

$x_i$  : proportion de grains de diamètre  $d_i$  parmi l'ensemble de l'étendue granulaire

$nr_i$  : proportion du grain  $i$  n'ayant pas réagi

La valeur de  $nr_i$  est fonction de  $e$  (voir Figure A1.5), l'épaisseur moyenne d'hydrate sur les grains de laitier :

$$\begin{aligned} \text{si } d_i < 2e & \quad nr_i = 0 \\ \text{si } d_i > 2e & \quad nr_i = \frac{\pi \cdot \left(\frac{d_i}{2} - e\right)^2}{\pi \cdot \left(\frac{d_i}{2}\right)^2} \end{aligned}$$

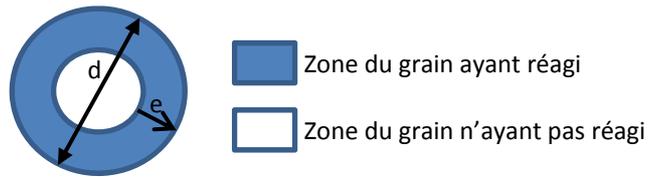


Figure A1.5 : Schéma d'un grain de laitier ayant partiellement réagi

Les analyses thermo-différentielles et thermo-gravimétriques (ATD/TG) sont réalisées sur un appareil Netzsch STA 449 F1 Jupiter avec QMS 403 C à la vitesse de 10 °C/min.

Les observations de la microstructure des mortiers sont réalisées par Microscopie Electronique à Balayage (MEB). Le microscope utilisé est de type « FEI Quanta 250 » (Figure A1.6). Il permet de réaliser des observations en haute résolution de la surface d'un échantillon et est couplé à un détecteur EDX de type « Brucker XFlash 5030 » et d'un système de microanalyse chimique de type « Quantax ».

La grande majorité des observations est réalisée sur surface polie en électrons rétrodiffusés. Les échantillons sont alors préalablement enrobés dans une résine époxy puis polis et métallisés.

Les analyses minéralogiques sont réalisées par diffractométrie de rayons X sur un diffractomètre  $\theta$ - $\theta$  « Brucker D8 Advance Série 2 » équipé d'un tube à anticathode de Cu (45 kV – 40 mA) filtré par du Ni ( $\lambda = 1,54 \text{ \AA}$ ) et d'un détecteur rapide à haute résolution « Lynxeye » (Figure A1.7).

Les diffractogrammes ont été enregistrés entre 8° et 70° (en  $2\theta$ ) sur des supports d'échantillons neutres avec une cavité de 20 mm de diamètre. Les analyses de phases des diffractogrammes ont été effectuées à l'aide du logiciel « Eva » à partir de la base de données Icdpdf-2. Les analyses semi-quantitatives ont été réalisées avec le logiciel « Topas » suite à un affinement par méthode Rietveld.

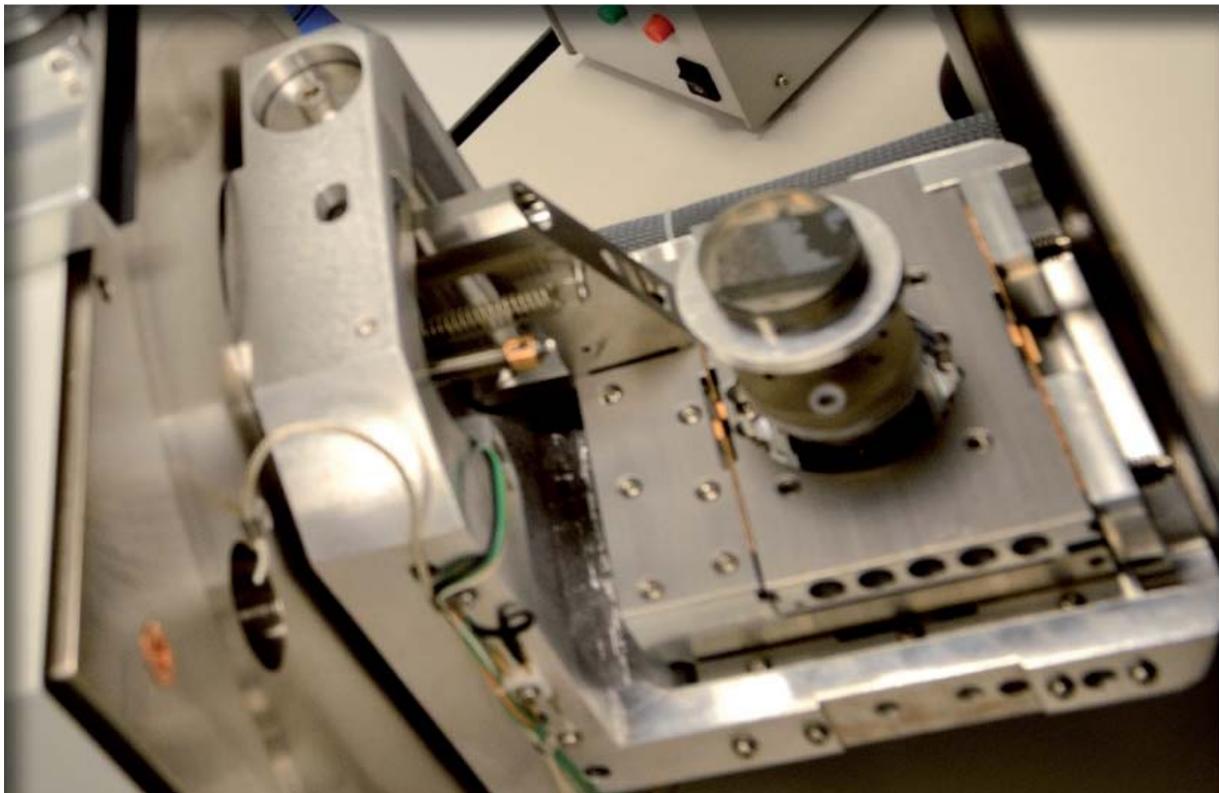


Figure A1.6 : Chambre du microscope électronique à balayage

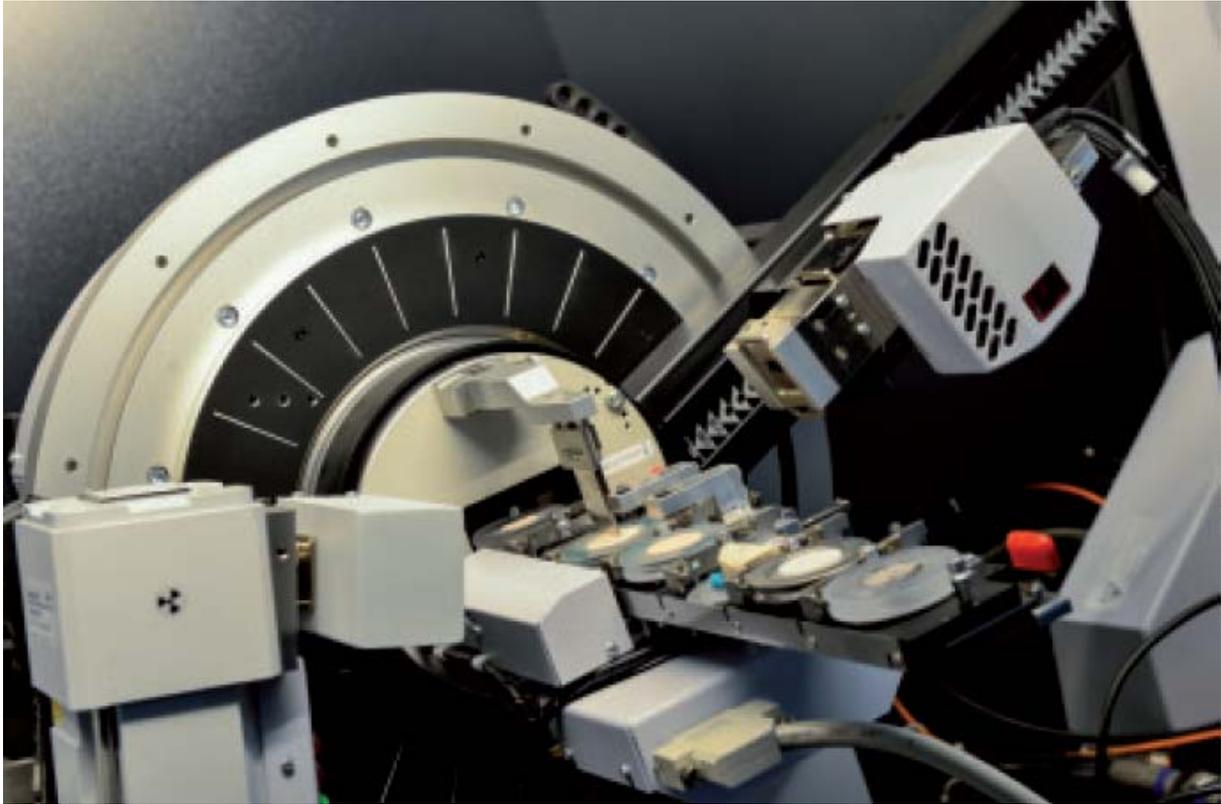


Figure A1.7 : Diffractomètre de rayons X



## ANNEXE 2 : CONSTITUANTS

### 1 - LIANTS

Les constituants suivants ont été utilisés en tant que liant :

- Ciment Portland CEM I 52,5 N PMES lot n°1 (noté CEM I lot n° 1)
- Ciment Portland CEM I 52,5 N PMES lot n°2 (noté CEM I lot n° 2)
- Ciment CEM III/A 52,5 N comportant 40 % de laitier et 0,35 % de sels chlorés (noté CEM III/A)
- Laitier de haut fourneau (noté laitier HF)
- Fine calcaire
- Fine dolomitique (notée fine dolo.)
- Fine magnésienne (notée fine mag.)

#### 1.1 Analyses chimiques par fluorescence de rayons X

Tableau A2.1 : Résultats d'analyses chimiques des liants

	CEM I lot n° 1	CEM I lot n° 2	CEM III/A	Laitier HF	Fine calcaire	Fine dolo.	Fine mag.
C					12,0*	13,0*	14,2*
O	39,8	40,3	41,8	43,8	47,8	51,9	56,8
Na	0,1	0,1	0,3	0,2	traces	-	-
Mg	0,5	0,6	2,3	4,4	0,1	13,1	28,7
Al	1,7	1,6	3,6	5,5	traces	traces	-
Si	9,5	9,4	10,9	15,7	traces	0,2	traces
P	traces	traces	traces				
S	1,2	1,1	1,3	0,8	traces		
Cl	traces	traces	0,2				traces
K	0,2	0,2	0,4	0,3		traces	
Ca	45,0	44,8	37,8	28,3	39,9	21,7	0,2
Ti	0,1	traces	0,2	0,3			
V	traces	traces					
Mn	0,1	0,1	0,1	0,2			
Fe	1,7	1,6	1,2	0,4	traces		traces
Cu	traces						
Sr	0,1			traces	traces		
Zr				traces	traces		
Total	99,8	99,9	99,9	99,8	99,8	99,9	99,9

\* La teneur en carbone a été déterminée par ATG, les autres teneurs déterminées par FX ont été corrigée en conséquence

## 1.2 Compositions minéralogiques

Tableau A2.2 : Données issues des fiches techniques de produit

	CEM I	CEM III/A			Laitier HF	Fine calcaire	Fine dolo.	Fine mag.
		Clinker	Laitier	Autres				
C <sub>3</sub> S	67,9	58,1						
C <sub>2</sub> S	19,9	10,0						
C <sub>4</sub> AF	7,9	8,0						
C <sub>3</sub> A	4,05	10,7						
Anhydrite CaSO <sub>4</sub>								
Gypse CaSO <sub>4</sub> .2H <sub>2</sub> O	2,7			3				
Périclase MgO								
Calcite CaCO <sub>3</sub>	3				99,3			
Dolomite CaMg(CO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>						99		
Hydromagnésite Mg <sub>5</sub> (CO <sub>3</sub> ) <sub>4</sub> (OH) <sub>2</sub> .4H <sub>2</sub> O								
Laitier			40		100			
Filler				3				
Sels chlorés				0,35				
Taux de vitrification					> 98			

Tableau A2.3 : Résultats d'analyses minéralogiques des liants par DRX. Sauf pour le lot n°1 de CEM I où la méthode de Rietveld a été utilisée, l'approche est semi-quantitative.

	CEM I lot n° 1	CEM I lot n° 2	CEM III/A	Laitier HF	Fine calcaire	Fine dolo.	Fine mag.
C <sub>3</sub> S	62,8	+++	+++				
C <sub>2</sub> S	29,3	++					
C <sub>4</sub> AF	6,8	+	+				
C <sub>3</sub> A	0,5						
Anhydrite CaSO <sub>4</sub>	0,24	+					
Hemihydrate CaSO <sub>4</sub> .0,5H <sub>2</sub> O			+				
Gypse CaSO <sub>4</sub> .2H <sub>2</sub> O	0,18	+	+				
Périclase MgO	0,1						
Calcite CaCO <sub>3</sub>		+	+		++++		
Dolomite CaMg(CO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>						++++	
Hydromagnésite Mg <sub>5</sub> (CO <sub>3</sub> ) <sub>4</sub> (OH) <sub>2</sub> .4H <sub>2</sub> O							+++
Chlorure de sodium et potassium			+				
Merwinite Ca <sub>3</sub> Mg(SiO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>			+				
Gehlenite Ca <sub>2</sub> Al <sub>2</sub> SiO <sub>7</sub>				+			

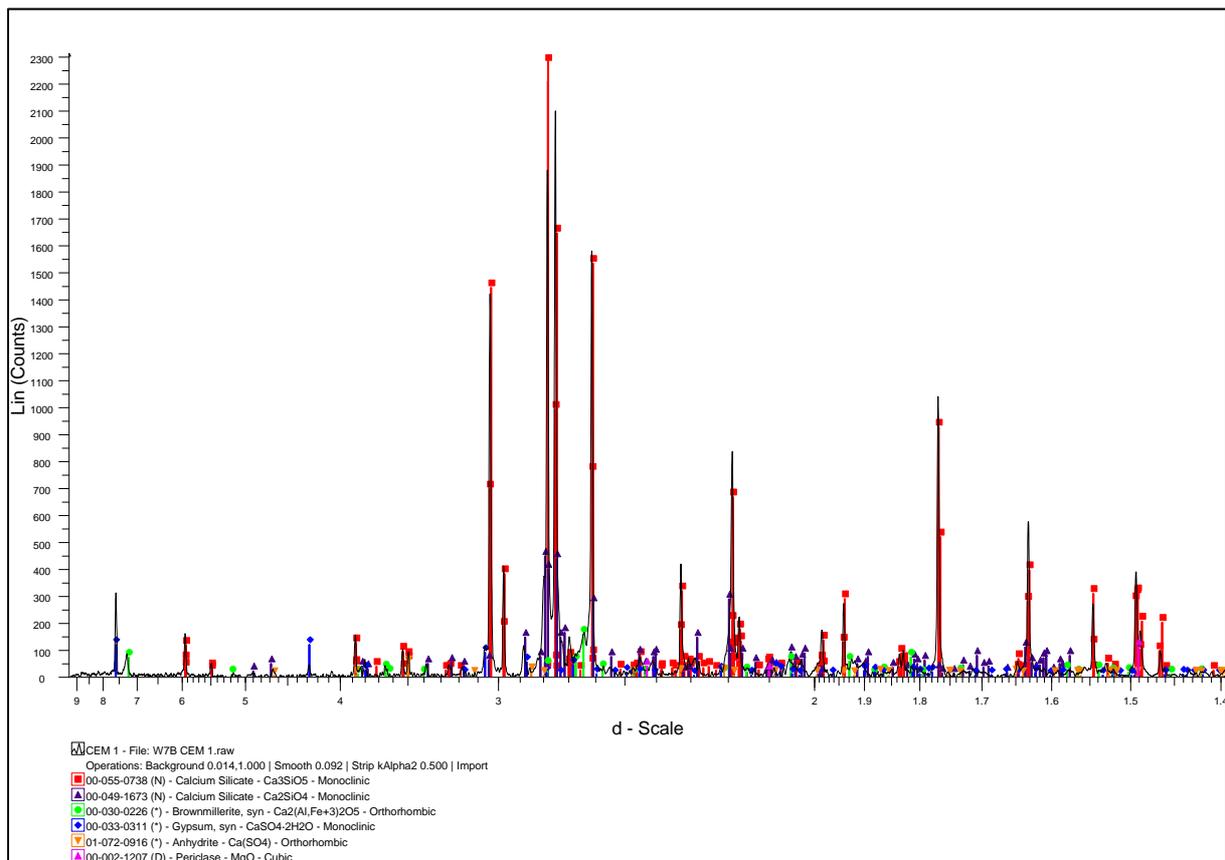


Figure A2.1 : Diffractogramme du ciment CEM I lot n°1

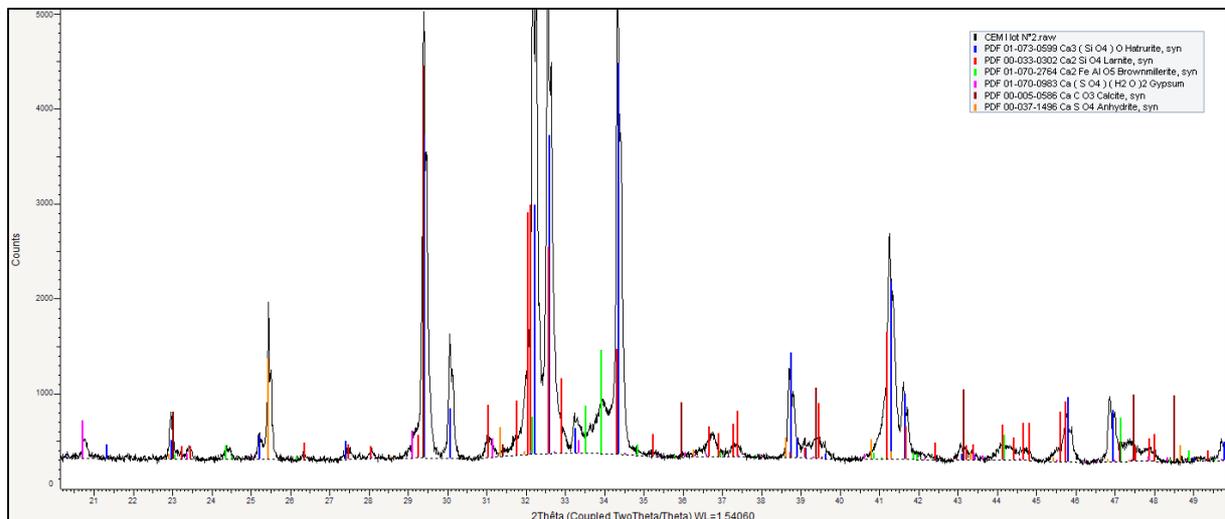


Figure A2.2 : Diffractogramme du ciment CEM I lot n°2

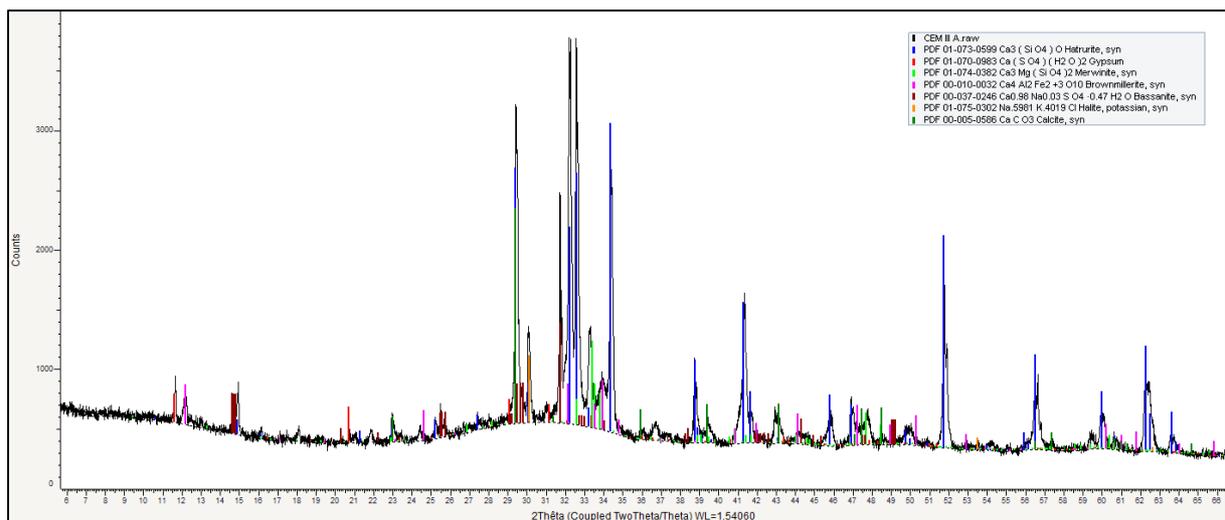


Figure A2.3 : Diffractogramme du ciment CEM III/A

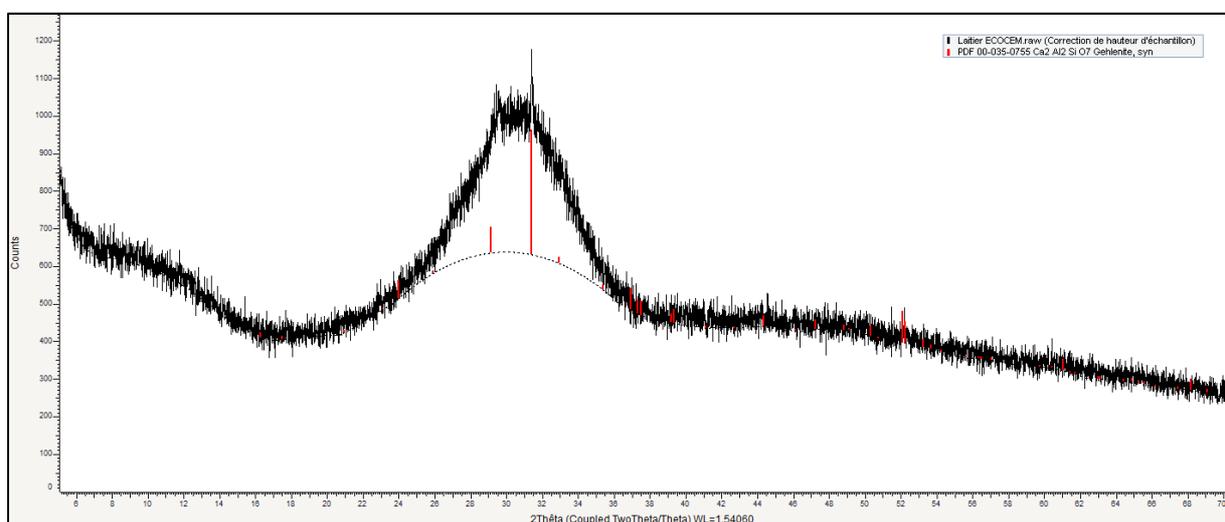


Figure A2.4 : Diffractogramme du laitier HF

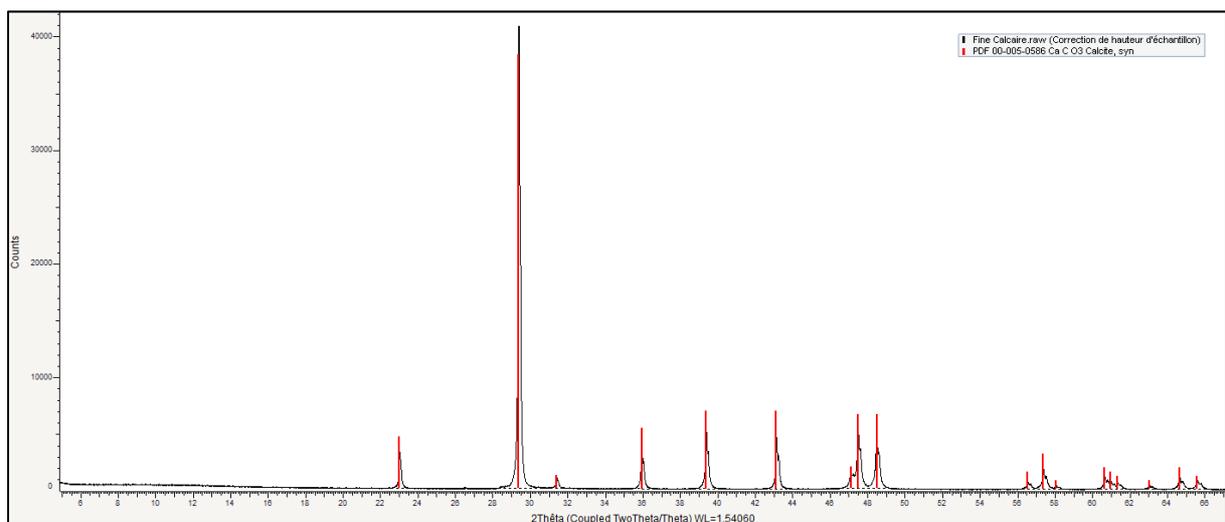


Figure A2.5 : Diffractogramme de la fine calcaire

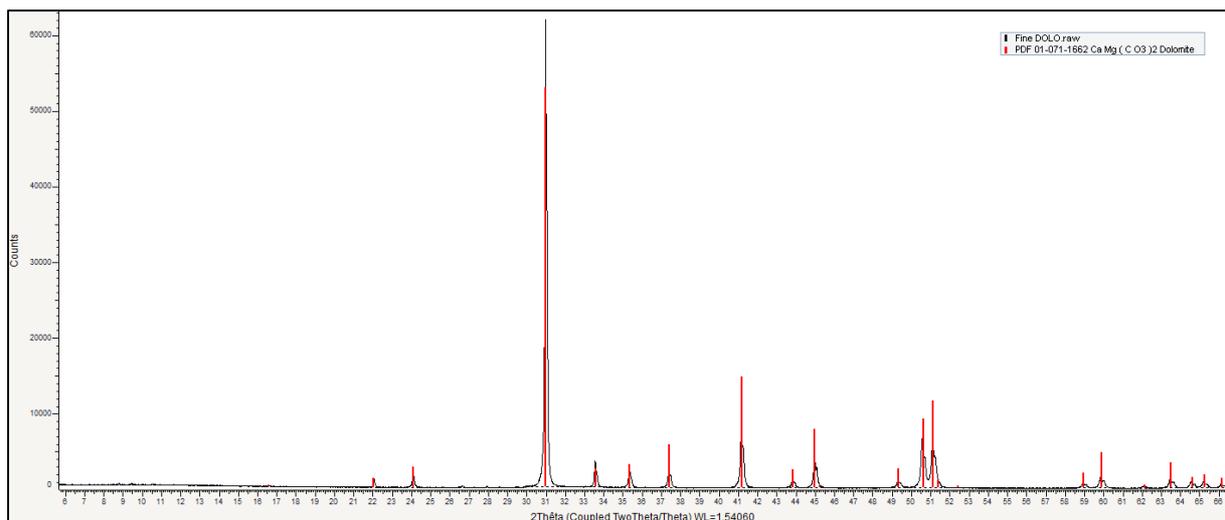


Figure A2.6 : Diffractogramme de la fine dolomitique

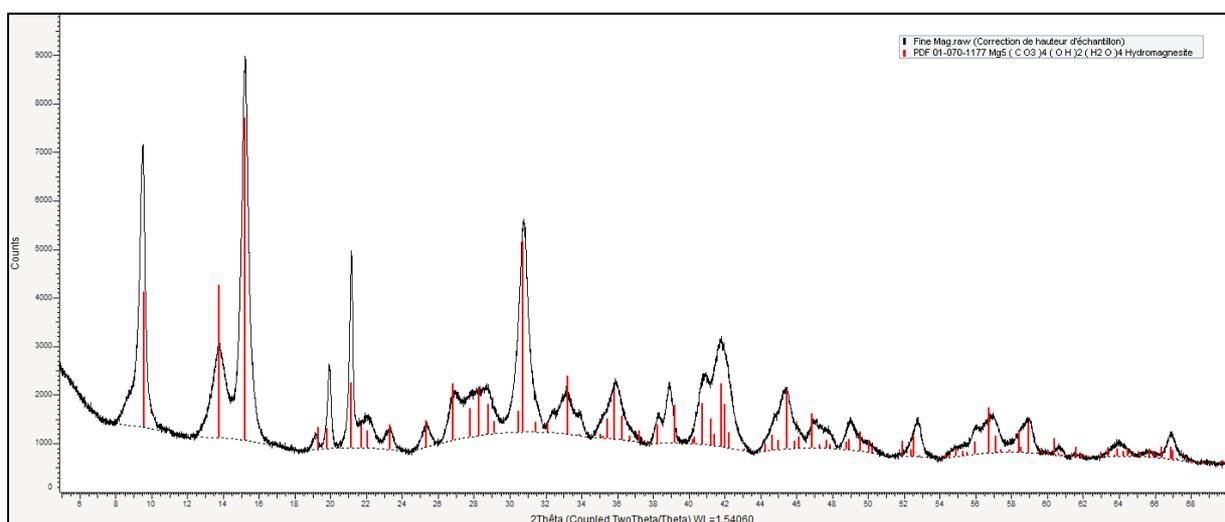


Figure A2.7 : Diffractogramme de la fine magnésienne

### 1.3 Masse volumique et finesse

Tableau A2.4 : Masse volumique, finesse Blaine, surface spécifique BET des liants

	CEM I lot n° 1	CEM I lot n° 2	CEM III/A	Laitier HF	Fine calcaire	Fine dolo.	Fine mag.
Masse vol. (g/cm <sup>3</sup> )	3,16*	3,16*	3,01*	2,91*	2,70*	2,85*	2,18**
Surface Blaine (cm <sup>2</sup> /g)	3525*	3602	4553	4864			
Surface BET (m <sup>2</sup> /g)		0,77	1,19	1,70	4,72	1,12	22,29

\* donnée issue des fiches techniques de produit

\*\* donnée estimée

## 1.4 Granulométrie

Tableau A2.5 : Résultats des analyses par granulométrie laser (par voie sèche)

	CEM I lot n° 1	CEM I lot n° 2	CEM III/A	Laitier HF	Fine calcaire	Fine dolo.	Fine mag.
d10 (µm)	1,5*	1,1	0,9	1,04	0,6	0,8	1,1
d25 (µm)	5,8*	4,2	3,2	3,75	0,8	2,5	2,7
d50 (µm)	14,7*	11,4	8,7	9,4	2,0	6,7	7,3
d75 (µm)	27,3*	25,0	18,8	18,6	5,1	11,8	17,1
d90 (µm)	39,4*	36,2	30,0	29,0	9,0	16,4	27,4
mode (µm)	23,8*	34,6	18,0	18,0	0,8	14,9	16,4

\* mesure réalisée en voie humide dans l'éthanol

## 2 - SELS ALCALINS

Les sels alcalins ou alcalino-terreux utilisés en tant qu'activateurs sont les suivants :

- Carbonate de sodium anhydre ( $\text{Na}_2\text{CO}_3$  PRS-CODEX, > 99,5 %)
- Sulfate de sodium anhydre ( $\text{Na}_2\text{SO}_4$  PA-ACS-ISO, > 99 %)
- Chlorure de magnésium 6-hydrate ( $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  PA-ACS-ISO, > 99 %)
- Sulfate de magnésium anhydre ( $\text{MgSO}_4$  anhydre QP, 96 %)
- Chlorure de sodium ( $\text{NaCl}$ , >98 %)
- Chlorure de calcium 2-hydrate ( $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  PA-ACS, > 99 %)

## 3 - GERMES DE C-S-H PREPARES EN LABO : METHODE DE FABRICATION

Préparation d'une solution de métasilicate de sodium : Dissoudre complètement 31,8 g de  $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{SiO}_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  dans 500 ml d'eau déminéralisée (solution 1).

Préparation d'une solution de chlorure de calcium : Dissoudre complètement 24,25 g de  $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  dans 250 ml d'eau déminéralisée (solution 2).

Préparation de la solution de C-S-H : Verser la solution 2 dans la solution 1. Agiter 10 minutes : agitation magnétique

Filtration : Filtrer (partiellement) avec filtre papier et pompe à vide. Repérer le n° de filtre et noter le temps de filtration.

Nettoyage du gel : Remettre le gel dans 750 ml d'eau déminéralisée et agiter. Filtrer. Remettre le gel dans 750 ml d'eau déminéralisée et agiter. Filtrer. On obtient en principe 150 mmol (soit 25,8 g sec) de C-S-H de formule  $\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ . Stocker le gel obtenu dans un flacon fermé hermétique.

Caractérisation du gel de C-S-H : Mesurer l'extrait sec d'un échantillon de gel de C-S-H à 50 °C.

## 4 - ADJUVANTS

Du gluconate de sodium de chez Panreac est utilisé en tant que retardateur de prise ( $\text{C}_6\text{H}_{11}\text{NaO}_7$  Sodium D-Gluconate PRS-Codex, > 98%)

Des adjuvants commercialement disponibles sont utilisés :

- Accélérateur de durcissement « XS »
- Agent de viscosité
- Superplastifiant

Tableau A2.6 : Données techniques relatives aux adjuvants (données fournisseurs)

	Accélérateur XS	Agent de viscosité	Superplastifiant
pH	11,0 ± 1	7,5 ± 1,5	6,2
Masse volumique (g/cm <sup>3</sup> )	1,13 ± 0,03	1,01	1,04
Extrait sec (%)	20 ± 2	3 ± 1	20
Na <sub>2</sub> Oeq (%)	< 4,5	< 1,5	< 2,5
Teneur en Cl <sup>-</sup> (%)	< 0,1	-	< 0,1

## 5 - EAU DE GACHAGE

L'eau de gâchage utilisée est de l'eau déminéralisée.

## 6 - GRANULATS

Pour la réalisation des mortiers, du sable normalisé CEN conforme à la norme NF EN 196-1 de la Société Nouvelle du Littoral a été utilisé.

Tableau A2.7 : Résultats d'analyse chimique du sable par fluorescence de rayons X

	Sable 0/2
O	52,9
Al	0,5
Si	45,9
P	0,4
Ca	traces
Total	99,7

Tableau A2.8 : résultats d'analyse minéralogique du sable par diffraction de rayons X

	Sable 0/2
Quartz SiO <sub>2</sub>	++++
Microcline KAlSi <sub>3</sub> O <sub>8</sub>	+
Albite NaAlSi <sub>3</sub> O <sub>8</sub>	+

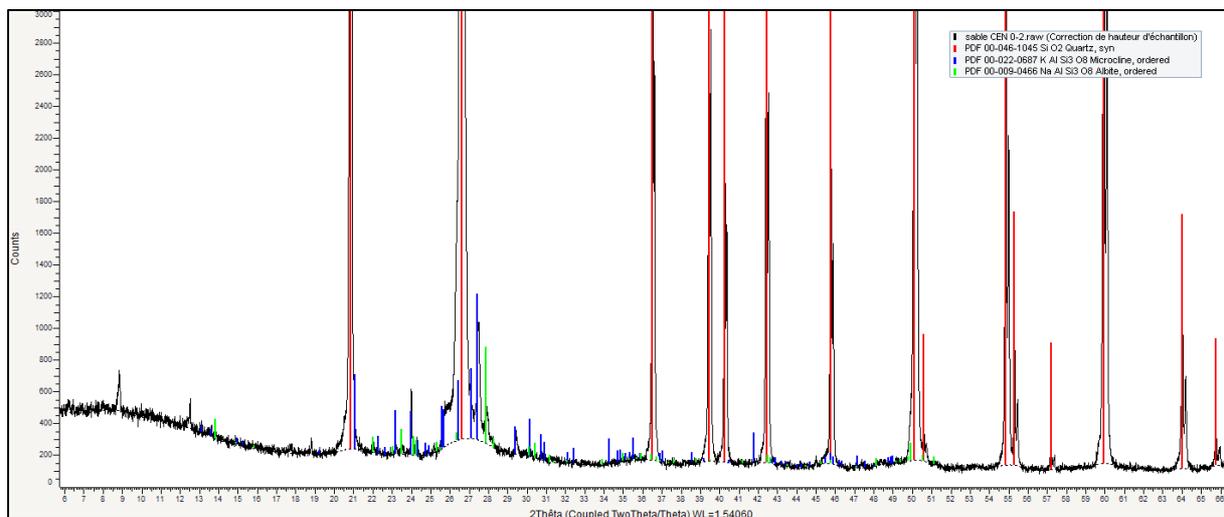


Figure A2.8 : Diffractogramme du sable

## Accélération du durcissement des liants à base de laitier de haut fourneau pour les produits en béton

François Jacquemot

Les travaux rapportés dans cette étude visent à proposer des solutions industriellement viables pour accélérer le durcissement du laitier granulé moulu de haut fourneau dans les produits en béton à travers une synergie entre l'activation chimique et thermique. Ces solutions se veulent également être à la fois durables et environnementalement bénéfiques. Plus précisément, il s'agit d'obtenir sur des bétons incluant une forte teneur en laitier de haut fourneau, des résistances à court terme équivalentes à celles obtenues sur des bétons à base de ciment Portland de type CEM I 52,5, en se plaçant dans des conditions représentatives de celles de l'industrie de la préfabrication. L'activation par voie chimique des laitiers seuls ou en présence de ciment Portland a été l'objet principal des travaux expérimentaux menés sur mortier.

Sous couvert de valider leur durabilité, les solutions développées sont en plusieurs points plus avantageuses que la référence à base de ciment Portland de type CEM I 52,5.

### *Acceleration of the hardening of blast furnace slag based binders for precast concrete products*

*The reported study aims to propose industrially viable solutions in order to accelerate the hardening of ground granulated blast furnace slag in precast concrete products thanks to both chemical and thermal activations. These solutions also have to be durable and environmentally friendly at the same time.*

*More precisely, concrete with high content of slag should reach equivalent short term performance to CEM I 52.5 Portland cement based concrete, when placed in representative conditions of precast concrete industry. Thus, chemical activation of slag only or blended with Portland cement has been the main subject of the experimental works carried out on mortars in order to reach the objective previously defined.*

*On condition that their durability is validated, the solutions that have been developed are by several aspects more advantageous than the CEM I 52.5 Portland cement based reference.*



Technologie du béton  
354.E



Centre d'Études et de Recherches de l'Industrie du Béton  
1 rue des Longs Réages  
CS 10010 - 28233 Épernon cedex  
Tél. 02 37 18 48 00 - Fax 02 37 83 67 39 - [cerib@cerib.com](mailto:cerib@cerib.com)  
[www.cerib.com](http://www.cerib.com)