

الجمهورية الجزائرية الديمقراطية الشعبية  
République Algérienne Démocratique et Populaire

وزارة التعليم العالي والبحث العلمي  
Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique  
Université Hassiba Benbouali de Chlef



FACULTE DES SCIENCES ET SCIENCES DE L'INGENIEUR  
Département de Génie Civil

# Mémoire de Magister

Présenté par

**Kellouche Yasmina**

Sous le Thème

Analyse de la réactivité du laitier d'El-Hadjar à  
partir des essais thermogravimétriques

*Soutenue Publiquement le : 26 Avril 2012*

*Devant le jury composé de:*

Président :	Dr. Ezziane Karim	(Université de Chlef)
Examineur :	Prof. Nacéri Abdelghani	(Université de M'sila)
Examineur :	Dr. Beddar Miloud	(Université de M'sila)
Examineur :	Dr. Hellal Ahmed	(Université de Chlef)
Rapporteur :	Dr. Bougara Abdelkader	(Université de Chlef)



## REMERCIEMENTS

Je tiens tout d'abord à remercier Dr BOUGARA ABDELKADER Directeur de la thèse pour son encadrement rigoureux, la disponibilité dont il a fait preuve et pour sa culture scientifique qu'il m'a fait partager pendant l'élaboration de ce travail.

Je remercie également tous les membres de jury qui ont accepté d'examiner mon travail : Dr. Ezziane Karim, Prof. Naceri Abdelghani, Dr Beddar Miloud et Dr. Hellal Ahmed.

Enfin, j'exprime toute ma reconnaissance à mes chères parents, mes frères et sœurs et mes amies qui m'ont encouragé et ont su m'écouter et me donner de l'aide pendant ces deux dernières années.



## Résumé

La réactivité du laitier est considérée comme un paramètre très important dans l'identification de la performance du matériau de remplacement dans le béton. Beaucoup d'études ont essayé de lier les propriétés du laitier directement à la résistance ou de développer une relation qui peut expliquer ou prédire la résistance observée du béton renfermant le laitier. Le travail présenté consiste à analyser la réactivité du laitier d'El-Hadjar en considérant les résultats des essais thermogravimétriques des ciments au laitier (spécifiquement la quantité d'eau non évaporable et portlandite) sous l'effet de certains paramètres à savoir : le taux de substitution de laitier, la finesse du laitier, le rapport E/C, la température de cure et l'âge du béton. Ensuite, essayer de déduire une relation entre la résistance à la compression et la quantité d'eau non évaporable. Les résultats trouvés indiquent que la quantité d'eau non évaporable et de portlandite sont inversement proportionnelles aux taux de substitution de laitier pour tous les âges. La surface spécifique du laitier et le rapport E/C du mélange ciment-laitier favorisent l'hydratation et la pouzzolanicité du laitier utilisé. La température de cure de 40°C semble être la plus favorable pour l'hydratation des ciments au laitier. D'autre part, la meilleure corrélation trouvée est celle reliant la résistance à la quantité d'eau non évaporable en considérant la variation E/C en adoptant un modèle linéaire avec un coefficient de régression de 0.96.

**Mots clé** : réactivité, laitier, eau non évaporable, portlandite, thermogravimétrie, degré d'hydratation, résistance, rapport E/C, finesse, température.

## Summary

The slag reactivity is considered to be an important parameter to identify its performance as replacement material in the concrete. Several studies have attempted to connect the slag properties directly to the strength, or to develop a relation which can explain or predict the observed strength of some concrete containing the slag. The objective of this work consists to analyze the reactivity of El-Hadjar slag by considering the results of thermogravimetric tests under the influence of several parameters namely: the rate of slag's replacement, the slag fineness, the report E/C, the cure temperature and the concrete age. Then, try to find a relation between the compressive strength obtained by the mechanical test and the degree of hydration determined from the non evaporable water and portlandite quantities. The results reveal that the non evaporable water and the portlandite quantities are conversely proportional to the rate of slag's replacement in blended cements containing slag for all the ages. The slag fineness and the E/C report favor the hydration and pouzzolanicity of the used slag. The temperature cure of 40°C is the most favorable for the hydration of blended cement containing slag. On the other hand, the linear model adopted to predict the compressive strength according to the non evaporable water indicates that the best correlation is made for the variation E/C with a coefficient of regression of 0.96.

**Keywords:** reactivity, slag, non evaporable water, portlandite, thermogravimetric, degree of hydration, strength, report E/C, fineness, temperature.

## ملخص

إن النشاط التفاعلي لخبث الأفران يعتبر من أهم الخصائص لمعرفة إمكانية قبوله كمادة معوضة للاسمنت في البلاط. لقد حاولت عدة دراسات ربط خصائص الخبث مباشرة بالمقاومة أو استنباط علاقة قادرة على توضيح أو استنتاج المقاومة الملاحظة للبيتون الذي يحتوي على خبث الأفران.

إن الهدف من هذه الدراسة التي قمنا بها هو دراسة النشاط التفاعلي لخبث أفران مصنع الحجار (عنابة) تحت تأثير عدة عوامل مثل: نسبة الخبث في الخليط، نعومة الخبث، نسبة الماء على الاسمنت، درجة حرارة المعالجة و سن البيتون لمحاولة إيجاد علاقة بين مقاومة الضغط المحصل عليها عن طريق التجارب الميكانيكية و درجة التفاعل المستنبطة من كمية الماء غير القابل للتبخر أو من كمية هيدروكسيد الكربون المتحصل عليها عن طريق التجارب الترموغرافيمترية. النتائج المستخلصة أثبتت أن كميتي الماء غير القابل للتبخر و هيدروكسيد الكربون في علاقة عكسية مع كمية الخبث في الخليط اسمنت-خبث في كل الأعمار، نعومة الخبث و نسبة الماء/الاسمنت في الخليط اسمنت-خبث تحفزان تفاعل الخبث، درجة حرارة المعالجة 40°م هي أنسب درجة لتفاعل الخليط اسمنت-خبث. من جهة أخرى، النموذج الخطي الذي تم تبنيه لاستنباط المقاومة من كمية الماء غير القابل للتبخر تدل على أن أدق علاقة هي تلك الخاصة بالعامل (نسبة الماء/الاسمنت) بمعامل 0.96.

**مفتاح الكلمات:** النشاط التفاعلي، خبث الأفران، الماء غير القابل للتبخر، هيدروكسيد الكربون، ترموغرافيمتري، درجة التفاعل، مقاومة، نسبة الماء على الاسمنت، نعومة الخبث، درجة حرارة المعالجة.

## Sommaire

Liste des figures	09
Liste des Tableaux	12
Introduction générale	14

### Chapitre I. Réactivité du laitier

I.1. Introduction	18
I.2. Généralités	19
I.3. Réactivité du laitier	21
I.3.1. Paramètres relatifs aux propriétés du laitier	22
I.3.1.1 Composition chimique	23
I.3.1.2 Distribution en tailles des particules	25
I.3.1.3 Microstructure	26
I.3.1.4 Finesse du laitier	29
I.3.1.5 Taux de vitrification	31
I.3.2 Paramètres relatifs aux conditions d'hydratation	33
I.3.2.1 Taux de substitution de laitier	33
I.3.2.2 Température de cure	34
I.3.2.3 Rapport eau/liant	36
I.3.3 Paramètres relatifs à l'hydratation	37
I.3.3.1 Chaleur d'hydratation	37
I.3.3.2 Indices d'hydraulicité	38
I.3.3.3 Indice d'activité	41
I.3.3.4 Indice de résistance	43
I.4. Conclusion	43

### Chapitre II. Evaluation de la réactivité du laitier

II.1. Introduction	46
II.1.1 Hydratation du laitier	46
II.1.1.1. hydratation à caractère pouzzolanique	46
II.1.1.2. hydratation à caractère hydraulique	47
II.1.2 Produits d'hydratation d'un ciment au laitier	48
II.1.2.1. Silicates de calcium hydratés CSH	49
II.1.2.2. Portlandite $\text{Ca}(\text{OH})_2$	49
II.1.2.3. Phases AFt et AFm	50
II.2. Degré d'hydratation	50
II.2.1. Définition	50
II.2.2. Méthodes de mesure du degré d'hydratation	51
II.2.2.1 Analyse thermogravimétrique	51
II.2.2.2 Analyse calorimétrique	52
II.2.2.3 Analyse par Diffraction aux rayons X	52



II.2.2.4 Analyse d'images par microscopie	53
II.2.2.5 Analyse par Dissolution sélective	54
II.3 Evaluation de la réactivité du laitier	55
II.3.1. Quantité de laitier réagi	56
II.3.2 Quantité d'hydroxyde de calcium	57
II.3.2.1. Méthode de la tangente	58
II.3.2.2. Méthode de la dérivée	59
II.3.3 Eau liée chimiquement	62
II.3.3.1 Mesure de l'eau non évaporable	63
II.4 Conclusions	66

### **Chapitre III. Analyse thermogravimétrique**

III.1. Introduction	68
III.2. Définitions	68
III.2.1 Différentes méthodes de la thermogravimétrie	69
III.2.2 Appareil de mesure	69
III.2.3 Domaines d'application de la thermogravimétrie	70
III.2.4 Types de courbes thermogravimétriques	71
III.2.5 Courbe thermogravimétrique idéale	72
III.3 Essais thermogravimétriques réalisés	73
III.3.1 Matériaux utilisés	73
III.3.2. Préparation des échantillons	74
III.3.3 Déroulement de l'essai thermogravimétrique	74
III.3.4 Paramètres d'étude	76
III.4. Présentation des résultats	76
III.4.1. Effet du taux de substitution de laitier sur la perte de masse	76
III.4.1.1 Effet du taux de substitution de laitier au jeune âge	76
III.4.1.2 Effet du taux de substitution de laitier à long terme	81
III.4.2. Effet de la finesse du laitier sur la perte de masse	82
III.4.3. Effet du rapport E/C sur la perte de masse	84
III.5 Courbes thermogravimétriques d'un laitier non hydraté	86
III.6. Conclusions	87

### **Chapitre IV. Analyse des résultats**

IV.1. Introduction	90
IV.2. Interprétation des résultats	90
IV.2.1. Effet de l'âge	91
IV.2.1.1 Effet de l'âge sur l'eau non évaporable	91
IV.2.1.2 Effet de l'âge sur la résistance à la compression	92
IV.2.1.3 Effet de l'âge sur la portlandite	93
IV.2.2. Effet de la température de cure	94
IV.2.2.1 Effet de la température de cure sur l'eau non évaporable	94
IV.2.2.2 Effet de la température de cure sur la résistance à la compression	96

---

IV.2.2.3 Effet de la température de cure sur la portlandite	97
IV.2.3.Effet du taux de substitution de laitier	98
IV.2.2.1 Effet du taux de substitution de laitier sur l'eau non évaporable	98
IV.2.3.2 Effet du taux de substitution de laitier sur la résistance à la compression	100
IV.2.3.3 Effet du taux de substitution de laitier sur la portlandite	102
IV.2.4.Effet de la finesse du laitier	103
IV.2.4.1 Effet de la finesse du laitier sur l'eau non évaporable	103
IV.2.4.2 Effet de la finesse du laitier sur la résistance à la compression	105
IV.2.4.3 Effet de la finesse du laitier sur la portlandite	106
IV.2.5.Effet du rapport E/C	108
IV.2.5.1 Effet du rapport E/C sur l'eau non évaporable	108
IV.2.5.2 Effet du rapport E/C sur la résistance à la compression	109
IV.2.5.3 Effet du rapport E/C sur la portlandite	110
IV.3 Corrélation entre la résistance à la compression et l'eau non évaporable	111
IV.3.1 Modèle linéaire de corrélation	111
IV.3.1.1 Corrélation sous l'effet de la température de cure	112
IV.3.1.2 Corrélation sous l'effet du taux de substitution de laitier	112
IV.3.1.3 Corrélation sous l'effet de la finesse du laitier	112
IV.3.1.4 Corrélation sous l'effet du rapport E/C	113
IV.3.2 Modèle non linéaire de corrélation	115
IV.3.2.1 Corrélation sous l'effet du taux de substitution de laitier	115
IV.3.2.2 Corrélation sous l'effet du rapport E/C	116
IV.3.2.3 Corrélation sous l'effet de la finesse du laitier	116
IV.4. Conclusions	116
Conclusions générales	120
Annexe	123
Bibliographie	129

## Liste des figures

<b>Figure</b>	<b>Intitulé de la figure</b>	<b>Page</b>
Fig. 1.1	Différence de couleur entre un ciment Portland ordinaire et un laitier de haut fourneau	22
Fig.1.2	Diagramme ternaire représentant la composition des matériaux cimentaires	23
Fig.1.3	Micrographe SEM de : (a) béton en ciment Portland ordinaire, (b) béton en laitier granulé de haut fourneau (60%)	27
Fig.1.4	BEI d'un ciment mélangé au laitier pendant une cure d'un an (A) 10°C (B) 60	28
Fig.1.5	Effet de la finesse sur la résistance de prisme de mortier DIN 1164 renfermant 75% de laitier	30
Fig.1.6	Effet de la finesse du laitier sur la résistance à la compression des mortiers avec (a) 30% de laitier et (b) 50% de laitier	31
Fig.1.7	Corrélation entre la teneur en verre et la résistance à 3 jours	32
Fig.1.8	Effet du taux de substitution du laitier sur le développement de résistance	34
Fig.1.9	Influence de la température de cure sur la résistance du mortier de ciment au laitier renfermant 0% (a), 30% (b) et 50% laitier (c)	35
Fig.1.10	Pourcentage du laitier réagi dans les mélanges renfermant le laitier S1	36
Fig.1.11	Taux de chaleur d'hydratation pour les pâtes renfermant le laitier et le CEM1	38
Fig.1.12	Représentation de l'effet des conditions d'hydratation et caractéristiques du laitier sur la réactivité des laitiers	44
Fig.2.1	Bordure d'hydratation autour d'un grain de laitier vitreux	48
Fig.2.2	Schéma résumant le processus de formation des phases à partir des oxydes de laitier.	48
Fig.2.3	Hydratation d'un ciment au laitier	49
Fig.2.4	Portlandite bien développés autour des grains de clinker et de laitier	49
Fig.2.5	Développement de fines aiguilles d'ettringite à partir d'un grain de laitier	50
Fig.2.6	Analyse d'image d'un ciment au laitier hydraté pendant 90 jours après la dissolution sélective.	54
Fig.2.7	Pourcentage du laitier réagi dans les mélanges renfermant le laitier S1	56
Fig.2.8	Différentes méthodes de calcul de la portlandite	58
Fig.2.9	Détermination des quantités de portlandite et de calcite par la méthode de tangente.	59
Fig.2.10	Détermination de la quantité de portlandite et de calcite par la méthode de dérivée	60
Fig.2.11	La quantité de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ pour les trois pâtes à différents âges	61

Fig.2.12	Représentation schématique des feuillets de C-S-H, modèle de Feldman et Sereda revu par Sierra	62
Fig.2.13	degré d'hydratation en fonction de la quantité d'eau liée pour les ciments purs et les ciments melanges	65
Fig.3.1	Principe de fonctionnement de la thermobalance d'analyse thermogravimétrique et thermodifférentielle	70
Fig.3.2	Différentes familles de courbes observées en thermogravimétrie	72
Fig.3.3	Courbes ATG et ATD d'un ciment hydraté pendant 12 heures	73
Fig.3.4	Le thermogravimètre Perkin Elmer Pyris1	74
Fig.3.5	Déroulement de l'essai thermogravimétrique	75
Fig.3.6	Courbes thermogravimétriques de pâtes de ciments hydratées pendant 1 jour sous une température de cure de 40°C ; (a) :0% - (b) :30% -(c) :50% et (d) : 70% de laitier.	77
Fig.3.7	Perte de masse dans des pâtes de ciments renfermant différents taux de substitution de laitier hydratée pendant 1jour sous une température de cure de 40°C	78
Fig.3.8	Courbes thermogravimétriques de pâtes de ciments hydratées pendant 7 jours sous une cure de température de 40°C ; (a) :0% - (b) :30% -(c) :50% et (d) : 70% de laitier.	79
Fig.3.9	Perte de masse dans des pâtes de ciments renfermant différents taux de substitution de laitier hydratée pendant 7jour sous une température de cure de 40°C	80
Fig.3.10	Courbes thermogravimétriques de pâtes de ciments hydratées pendant 90 jours sous une cure de température de 20°C ; (a) :0 % - (b) :50% de laitier.	81
Fig.3.11	Perte de masse dans des pâtes de ciments renfermant différents taux de substitution de laitier hydratée pendant 90 jour sous une cure de 20°C	82
Fig.3.12	Courbes thermogravimétriques de pâtes de ciments hydratées pendant 1 jour sous une cure de température de 40°C ; (a) :250m <sup>2</sup> /kg - (b) : 310m <sup>2</sup> /kg -(c) : 410m <sup>2</sup> /kg et (d) : 500m <sup>2</sup> /kg	83
Fig.3.13	Perte de masse des pâtes de ciments renfermant 50% de laitier ayant différentes finesses hydratées pendant 1jour sous une cure de 40°C	84
Fig.3.14	Courbes thermogravimétriques de pâtes de ciments hydratées pendant 1 jour sous une cure de température de 40°C ; (a) :E/C=0.35 - (b) : E/C=0.4 et (c) : E/C=0.45	85
Fig.3.15	Perte de masse dans des pâtes de ciments renfermant 50% de laitier avec différents rapports E/C hydratées pendant 1jour sous une cure de 40°C	86
Fig.3.16	Courbes thermogravimétriques du laitier d'El-Hadjar non hydraté	87
Fig.4.1	Evolution de l'eau non évaporable avec l'âge	92
Fig.4.2	Evolution de la résistances à la compression avec l'âge	93
Fig.4.3	Effet de l'âge sur la portlandite	94

Fig.4.4	Effet de la température de cure sur l'eau non évaporable	95
Fig.4.5	Effet de la température de cure sur la résistance à la compression	96
Fig.4.6	Effet de la température de cure sur la portlandite	98
Fig.4.7	Effet du taux de substitution de laitier sur l'eau non évaporable	100
Fig.4.8	Effet du taux de substitution de laitier sur la résistance à la compression	102
Fig.4.9	Effet du taux de substitution de laitier sur la portlandite	103
Fig.4.10	Effet de la finesse du laitier sur l'eau non évaporable	105
Fig.4.11	Effet de la finesse du laitier sur la résistance à la compression	106
Fig.4.12	Effet de la finesse du laitier sur la portlandite	107
Fig.4.13	Effet du rapport E/C sur l'eau non évaporable	109
Fig.4.14	Effet du rapport E/C sur la résistance à la compression	110
Fig.4.15	Effet du rapport E/C sur la portlandite	111
Fig.4.16	Corrélation entre la résistance à la compression et l'eau non évaporable	113

## Liste des tableaux

<b>Tableau</b>	<b>Intitulé du tableau</b>	<b>Page</b>
Tableau 1.1	Composition chimique du laitier de haut fourneau à travers le monde	24
Tableau 1.2	La composition chimique d'un laitier de haut fourneau granulé	24
Tableau 1.3	Formules proposées pour l'évaluation de l'hydraulicité du laitier	39
Tableau 1.4	Modules d'hydraulicité établis par Marie Michel	39
Tableau 1.5	Indices d'hydraulicité	40
Tableau 1.6	les normes des IAL pour plusieurs grades comme prescrits dans le ASTM C989	42
Tableau 1.7	Indice d'activité hydraulique du laitier granulé établis par Keil	43
Tableau 3.1	Composition chimique des matériaux utilisés	73
Tableau 4.1	Eau non évaporable en fonction de l'âge	91
Tableau 4.2	Evolution de la résistance à la compression avec l'âge	92
Tableau 4.3	Quantités de la portlandite en fonction de l'âge	93
Tableau 4.4	Eau non évaporable en fonction de la température de cure	94
Tableau 4.5	Evolution de la résistance à la compression avec la température de cure	96
Tableau 4.6	Quantités de portlandite en fonction de la température de cure	97
Tableau 4.7	Eau non évaporable en fonction du taux de substitution de laitier	99
Tableau 4.8	Evolution de la résistance en fonction du taux de substitution de laitier.	100
Tableau 4.9	Quantités de portlandite en fonction du taux de substitution de laitier	102
Tableau 4.10	Eau non évaporable en fonction de la finesse du laitier	104
Tableau 4.11	Evolution de la résistance à la compression en fonction de la finesse du laitier	105
Tableau 4.12	Quantités de portlandite en fonction de la finesse de laitier	107
Tableau 4.13	Eau non évaporable en fonction du rapport E/C	108
Tableau 4.14	Evolution de la résistance à la compression en fonction du rapport E/C	109
Tableau 4.15	Quantités de la portlandite en fonction du rapport E/C	110

# **Introduction générale**

## I. Contexte de l'étude

Le ciment Portland est le liant hydraulique le plus connu et utilisé depuis de très nombreuses années tant dans le secteur de la construction civile qu'au niveau du stockage des déchets. Le processus industriel qui donne naissance au clinker, constituant de base du ciment Portland, n'a pas subi de modifications depuis des décennies.

Par ailleurs, au cours de ces dernières années, certaines considérations telles que le réchauffement climatique et le développement durable ont mis à mal les industries qui émettent des gaz à effet de serre et qui sont grosses consommatrices d'énergie.

Or, la production de ciment Portland n'est pas uniquement consommatrice de calcaires, d'argiles, de marnes et de combustibles fossiles, elle produit et libère ces gaz à effet de serre tels que le dioxyde de carbone ( $\text{CO}_2$ ) et l'émioxyde nitreux ( $\text{N}_2\text{O}$ ). le dioxyde de soufre ( $\text{SO}_2$ ), l'acide chlorhydrique ( $\text{HCl}$ ) ainsi que d'autres oxydes d'azote ( $\text{NO}_x$ ) sont également émis lors du processus de fabrication du clinker. Le secteur des matériaux de constructions contribue de façon importante aux émissions de  $\text{CO}_2$ , le principal responsable du réchauffement climatique.

Le développement de l'industrie cimentaire est donc fortement lié à une stratégie qui permet de limiter ces émissions de gaz et de participer au développement durable.

A l'heure actuelle, l'industrie cimentaire se voit contrainte d'explorer certaines voies exploitables pour réduire ces émissions de  $\text{CO}_2$ .

La voie la plus importante et intéressante de point de vue économique et écologique est l'utilisation des ajouts cimentaires (matériaux de substitution). Les ajouts cimentaires les plus couramment utilisés sont : les laitiers de haut fourneau et les cendres volantes.

Le laitier de haut fourneau est un sous produit de l'industrie sidérurgique qui peut être valorisé soit comme ajout au ciment (liant hydraulique), lorsqu'il est vitrifié et granulé, soit comme granulats, agrégats lorsqu'il est cristallisé.

L'utilisation la plus valorisante de ces ajouts reste toutefois leur incorporation dans le ciment qui met à profit leurs propriétés pouzzolaniques (cendres volantes) et/ou hydrauliques latentes (laitier).

Au point de vue de cette incorporation, seul le laitier peut être substitué, au ciment Portland, dans des proportions maximales puisqu'elles peuvent dépasser 85% en poids du ciment [38]. A ce niveau de substitution, la valorisation, en terme de limitations d'émissions directes de  $\text{CO}_2$ , est maximale.



De plus, si les ciments au laitier sont « respectueux » de l'environnement lors de leurs production, ils possèdent également des propriétés physico-chimiques et des applications avantageuses telles que leur haute résistance aux attaques des sulfates, une faible, voir très faible, perméabilité, un bon comportement aux milieux chimiquement agressifs (utilisation en station d'épuration), une faible chaleur d'hydratation (utilisation dans des bétons de masse), une bonne résistance aux gels, une excellente durabilité,...

Cependant, malgré ces avantages plus qu'indéniables, le laitier de haut fourneau et le ciment Portland possèdent des propriétés hydrauliques différentes, de manière appréciable, au niveau de leur degré et leurs mécanismes de réaction avec l'eau. C'est essentiellement en raison de leur composition chimique et de leur structure différente que leur hydraulicité varie.

Dans la réalité, ces différences se traduisent par des cinétiques de réactions de laitier plus lentes et, donc, par une prise du ciment et un développement de résistance mécaniques initiales plus lent.

En Algérie, la production annuelle du complexe sidérurgique d'El-Hadjar est estimée à un million de tonnes de fonte correspondant à une production de 0.5 millions de tonnes de laitier. Une faible quantité seulement est employée pour les techniques routières et dans les cimenteries. Le laitier de haut fourneau broyé est utilisé par dosage limité entre 15% et 20% en remplacement du ciment à cause d'une diminution significative de résistance.

## II.Objectifs de la thèse

Il est connu que les ajouts cimentaires réagissent généralement plus lentement que le clinker dans les ciments et cela limite leurs taux de substitution dans les ciments composés.

Pour optimiser l'utilisation du laitier d'El-Hadjar, plusieurs paramètres de variation ont été pris en considération dans notre travail, à savoir ; le taux de substitution de laitier, sa surface spécifique, le rapport E/C du mélange, la température de cure et l'âge.

Ce présent travail consiste à étudier les propriétés du laitier d'El-Hadjar du point de vue réactivité ou degré d'hydratation et de faire une prédiction de la résistance à la compression à partir des produits d'hydratation d'un ciment renfermant le laitier en utilisant les résultats des essais thermogravimétriques.

## II. Description du plan de recherche

Ce mémoire est structuré en quatre (04) chapitres :

Le chapitre 1 a été consacré à résumer les résultats des recherches antérieures sur la réactivité du laitier sous l'effet de plusieurs paramètres à savoir : paramètres liés aux propriétés du laitier, paramètres relatifs aux conditions d'hydratation et paramètres liées à l'hydratation du laitier.

Le chapitre 2 se base essentiellement sur les processus d'hydratation du laitier dans le mélange ciment-laitier, les produits d'hydratation obtenus, les méthodes de mesure du degré d'hydratation et les paramètres d'évaluation de la réactivité du laitier à partir des résultats thermogravimétriques par la quantification de l'eau non évaporable et de la portlandite.

Le chapitre 3 est constitué essentiellement de deux parties; une partie théorique comprenant une description de l'essai thermogravimétrique, les différentes méthodes d'essai, les courbes réalisées et leurs interprétations ainsi que les domaines d'application. La deuxième partie est consacrée à l'interprétation des courbes thermogravimétriques obtenues pour les échantillons de pâtes hydratées à 1, 7, 28 et 90 jours sous différentes cures de températures, en variant le taux de substitution de laitier, la finesse du laitier et le rapport E/C.

Enfin, le dernier chapitre consiste à l'analyse des résultats obtenus par les essais thermogravimétriques qui comprennent les valeurs de quantités d'eau liée chimiquement (ou eau non évaporable ENE), et celles de l'hydroxide de calcium (CH), ainsi que les résultats de l'essai mécanique de résistance à la compression sous l'effet des paramètres étudiés auparavant ; le taux de substitution de laitier, la finesse du laitier et le rapport E/C pour des échantillons hydratés pendant 1, 7, 28 et 90 jours sous différentes cures de température (20, 40 et 60°C). Les résultats obtenus ont été exploités pour déduire des relations entre l'eau non évaporable, la portlandite et la résistance en fonction des paramètres de variations

A la fin de ce travail,

une conclusion générale est déduite avec des recommandations.

# **Chapitre I – Réactivité du laitier**

## 1.1 Introduction

De grandes quantités de déchets et de sous produits sont générées des processus de fabrication, des industries de services et des déchets de solides. Comme résultat, la gestion du déchet solide est devenue l'un des soucis environnementaux le plus majeur. La haute consommation des sources naturelles, la production de grandes quantités des déchets industriels et la pollution environnementale demande l'obtention de nouvelles solutions pour un développement convenable.

Durant ces dernières années, il y a une emphase croissante dans l'utilisation des déchets et des sous produits dans les matériaux de construction. L'utilisation des déchets et des sous produits est une solution partielle aux problèmes écologiques et environnementaux. Leur utilisation n'aide pas seulement en les rendant utilisable au ciment, béton et autres matériaux de constructions, elle aide aussi à la réduction du coût de fabrication du ciment et du béton, mais aussi elle a un nombre de bénéfices indirects tels que la réduction dans le coût de décharge, la conservation de l'énergie, et la protection de l'environnement des effets de pollution possibles. En plus, leur utilisation peut améliorer la microstructure, les propriétés mécaniques et de durabilité du mortier ou du béton, qui sont difficiles à atteindre par l'utilisation du ciment Portland seulement [1].

Les ciments dont le constituant principal est le clinker, peuvent contenir d'autres éléments minéraux, sous forme d'ajouts au clinker ayant ou non des propriétés pouzzolaniques ou hydrauliques. Ces mêmes constituants peuvent être introduits dans les bétons et mortiers sous forme d'addition. Les propriétés hydrauliques signifient que le matériau a la capacité de durcir et de faire prise en présence d'eau, les propriétés pouzzolaniques signifient que le matériau peut se combiner, en présence d'eau, à la chaux à température ambiante et lui donner des qualités hydrauliques. Ces constituants quand ils se substituent à une partie du clinker, agissent sur les propriétés du matériau à l'état frais et à l'état durci. En effet ils modifient le processus d'hydratation du ciment, la nature et la structure des produits hydratés. Leur incorporation agit sur l'ouvrabilité, la porosité, la perméabilité, la diffusivité et les résistances mécaniques des matériaux cimentaires. Par ailleurs leur utilisation constitue un atout d'une part économique, leur coût étant inférieur à celui du clinker, et d'autre part environnemental. On distingue :

- Les additions réactives : elles réagissent avec le ciment Portland et forment des hydrates. Ce sont les additions à caractère hydraulique latent (laitier granulé de haut fourneau) ou pouzzolanique (cendres volantes siliceuses ou calcaïques, fumée de silice), qui correspondent principalement à des coproduits industriels.
- Les additions quasiment inertes (fillers calcaires) : elles ne réagissent pas avec le ciment Portland , mais modifient les propriétés des matériaux, notamment en raison

de leur fine granulométrie qui assure un rôle de remplissage, améliorant certaines propriétés du matériau frais ou durci.

L'utilisation des sous produits comme les laitiers est une stratégie possible pour limiter l'impact sur les matériaux entrant dans la composition du mélange. Par conséquent, on assiste à une utilisation croissante de matériaux cimentaires de substitution soit pré-mélangés et broyés avec le clinker, soit comme ajout pendant la fabrication du béton, quoiqu'il en soit, il est bien connu que ces matériaux cimentaires de substitution réagissent généralement plus lentement que le clinker limitant ainsi les taux de substitution, ceci étant provoqué par les besoins spécifiques inhérents aux propriétés au jeune âge [2].

## 1.2 Généralités

Le laitier est un matériau non métallique formé essentiellement de silicates et aluminosilicates de calcium. C'est un sous produit de fabrication de fer dans les hauts fourneaux quand le minerai de fer, le calcaire et coke sont cuits au-delà de 1500°C. Quand ces matériaux fondent dans le fourneau, deux produits sont fabriqués : le fer fondu et le laitier fondu. Ce dernier contient plus de silicates et d'aluminates que le minerai de fer original combiné avec quelques oxydes de calcaires.

Les principaux éléments que renferme le laitier ne sont pas à l'état libre, mais plutôt combinés à d'autres éléments. Une méthode courante jusqu'à récemment consistait à refroidir lentement le laitier dans une fosse, ce qui laisse le temps aux molécules de s'agglomérer en composés minéraux cristallins à mesure que le laitier se solidifie, ce dernier est appelé laitier refroidis à l'air libre. Ces composés cristallins possèdent une valeur liante faible sinon nulle [3], il est considéré comme un liant inerte. Ensuite, il est fragmenté et concassé pour servir comme granulats ou comme base granulaire.

Cependant, lorsque le laitier est soumis à un refroidissement rapide ou que le laitier en fusion est trompé brusquement (à la sortie du fourneau) dans l'eau, les molécules n'ont pas le temps de se cristalliser car elles acquièrent une grande viscosité dès que la température baisse, la structure liquide désorganisée (métastable) est donc conservée dans un état amorphe ou vitreux. Cette structure vitreuse représente l'énergie emprisonnée dans le laitier à un potentiel d'Arrhenius très élevé et elle confère les propriétés latentes. Ce laitier est appelé laitier granulé à l'eau. Après quoi, il est séché et broyé à une finesse appropriée.

Le laitier de haut fourneau est un sous produit industriel à faible coût d'énergie et ayant des propriétés hydrauliques acceptables dans l'industrie du ciment. Vu les propriétés hydrauliques latentes ou pouzzolaniques de ce matériau, une contribution effective et positive des performances de béton est réalisée en les incorporant au ciment Portland, telle que l'amélioration de la réactivité, l'ouvrabilité, la résistance et la durabilité.

Le laitier granulé de haut fourneau est un composé à caractère hydraulique latent, c'est-à-dire qu'une activation est nécessaire pour qu'il développe de telles propriétés. En effet, l'ajout d'une quantité d'eau à un échantillon de laitier vitrifié n'entraîne en général aucune réaction d'hydratation.

Dans le béton, la proportion du laitier peut varier de 20 à 80% selon son application. Pour le ciment Portland, il est remplacé à part égale de masse. La proportion du ciment au laitier utilisé est d'habitude dictée par les exigences de résistance, durabilité, temps de prise, chaleur d'hydratation, résistance à l'alcali réaction et à l'attaque aux sulfates. A titre d'exemple, la proportion de laitier incorporé dans le béton précontraint ou préfabriqué peut varier de 20 à 50% par contre celle utilisée pour le béton de masse est de 50 à 80%.

En Algérie, la production annuelle du complexe sidérurgique d'El-Hadjar est estimée à un million de tonnes de fonte correspondant à une production de 0.5 millions de tonnes de laitiers. Une faible quantité seulement est employée pour les techniques routières et dans les cimenteries. Le laitier de haut fourneau broyé est utilisé par dosage limité entre 15% et 20% en remplacement du ciment à cause d'une diminution significative de résistance [5].

Les pays industrialisés se sont engagés à réduire les émissions de CO<sub>2</sub> provenant de la fabrication du ciment. La moitié de ce CO<sub>2</sub> vient de la calcination du carbonate de calcium (CaCO<sub>3</sub>) et l'autre moitié vient du combustible. La façon la plus simple et la plus avantageuse du point de vue écologique de diminuer la consommation de ciment Portland sans réduire la production du béton est d'utiliser des sous produits de différentes industries comme remplaçant du ciment.

L'addition du laitier de haut fourneau aux ciments présente un intérêt économique dans l'industrie du ciment, car une grande consommation d'énergie est réduite. Le coût énergétique de cet ajout minéral est pratiquement nul, néanmoins il requiert un peu plus d'énergie de broyage que le clinker. A titre indicatif, aux Etats Unis, on a estimé que seulement 1.67 G Joule d'énergie est dépensée pour la production d'une tonne de ciment contenant 65% de laitier contre 3.53 G Joule d'énergie pour un ciment Portland ordinaire [6].

Son utilisation dépend du traitement thermique qu'il a subi lors de son refroidissement depuis l'état liquide [7]. On retrouve le laitier sous forme de :

- Agrégat : matériau cristallin gris pierreux utilisé pour la fabrication des routes et comme agrégat pour béton ;
- Laine de laitier : matériau isolant pour la construction ;
- Laitier pour ciment : refroidis très rapidement, le laitier fondu se solidifie en verre. Cet état vitreux lui procure des propriétés hydrauliques latentes. Après élimination des teneurs en eau résiduelles grâce à des bassins filtrants et broyeurs secs, il peut être incorporé dans les ciments en remplacement du clinker. Les propriétés hydrauliques de ce laitier furent découvertes par Langen en 1862 [8]

Parmi ceux-ci, c'est ce troisième et dernier état qui est le plus intéressant, dont consiste notre travail de recherche.

L'utilisation du laitier comme ajout au ciment Portland au moment du malaxage du béton est une méthode bénéfique et permet la confection d'un béton meilleur et plus performant. Parmi ces améliorations mesurables, on peut citer [1] :

- Amélioration de l'ouvrabilité et les caractéristiques de compaction pour la mise en œuvre.
- Augmentation de la résistance et la durabilité.
- Réduction de la perméabilité.
- Augmentation de la résistance à la pénétration des ions chlorures.
- Augmentation de la résistance à l'attaque aux sulfates.
- Augmentation de la résistance aux réactions alcali silicates.
- Réduction de la chaleur d'hydratation.
- Chimiquement très stable.
- Amélioration de la surface de finition.
- Amélioration de la réflectivité pour une grande visibilité et sécurité.
- Suppression d'efflorescence.
- Réduction des émissions de CO<sub>2</sub>.

### 1.3 Réactivité du laitier

La réactivité du laitier est considérée comme un paramètre important dans l'évaluation de sa convenance à être utilisé comme un matériau de remplacement du ciment dans le béton.

Il y a un accord général entre les chercheurs que les propriétés des ciments hydratés incorporant le laitier granulé de haut fourneau telles que la résistance, la porosité et la chaleur

d'hydratation sont influencées par les propriétés du laitier telles que la composition chimique, la teneur en verre, la finesse et la distribution en taille des particules [9] et [10]. Beaucoup d'études ont essayé de lier ces propriétés directement à la résistance, ou de développer une relation qui peut expliquer ou prédire la résistance observée dans le béton renfermant le laitier. Tous les essais de corrélations ont été limités à des résultats non satisfaisants [11].

Pour mieux comprendre les facteurs influant sur le degré de réaction des sous produits de remplacement, il est essentiel de savoir les méthodes précises pour évaluer le taux réel de la réaction d'hydratation de ces matériaux indépendamment du degré de réaction du clinker.

Ainsi, la contribution apportée par le laitier dans les ciments composés peut être étudiée et caractérisée dans le temps.

Il a été rapporté dans la littérature [3, 5, 13, 15, 31, 32, 35, 36, 47, 48, 50, 53, 71 et 72] que la réactivité du laitier dans le ciment dépend de plusieurs facteurs, en incluant les activateurs utilisés, le pourcentage du laitier, la température de cure, le temps de cure, les caractéristiques du laitier telles que sa fraction vitreuse, sa composition chimique et sa finesse.

### 1.3.1 Paramètres relatifs aux propriétés du laitier

Le laitier de haut fourneau est une poudre presque blanche (voir fig.1.1), il donne une couleur brillante et claire au béton, contrairement au béton pierreux gris fabriqué en ciment Portland [1]. Il a un poids volumique de  $1200 \text{ kg/m}^3$  et une densité de 2.9.

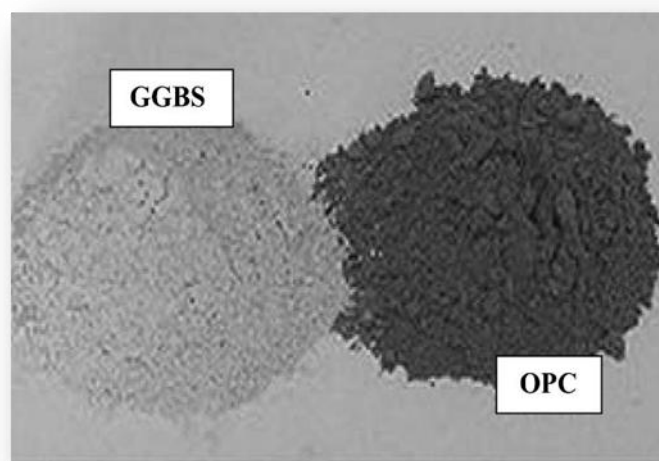


Fig. 1.1- Différence de couleur entre un ciment Portland ordinaire et un laitier de haut fourneau [1]



### 1.3.1.1 Composition chimique

La composition chimique du laitier varie suivant la nature du minerai, la composition du calcaire, la consommation de coke et le type de fonte fabriquée. En général, le laitier contient une quantité élevée d'oxyde de calcium  $\text{CaO}$  (30-40%) avec des quantités significatives de silice  $\text{SiO}_2$  (28-38%) et d'alumine  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (8-24%) et il contient une petite quantité d'oxyde de magnésium  $\text{MgO}$  (1-18%) et de sulfites (1-2.5%), tels que le sulfite de calcium  $\text{CaS}$ , le sulfite de magnésium  $\text{MnS}$  et le sulfite de fer  $\text{FeS}$  [2].

Le laitier granulé des hauts fourneaux a les même constituants chimiques que le ciment Portland ordinaires, mais en différentes proportions (voir fig.1.2). Ceci est l'une des raisons qui fait que le pourcentage utilisé dans le ciment est plus grand que celui des cendres volantes à titre d'exemple.

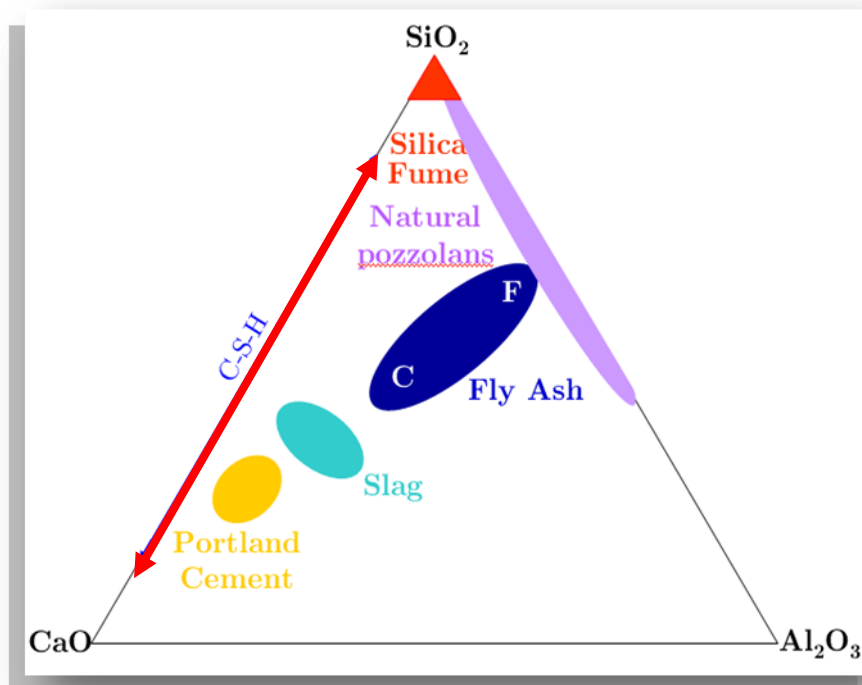


Fig1.2-Diagramme ternaire représentant la composition des matériaux cimentaires [2]

Shi et al. [12] ont établi la composition chimique du laitier de haut fourneau produit à travers le monde (Voir tableau 1.1).

Tableau 1.1- Composition chimique du laitier de haut fourneau à travers le monde [12]

SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO	MgO	Na <sub>2</sub> O	K <sub>2</sub> O	SO <sub>3</sub>	TiO <sub>2</sub>	MnO	Origine	Référence
38.2	7.96	4.68	42.18	3.82	0.2	0.65	0.47	0.65	2.04	Algérie	A.Bougara [15]
35.04	13.91	0.29	39.43	6.13	0.34	0.39	0.44	0.42	0.43	Australie	Collins et al.
35.3	9.9	0.6	34.7	14.6	0.3	0.4	1	0.5	/	Canada	Shi (1992)
36.23	9.76	1.99	39.4	10.5	/	/	/	0.7	/	Chine	Shi et al.[12]
36	9	1.3	41	8	/	/	1.1	0.9	0.85	Finlande	Gjorv
35.4	12.9	0.3	41.8	6.8	0.26	0.38	1	1.65	0.42	Japon	Sato et al.
35	13.5	2.3	36.5	7.5	/	/	0.6	2.0	1.25	Norvège	Gjorv
35.3	9.4	1.1	39.7	10.03	0.98	/	1.16	0.72	0.98	Suède	Byfors et al.
34.9	7.12	1.02	42.87	10.3	0.24	0.5	1.16	0.39	/	USA	Hogan and Rose
34.2	11.3	1.17	41.6	8.21	0.26	0.4	0.48	0.77	0.25	UK	Osborne and Singh

Cependant, il a été observé que l'activité hydraulique augmente avec l'augmentation de CaO, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> et MgO et diminue avec l'augmentation de SiO<sub>2</sub>. Selon la norme Européenne EN V 197-1:1992 et les normes Britanniques, le rapport de la masse de SiO<sub>2</sub> doit excéder 1, ce rapport assure une haute alcalinité, sans laquelle le laitier devient hydrauliquement inactive [68]. Lea [3] a obtenu des tendances similaires sur le contenu en CaO et a rapporté que l'activité hydraulique augmente avec le rapport CaO/SiO<sub>2</sub> au-delà du point limite (n'est pas précisément défini). Mais le contenu en CaO au dessus du point limite rend la granulation difficile et donne de faibles teneurs en verre comme a rapporté Frearson [13].

Les métallurgistes classent le laitier comme soit basique ou acidifié : le laitier plus il est basique plus son activité hydraulique est meilleure à la présence d'activateurs alcalins [3]. A une basicité constante, la résistance augmente avec la teneur en Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, et un déficit en CaO peut être compensé par une large quantité d'alumine (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>). L'influence du MgO comme un remplacement pour le CaO semble dépendre de la basicité et le contenu en MgO au-delà de 8-10% et peut avoir un petit effet sur le développement de résistance, mais des teneurs élevées ont un effet inverse [3].

La composition chimique d'un laitier type est résumée par Tasong et al [14] dans le tableau 1.2

Tableau 1.2- Composition chimique d'un laitier de haut fourneau granulé [14]

Oxyde	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO	MgO	MnO	S <sub>2</sub>	SO <sub>3</sub>
<i>Composition (%)</i>	35.34	11.59	0.35	41.99	8.04	0.45	1.18	0.23

Plusieurs études des matériaux cimentaires suggèrent que le PH de la solution joue un rôle important dans le processus d'hydratation et aussi dans la détermination de la nature des CSH formées. Il a été rapporté que les CSH ne se forment pas dans une solution avec un PH au-dessous de 9.5 [16]. Il a été suggéré que la solution à PH élevé active l'hydratation du laitier par la dissolution de la couche imperméable de l'eau sur la surface des particules de laitier [17,18]. Aussi, la formation des CSH est dépendante du type des silicates dans la solution, qui est aussi affectée par le PH [19,20], d'autres chercheurs ont établi que le rapport C/S des CSH dépend du PH et de la teneur en alcalins de la solution des pores ; les CSH avec un rapport C/S élevé se forment dans des solutions d'un PH élevé ou une teneur en alcalins élevée [21-22-23-24]. Par ailleurs, Anderson et al. [25] ont établi qu'il n'y a pas une corrélation évidente du PH avec les composants chimiques des matériaux.

Bougara et al [15] ont conclu que la composition chimique a un effet significative sur la réactivité du laitier, les deux laitiers qu'ils ont étudié avaient une teneur en verre, une finesse et une distribution en taille de particules similaires, mais l'évolution de leurs chaleurs d'hydratation et le taux de développement des résistances sont différentes, suggérant que la composition chimique joue un grand rôle en affectant ces propriétés. Le retard dans la contribution du laitier Algérien à la résistance au jeune âge par rapport au laitier Britannique peut être lié à la précipitation de la magnésie hydratée et les oxydes de fer formés par ce laitier.

### 1.3.1.2 Distribution en taille des particules

La distribution en taille de particules semble être le facteur déterminant de la performance du laitier en plus du ciment utilisé dans le mélange [26].

Wan et al. [27] ont étudié la taille et la distribution en taille des particules de 3 échantillons de laitier broyés par différentes méthodes, ils ont conclu que malgré que les surfaces de Blaine des trois laitiers soient presque similaires, les caractéristiques géométriques et la distribution en taille des particules sont différentes. La distribution en taille des particules du laitier broyé par boule est plus large que celle du laitier broyé par vibreur, qui semble plus serrée. Ils ont observé que pour des échantillons ayant des surfaces spécifiques similaires, plus le mortier contient des particules fines de laitier ( $<3\mu\text{m}$ ), plus sa résistance est élevée. Les mortiers renfermant le laitier ayant des particules de taille 3-20  $\mu\text{m}$ , présentent une résistance plus élevée à long terme. Après, Wang et al. [28] ont confirmé ces résultats en étudiant l'effet de la distribution en taille des particules sur le taux d'évolution de la chaleur et le développement de la résistance de la pâte de ciment composé contenant 79% de laitier. Ils ont établi que la fraction fine (0 à 20  $\mu\text{m}$ ) donne un taux d'évolution de

chaleur plus élevée après 40 h d'hydratation que les autres fractions. Le mélange renfermant cette fraction donne une résistance à la compression de 64 MPa à 28 jours, tandis que les fractions avec des tailles  $> 40 \mu\text{m}$  se comportent presque comme matériaux inertes au delà de 28 jours .

### 1.3.1.3 Microstructure

Quand les matériaux cimentaires supplémentaires tels que le laitier granulé de haut fourneau sont utilisés dans le béton ils ne réduisent pas seulement la porosité mais aussi les pores deviennent fines et le changement dans la minéralogie des hydrates du ciment conduit à la réduction de la pénétration des agents agressifs. Le laitier semble être effectivement utilisé dans le béton pour réduire les tailles des pores. Quand il réagit avec l'eau et l'hydroxyde de calcium CH, dans un milieu alcalin, ils forment les gels d'hydrates C-S-H par la réaction pouzzolanique. Pour une teneur en C-S-H élevée que représente le pourcentage élevé du laitier, il est apparu que la structure du béton est beaucoup plus dense [29].

Les micrographes SEM montrés sur la figure 1.3 établis par Daube et Bakker [30] ont indiqué que l'addition du laitier de haut fourneau modifie les produits et la structure des pores dans le matériau cimentaire durci. Ils ont observé un grand nombre d'hydroxyde de calcium et de pores capillaires (0.05-60 $\mu\text{m}$ ) dans les échantillons du ciment ordinaire. Tandis que dans les échantillons renfermant du laitier, les pores capillaires sont de tailles moins de (10-50  $\mu\text{m}$ ) parce qu'ils sont remplis par les produits d'hydratation tel que le gel de faible densité C-S-H et l'ettringite à forme d'aiguille qui est peu existante dans ces échantillons.

Les études faites par Chen et Brouwers [31] ont confirmé ces résultats, où ils ont établi que la porosité du gel et la porosité capillaire augmentent légèrement avec le taux de substitution du laitier dans le ciment. Et que l'augmentation du degré d'hydratation du laitier réduit la porosité capillaire de la pâte, mais augmente sa porosité de gel.

Liou et al. [32] ont trouvé les mêmes résultats en étudiant la structure des pores de trois mélanges: ciment Portland, (ciment Portland +70% laitier) et (ciment Portland + 65% laitier + 5% gypse), ils ont observé que le nombre de pores de taille importante dans le mélange refermant le laitier est inférieure à celui d'un béton ordinaire où la structure des pores du béton ordinaire est nettement améliorée quand 70% de laitier est ajoutée, spécialement après 60 jours.

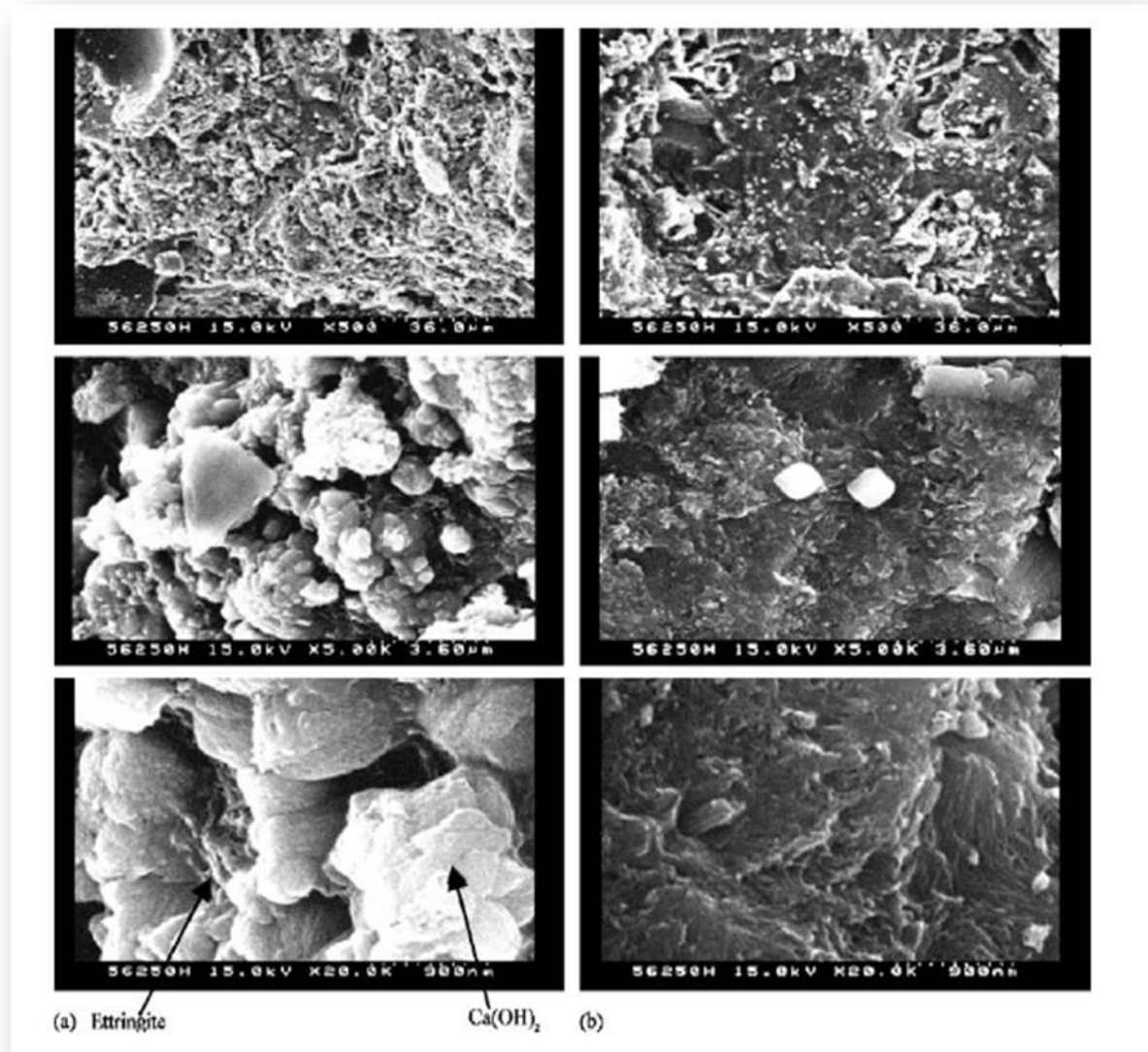


Fig.1.3- Micrographe SEM de : (a) béton en ciment Portland ordinaire, (b) béton en laitier granulé de haut fourneau (60%) [30]

Les micrographes BEI de la microstructure développée d'un mélange de 40% de ciment Portland avec 60% de laitier sous une cure de 10 et 60°C pendant une année sont montrés sur la figure 1.4. Les grains de laitier peuvent être distingués par leur morphologie très angulaire et parce qu'ils sont plus lents à réagir. Quelques grains de laitier réagis présentent des produits d'hydratation formés à l'intérieur des frontières des grains de laitier originaux à 60°C (et aussi à 30°C)[53]. Bien que quelque dissolution peut avoir place dans un milieu alcalin. Le taux de consommation du laitier dépend fortement de la température de cure ; à 10°C la plupart des grains de laitier a seulement réagi légèrement, tandis qu'à 60°C, quelques grains de laitier ont entièrement réagis. Ces différences sont essentiellement dues aux cinétiques, parce que la vitesse de réaction est plus grande à une

température élevée, mais il peut être aussi un changement dans le mécanisme de réaction. A 60°C les grains de laitier montrés sur la figure 1.4 semblent être consommés d'après la surface des grains interne, tandis qu'à 10°C le mécanisme de précipitation de dissolution semble à prédominer.

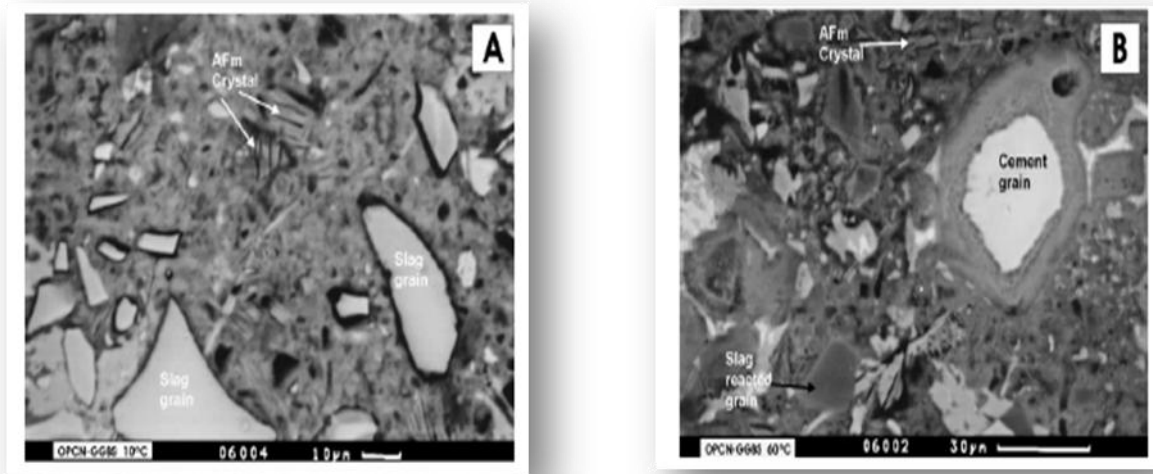


Fig.1.4- BEI d'un ciment mélangé au laitier pendant une cure d'un an (A) 10°C (B) 60° [53]

Gao et al. [33] ont étudié la zone de transition inter face de la pâte agrégat – ciment et la morphologie des hydrates dans un béton confectionné avec un laitier en utilisant DRX et SEM. Ils ont conclu que le laitier diminue significativement la quantité des cristaux CH dans la zone de transition inter face matrice de ciment agrégats, et réduit la taille moyenne de ces cristaux, qui rend la microstructure de cette zone plus dense.

Dans une étude récente faite par Bougara et al [15], la microstructure des bétons mélangés au laitier hydraté à 60°C jusqu'à 28 jours montre que les grains de laitier apparaissent en couleur claire et de morphologie angulaire avec une forme pointue, quand aux pores elles apparaissent noires. Ils ont observé que le laitier Anglais a une structure plus compacte que le laitier d'Elhadjar qui a une grande porosité, expliquant ainsi sa faible résistance à long terme. Ils ont aussi observé la présence des particules de laitier non réagi dans les deux systèmes et des éléments lourds entourant les particules de laitier qui sont possiblement des oxydes ou des hydroxydes de fer et de magnésie hydratés qui se sont précipités en se libérant du laitier pour former une barrière insoluble retardant ainsi la réaction au jeune âge.



#### 1.3.1.4 Finesse du laitier

Comme tous les matériaux cimentaires, la finesse du laitier est déterminée par sa surface spécifique. En général, l'augmentation de la finesse donne un meilleur développement en résistance, mais en pratique, la finesse est limitée par des considérations économiques et performances et des facteurs tels que le temps de prise et le retrait [34].

En Angleterre le laitier granulé de haut fourneau est disponible avec une surface de Blaine de 375-425 m<sup>2</sup>/kg, tandis qu'aux Etats Unis sa surface de Blaine est de l'ordre de 450-550 m<sup>2</sup>/kg, les laitiers Canadiens ont environ 450 m<sup>2</sup>/kg, quand en Inde elles varient entre 350 à 450 m<sup>2</sup>/kg.

Douglas et al. [35] ont observé que l'accroissement de la finesse a un effet positif sur le gain de résistance. Swamy [36] a rapporté que l'augmentation de la finesse du laitier de 2 à 3 fois que celle du ciment Portland normal peut préserver les bénéfices de la finesse du matériau dans une variété de propriétés d'ingénierie telles que le ressuage, la durée de prise, l'évolution de chaleur, haute résistance et une excellente durabilité. Ainsi, pour une meilleure performance, la finesse du laitier de haut fourneau doit être plus grande que celle du ciment.

Comme a rapporté Léa [3], la résistance d'un béton renfermant 30% de laitier diminue de 22% lorsque la finesse baisse de 3900 à 3100 cm<sup>2</sup>/g, mais elle n'augmente que de 13% lorsque cette finesse passe de 3900 à 4800 cm<sup>2</sup>/g. Par ailleurs, cette augmentation de résistance est surtout remarquée lors de l'utilisation des pourcentages modérés, et elle est peu significative pour des taux élevés. Comme a fait souligner Schroder [10] en utilisant 75% de laitier, il a observé une augmentation presque équivalente de la résistance lorsque la finesse passe de 3500 à 4000 cm<sup>2</sup>/g (voir fig.1.5). C'est ce qu'il a confirmé Naceri et Messaoudene [5], où ils ont établi que l'augmentation de la surface spécifique de 3500 cm<sup>2</sup>/g à 4200 cm<sup>2</sup>/g du laitier d'Elhadjar améliore nettement les résistances mécaniques pour le mortier contenant jusqu'à 30% de laitier (résistances comparables à celles d'un mortier témoin) ils ont marqué 42 MPa et 47 MPa à 90 jours respectivement. Ils ont expliqué ces résultats par le rôle physique du laitier finement broyé qui consiste à remplir les vides entre les grains de ciment (de l'ordre de micron). Ce remplissage fait augmenter la compacité du mortier et par conséquent sa résistance.

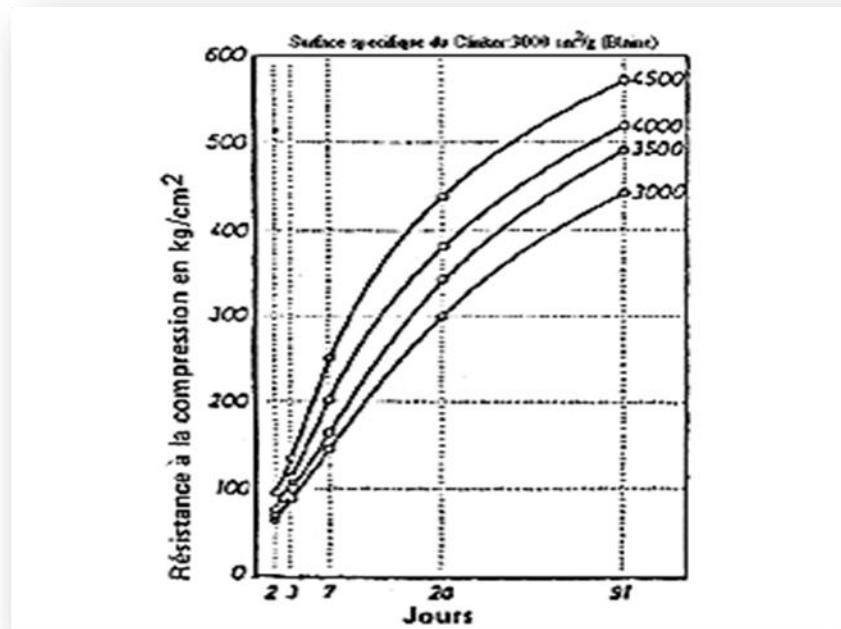


Fig.1.5- Effet de la finesse sur la résistance de prisme de mortier DIN 1164 renfermant 75% de laitier [10]

Les résultats établis par Kumar R. et al [37] ont montré que l'hydratation complète du laitier est possible à court terme, même sans activation chimique si le laitier utilisé est broyé mécaniquement en utilisant un broyeur à usure. Ils ont utilisé les mêmes procédures de broyage dans une étude récente [38], où ils ont observé que plus de 85% de clinker peut être remplacé par le laitier sans diminuer la résistance, et que les résistances au jeune âge et à long terme augmentent jusqu'à 70% avec l'augmentation du laitier activé par un broyeur à usure en la comparant à celle d'un laitier broyé par boules, où elle est faible au jeune âge. Ces résultats confirment le travail fait par Kumar et al. [39] où ils ont étudié le développement de la résistance de deux échantillons préparés avec un ciment et un laitier broyés par un broyeur à usure (un broyage interne et un broyage séparé) et un ciment industriel, les résultats ont montré que la résistance obtenue après 1 jour d'hydratation était environ 50% de la résistance à 28 jours pour les deux types d'échantillons, tandis que celle du ciment industriel était seulement 25% de la résistance obtenue à 28 jours. Et que le développement de résistance était meilleur dans l'échantillon à broyage séparé que dans celui à broyage interne.

Les résultats obtenus dans l'étude établie par Bougara et al. [44] a montré que la résistance de mélanges renfermant 30% et 50% de laitier augmente avec l'augmentation de la finesse du



laitier, où elle dépasse celle d'un mortier témoin à long terme pour des finesses de 360 et 420m<sup>2</sup>/kg (voir fig.1.6).

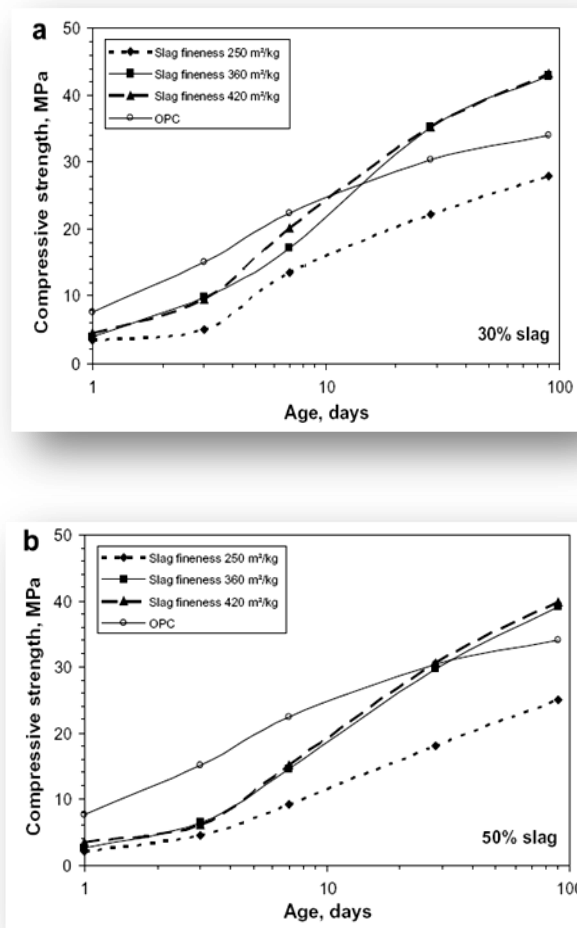


Fig. 1.6-Effet de la finesse du laitier sur la résistance à la compression des mortiers avec (a) 30% de laitier et (b) 50% de laitier [44]

### 1.3.1.5 Taux de vitrification

La structure vitreuse métastable attribuée au laitier lui permet de réagir ; elle possède une énergie de cristallisation non dissipée de l'ordre de 1700 kJ/kg. La plupart des laitiers présentent des proportions de phase cristalline relativement faibles, de l'ordre de 5 à 10%. La majeure partie de cette fraction cristalline est constituée de ménilite et de merwinite [40].

La teneur en verre dans le laitier est considérée à être la variable la plus significative et certainement la plus critique pour l'hydraulicité. Plusieurs facteurs influent le degré de vitrification atteint durant le refroidissement, mais la variable la plus importante influant la nature du laitier est

la température du four. La vitesse de l'éteignement qui influe la teneur en verre est ainsi le facteur prédominant affectant les résistances des ciments au laitier [34].

La composition de la phase amorphe est un indicateur de désordre dans la structure de verre. En considérant l'énergie libre de Gibbs [46], la phase amorphe est beaucoup plus réactive que la phase cristalline. Ainsi, de petits pourcentages de phases cristallines peuvent changer la composition chimique de la phase vitreuse et la rendent plus réactive [47]. En plus, Frearson [13] a mentionné que la présence de merwinite cristallite dans la structure du verre améliore la réactivité du laitier. D'autre part, il a été établi qu'une augmentation en phases cristallines dans les laitiers réduit leur hydraulicité.

Escalante et al. [48] ont observé que le laitier avec une fraction vitreuse élevée expose une réactivité plus élevée que celle d'un laitier ayant une faible fraction vitreuse. La quantité du laitier réagi dans les ciments mélangés incorporant 30% de deux laitiers ayant des teneurs en verre de 97% et 53,5% est respectivement environ 50% et 20% après 6 mois d'hydratation à 50°C. Bien que plusieurs chercheurs ont observé que la teneur en verre constitue l'élément qui influe le plus sur la résistance du laitier, ils étaient d'accord que même les laitiers présentant une teneur en verre moins de 30 à 40% pouvaient être utilisés [49] (voir fig.1.7).

Par contre Douglas et al. [35] ont observé que l'accroissement dans la teneur en verre ne donne pas nécessairement des résistances élevées. Par conséquent, il n'est pas facile d'établir une relation directe entre la teneur en verre du laitier et la résistance mécanique, bien qu'il a été reporté que le constituant vitreux du laitier doit être en excès de 90% pour avoir des propriétés satisfaisantes [34, 41, 42 et 43].

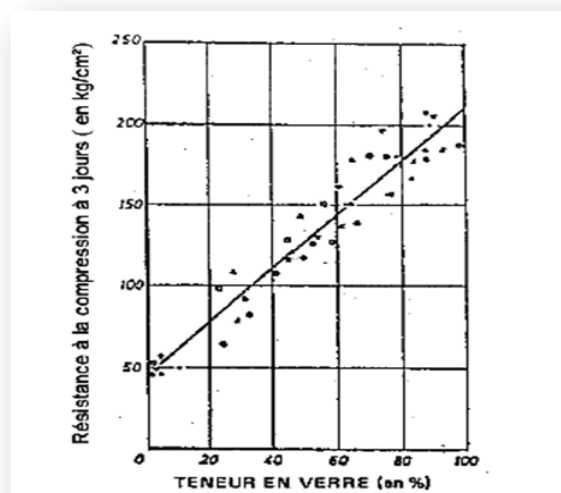


Fig.1.7- Corrélation entre la teneur en verre et la résistance à 3 jours [49]

### 1.3.2 Paramètres relatifs aux conditions d'hydratation

Bien que la réactivité du laitier granulé des hauts fourneaux est influencée par ces propres caractéristiques physico chimiques, elle est aussi influencée par les conditions d'hydratation des pâtes de mélange ciment au laitier tels que le taux de substitution, la température de cure et le rapport E/C.

#### 1.3.2.1 Taux de substitution de laitier

Le taux de substitution du laitier est la quantité de laitier incorporée au mélange comme remplacement du ciment Portland pour former une pâte de mélange ciment-laitier.

Hinrichs et Older [50] ont rapporté que le pourcentage du laitier n'a pas d'effet significatif sur la réactivité du laitier dans l'ordre de 30 à 60% de remplacement, mais la réactivité diminue à 80% de substitution. Dans une autre étude, Escalante et al. [48] ont établi que la réactivité diminue avec l'augmentation du taux de substitution du laitier dans le mélange expliquant que cela peut être une conséquence de la réduction du milieu d'activation alcaline prévu par l'hydratation du ciment. D'autre part, Battagin et al. [51] ont montré que le mélange avec un faible taux de remplacement en laitier a une faible réactivité entre 14 et 180 jours. Et même Lumely et al [43] ont trouvé que le degré de réactivité diminue avec le taux de remplacement du laitier et avec la diminution du rapport eau/solide.

Cheng et al.[71] ont étudié l'effet du taux de substitution de laitier sur le développement de résistance de trois mélanges ( A : témoin, B : 40% de laitier et C : 60% de laitier)., Ils ont conclu qu'un taux de substitution élevé présente une résistance à la compression élevée à long terme. Dans le même contexte, Khatib et Hibbert [73] ont observé qu'il y a une diminution systématique de la résistance avec l'augmentation du taux de substitution au jeune âge. Au delà de 28 jours, la présence du laitier est très efficace, où la résistance du ciment au laitier renfermant 40 à 60% de laitier dépasse celle du ciment Portland. Une réduction appréciable de la résistance pour tous les âges est observée pour un taux de remplacement de 80% (Voir fig.1.8).

Dans l'étude expérimentale faite par A.Nacéri et I.Messaoudene [5], ils ont pu montrer que l'incorporation au-delà de 30% du laitier d'Elhadjar à un mortier entraîne une diminution des résistances mécaniques. A l'âge de 28 jours et 90 jours, les mortiers contenant jusqu'à 30% de laitier avec une finesse de 3500cm<sup>2</sup>/g atteindront des résistances comparables à celles d'un mortier témoin sans ajout. Par contre, Kumar S. et al. [39] ont établi qu'en augmentant les quantités du laitier broyé par broyeur à usure (broyage interne et broyage séparé), les résistances au jeune âge et à long terme

des échantillons contenant 80% et 70% respectivement de laitier sont plus élevés que celle du ciment commercial, et que le laitier broyé séparément par broyage à usure peut remplacer le clinker en toute sécurité jusqu'à 80% sans détérioration des propriétés.

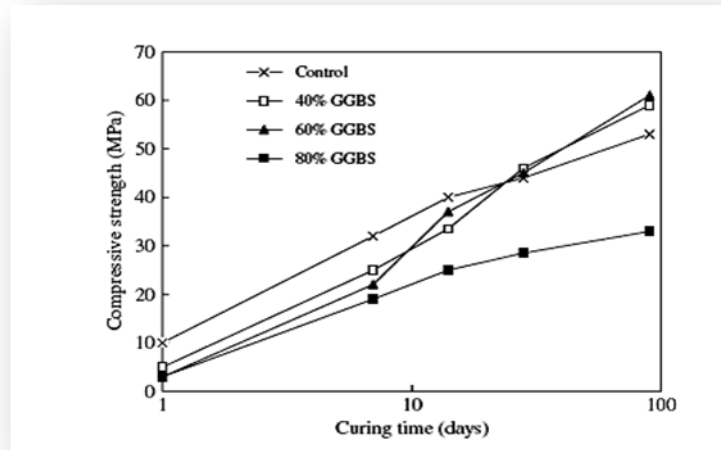


Fig.1.8- Effet du taux de substitution du laitier sur le développement de résistance [73]

Dongxu et al [70] ont conclu que la quantité de laitier ajouté au ciment Portland ordinaire est souvent comprise entre 20 et 70%. Ils ont établi d'une part que plus la quantité du laitier est élevée, plus les performances au jeune âge et à moyen terme sont réduites et d'autre part que quand la proportion du laitier dépasse 70%, il est nécessaire d'améliorer à la fois les performances à court terme (temps de prise et résistance au jeune âge) et à moyen terme en procédant d'un activateur alcalin.

En conclusion, le rapport laitier/clinker ne semble pas influencer la réactivité du laitier pour des ciments contenant 30 à 60% en masse de laitier. Par contre, une diminution de la réactivité semble intervenir lorsqu'on atteint des valeurs supérieures à 80%.

### 1.3.2.2 Température de cure

Les résultats obtenus par plusieurs recherches [47,53,72] ont montré que la résistance initiale augmente avec l'augmentation de la température, mais cette tendance est inversée avec l'âge (voir figure 1.9). Il est à croire que la cure sous des températures élevées résulte en une distribution non uniforme des produits d'hydratation à l'intérieure de la microstructure, tandis qu'à basses températures, les produits d'hydratation ont suffisamment le temps de se diffuser et de se précipiter relativement plus uniformément à travers la matrice du ciment [44].

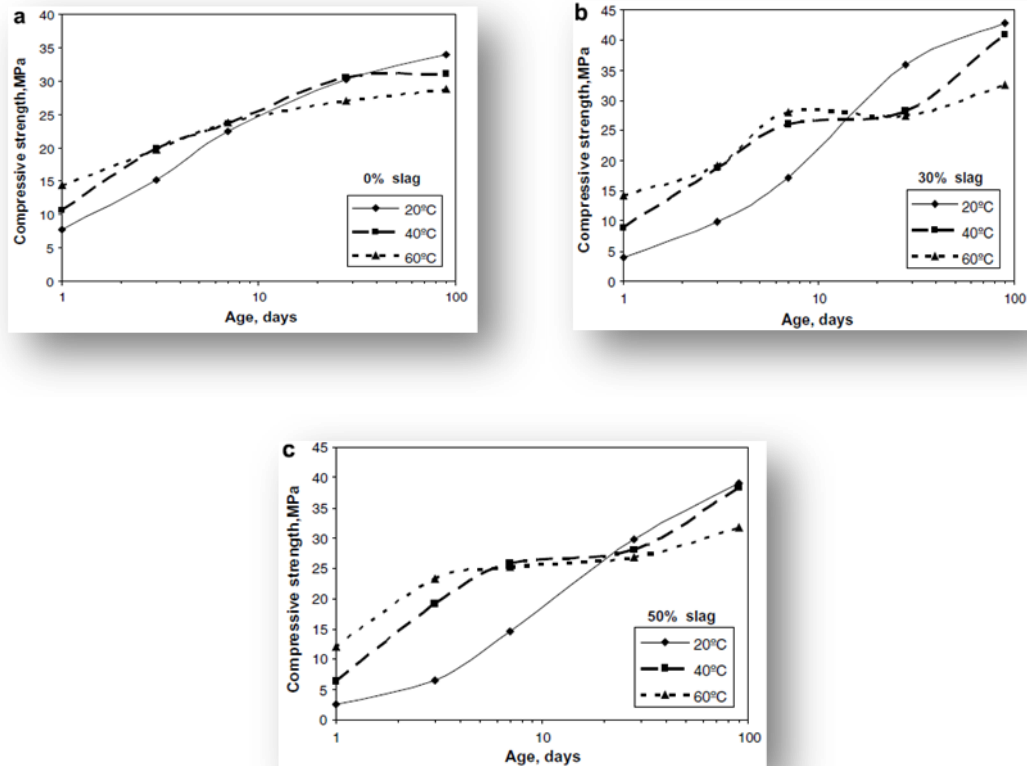


Fig. 1.9- Influence de la température de cure sur la résistance du mortier de ciment au laitier renfermant 0% (a), 30% (b) et 50% laitier (c) [44]

Il est généralement accepté que l'augmentation de la température engendre une accélération de la réaction. Ma et al. [52] ont conclu que la température suffisante pour activer le laitier doit être au dessus de 40°C, mais au dessous de cette température, la présence du laitier a pour effet de retarder l'hydratation.

D'autres part, Escalante-Garcia et Sharp [53] ont étudié l'effet de la température entre 10°C à 60°C sur la chaleur d'hydratation des ciments composés de laitier granulé et des cendres volantes durant les trois premiers jours. Les résultats trouvés ont montré que l'apparition du pic associé à l'hydratation des constituants du laitier est retardée à 10°C et 20°C mais elle est accélérée à 30°C. De même, la chaleur libérée par le ciment au laitier conservé sous une température élevée est plus importante que celle dégagée par le ciment ordinaire, indiquant que la réactivité du laitier est favorisée par les températures élevées.

Luke et Glasser [54] ont étudié des pâtes renfermant 30% de laitier à des températures de 25°C à 55°C hydratées de 0,5 à 24 mois ; le pourcentage du laitier réagi augmente initialement avec la température. Ils ont observé que l'hydratation du laitier augmente systématiquement avec la température, tel que 40 à 50% de laitier a réagi respectivement sous une cure de température de 23

et 80°C pendant plus de 28 jours. De même Battagin [51] a montré que le degré d'hydratation du laitier augmente considérablement avec la température ; 38% du degré d'hydratation est atteint à 5 jours sous 40°C, à 2 jours sous 60°C et à 1 jour sous 80°C.

En conclusion, si les cinétiques des réactions d'hydratation sont plus lentes pour un ciment lorsque la température diminue, elles le sont d'autant plus pour un ciment au laitier [40]. En plus, le gain de résistance dû à l'élévation de température pour un ciment au laitier est plus important que celui d'un ciment ordinaire [15].

### 1.3.2.3 Rapport eau/liant

Les gels d'hydrates (CSH) dans une pâte de ciment peuvent se former uniquement s'il existe un espace suffisant dans la pâte qui permet leur formation dans les pores. Cet espace est assuré par les pores capillaires formés par les particules d'eau qui doivent être en quantités suffisantes. Pour des rapports E/C supérieurs à environ 0.38, le volume de gels d'hydrates n'est pas suffisant pour combler tous les espaces disponibles de telle sorte qu'il substituera un certain volume de pores capillaires même après hydratation complète. Il existe alors un rapport E/C en dessous duquel l'hydratation complète du ciment est impossible.

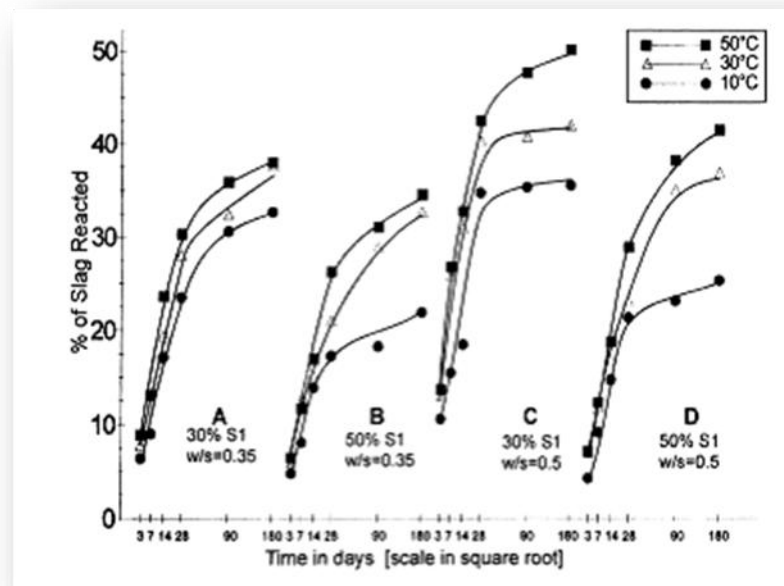


Fig.1.10- Pourcentage du laitier réagi dans les mélanges renfermant le laitier S1 [48]

Dans une étude réalisée par Lumely et al. [43] sur plusieurs ciments en variant le taux de remplacement du laitier et du rapport eau/ciment, ils ont observé que la quantité de laitier réagi

augmente de 30% à 50% lorsque le rapport E/C varie de 0,4 à 0,6 à 20°C après 28 jours. Ceci a montré que le degré d'hydratation du laitier augmente avec le rapport E/C.

Ces résultats ont été confirmés par Escalante Garcia et al. [48] qui ont étudié la réactivité des pâtes de ciments mélangées avec différentes proportions de laitier et des rapports E/C variant de 0.35 à 0.5 pendant 6 mois d'hydratation. Ils ont établi que la réactivité du laitier augmente avec l'augmentation du rapport E/C (figure I.10), expliquant ce résultat par le fait qu'il y a beaucoup d'espace disponible pour permettre la formation des produits d'hydratation

### 1.3.3 Paramètres relatifs à l'hydratation

La réactivité du laitier peut aussi être détectée par d'autres paramètres qui sont reliés à son hydratation tels que : sa chaleur d'hydratation, des indices relatifs à sa composition chimique et des indices relatifs à ces propriétés physiques.

#### 1.3.3.1 Chaleur d'hydratation

Les réactions d'hydratation s'accompagnent d'un dégagement de chaleur, plus ou moins important selon la composition minéralogique. L'évolution de la chaleur dégagée durant l'hydratation n'est pas seulement affectée par la composition du ciment, mais elle est aussi modifiée par la présence d'ajouts minéraux.

Douglas et al. [35] ont étudié le développement de la résistance à la compression et la chaleur d'hydratation pour deux laitiers, l'un de Canada et l'autre des Etats-Unis. Le résultat pour la chaleur totale évoluée à 3 jours, déterminée par le calorimètre de conduction, est 97,4 J/g et 71,6 J/g respectivement pour le laitier Canadien et Américain, tandis que la résistance à la compression à 28 jours est respectivement 36,2 et 47,7 MPa. Selon ce travail, la chaleur totale évoluée ne semble pas être le meilleur indicateur de la contribution à la résistance du laitier. Cela peut être attribué aux différences dans les autres paramètres, tels que la composition chimique, la teneur en verre et la finesse des laitiers. Tandis que la chaleur évoluée durant les premières 72h corrèle bien avec le développement de résistance au jeune âge dans les deux pâtes étudiées par Bougara et al. [15] qui ont rapporté qu'un seul paramètre de matériau ne peut pas prédire la performance du laitier dans un système ciment/laitier.

D'autre part, Yunus Ballim et Peter C Graham [55] ont rapporté que la vitesse du pic d'évolution de la chaleur d'hydratation du mélange contenant le laitier augmente linéairement avec le taux de substitution du laitier. Ainsi, la chaleur d'hydratation diminue avec l'incorporation du

laitier dans le mélange ciment – laitier (fig .1.11). Ils ont conclu que la présence des ajouts évalués dans cette étude a un effet de stimulation de l’hydratation du ciment ordinaire dans le mélange.

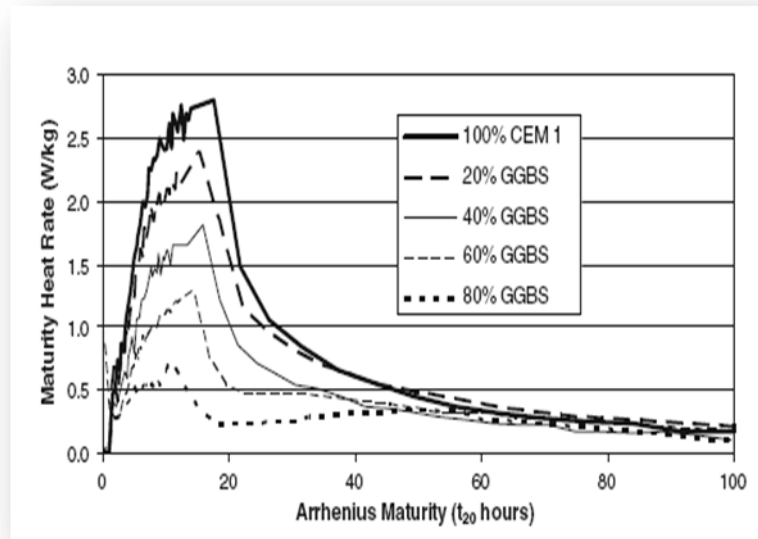


Fig.1.11 - Taux de chaleur d’hydratation pour les pâtes renfermant le laitier et le CEM1 [55]

### 1.3.3.2 Indices d’hydraulicité

La composition chimique est un facteur simple et déterminant pour définir l’hydraulicité des laitiers. C’est pourquoi des modules et indices chimiques ou encore indices d’activité ont été établis dans le but d’évaluer ce caractère hydraulique des laitiers [40].

Plusieurs indices de basicité ont été définis par différents auteurs, le plus simple est le rapport  $\text{CaO/SiO}_2$  défini par Nkinammbanzi [56] comme montré sur le tableau 1.3.

Smolezyk [57] est arrivé à une conclusion qu’aucune de ces formules ne peut prédire l’effet de la composition chimique sur le développement de la résistance. Mantel [26] a confirmé cette conclusion, puisque les réactions d’hydratation qui se passent sont beaucoup plus complexes que celles indiquées par ces formules. Toutefois, certains indices montrent une bonne corrélation (composition chimique/hydraulicité) lorsque les formules de ces indices tiennent compte de la composition chimique complète et du taux de cristallinité (pourcentage de verre) du laitier sans toutefois négliger le rôle joué par des éléments mineurs tels que les ions  $\text{Ti}^{4+}$ ,  $\text{S}^{2-}$ ,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$  ou le  $\text{F}^-$  qui agissent sur la vitesse de cristallisation [40].



Tableau 1.3 – Formules proposées pour l'évaluation de l'hydraulicité du laitier [34]

Formule	Exigence pour une meilleure performance	Préférence	commentaires
$M1 = \text{CaO}/\text{SiO}_2$	1.3 à 1.4	1	C'est un indice de basicité. La réactivité du laitier augmente avec sa croissance [74]
$M2 = (\text{CaO} + \text{MgO})/\text{SiO}_2$	> 1.4	1	Dérivant de l'indice de basicité.
$M3 = (\text{CaO} + \text{MgO})/(\text{SiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3)$	1.0 à 1.3	1	Le code européen EN1974 recommande $M3 \geq 1$
$M4 = \text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$	$0.53 \leq M4 \leq 0.55$	-	-
$M5 = (\text{CaO} + \text{MgO} + \text{Al}_2\text{O}_3)/\text{SiO}_2$	$1.5 \leq M5 \leq 1.9$	1.9	Le laitier a de bonnes propriétés hydrauliques
$M_6 = \frac{\text{CaO} \times \text{Al}_2\text{O}_3}{(\text{SiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3)^2}$	$\geq 0.18$		Défini par Dron [75]
$M7 = (\text{CaO} + 0.56\text{Al}_2\text{O}_3 + 1.4\text{MgO})/\text{SiO}_2$	$\geq 1.65$	2	-
$M8 = (\text{CaO} + \text{MgO} + \text{Al}_2\text{O}_3)/\text{SiO}_2$	$\geq 1.0$	3	-

Tableau 1.4 – Modules d'hydraulicité établis par Marie Michel [77]

Module d'hydraulicité	Utilisation
$F_1 = 100 - S$ $F_2 = \frac{100 - S}{S}$	/
$F_3 = \frac{C + M + A}{S}$ $F_4 = \frac{C + M + A - 10}{S + 10}$	$F_3$ valable pour des résistances à 28 jours.
$F_5 = \frac{C + 1.4M + 0.6A}{S}$ $F_6 = C + 0.5M + A - 2S$	$F_6$ valable pour des résistances à 28 jours.
$F_7 = \frac{6C + 9A}{7S + 4M}$ $F_8 = \frac{C + 0.5M + A - CaS}{S + MnO}$	$F_7$ utilisé pour une résistance à 28 jours des laitiers magnésium avec des teneurs en $\text{Al}_2\text{O}_3$ entre 10~35%
$F_9 = \frac{C + 0.5M + A}{S + FeO + MnO}$ $F_{10} = \frac{C + M + A + BaO}{S + MnO}$	/
$F_{11} = \frac{C + M + 0.3A}{S + 0.7A}$ $F_{12} = \frac{C + M}{S + 0.5A}$	développés pour des résistances $\geq$ à 28 jours

Tous ces modules sont des outils conventionnels pour l'estimation rapide de la qualité du laitier.

Pour évaluer l'hydraulicité des trois laitiers étudiés, Van Rompaey Gille [40] a utilisé deux modules chimiques basés sur des normes de ciment Allemandes, résumés dans le tableau suivant [58] :

Tableau 1.5 – Indices d'hydraulicité [58]

Indice d'hydraulicité	Moyenne	Bonne	Très bonne
$F_{III} = \frac{(C + CaS + \frac{1}{2}M + A)}{(S + MnO)}$	< 1.5	1.5 < FIII < 1.9	> 1.9
$C = 20 + C + A + \frac{1}{2}M - 2S$	< 12	12 < C < 16	> 16

D'autres indices ont été calculés, il s'agit du module de Tetmayer et de l'indice  $I_h$  [59,60,61],:

$$Tetmayer = \frac{\frac{CaO}{56} + \frac{MgO}{40} + \frac{Al_2O_3}{102}}{\frac{SiO_2}{60}} \geq 1$$

$$I_h = \frac{CaO + 1.4MgO + 0.56Al_2O_3}{SiO_2} \geq 1$$

Lorsque les valeurs de ces deux indices sont simultanément supérieures ou égales à 1, il existe une relation linéaire positive avec le développement des résistances mécaniques des mortiers renfermant le laitier.

Dron [59] a proposé un autre indice contenant les quatre principaux oxydes, où il a établi que l'augmentation de la valeur de ce rapport est en coïncidence avec l'augmentation des résistances mécaniques :

$$\frac{6Ca + 3Al_2O_3}{7SiO_2 + 4MgO}$$

Van Gille [40] a appliqué la formule précédente sur les laitiers (A,B et C), où les valeurs trouvées sont respectivement 0.971, 0.988 et 0.993. En les comparant aux résultats de résistance à la compression, il a trouvé une corrélation positive jusqu'à 7 jours d'hydratation. Dans le même contexte, Dron [60] a établi une relation basée sur les quatre constituants majeurs du laitier représentée par le rapport d'activité « massique »

$$R'' = \frac{Al_2O_3 \cdot CaO}{(Al_2O_3 + SiO_2)^2}$$

Il a qualifié un laitier de qualité « acceptable » quand son rapport d'activité est supérieur à 0.18. De même, Pal et al. [34] ont établi que l'indice hydraulique est fortement en corrélation avec les propriétés physiques et chimiques les plus considérables du laitier notamment CaO, SiO<sub>2</sub>, MgO, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, la teneur en verre et la finesse de Blaine à 7 et 28 jours exprimé par les relations suivantes :

$$IH7 = -46.991 + 4.589(CaO) - 5.733(SiO_2) + 4.582(Al_2O_3) + 2.93(MgO) + 0.633(glass) + 3.5(Blaine)$$

$$R = 0.941$$

$$IH28 = -36.908 + 3.112(CaO) - 3.909(SiO_2) + 2.989(Al_2O_3) + 2.425(MgO) + 0.966(glass) + 12.5(Blaine)$$

$$R = 0.815$$

En conclusion, on peut dire que les différents indices hydrauliques mentionnés précédemment peuvent être utilisés pour prédire la performance du laitier dans les mélanges ciment-laitier lorsque toutes les autres propriétés sont similaires, comme il a été suggéré dans le travail de recherche effectué par Bougara et al [15].

### 1.3.3.3 Indice d'activité

L'indice d'activité du laitier (IAL) d'après le ASTM C989 est recommandé comme un critère de base pour l'évaluation du potentiel cimentaire relatif.

L'ASTM C989 définit l'IAL comme un pourcentage du rapport de la résistance à la compression d'un cube de mortier en ciment – laitier (50%-50%) à la résistance à la compression d'un cube de mortier d'un ciment de référence à un certain âge.

$$IAL = \frac{SP}{P} \times 100$$

Avec :

SP : résistance à la compression d'un cube de mortier :(50%) ciment – (50%) laitier [Psi] ;

P : résistance à la compression d'un cube de mortier de ciment de référence [Psi]

En se basant sur cet indice, le laitier est classé suivant 3 classes : classe 80, classe 100 et classe 120 dépendant de la résistance à la compression relative. La classification est conformément au tableau I.6 (ASTM C989)

Tableau 1.6- les normes des IAL pour plusieurs grades comme prescrits dans le ASTM C989

Age et grade	Pourcentage minimum de IAL	
	La moyenne des cinq derniers échantillons consécutifs	Chaque échantillon individuel
<i>Indice à 7 jours</i>		
Grade 80	/	/
Grade 100	75	70
Grade 120	95	90
<i>Indice à 28 jours</i>		
Grade 80	75	70
Grade 100	95	90
Grade 120	115	110

D'autre part, Keil [9] a défini l'indice hydraulique du laitier basé sur 70/30 comme :

$$IH_{70/30} = \frac{(a - c)}{(b - c)} \times 100$$

Avec :

a : résistance d'un ciment contenant 70% laitier et 30% ciment Portland à un âge t ;

b : résistance d'un mortier ordinaire à un âge t ;

c : résistance d'un mortier de sable contenant 70% de sable quartz broyé à une finesse de 4000 cm<sup>2</sup>/g par la méthode de perméabilité à air et 30% de ciment Portland.

Cet indice donne un ordre de valeurs de 0 à 100 ou même plus, conduisant à un ordre meilleur que celui obtenu par l'essai IAL du ASTM, puisque l'indice hydraulique se rapporte à la réactivité de l'ajout cimentaire seul. L'utilisation de 70% de laitier plus que normalement utilisé aide à distinguer la mauvaise qualité du laitier de la bonne. Quelques normes européennes limitent la valeur minimale de l'indice d'activité à 28 jours à 75% pour l'utilisation du laitier dans le béton [11].

Keil [9] a établi un autre indice d'activité hydraulique à base de fines dans le laitier :

$$\alpha = \frac{S_p \cdot F}{1000}$$

Avec, Sp : surface spécifique de Blaine des fines du laitier (cm<sup>2</sup>/g)

F : pourcentage des fines de laitier (fiabilité)

Le tableau 1.7 donne la classification de l'indice d'activité hydraulique du laitier granulé (le coefficient  $\alpha$  varie en général entre 15 et 100)

Tableau 1.7 - Indice d'activité hydraulique du laitier granulé établis par Keil [9]

Classe	$\alpha$	Type de laitier
1	$\alpha < 15$	Laitier très pauvre
2	$15 < \alpha < 40$	Laitier pauvre
3	$40 < \alpha < 55$	Laitier acceptable
4	$55 < \alpha < 85$	Laitier bon
5	$85 < \alpha < 100$	Laitier très bon
6	$\alpha > 100$	Laitier excellent

#### 1.3.3.4 Indice de résistance

Ces mesures constituent la seule application « directe » et « concrète » de la mesure de l'hydraulicité du laitier puisqu'elles correspondent à une propriété physique recherchée.

Un indice d'activité a pu être établi, pour évaluer la valeur hydraulique d'un ciment renfermant 70% de laitier à long terme (>90 jours), sur la base des essais de compression et de traction

$$w = \sigma_{comp}(7jrs) + \sigma_{comp}(28jrs) + 10 \sigma_{trac}(7jrs) + 10 \sigma_{trac}(28jrs)$$

Cet indice ne présente une augmentation continue que pour des laitiers basiques (CaO :40-45% en poids) et il faut également tenir compte de l'influence considérable du type de clinker sur le développement de résistance [78]

## 1.4 Conclusions

D'après Escalante-Garcia et al. [48], la réactivité des laitiers dépend de plusieurs paramètres. Elle est une fonction croissante de la température, elle diminue quand le pourcentage de laitiers augmente et augmente en fonction de la quantité d'eau initialement présente dans l'échantillon. La Figure I.12 résume les paramètres qui ont un effet direct sur la réactivité où est inclus l'effet de la température, le rapport eau/liant, l'indice d'hydraulicité, la surface spécifique, le taux de vitrification et le taux de substitution [48]

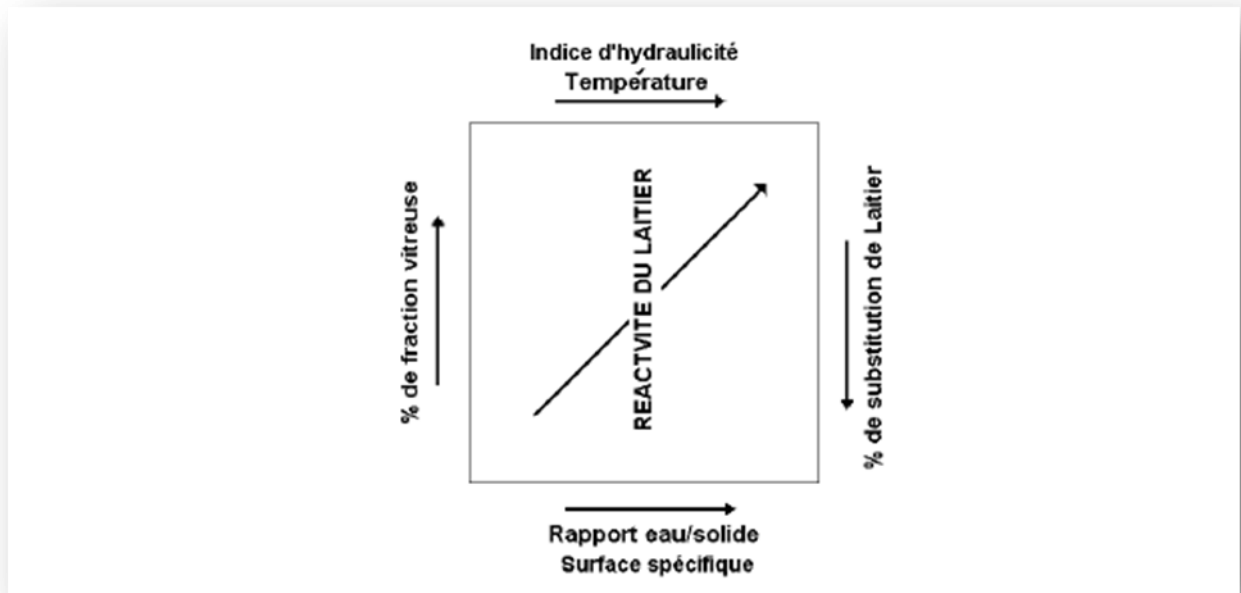


Fig. I.12- Représentation de l'effet des conditions d'hydratation et caractéristiques du laitier sur la réactivité des laitiers [48]

# **Chapitre II- Evaluation de la réactivité du laitier**

## 2.1 Introduction

La réactivité de n'importe quel ajout cimentaire est liée aux processus d'hydratation de cet ajout dans le mélange. L'évaluation de la réactivité du laitier exige l'estimation de son degré d'hydratation défini comme étant le rapport entre la quantité du ciment hydraté à l'instant (t) et celle du ciment initial.

En général, le degré d'hydratation d'un ciment pur ou composé peut être estimé par plusieurs paramètres tels que ; la quantité d'eau liée chimiquement, la quantité de portlandite CH, la chaleur d'hydratation dégagée, la densité spécifique de la pâte, la quantité non hydratée du ciment et indirectement par la résistance développée de la pâte hydratée

Ce chapitre regroupe une synthèse sur les procédures d'évaluation de la réactivité du laitier par le calcul de son degré d'hydratation en exposant différentes méthodes expérimentales de plusieurs chercheurs par lesquelles ils ont déduit des relations empiriques du degré d'hydratation.

Enfin, cette étude se base sur deux paramètres d'évaluation du degré d'hydratation du laitier, à savoir ; la quantité d'eau liée chimiquement et la quantité de Portlandite CH déterminés par les essais thermogravimétriques qu'on va étudier ultérieurement dans cette thèse.

### 2.1.1 Hydratation du laitier

L'hydratation, représentant la conversion de masse des différentes phases dans la pâte de ciment, s'attache beaucoup à la microstructure du béton, qui se relie aux propriétés physiques importantes telles que la résistance, le module élastique, la diffusivité et la perméabilité. Cependant, contrairement au processus d'hydratation dans le ciment Portland ordinaire, le processus d'hydratation dans les ciments mélangés est considérablement plus complexe. Cela entraîne les réactions des additions minérales ou matériaux pouzzolaniques en plus de l'hydratation du ciment Portland. Le mécanisme d'hydratation du laitier est différent de celui du ciment ; lorsque le laitier est mélangé avec l'eau, l'hydratation initiale est très lente comparée avec celle d'un ciment pur; après une année, entre 90% à 100% du clinker s'est hydraté dans la pâte du ciment seul, tandis que seulement 50% à 70% de laitier s'est hydraté pour le même âge [43, 54 et 79]. D'après la littérature, il y a deux hypothèses du processus d'hydratation du laitier:

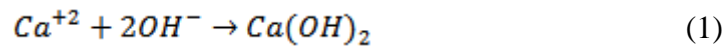
#### 2.1.1.1. hydratation à caractère pouzzolanique

Une réaction chimique peut avoir lieu entre les grains de laitiers et l'hydroxyde de calcium (CH) issue de l'hydratation du ciment Portland ordinaire [81, 82]. Biernacki et al. ont montré qu'une mole de laitier consommait 2,6 moles de CH et la quantité d'eau consommée par un gramme de laitiers était d'environ 12 grammes [81]. Les réactions d'hydratation du laitier sont des réactions de dissolution du verre par attaque hydroxylique ( $\text{OH}^-$ ). Par contre, l'hydratation du clinker se



déroule suivant une attaque hydrolytique ( $H_2O$ ). Cependant, les éléments les plus basiques du laitier peuvent également être solubilisés par une simple attaque hydrolytique [84].

Le laitier se dissout par attaque hydroxylique, c'est-à-dire par intervention des ions ( $OH^-$ ) se trouvant dans la solution interstitielle (eau de gâchage) entre les grains de ciment. Le phénomène dépend donc du PH et ne devient notable que lorsque ce dernier dépasse une valeur de l'ordre de 12. Dans les cas les plus courants, le PH est fixé par l'équilibre de dissolution-précipitation de l'hydroxyde de calcium (PH=12.5-12.6) [60, 80, 85, 86]. Cet équilibre est donné par la relation suivante :



L'équation de dissolution du laitier correspond à :



Dans cette équation, ce sont les ions  $Ca^{2+}$  et  $OH^-$  provenant de l'hydratation du clinker qui activent celle du laitier et permettent de former des silicates de calcium hydratés. C'est ce qu'on appelle la réaction pouzzolanique. C'est une réaction secondaire qui se produit entre la chaux libérée par la réaction principale (réaction du clinker) et les produits silico alumineux contenant dans le laitier. Cette réaction consomme la chaux et diminue la précipitation de portlandite dans les ciments au laitier [40].

### 2.1.1.2. hydratation à caractère hydraulique

En général, le laitier n'a pas de propriétés hydrauliques s'il est en contact avec l'eau seul à cause de la formation d'une couche acide peu pénétrable à la surface du grain, la surface du laitier est modifiée dès qu'il soit en contact avec l'eau (voir fig.2.1). Cette couche inhibe la pénétration de l'eau au sein du grain et empêche de ce fait la dissolution des ions et l'hydratation du laitier [87]. En présence d'agents activant, le laitier peut faire prise, ces activateurs peuvent être soit des activateurs alcalins, tels que l'hydroxyde de sodium, la chaux, le carbonate de sodium et la silicate de sodium, ou des activateurs sulfatés tels que les sulfates de calcium ou le phosphogypsum. [88] Le rôle de l'agent activant est de rendre le milieu basique (PH supérieur à 12) pour permettre la dissolution de la couche acide et accélérer la dissolution du laitier (aluminium, silice et calcium). La concentration de ces composants augmente dans la solution, ce qui entraîne leur précipitation et la formation d'hydrates stables. Comme ils se précipitent, la diminution de la concentration autorise la dissolution d'une nouvelle quantité de constituants. Ce cycle [dissolution-augmentation de la

concentration-précipitation-chute de la concentration] est répété et conduit à la formation de la structure de la pâte.

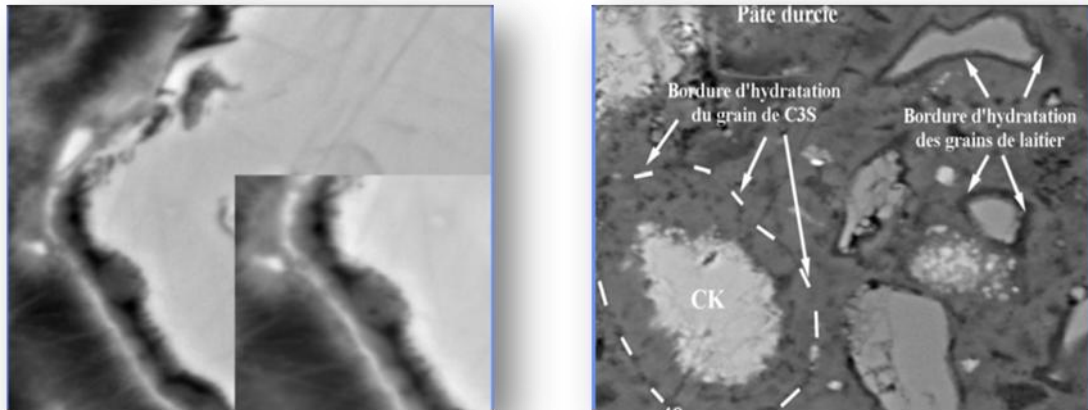


Fig.2.1-Bordure d'hydratation autour d'un grain de laitier vitreux [40]

### 2.1.2 Produits d'hydratation d'un ciment au laitier

Les produits d'hydratation les plus importants des laitiers purs comprennent les CSH, l'hydrotalcite, le fer hydrogarnet, l'ettringite et quelques phases AFm (voir fig 2.2), et ceux de l'hydratation du ciment Portland incluent CSH, CH,  $C_4AH_{13}$ , l'ettringite, l'hydrotalcite et le mono sulfate, celui-ci est souvent remplacé par l'ettringite. D'après Taylor [80], les produits d'hydratation des laitiers sont les mêmes que ceux issus d'un ciment Portland ordinaire, à l'exception que les hydrates C-S-H formés autour des grains de laitiers ont un rapport de Ca/Si (1,55) inférieur à celui obtenu pour un ciment portland ordinaire (1,7). Les produits d'hydratation dans la pâte de ciment au laitier comprennent en même temps ceux d'hydratation du ciment Portland et du laitier excepté que la quantité de CH formée par l'hydratation du ciment Portland est influencée par l'hydratation du laitier [96].

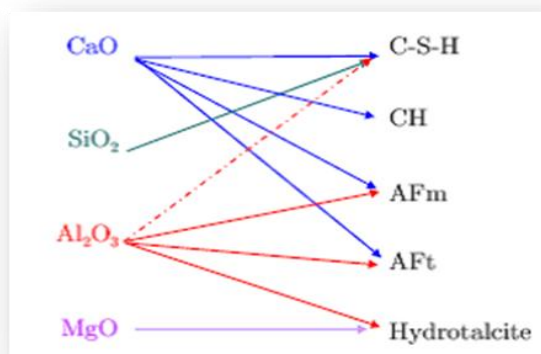


Fig.2.2-Schéma résumant le processus de formation des phases à partir des oxydes de laitier [2]

### 2.1.2.1.Silicates de calcium hydratés CSH

C'est la principale phase hydratée du ciment pur ou ciment composé. Elle possède un faible degré de cristallinité et celui-ci tend à augmenter avec la durée de la cure. Il est établi que cette phase a une structure en feuillets (fig.2.3). Ces phases sont responsables du développement de la résistance des mortiers et bétons ainsi que de leur durabilité [40].

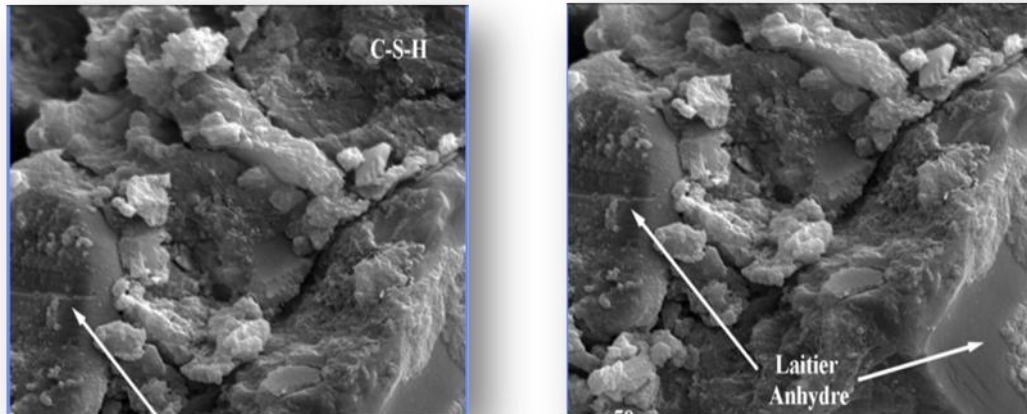


Fig.2.3-Hydratation d'un ciment au laitier [40]

### 2.1.2.2.Portlandite $\text{Ca}(\text{OH})_2$

La portlandite est l'une des phases hydratées majeures, se présente sous forme de grands cristaux hexagonaux dans les cavités et pores de la pâte de ciment (voir fig.2.4). En faibles proportions, elle participe à la résistance mécanique des ciments au jeune âge mais, en plus grandes proportions, elle peut fragiliser la structure de la pâte de ciment en raison de sa taille relativement importante qui augmente la perméabilité du béton. Une fraction très significative de cet hydroxyde peut être incorporée dans les CSH, formés lors de l'hydratation du laitier [50].

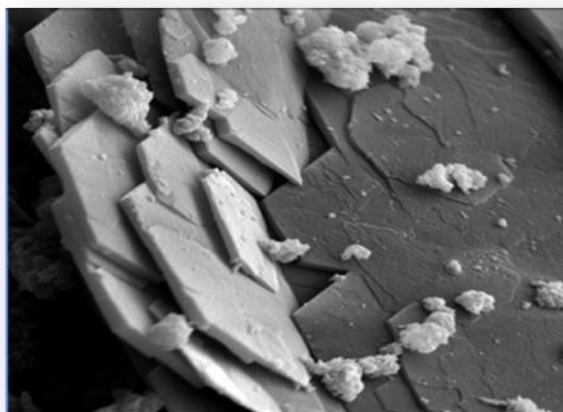


Fig.2.4- .Portlandite bien développée autour des grains de clinker et de laitier [40]

### 2.1.2.3. Phases AFt et AFm

Parmi les autres hydrates principaux, on observe également, les AFt ( $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{Fe}_2\text{O}_3$ - tri), dont la phase majeure est l'ettringite, et les AFm ( $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{Fe}_2\text{O}_3$ - mono) tels que, la monosulfoaluminate et les aluminates de calcium ou de magnésium hydratés [80,85].(voir fig.2.5)

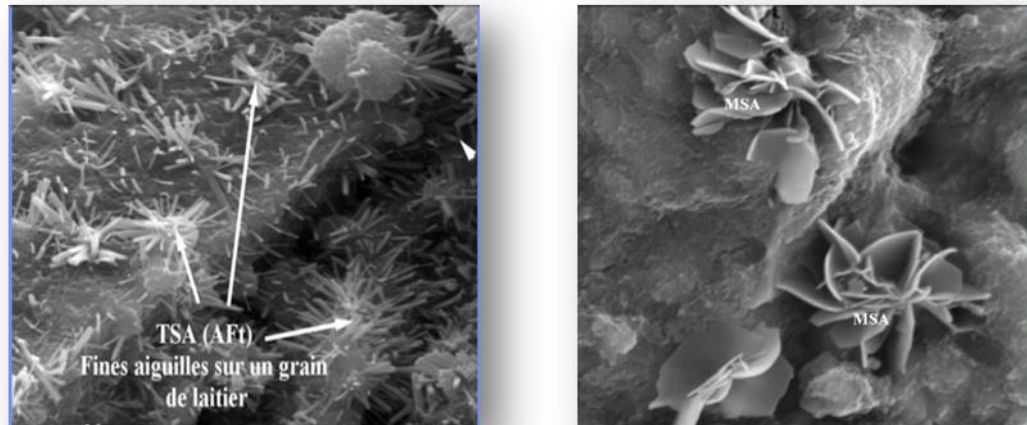


Fig.2.5-Développement de fines aiguilles d'ettringite à partir d'un grain de laitier [40]

## 2.2 Degré d'hydratation

Afin d'évaluer la réactivité d'un laitier, il faut d'abord passer par le calcul de son degré d'hydratation et celui-ci est liée à plusieurs paramètres qu'on va entamer ultérieurement dans ce chapitre.

### 2.2.1. Définition

La connaissance du degré d'hydratation d'un béton constitue une information complémentaire intéressante dans les études de durabilité en général (attaques physicochimiques diverses).

Le degré d'hydratation ( $\alpha$ ) à l'instant ( $t$ ) est défini comme le rapport de la quantité de ciment hydraté à l'instant ( $t$ ) et la quantité initiale de ciment [89], explicité par la relation suivante.

$$\alpha (t) = \frac{\text{Quantité de ciment hydratés}}{\text{Quantité totale de ciment}} \times 100 \quad (3)$$

La réaction chimique du ciment avec l'eau est accompagnée d'un dégagement de chaleur et d'une augmentation de la quantité d'eau liée. Ces deux paramètres peuvent être des indicateurs du

degré d'hydratation [89,90]. Comme il y a d'autres méthodes de détermination du degré d'hydratation telles que : la mesure de la quantité des CH présents dans la pâte , l'eau liée chimiquement, la densité spécifique de la pâte , la quantité de la pâte non hydratée et indirectement par la résistance développée de la pâte hydratée.

### 2.2.2. Méthodes de mesure du degré d'hydratation

Le degré d'hydratation peut être évalué indirectement par trois méthodes différentes, la première est basée sur la détermination d'eau liée chimiquement, une autre consiste à la détermination de la chaleur d'hydratation grâce à la nature exothermique des réactions d'hydratation. La troisième est basée sur la comparaison du développement des résistances à la compression à différents âges avec une valeur finale atteinte après une longue période d'hydratation [43, 80, 85, 91,]. Malheureusement, ces méthodes ne sont pas complètement adaptées, lorsqu'elles sont appliquées aux ciments composés dont les constituants ont un comportement différents durant l'hydratation [40]. D'autres méthodes comme la dissolution sélective par EDTA sont également utilisées, mais présentent aussi leurs inconvénients. Une nouvelle méthode basée sur la mesure, par analyse thermique, de la fraction cristallisée du laitier dans le ciment hydraté est adaptée [40].

#### 2.2.2.1 Analyse thermogravimétrique

La quantification d'eau liée chimiquement et de la portlandite est généralement faite par l'analyse thermique différentielle (ATD) combinée avec l'analyse thermogravimétrique (ATG) qui est la méthode la plus convenable pour l'étude de l'hydratation à long terme. Cette technique a été appliquée aux systèmes ciment - cendres volantes [92, 93, 94] et les systèmes ciment – laitier de haut fourneau [82]. Cette technique consiste à quantifier l'eau liée chimiquement dans les hydrates CSH et la portlandite dans une plage de température donnée.

Le degré d'hydratation est obtenu par les relations suivantes [97]:

Par la quantification d'eau liée chimiquement :

$$\alpha (t) = \left[ \frac{W(t)}{W(t_{\infty})} \right] \times 100\% \quad (4)$$

Avec :

$W(t)$  : la quantité d'eau chimiquement liée mesurée par différence de masse à un instant (t) entre deux échantillons chauffés respectivement à 105°C et 950°C.

$W(t_{\infty})$ : la quantité d'eau chimiquement liée correspondant à une hydratation complète.

Ou bien par la quantification de la portlandite CH [97] :

$$\alpha (t) = \frac{CH(t)}{CH(t_{\infty})} \times 100\% \quad (5)$$

Avec :

CH(t) : la quantité de portlandite déterminée à l'instant (t) ;

CH(t<sub>∞</sub>) : la quantité de portlandite déterminée pour une hydratation complète.

Comme Il a été rapporté aussi que l'analyse thermique différentielle (ATD) peut être utilisée pour la décomposition des constituants du laitier hydraté à des températures élevées (jusqu'à 800 à 1100°C) par la quantification du pic correspondant [95, 96]. Cette méthode a prouvé son efficacité même pour la détermination du degré d'hydratation du laitier, ce qui va être bien détaillé dans le chapitre 3.

### 2.2.2.2 Analyse calorimétrique

Plusieurs études [98, 99] ont utilisé l'évolution de la chaleur cumulative obtenue par la calorimétrie isotherme pour déterminer le degré d'hydratation de différents mélanges à base de ciment.

Pour suivre l'évolution des réactions d'hydratation, un degré d'hydratation 'macroscopique' a été défini par Neville [68]:

$$\alpha (t) = \frac{Q_t}{Q_{\infty}} \times 100\% \quad (6)$$

Avec :

Q<sub>t</sub> : la quantité de chaleur dégagée à l'instant t [J g<sup>-1</sup>].

Q<sub>∞</sub>: la quantité de chaleur dégagée pour une hydratation complète en [J g<sup>-1</sup>] et calculée à partir des chaleurs d'hydratation complète des différents composants du ciment :

$$Q_{\infty} = q_1(C_3S) + q_2(C_2S) + q_3(C_3A) + q_4(C_4AF) \quad (7)$$

Où q<sub>1</sub>, q<sub>2</sub>, q<sub>3</sub> et q<sub>4</sub> sont les chaleurs d'hydratation des phases pures du clinker (C<sub>3</sub>S, C<sub>2</sub>S, C<sub>3</sub>A et C<sub>4</sub>AF) les fractions massiques des différentes phases (en %).

### 2.2.2.3 Analyse par Diffraction aux rayons X

La détermination du degré d'hydratation d'une pâte de ciment, en particulier à base de CEMI, peut être réalisée par diffraction des rayons X [96]. Cette technique se base sur la quantification du C<sub>3</sub>S résiduel (constituant principal du ciment). Cette technique est peu adaptée à



la mesure des degrés d'hydratation élevés. En effet, le pourcentage des grains anhydres devient trop faible pour assurer une précision de mesure suffisante.

Pour calculer le degré d'hydratation du ciment par la diffraction aux rayons X (DRX), le contenu en phase amorphe est nécessaire. L'analyse Rietveld donne la somme de masses des phases présentes normalisées à 100%. Le résultat de l'analyse Rietveld donne la fraction de poids de la phase anhydre dans la pâte de ciment. Le degré d'hydratation du ciment est ainsi défini par [2]:

$$DH_{DRX}^{ciment}(t) = \frac{W_{anhydre}(t=0) - W_{anhydre}(t)}{W_{anhydre}(t=0)} = 1 - Wf_{anhydre}(t) \quad (8)$$

Avec:

$W_{anhydre}(t=0)$ : poids initial du ciment anhydre;

$W_{anhydre}(t)$ : poids du ciment anhydre à l'instant t;

$Wf_{anhydre}(t)$ : poids de la fraction du ciment à l'instant t.

#### 2.2.2.4 Analyse d'images par microscopie

Elle se base sur la quantification de la phase anhydre du ciment dans le matériau durci [100], par traitement et analyse d'images acquises au microscope électronique à balayage (MEB) en mode électrons rétrodiffusés (ERD). La connaissance ou la détermination (par voie chimique) de la quantité de ciment initialement présente dans le mélange, permet alors d'estimer le degré d'hydratation  $\alpha(t)$ , à une échéance donnée.

En supposant le volume original du laitier dans une pâte ciment-laitier, le degré d'hydratation du laitier est défini tel que [2]:

$$DH_{SEM}^{laitier}(t) = \frac{Vf_{laitier\ anhydre}(t=0) - Vf_{laitier\ anhydre}(t)}{Vf_{laitier\ anhydre}(t=0)} \quad (9)$$

Avec :

$Vf_{laitier\ anhydre}(t=0)$ : volume de la fraction restante du laitier anhydre initial;

$Vf_{laitier\ anhydre}(t)$  le volume de la fraction restante du laitier réagi à l'instant t.

L'utilisation de l'analyse d'image [101] et la diffraction des rayons X [102, 103, 104], particulièrement couplé par l'analyse Rietveld, ont prouvé leur efficacité pour la mesure du degré d'hydratation du clinker dans les pâtes de ciment. Cette dernière technique peut être utilisée notamment dans les ciments composés. Cependant, le degré d'hydratation de l'ajout cimentaire lui-même présente un nouveau défi. La partie réactive de la plupart de ces matériaux est amorphe, donc





Le degré d'hydratation du laitier dans les pâtes mélangées peut être calculé par la formule suivante [2] :

$$DH_{\text{dissolution sélective}}^{\text{laitier}} = \frac{R_{\text{ciment}} - R_{\text{pate}}}{R_{\text{ciment}}} \quad (11)$$

Où ;

$R_{\text{ciment}}$  : le résidu non dissous du ciment mélangé anhydre ;

$R_{\text{pate}}$  : le résidu non dissous de la pate de ciment.

D'autres auteurs [54] ont proposé une modification pour recalculer le degré d'hydratation du laitier par la formule suivante :

$$DH_{\text{dissolution sélective}}^{\text{laitier}} = 100 - \left( \frac{W_R(t)}{W_S(t)\%_{\text{laitier}}(t=0)} - \frac{\%_{\text{CR}}(t)\%_{\text{ciment}}(t=0)}{W_S(t)\%_{\text{laitier}}(t=0)} \right) \quad (12)$$

Où ;

$W_R(t)$  : poids du résidu non dissous du mélange à l'âge t obtenu directement du poids du résidu après la dissolution sélective ;

$W_S(t)$  : poids du mélange avant la dissolution sélective à n'importe quel âge d'hydratation ;

$\%_{\text{CR}}(t)$  : pourcentage du résidu de ciment non dissous obtenu par la dissolution sélective sur un ciment pur ;

$\%_{\text{laitier}}(t=0)$  : pourcentage du laitier initial dans le mélange ;

$\%_{\text{ciment}}(t=0)$  : pourcentage du ciment initial dans le mélange.

## 2.3 Evaluation de la réactivité du laitier

La réactivité des ciments composés peut être déterminée par la quantification de leurs degrés d'hydratation et plus précisément du degré d'hydratation de l'ajout cimentaire (tel que le laitier). En plus des paramètres d'évaluation de la réactivité étudiés dans le chapitre I, liés aux propriétés du laitier (composition chimique, distribution en tailles des particules, la finesse du laitier et à son taux de vitrification), aux conditions d'hydratation (taux de substitution, la température de cure et le rapport (E/C) et aux paramètres liés à l'hydratation (chaleur d'hydratation, des indices relatifs à sa composition chimique et des indices relatifs à ces propriétés physiques), on peut évaluer la réactivité du laitier par la quantification des produits d'hydratation (CSH et CH) en utilisant la thermogravimétrie qui est l'objectif de ce présent travail ou par la quantité de laitier réagi en utilisant la méthode de dissolution sélective.

### 2.3.1 Quantité de laitier réagi

Luke et Glasser [54] ont examiné plusieurs méthodes d'estimation de la fraction réagi du laitier et ont conclu que la méthode modifiée basée sur la dissolution sélective EDTA de Demoulian est la plus convenable. Elle est basée sur l'utilisation de la solution d'acide éthylène diamine tétra acétique alcaline EDTA.

Hinrichs et Older [50] ont utilisé le EDTA sur un nombre de pâtes de ciment au laitier ayant un rapport E/C de 0.5, hydratées à 20°C, ils ont observé que le degré d'hydratation varie de 40 à 60% à 28 jours et de 50 à 70% à une année. Ils ont indiqué qu'il n'y a pas de différences significantes sur l'hydratation du laitier à différents rapports laitier/clinker, ces résultats sont similaires à ceux de Battagin [51] qui a utilisé la méthode de Démoulian modifiée sur des pâtes renfermant le laitier sous une cure de température de 23°C. Les degrés d'hydratation du laitier étaient environ 17% à 3 jours, 35% à 28 jours et 52% à 1 an.

Plus récemment, dans une étude réalisée par Escalante et al.[48] sur deux laitiers de réactivités différentes (S1 et S2), ayant un taux de remplacement de 30%, hydratés pendant 180 jours sous une cure de température de 50°C. ils ont trouvé que la quantité du laitier réagi pour le laitier S1 est 50% et celle du laitier S2 est seulement 20%, indiquant que le laitier S1 est le plus réactif (voir fig.2.7).

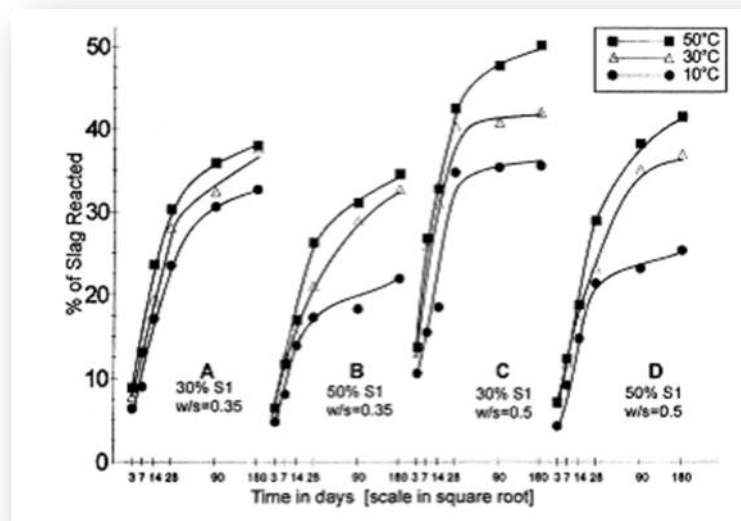


Fig.2.7- Pourcentage du laitier réagi dans les mélanges renfermant le laitier S1 [48]

La réactivité des laitiers est estimée par la dissolution des produits d'hydratation et du ciment anhydre, la procédure employée est celle basée sur la méthode (EDTA). Le pourcentage de laitiers ayant réagi est calculé à partir de la formule suivante [54] :

$$\%LR = 100 - \frac{W_{rn} + \frac{(P_{idn})(\%laitiers)}{100}(W_s) - \frac{(P_{cn})(\%ciment)}{100}}{(W_s)(\%laitiers)} (100) \quad (13)$$

Avec :

- $W_{rn}$  : la masse de résidu du ciment non dissoute [g]
- $P_{idn}$  : le pourcentage de laitier dissout qui n'a pas réagit
- $W_s$  : la masse de l'échantillon (après la perte au feu) [g]
- $P_{cn}$  : le résidu de ciment non dissout [g]
- % Ciment : le pourcentage du ciment dans la phase solide
- % Laitiers : le pourcentage de laitier dans la phase solide

La quantité de laitier réagi estimé pour deux laitiers différents dans les travaux de Bougara et al [15] en utilisant la dissolution sélective (EDTA) est exprimée par la relation suivante :

$$R_s(\%) = (50\%W_s - W_r) / 50\%W_s \times 100 \quad (14)$$

Avec ;

- $R_s$  :pourcentage du laitier réagi ;
- $W_s$  :poids de l'échantillon séché ;
- $W_r$  :poids du résidu séché.

Les résultats obtenus ont indiqué que le pourcentage du laitier Algérien réagi est 21%, tandis que celui du laitier Anglais est seulement de 19% à 28 jours. Malgré que la différence n'est pas importante, elle corrèle bien avec le gain de résistance des deux laitiers.

### 2.3.2 Quantité d'hydroxyde de calcium

La teneur en portlandite dans les pâtes mélangées peut être aussi considérée comme un indicateur de réactivité du laitier. Elle est mesurée quantitativement par plusieurs méthodes telles que l'extraction de CH en utilisant les solvants, la diffraction des rayons x et par les analyses thermiques [50, 108 et 109] (voir fig.2.8). L'extraction chimique mesure les ions calcium qui sont portés à la solution, mais les ions des autres phases de calcium hydratées peuvent être aussi extraites conduisant à des erreurs. La diffraction des rayons X quantitative mesure seulement la quantité du matériau cristallin présent, et le CH amorphe ne sera pas détecté. Les techniques d'analyse thermique, telles que l'analyse thermique différentielle (ATD) et la thermogravimétrie

(TG) entraînent des changements thermiques et des changements de masse conduisant à une évaporation d'eau quand l'hydroxyde de calcium se décompose à environ 500°C. Cependant, les résultats peuvent être affectés par la perte d'eau des autres composants hydratés présents aux environs de cette température.

Midgley [110] a fait une étude comparative en utilisant les méthodes mentionnées ci-dessus et a conclu que les techniques d'analyse thermique donnent les résultats les plus fiables pour la quantification de l'hydroxyde de calcium total contenu dans un ciment Portland.

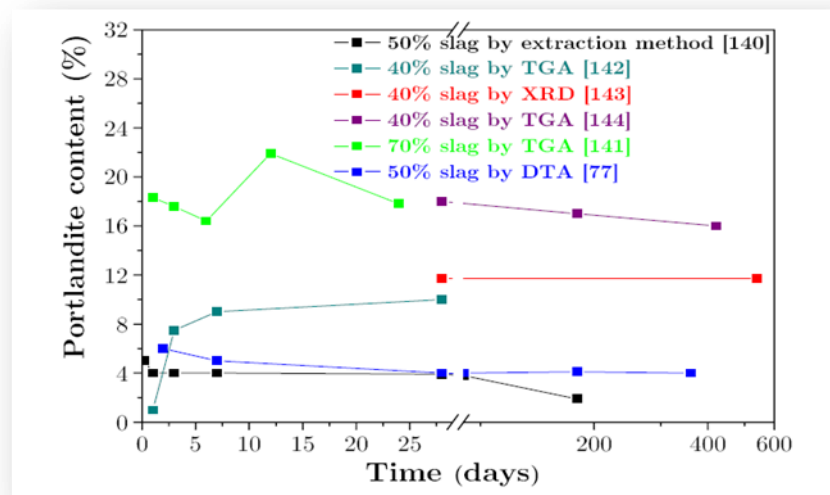


Fig.2.8- Différentes méthodes de calcul de la portlandite [2]

Il y a deux méthodes de détermination de la quantité de portlandite et calcite par l'analyse thermogravimétrique [2] : la méthode de la tangente et la méthode de la dérivée.

### 2.3.2.1.Méthode de la tangente

Entre 425-550°C, il ya un changement dans la tangente de la courbe ATG qui est du premièrement à la décomposition de la portlandite. Même si la perte d'eau liée due à la décomposition des CSH se produit entre 180 à 300°C [111], elle peut se produire aussi dans cette plage de température. Donc la méthode de tangente prend en considération la contribution des CSH. Les quantités de portlandite et de calcite sont calculées en utilisant cette méthode comme montré sur la figure (fig.2.9)

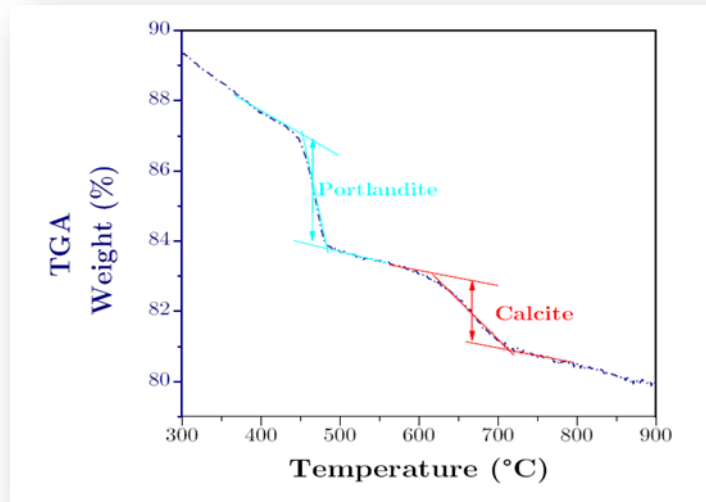


Fig.2.9- Détermination des quantités de portlandite et de calcite par la méthode de tangente [2]

Les températures (initiale et finale) conduisant à une perte de masse d'eau des CH sont marquées sur la courbe ATG (en bleu). Les lignes tangentes sont dessinées de chaque point tout au long de la courbe TG (lignes en bleu). La ligne est ainsi dessinée entre le point initial et le point de température finale le long de la tangente de la courbe ATG. Le point intermédiaire est trouvé et une ligne verticale entre les deux tangentes en ligne bleu est ainsi dessinée qui passe par le point moyen. La longueur de la ligne verticale est reliée au pourcentage de la perte de masse sur le tracé (axe des Y) et correspond à la perte de masse d'eau dans les CH. La même procédure est utilisée dans la plage de température 600-780°C sur la courbe TG

### 2.3.2.2.Méthode de la dérivée

Une méthode alternative est de calculer la quantité de la portlandite et la calcite en utilisant la courbe de la première dérivée (la méthode utilisée dans la présente étude). La courbe DTG marque bien tous les processus contrairement à celle de l'ATG, parce qu'elle marque les points d'inflexion, plateaux et traits qui ne sont pas clairs dans les courbes ATG. Le principe de cette méthode consiste à tracer la courbe de la dérivée, observer le début et la fin du pic de la dérivée et mesurer la perte de masse correspondant (voir fig.2.10). Il est très simple de dériver la courbe et calculer l'intégration du pic pour avoir la perte de masse.

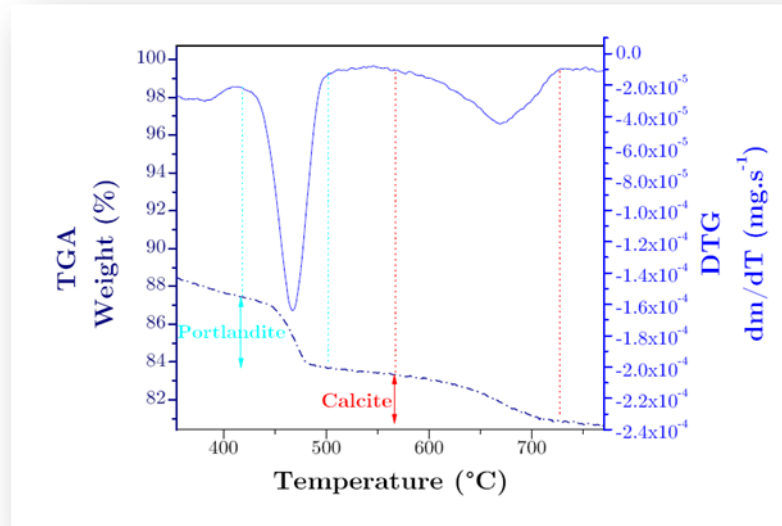
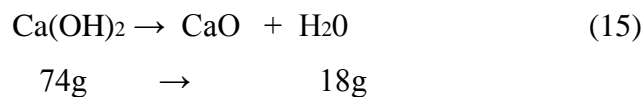
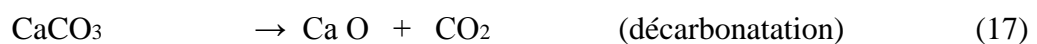


Fig.2.10- Détermination de la quantité de portlandite et de calcite par la méthode de dérivée [2]

La quantité de CH présente est corrigée en prenant en considération la carbonatation partielle comme montrée ci-dessous. La déshydratation des CH se produit à une température dans la région de 450 à 550°C, l'eau est libérée selon l'équation suivante :



D'après cette équation, il peut être constaté que la perte de masse correspondante à un gramme molécule d'eau (18g) est due à la déshydroxylation d'un gramme molécule (74g) d'hydroxyde de calcium. Cependant, il y a toujours une possibilité d'une carbonatation des CH, même si un bon soins a été mis en préparation et conservation des échantillons. Ainsi, la quantité du CH doit être corrigée en utilisant la quantité du CaCO<sub>3</sub> décomposée comme montrée :



Cette décarbonatation se produit couramment dans une température de l'ordre de 680 à 780°C. D'après l'équation dessus, il peut être observé qu'un gramme molécule de CO<sub>2</sub> (44g) est généré de la décomposition de un gramme molécule de CaCO<sub>3</sub> (100g). Cependant, cette masse de CaCO<sub>3</sub> est produite, en premier lieu, de la carbonatation d'un gramme molécule de CH (74g). Ainsi, la perte de masse d'un gramme molécule de CO<sub>2</sub> (44g) correspond à un gramme molécule de CH (74G).

Pour prendre en compte la teneur en portlandite totale, l'équation suivante est utilisée [112]:

$$CH_{tot} = \Delta CH \times M_{Ca(OH)_2}/M_{H_2O} + \Delta CC \times M_{Ca(OH)_2}/M_{CO_2} \quad (18)$$

Avec :

$\Delta CH$ : perte de masse due à la déshydratation des CH;

$\Delta CC$ : perte de masse due à la décarbonatation de la calcite;

$M_{Ca(OH)_2}$ : masse molaire de la portlandite (74 g.mol<sup>-1</sup>);

$M_{H_2O}$ : masse molaire d'eau (18 g.mol<sup>-1</sup>);

$M_{CO_2}$ : masse molaire du dioxyde de carbone (44 g.mol<sup>-1</sup>).

Escalante Garcia et al. [48] ont observé que la quantité d'hydroxyde de calcium (CH) diminue avec l'augmentation du taux de substitution du laitier dans le mélange ; pendant les 7 premiers jours, les valeurs des CH pour les ciments purs et composés étaient similaires, mais après 14 jours d'hydratation celles des ciments composés diminuaient légèrement, cette diminution était remarquable après 28 jours [23,79 et 113]. Ils ont expliqué ces résultats par le fait qu'après 14 jours, le ciment produit les CH et le laitier les consomme.

Dans l'étude faite par Bougara et al. [15] sur deux mélanges ciment – laitier d'origines différentes, les taux des CH à 1 jour d'hydratation sont légèrement élevés que ceux d'un ciment ordinaire, possiblement du à l'augmentation du rapport E/C comme résultat de 50% de dilution avec le laitier. A long terme, en général, il y a une légère chute dans le taux des CH dans les ciments composés, qui indique une réaction pouzzolanique, cependant, une envergure à long terme et une utilisation d'un rapport E/C élevé doivent être assurés pour confirmer ce résultat. La quantité des CH présente dans les ciments au laitier est considérablement élevée suggérant que le taux de réaction des deux laitier est faible. (Voir fig.2.11)

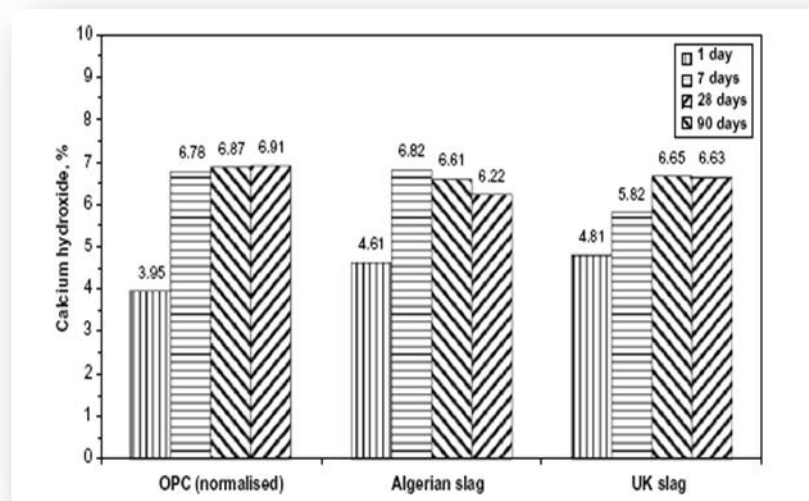


Fig.2.11- Quantités des CH dans les trois pâtes à différents âges [15]

### 2.3.3 Eau non évaporable

L'eau est un élément essentiel de la microstructure des matrices cimentaires, elle participe au développement des propriétés mécaniques et physiques du béton.

Différents auteurs ont proposé des classifications des différents états de l'eau dans la pâte de ciment en général et dans l'unité élémentaire des C-S-H en particulier [114]. On adoptera une classification simplifiée basée sur celle de Sierra [115] (Figure 2.12).

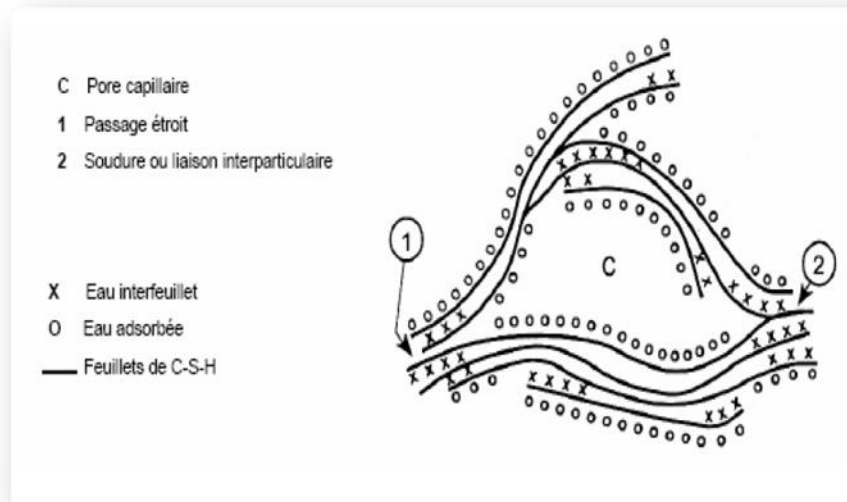


Fig.2.12- Représentation schématique des feuillets de C-S-H, modèle de Feldman et Sereda revu par Sierra [115]

L'eau ainsi associée se trouve sous trois formes distinctes selon leurs énergies de liaison avec le solide :

#### a) l'eau hydroxylique

Elle est constituée d'hydroxyde  $\text{OH}^-$  qui sont liés soit à des atomes Si soit à des atomes Ca et qui font partie intégrante du solide. Ces molécules sont situées sur les deux faces de feuillets, c'est pour cela qu'on l'appelle « eau liée chimiquement » ou « eau non évaporable ». La quantité de cette eau augmente avec l'hydratation, mais, dans une pâte saturée, l'eau liée ne peut jamais être plus que la moitié de l'eau totale. Dans le cas d'un ciment bien hydraté, elle représente environ 18% de la masse des matériaux anhydres, cette proportion s'élève à 23% pour un ciment complètement hydraté et possède une densité moyenne de 1,2. Ces caractéristiques font d'elle un composant très stable qui ne s'évapore qu'assez difficilement. Elle ne peut être « déplacée » que sous de sévères conditions de séchage (au four)[83].



**b) l'eau inter feuillet**

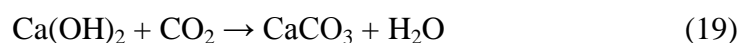
Cette eau est retenue entre les feuillets de C-S-H par le biais de ponts d'hydrogène avec les hydroxyles. Elle est directement liée au taux d'humidité du béton qui, en dessous de 30%, provoque son évaporation. La densité moyenne de cette eau est de l'ordre de 1.

**c) l'eau adsorbée**

Elle est située entre les lamelles constituant le C-S-H et sa liaison avec le solide se fait à l'aide des liaisons hydrogènes. Cette eau y est présente sous forme structurée et a une densité moyenne de 1. L'arrangement moléculaire vient du fait que ces lamelles exercent un champ de forces sur l'eau présente dans les espaces inter lamellaires à faibles dimensions. Si le degré d'humidité du milieu devient inférieur à 50%, cette eau adsorbée peut être facilement retirée

**2.3.3.1 Mesure de l'eau non évaporable**

L'eau liée chimiquement ou l'eau non évaporable, est couramment utilisée comme indicateur de l'avancement de la réaction d'hydratation. Pour les ciments composés, elle représente le résultat de la contribution des fractions de ciment et laitier qui ne peuvent pas être séparées. Bien que ce paramètre soit fréquemment utilisé pour mesurer le degré d'hydratation, il reste une mesure non absolue, parce que ni la composition du produit d'hydratation majeur CSH ni la stœchiométrie de la réaction ne sont encore bien définies [2]. Ce paramètre peut être mesuré par les analyses thermogravimétriques, en effectuant d'abord le séchage de l'échantillon pour enlever toute l'eau évaporable. La technique est essentiellement la chauffe de l'échantillon pour libérer l'eau évaporable en premier, puis le brûler à 1000°C jusqu'à atteindre une masse constante. Le pourcentage de l'eau non évaporable est ainsi exprimé par le rapport de la perte de masse à la masse brûlée. Il y a cependant, une perte de masse due à la décomposition du CaCO<sub>3</sub> environ à 600-780°C, ainsi la masse totale doit être corrigée en prenant cela en compte. Malgré que quelques travaux de recherche ne prennent pas cette correction en considération. Nilsson [116] a sélectionné une température de 600°C pour séparer l'eau et le dioxyde de carbone, alors il n'a pas besoin de correction. Ainsi, il a observé plus tard qu'il y a environ 10% d'eau libérée entre 600 et 1000°C. D'autres chercheurs [127, 128] ont sélectionné une température de 400°C pour calculer la quantité d'eau combinée des hydrates de silicate de calcium seulement. Aussi une correction pour la quantité de la perte d'eau non évaporable est nécessaire, parce que quand le CH se carbonate, quelque eau non évaporable sera libérée et devient évaporable. (l'équation ci dessous)



Ainsi, la perte de masse due à l'eau non évaporable peut être calculée par l'équation suivante [112]:

$$W_{ne} = W_T - A_2 + \frac{18}{44} A_2 \quad (20)$$

Avec

$W_{ne}$  : la masse actuelle de l'eau non évaporable (eau liée) ;

$W_T$  : la perte de masse totale ;

$A_2$  : l'aire en dessous de la courbe de décarbonatation,

$$\text{Le pourcentage de l'eau non évaporable} = \frac{W_{ne}}{W_i} \times 100 = \frac{W_{ne}}{W_i} \times 100$$

Avec

$W_i$  = la masse allumée de l'échantillon

Si on considère la plage de température de 105°C à 450°C ; la quantité d'eau non évaporable est [48]:

$$ENE = [(W_{105^\circ} - W_{450^\circ}) / W_{450^\circ}] \times 100 \quad NEW = \frac{W_{105^\circ} - W_{450^\circ}}{W_{450^\circ}} \times 100 \quad (21)$$

Avec :

$W_{105^\circ}$ : perte de masse à 105°C

$W_{450^\circ}$ : perte de masse à 450°C

Dans les ciments composés, pour chaque période d'hydratation correspond un ensemble de degrés d'hydratation ou fraction de ciment et une valeur d'eau non évaporée totale ( $ENE_T$ ). Cette dernière peut être considérée comme composée de deux parties [69] :

$$ENE_T = ENE_C + ENE_R \quad NEW_T = NEW_C + NEW_R \quad (22)$$

Avec :

$ENE_C$  : la contribution de la fraction du ciment Portland ;

$ENE_R$  : la contribution du matériau de remplacement.

Les deux ciments mélangés (laitier S1 et laitier S2) étudiés par Escalante Garcia et al. [48] ont donné des valeurs d'eau liée plus élevées que celles du ciment ordinaire, cet effet est plus remarquable pour le mélange renfermant le laitier S1 le plus réactif (ayant la fraction vitreuse la plus élevée), les mêmes résultats sont notés pour un taux de remplacement faible (30%). Cela veut dire que les laitiers accélèrent l'hydratation du ciment et contribuent à l'eau liée avec leurs propres

produits d'hydratation. Ces résultats sont confirmés par Escalante Garcia [69], où il a établi une relation linéaire entre le degré d'hydratation et la quantité d'eau liée (voir fig.2.13). De même, la quantité d'eau liée à 90 jours d'hydratation exprimée comme pourcentage de la perte de masse à 450°C corrèle bien avec les résistances atteintes dans le travail fait par Bougara et al [15]. L'eau liée estimée pour le laitier Anglais était approximativement 22% plus élevée que celle estimée pour le laitier Algérien, ce qui explique la résistance élevée du laitier Anglais à 90 jours. Ces résultats sont en accord avec d'autres recherches [48,70].

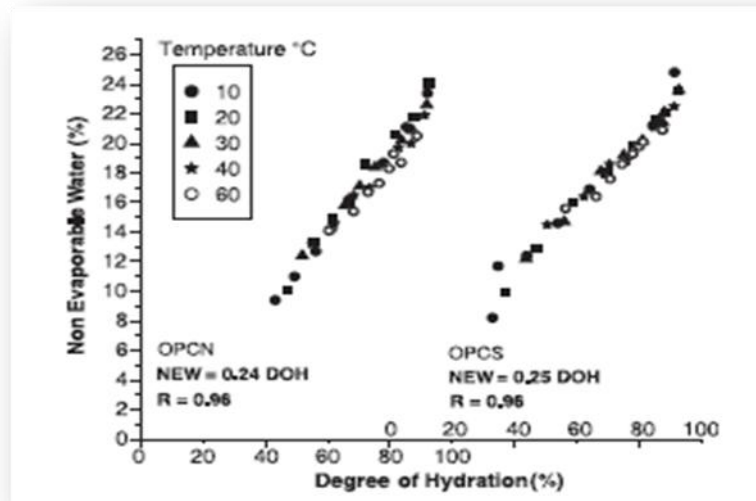


Fig.2.13 – degré d'hydratation en fonction de la quantité d'eau liée pour les ciments purs et les ciments mélangés [69]

L'eau liée est trouvée d'après les résultats de plusieurs recherches que c'est un paramètre très important dans l'évaluation de la réactivité parce qu'elle est liée aux produits d'hydratation qui sont responsables de l'évolution de la résistance à la compression des pâtes mélangées.

## II.4 Conclusions

La réactivité des ciments composés peut être déterminée par la quantification de leurs degrés d'hydratation et plus précisément le degré d'hydratation de l'ajout cimentaire (tel que le laitier). Le degré d'hydratation, généralement connu comme étant le rapport de la quantité de ciment hydraté à l'instant (t) à la quantité initiale du ciment [89], peut être calculé par l'analyse thermogravimétrique qui est l'objectif de notre travail, en quantifiant l'eau liée chimiquement aux hydrates CSH et à la portlandite dans des plages de température bien spécifiées, l'évolution de la chaleur d'hydratation par l'analyse calorimétrique, le contenu en phases amorphes détectées par la DRX, la quantification de la phase anhydre du laitier dans la pâte durcie en utilisant l'analyse d'image par microscopie, ou

bien par la dissolution sélective EDTA qui quantifie le laitier non réagi. Ces méthodes restent toujours non précises dans le calcul du degré d'hydratation des ajouts cimentaires parce que contrairement au processus d'hydratation dans le ciment Portland ordinaire, le processus d'hydratation des ciments composés est considérablement plus complexe et reste toujours mal compris.

# **Chapitre III – Analyses thermogravimétriques**

### 3.1 Introduction

Ce chapitre est constitué essentiellement de deux parties; une partie comprenant la présentation de l'analyse thermogravimétrique, les différentes méthodes de la thermogravimétrie, les différentes courbes thermogravimétriques, les applications de cette analyse, et l'interprétation de la courbe thermogravimétrique idéale.

La deuxième partie est consacrée à l'analyse des résultats des essais thermogravimétriques des différents échantillons de pâtes hydratées à 1, 7 et 90 jours sous différentes cures de températures, en variant le taux de substitution de laitier, la finesse du laitier et le rapport E/C.

### 3.2 Présentation de l'analyse thermogravimétrique

Le terme « analyse thermique » désigne un ensemble de techniques permettant la mesure de caractéristiques d'un corps ou d'un système en fonction de la montée en température.

Les mesures sont effectuées le plus souvent en continu, l'échantillon étant soumis à un cycle de températures programmé. Les domaines de températures explorés les plus courants s'étendent de la température ambiante jusqu'à 1000 et 1600°C.

On distingue essentiellement deux techniques :

- L'analyse thermique pondérale ou thermogravimétrique.
- L'analyse thermique différentielle.

L'analyse thermique pondérale (ATP) ou l'analyse thermogravimétrique (ATG) permet l'étude d'espèces ou de systèmes réactionnels dont la transformation au cours du cycle de température s'effectue avec variation de masse. C'est une technique expérimentale d'étude macroscopique de la matière. Elle est le fait de quatre acteurs : l'échantillon, la masse, le temps et l'environnement. C'est le cas des systèmes donnant lieu à des réactions de décomposition avec formation de gaz, vapeur ou tout produit volatil :

- Réactions de déshydratation, décarbonatation, combustion etc..., qui donnent lieu à des pertes de poids.
- Réactions d'oxydation par action de laitier, carbonatation, hydratation etc..., qui conduisent à des gains de poids.

Cette analyse consiste à enregistrer en continu les variations de masse d'un échantillon soumis à une loi de chauffe dans une ambiance gazeuse donnée depuis la température ambiante jusqu'à 1150°C ou plus. elle met en évidence, d'une façon quantitative, des variations de masse de l'échantillon correspondant à la déshydroxylation des hydrates (CSH et  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ) et à la décomposition du  $\text{CaCO}_3$  de carbonatation et des granulats.

On fait souvent appel à cette technique pour déterminer la stabilité thermique des composés minéraux ou organiques, pour connaître ou contrôler l'état d'hydratation de différents matériaux, pour isoler les phases intermédiaires qui prennent naissance pendant le traitement thermique d'un corps pur ou d'un mélange de plusieurs substances, pour déceler la présence éventuelle d'impuretés dans un constituant, pour suivre une oxydation ou une réduction, pour calculer les paramètres cinétiques des réactions de décomposition ou d'oxydation.

### 3.2.1 Différentes méthodes de la thermogravimétrie

La thermogravimétrie est une technique qui peut être effectuée suivant trois méthodes différentes :

1. *Méthode dynamique* : celle-ci est la méthode directe, par laquelle l'échantillon est chauffé à une vitesse constante et la masse est enregistrée sans interruption. Cette méthode est la plus directe et la plus rapide.
2. *Méthode semi iso thermique* : cette méthode est développée par El Jazairi et Illston [119]. Dans cette méthode, la température est constante chaque fois que le pic est atteint, jusqu'à ce que la réaction soit complétée, après laquelle la vitesse de réchauffement est continuée.
3. *Méthode de carbonatation* : dans cette méthode, qui est proposée par Butter et Morgan [120], l'échantillon est complètement carbonaté avant l'essai. Puis, l'hydroxyde de calcium contenu est alors calculé de la quantité du dioxyde de carbone libéré quand le  $\text{CaCO}_3$  est décomposé. Son avantage est qu'elle élimine l'erreur commise par la carbonatation partielle de l'échantillon avant l'essai.

### 3.2.2 Appareil de mesure

Les techniques thermogravimétriques sont adaptées à l'étude des variations de masse. Les mesures s'effectuent à l'aide de thermo balances, qui comportent trois parties essentielles : la balance proprement dite, qui assure la pesée en continu de l'échantillon, le four avec sa régulation de température et le dispositif d'enregistrement. (voir figure 3.1)

La balance type est composée d'un fléau dont le centre de gravité est confondu avec son axe de rotation réalisé par ruban de torsion. Le fléau est fabriqué soit d'une matière de faible coefficient de dilatation (silice, Invar), soit d'une matière de forte conductivité thermique (aluminium...). La géométrie de celui-ci impose un compromis entre rigidité et faible inertie mécanique. Le moteur, électromagnétique, est constitué d'un aimant et d'une bobine (cadre mobile ou autre) ; la bobine est soit solidaire du fléau, soit solidaire du bâti. Dans le cas où la bobine est solidaire du fléau,

l'alimentation en courant par le ruban de torsion est nécessaire pour éviter toute force parasite additionnelle.

Le four d'un thermogravimètre doit répondre aux objectifs suivants : température élevée, grande zone homogène, grande mobilité en montée en température comme en descente, fonctionnement sous atmosphère d'échantillon contrôlée, très fort rejet du champ magnétique lié au courant de chauffage et peu d'échauffements de la balance par convection ou rayonnement.

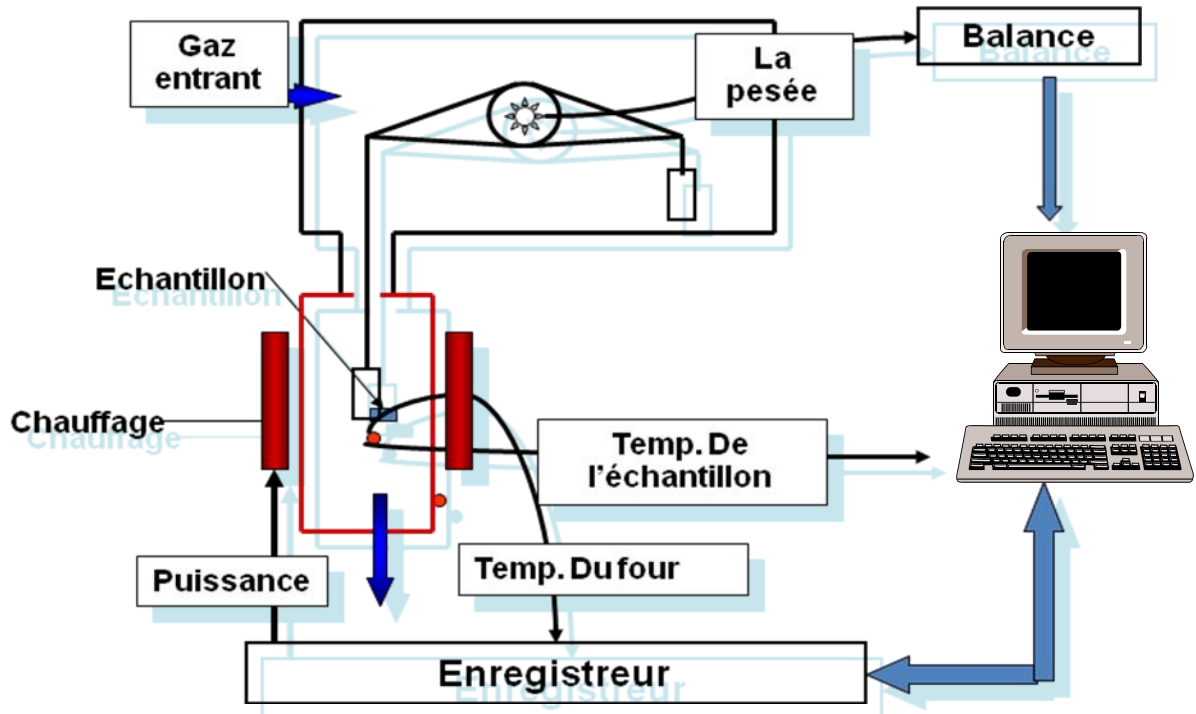


Fig.3.1.- Principe de fonctionnement de la thermo balance d'analyseur thermogravimétrique

### 3.2.3 Domaines d'application de la thermogravimétrie

L'analyse thermogravimétrique est largement utilisée dans la recherche scientifique :

- Détermine la température et le changement de poids des réactions de décomposition.
- Peut être utilisée pour déterminer le contenu en eau.
- Peut être utilisée pour mesurer les vitesses d'évaporation, telles que la mesure des émissions volatiles des mélanges de liquide.
- Aide à identifier les matériaux plastiques ou inorganiques par la mesure de température des scissions liées dans des atmosphères inertes ou de l'oxydation en air ou oxygène.
- Utilisée pour mesurer le poids des fibres de verre et les matériaux remplis inorganiques dans les plastiques, laminates, paints, primers, et les matériaux composites par la naissance du



polymère résine. Le matériau remplis peut ainsi être identifié par XPS et/ ou microscopie. Le matériau remplis peut être le carbone noir,  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{CaCO}_3$ ,  $\text{MgCO}_3$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Al}(\text{OH})_2$ , argile caolin, ou la silice pour instance.

- Peut mesurer les matériaux remplis ajoutés à quelques alimentations, tels que les gels de silice et le dioxyde de titanium.
- Peut déterminer la pureté du minéral, constituant inorganique ou du matériau organique.
- Distingue différentes compositions minérales d'après de larges types de minéraux, tels que le borax, l'acide borique, et les gels de silice.

### 3.2.4 Types de courbes thermogravimétriques

Les courbes se présentent sous l'allure de pics successifs orientés vers le haut ou vers le bas selon que la réaction est endothermique ou exothermique. La proportionnalité entre l'aire d'un pic et la quantité de chaleur dégagée ou absorbée par l'échantillon, elle-même proportionnelle à l'enthalpie de la réaction conduit à des applications quantitatives, mais l'interprétation quantitative est assez délicate. Outre les applications déjà données de la thermogravimétrie, l'ATD est très utilisée pour étudier la clinkérisation, certaines transformations allotropiques, l'évolution de polymères, etc... Différentes familles de courbes TG peuvent être observées (figure 3.2) :

courbe1 : pas de décomposition avec perte de masse sur la gamme de température. Une transformation, une fusion, une polymérisation ou une autre réaction a pu avoir lieu ; il faut utiliser une autre technique pour en savoir plus (couplage DSC, par exemple). Aucun produit volatil ne s'est échappé ;

courbe2 : perte de masse rapide, souvent caractéristique d'une évaporation ou d'une déshydratation ;

courbe3 : décomposition de l'échantillon en une seule étape. On peut ainsi définir la limite de stabilité en fonction de la température, et en déduire des paramètres cinétiques tout comme la stoechiométrie de la réaction ;

courbe4 : décomposition en plusieurs étapes. Un ensemble de températures de limite de stabilité peut être défini pour chaque étape. Des études stoechiométriques de réaction et ou cinétiques complexes peuvent être réalisées ;

courbe5 : prise de masse liée à la réaction de l'échantillon avec l'atmosphère, exemple typique d'une oxydation d'un métal donnant un composé non volatil ;

courbe6 : ensemble de réactions donnant lieu à une prise puis à une perte de masse (par exemple, une réaction d'oxydation, l'oxyde se décomposant à plus haute température).

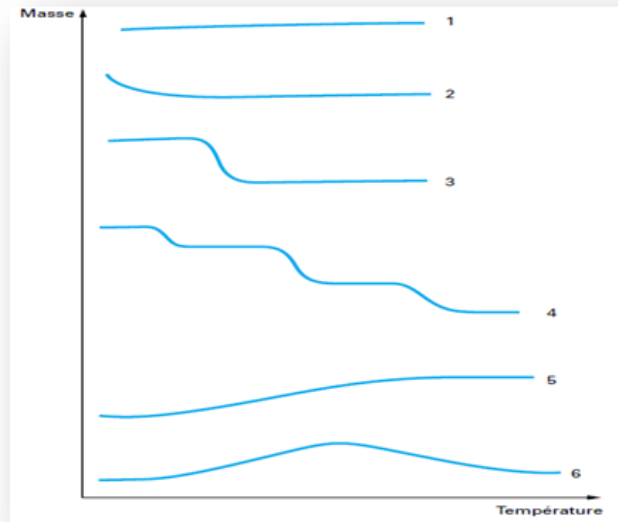


Fig. 3.2 - Différentes familles de courbes observées en thermogravimétrie

### 3 2.5 Courbe thermogravimétrique idéale

La figure ci dessous donne un exemple de courbes thermogravimétriques d'ATG et d'ATD d'une pâte de ciment qu'on peut interpréter comme suit [2]:

1. Au dessous de 140°C : cette région est attribuée à la déshydratation d'eau libre de la matrice cimentaire hydratée [121, 122]
2. Entre 140-400°C : c'est la région de température moyenne de la décomposition des produits d'hydratation (CSH, CAH, AFt et AFm) [121, 122]
3. Entre 400-500°C : c'est la région de température de décomposition des CH. [121,122, 123, 124]
4. Entre 500-750°C : c'est la région correspondant à la décomposition des carbonates, les aluminates hydratées et l'étape finale de décomposition des CSH. [121,123]
5. Au-delà de 700°C : il a été rapporté que c'est la région de recristallisation des nouvelles phases nées des minéraux de ciment hydratés.[123, 124]

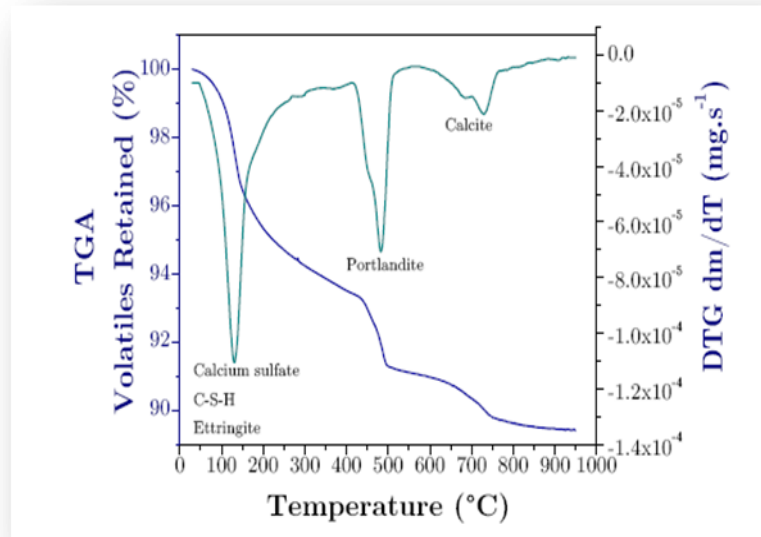


Fig 3.3- Courbes ATG et ATD d'un ciment hydraté pendant 12 heures [2]

### 3.3 Essais thermogravimétriques réalisés

#### 3.3.1 Matériaux utilisés

Nous avons utilisé un ciment Portland ordinaire CEM I 52.5N provenant de Lafarge, ayant une surface spécifique de 420 m<sup>2</sup>/kg et un laitier granulé de haut fourneau produit par l'usine sidérurgique d'El-Hadjar (Annaba). Le laitier utilisé est broyé dans un broyeur à boules jusqu'à obtention de différentes surfaces spécifiques (250 m<sup>2</sup>/kg, 310 m<sup>2</sup>/kg, 410 m<sup>2</sup>/kg, et 500 m<sup>2</sup>/kg). La composition chimique de ces deux matériaux est présentée dans le tableau suivant :

Tableau 3.1- Composition chimique des matériaux utilisés

(%)	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Mn <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	MgO	CaO	Na <sub>2</sub> O	K <sub>2</sub> O	TiO <sub>2</sub>	LOI	SO <sub>3</sub>
CEMI 52.5N	22.81	7.68	3.09	0.07	1.14	58.13	0.32	0.71	0.35	5.37	-
Laitier	38.20	7.96	4.68	2.04	3.82	42.18	0.20	0.65	0.33	-1.06	0.47

L'humidité est de 18% pour le ciment Portland et 0% pour le laitier, l'indice hydraulique du laitier [(CaO+MgO+Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)/SiO<sub>2</sub>]=1.41 et sa teneur en verre= 97.9% .

### 3.3.2. Préparation des échantillons

Les échantillons de pâtes sont préparés avec un rapport eau/liant variant de 0.35 à 0.45 et coulés dans des moules cubiques de 20 mm de côté. Ces échantillons sont couverts d'une couche de tissu humide pendant 24 h pour éviter l'évaporation. Ils sont ensuite démoulés et conservés dans un bassin d'eau sous des températures variant de 20, 40 à 60°C jusqu'à l'âge de l'écrasement. Après les essais de compression, les fragments de pâtes (petits morceaux) sont pris à partir des cubes écrasés pour l'essai thermogravimétrique à différents âges (1, 3, 7, 28 et 90 jours). Ces fragments sont submergés dans l'acétone pour arrêter l'hydratation et empêcher la carbonatation, ensuite séchées dans un dessiccateur. Et enfin, ils sont broyés pour les faire ensuite passer au tamis de 63  $\mu\text{m}$ .

### 3.3.3 Déroulement de l'essai thermogravimétrique

Le thermogravimètre utilisé dans cette recherche est le modèle Perkin Elmer Pyris1.(voir figure 3.4), les échantillons préparés sont chauffés de la température ambiante jusqu'à 1000°C avec une vitesse de 10°C/min. L'environnement de chauffe (four) est maintenu dans une atmosphère de gaz nitrogène ayant un débit de 15 ml/min. Le four est refroidi rapidement avec de l'eau de 1000°C à 100°C. Le porte échantillon utilisé est en céramique. Avant le commencement des essais, le calibrage du dispositif est effectué. L'essai est facile et ne demande généralement que 40 min. les différentes étapes de déroulement de l'essai thermogravimétrique sont montrés dans la figure 3.5.



Fig.3.4- Le thermogravimètre Perkin Elmer Pyris1



**Préparation de l'échantillon**



**Remplissage de la creuset**



**Taille de la creuset**



**Emplacement des creusets sur la platine**



**Emplacement dans le four**



**Four chauffé à 1000°C**

Fig.3.5- Déroulement de l'essai thermogravimétrique

### 3.3.4 Paramètres d'étude

Notre étude est basée essentiellement sur la quantification de l'eau liée chimiquement contenu dans les produits d'hydratation de pâtes de ciment au laitier en variant différents paramètres pour avoir plusieurs types d'échantillons.

- Des échantillons renfermant différents taux de substitution de laitier (0%, 30%, 50% et 70%) ayant une finesse de 310 m<sup>2</sup>/kg avec un rapport E/C de 0.4 ;
- Des échantillons renfermant 50% de laitiers ayant des surfaces spécifiques différentes (250 m<sup>2</sup>/kg, 310 m<sup>2</sup>/kg, 410 m<sup>2</sup>/kg et 500 m<sup>2</sup>/kg) avec un rapport E/C de 0.4 ;
- Des échantillons renfermant 50% de laitier ayant une surface spécifique de 310 m<sup>2</sup>/kg et de rapports E/C variant de 0.35 à 0.45.

Tous les échantillons sont hydratés pendant 1, 3, 7, 28 et 90 jours et soumis à différentes cures de température (20°C, 40°C et 60°C).

## 3.4. Présentation des résultats

Dans ce chapitre , on va procéder à l'analyse des résultats des essais thermogravimétriques en étudiant l'effet des différents paramètres (taux de substitution du laitier, finesse du laitier, rapport E/C) sur la perte de masse dans une plage de température de 105°C à 450°C pour les pâtes de ciment au laitier hydratés pendant 1, 7 et 90 jours sous différentes cures de température.

### 3.4.1. Effet du taux de substitution de laitier sur la perte de masse

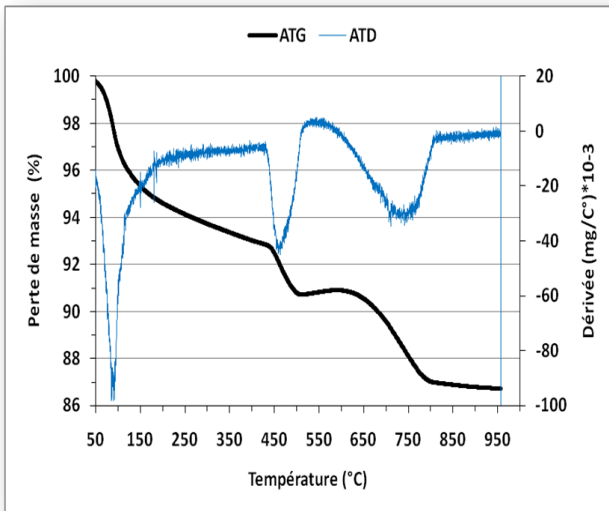
#### 3.4.1.1 Effet du taux de substitution du laitier au jeune âge

##### *a) 1 jour d'hydratation*

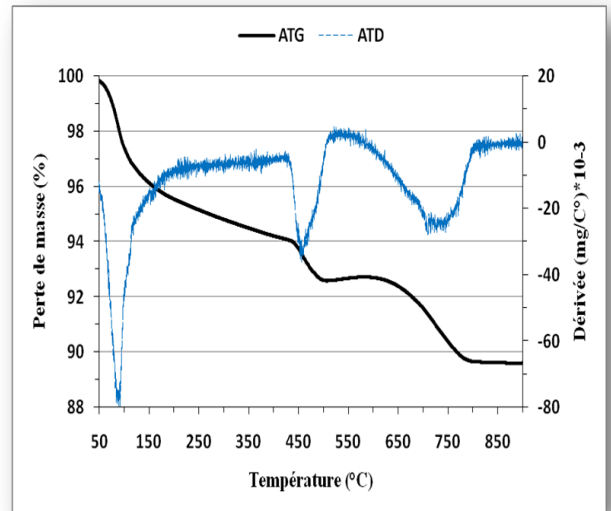
La figure 3.6 représente les courbes thermogravimétriques de pâtes de ciments renfermant différents taux de substitutions de laitier (0%, 30%, 50% et 70%) ayant une surface spécifique de 310 m<sup>2</sup>/kg avec un rapport E/L=0.4 hydratées pendant 1 jour sous une température de cure de 40°C .En général, on a pu remarquer 4 pics essentiels pour tous les types de paramètres étudiés qu'on a interprété en se référant à la littérature comme suit :

- Entre 50 à 150°C : ce pic est dû à l'évaporation de l'eau libre et la décomposition d'une partie des CSH [121, 122]
- Entre 150 et 450°C : c'est la plage de la décomposition des CSH et de l'ettringite [121, 122]
- Entre 450 à 550°C : ce pic est le fait de la décomposition des CH [121,122, 123, 124].

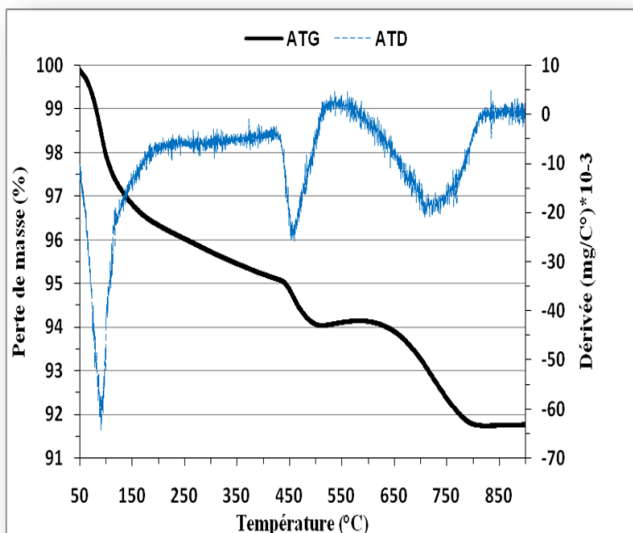
- Entre 650 à 750°C : ce pic est dû à la décarbonatation de la calcite  $\text{CaCO}_3$  s'il ya lieu une carbonatation de la portlandite [121,123].



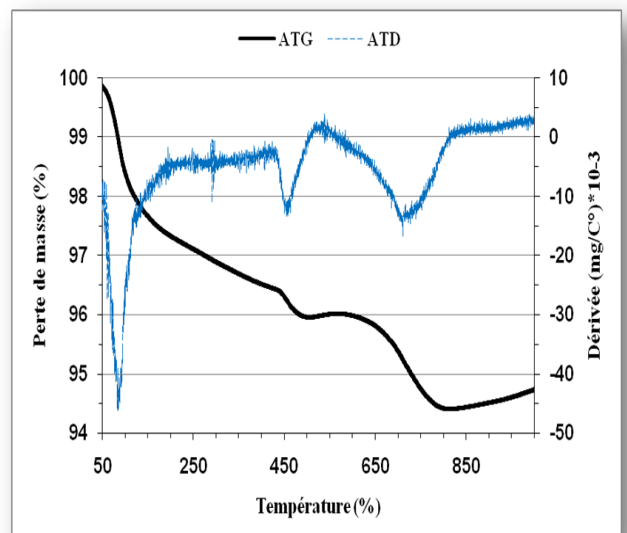
(a)



(b)



(c)



(d)

Fig.3.6 –Courbes thermogravimétriques des pâtes de ciments hydratées pendant 1 jour sous une température de cure de 40°C ; (a) :0% - (b) :30% -(c) :50% et (d) : 70% de laitier.

D'après cette figure, on remarque que les intensités de pics sur les courbes de dérivées (ATD) diminuent avec l'augmentation du pourcentage de laitier dans les mélanges (0%, 30%, 50% et 70%). Cela nous indique que ces intensités ont un rapport avec les pertes de masse représentés



par les courbes (ATG). Comme on peut remarquer que le premier pic se constitue de deux pics dans la plage de température entre 50 à 450°C qui correspond à une grande perte de masse sur les courbes ATG.

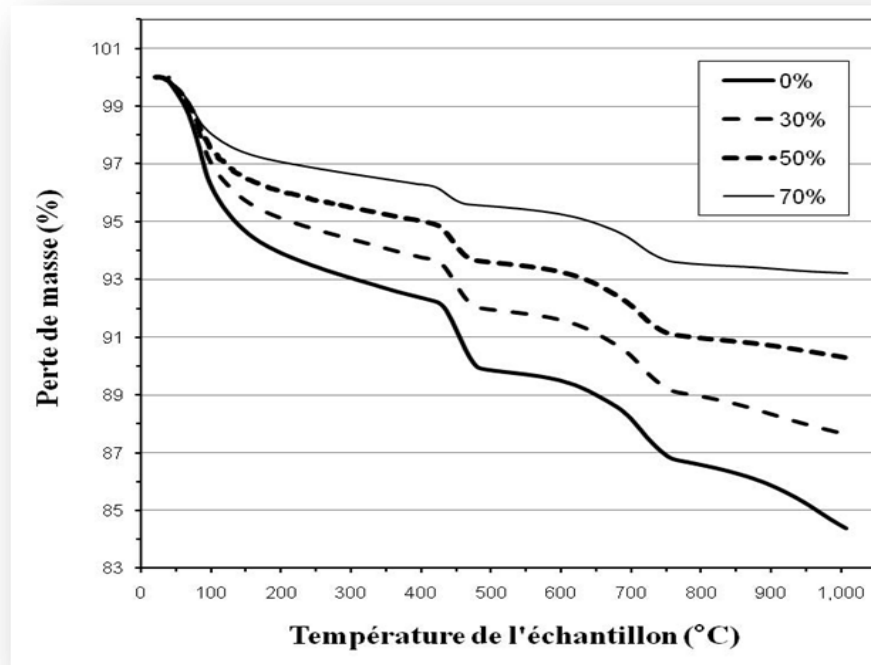


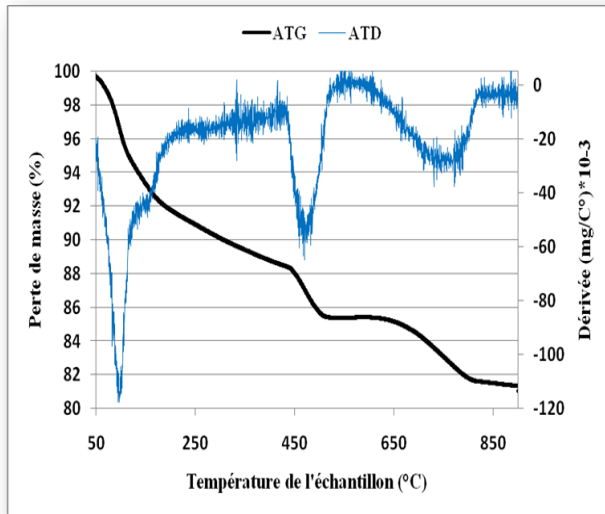
Fig.3.7 – Perte de masse dans les pâtes de ciments renfermant différents taux de substitution de laitier hydratée pendant 1 jour sous une température de cure de 40°C

La figure 3.7 représente l'évolution de la perte de masse de quatre échantillons de pâtes renfermant différents taux de substitution de laitier (0%,30%,50% et 70%) où on remarque que la perte de masse diminue avec l'augmentation du taux de substitution de laitier sur toutes les plages de température. Si la plage de température entre 105 à 450°C est considérée, les valeurs enregistrées de la perte de masse due à l'évaporation de l'eau liée chimiquement aux hydrates CSH sont 4.2% pour l'échantillon sans laitier, 3.44%, 2.9% et 1.98% respectivement pour les échantillons renfermant 30%, 50% et 70% de laitier. Ainsi, il est remarqué que la perte de masse diminue proportionnellement avec l'augmentation du taux de substitution de laitier. Le remplacement d'une partie de ciment par le laitier fait ralentir la réaction d'hydratation. Ce phénomène peut être attribué à l'effet de dilution qui se produit au jeune âge et qui est le résultat de remplacement du ciment par un ajout minéral, ceci résulte moins de quantité de ciment hydraté et par suite réduction de la résistance à la compression [15, 48 et 69]. Comme on peut le constater, l'ajout (le laitier) à ce stade (1 jour d'hydratation) a un effet négatif sur l'eau liée chimiquement contenue dans les hydrates

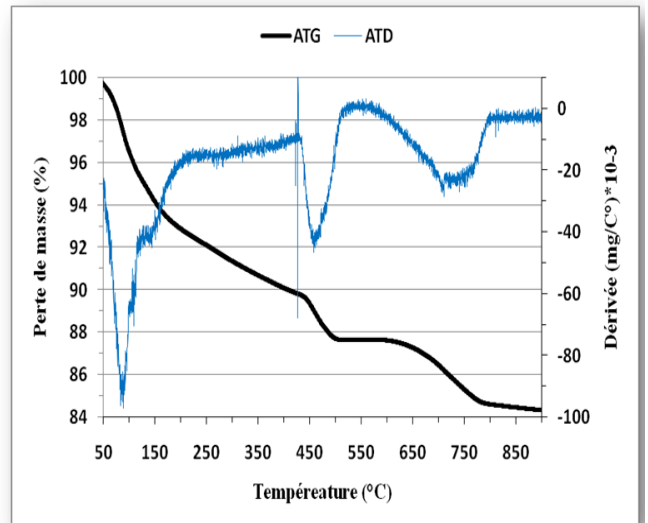


CSH ;une diminution de 47% au total est enregistrée par rapport au mortier témoin (0% de laitier). Cela peut amener à dire que le laitier ne contribue pas positivement à l'hydratation à cet âge.

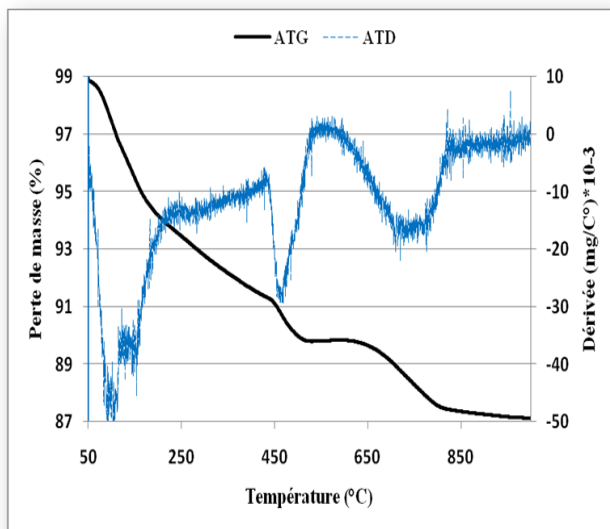
**b) 7 jours d'hydratation**



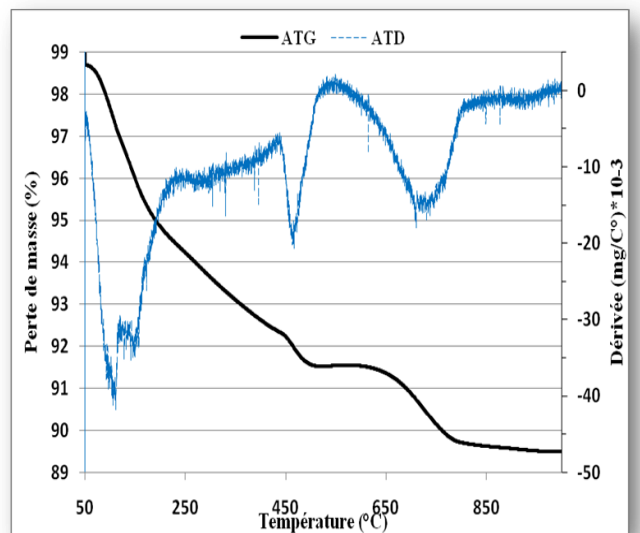
(a)



(b)



(c)



(d)

Fig.3.8 –Courbes thermogravimétriques pour des pâtes de ciments hydratées pendant 7 jours sous une cure de température de 40°C ; (a) :0% - (b) :30% -(c) :50% et (d) : 70% de laitier.

Les résultats des essais thermogravimétriques pour les échantillons de pâtes hydratés à 7 jours et renfermant différents taux de substitutions de laitier ayant une surface spécifique de 310 m<sup>2</sup>/kg avec un rapport E/C=0.4 sous une température de cure de 40°C .sont représentés dans la figure 3.8. Pour ce cas, même comportement est observé sur la diminution de l'intensité des pics (observés sur les courbes ATD) avec l'augmentation des taux de substitution de laitier. Il est constaté l'apparition d'un 4<sup>ème</sup> pic dans les courbes ATD dans la plage de température de 120°C à 160°C qui est probablement lié à l'évaporation de l'eau liée chimiquement contenue dans d'autres phases de produits d'hydratation. [121, 122]. Ce pic devient plus visible avec l'augmentation du taux de substitution de laitier, cela peut être attribué à la contribution des produits d'hydratation du laitier à la formation des hydrates à cet âge. [125].

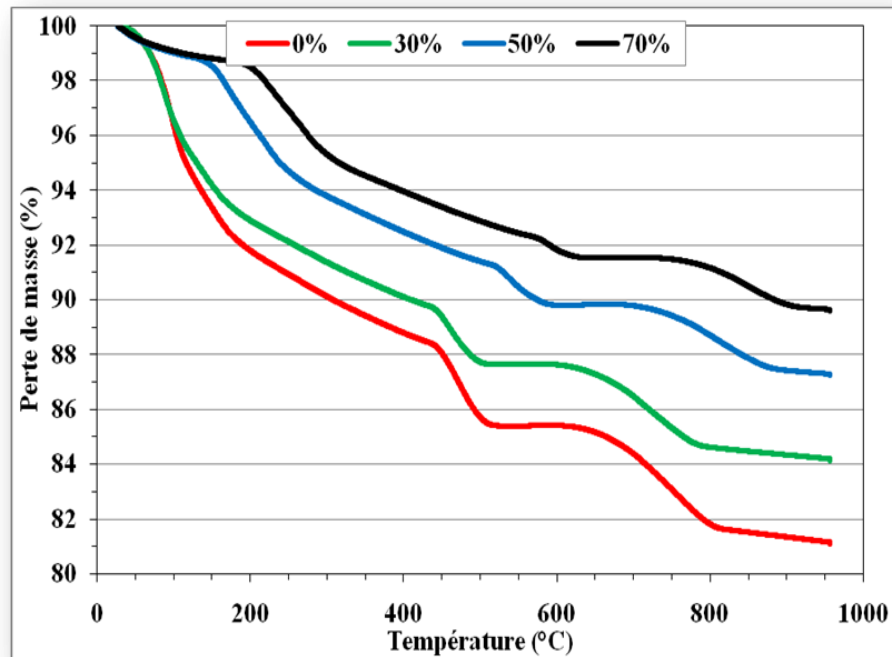


Fig.3.9– Perte de masse dans les pâtes de ciments renfermant différents taux de substitution de laitier hydratée pendant 7 jour sous une température de cure de 40°C

La figure 3.9 représente les courbes de perte de masse (ATG) des quatre échantillons de pâtes renfermant différents taux de substitution de laitier (0%,30%,50% et 70%). Même tendance est relevée sur le comportement des courbes ATG que celles des courbes des échantillons hydratés à 1 jour d'hydratation.

Les résultats obtenus de la perte de masse due à l'évaporation de l'eau liée chimiquement aux hydrates CSH sont 7.77% pour l'échantillon sans laitier, 6.84%, 6.1% et 5.26% respectivement

pour les échantillons renfermant 30%, 50% et 70% de laitier. Une nette augmentation est observée en comparant ces valeurs avec les résultats obtenus pendant la cure de 1 jour due à l'avancement du processus d'hydratation. Il est aussi remarqué que le taux de diminution de la perte de masse représentant l'évaporation de l'eau liée chimiquement à 7 jours d'hydratation n'est pas aussi significatif que celui de 1 jour ; il est de 31% et 14% respectivement pour 1 et 7 jours d'hydratation correspondant à 50 et 70% de taux de substitution de laitier. Cette observation indique la contribution du laitier à l'hydratation malgré que l'effet de dilution reste toujours le plus prépondérant (l'effet de l'hydratation du laitier contre l'effet de dilution) [125].

### 3.4.1.2 Effet du taux de substitution de laitier à long terme

La figure 3.10 représente les résultats des essais thermogravimétriques de pâtes de ciments renfermant différents taux de substitutions de laitier (0% et 50%) ayant une surface spécifique de  $310 \text{ m}^2/\text{kg}$  avec un rapport  $E/C=0.4$  hydratées pendant 90 jours sous une cure de température de  $20^\circ\text{C}$ . On remarque que la forme de ces courbes est relativement beaucoup plus claire et apparente que celle des courbes établies au jeune âge, c'est pour cette raison que la thermogravimétrie est trouvée être la méthode la plus convenable pour l'étude de l'hydratation à long terme [82]. La présence d'un 5<sup>ème</sup> pic dans la courbe ATD représentant l'échantillon renfermant 50% de laitier et son absence dans celle de l'échantillon sans laitier peut être associée à la décomposition des produits d'hydratation du laitier [121, 122].

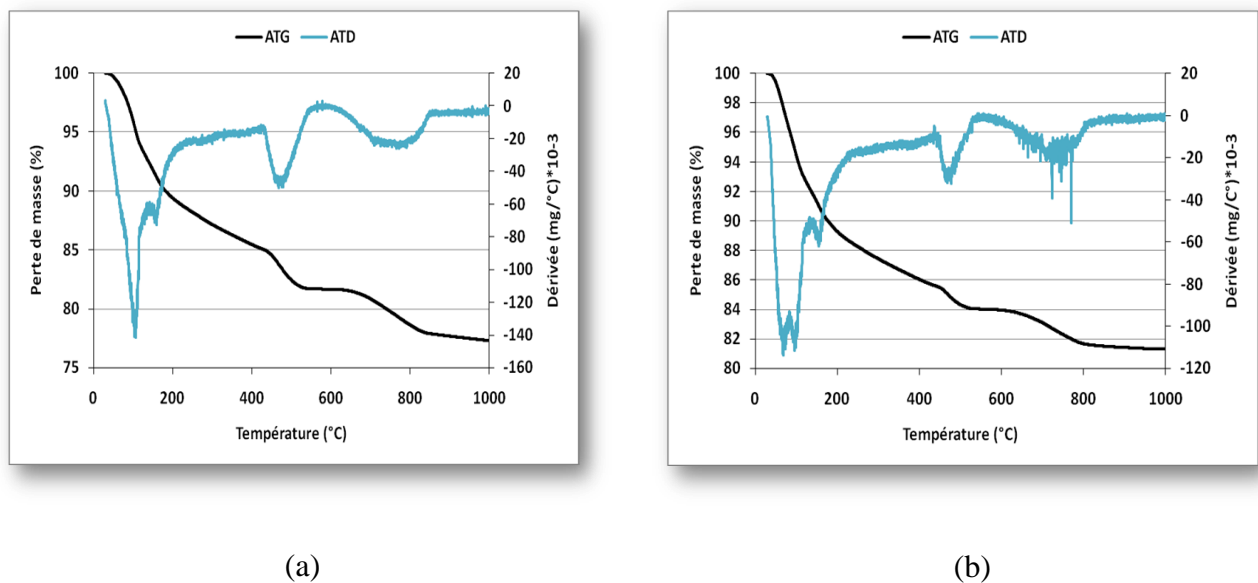


Fig.3.10 –Courbes thermogravimétriques pour des pâtes de ciments hydratées pendant 90 jours sous une cure de température de  $20^\circ\text{C}$  ; (a) :0 % - (b) :50% de laitier.

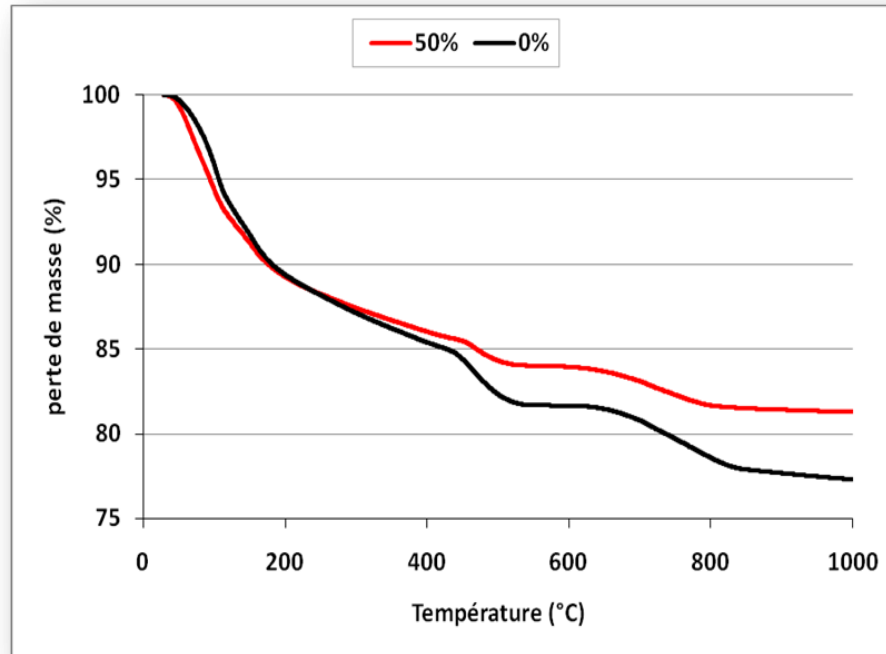
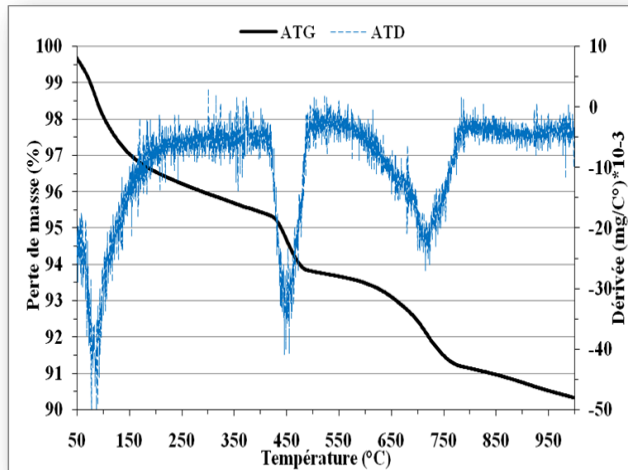


Fig.3.11 Perte de masse dans les pâtes de ciments renfermant différents taux de substitution de laitier hydratée pendant 90 jour sous une cure de 20°C

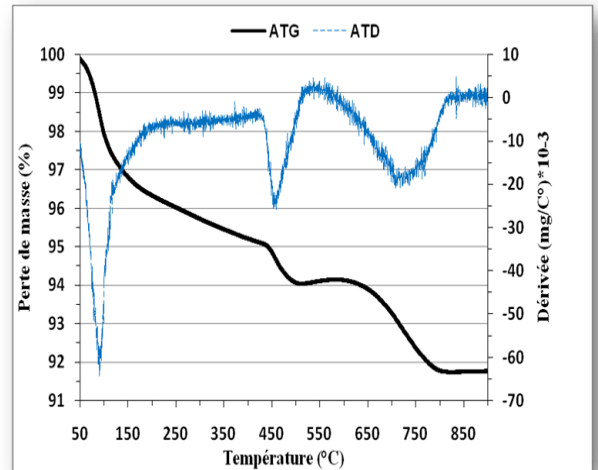
En comparant la perte de masse d'une pâte renfermant 50% de laitier et celle d'un mortier témoin (0%) hydratées pendant 90 jours (voir fig.3.11), il est observé que les deux courbes sont presque similaires dans la plage de température de 105 à 450°C, ce qui peut être expliqué par la quantité importante des produits d'hydratation du laitier obtenue à cet âge. Ceci a accéléré le processus d'hydratation du mélange à long terme. Selon l'allure et l'évolution des courbes représentées, on pense qu'au delà de 90 jours, la perte de masse de l'échantillon avec le laitier atteint ou dépasse celle de la pâte témoin sans laitier.

### 3.4.2. Effet de la finesse du laitier sur la perte de masse

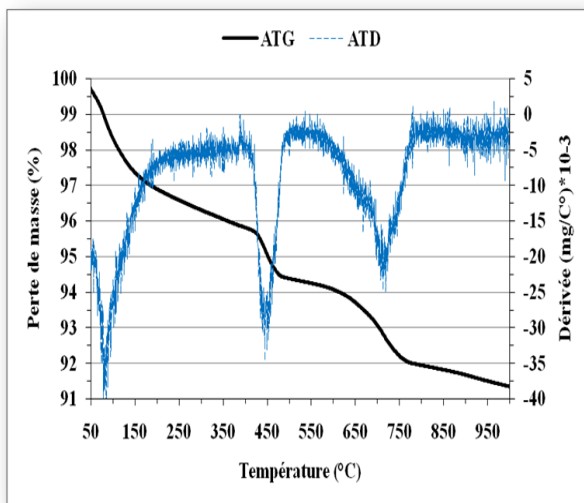
La figure 3.12 représente les courbes thermogravimétriques de pâtes de ciments renfermant 50% de laitier ayant des surfaces spécifiques différentes (250 m<sup>2</sup>/kg, 310 m<sup>2</sup>/kg, 410 m<sup>2</sup>/kg et 500 m<sup>2</sup>/kg) pour un rapport E/C=0.4 hydratées pendant 1 jour sous une cure de température de 40°C. 3 pics significatifs associés à la courbe ATD sont remarqués pour les quatre types d'échantillons.



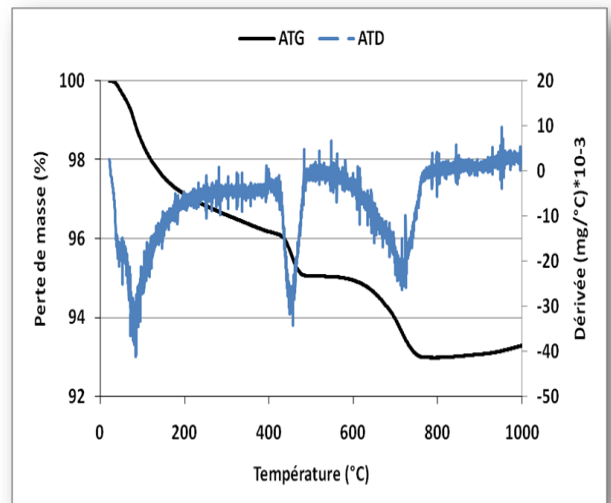
(a)



(b)



(c)



(d)

Fig.3.12 –Courbes thermogravimétriques pour des pâtes de ciments hydratées pendant 1 jour sous une cure de température de 40°C ; (a) :250 m<sup>2</sup>/kg - (b) : 310 m<sup>2</sup>/kg -(c) : 410 m<sup>2</sup>/kg et (d) : 500 m<sup>2</sup>/kg

D'après la figure 3.13, on remarque que la finesse de 310 m<sup>2</sup>/kg donne les plus grandes pertes de masse sur toutes les plages de température considérées, elles sont presque similaires à celles de la finesse de 250 m<sup>2</sup>/kg où leurs courbes ATG sont presque confondues, mais les ciments au laitier ayant des finesses de 410 et 500 m<sup>2</sup>/kg ont des pertes de masses moins importantes, les valeurs de pertes de masse sont d'ordre décroissant.

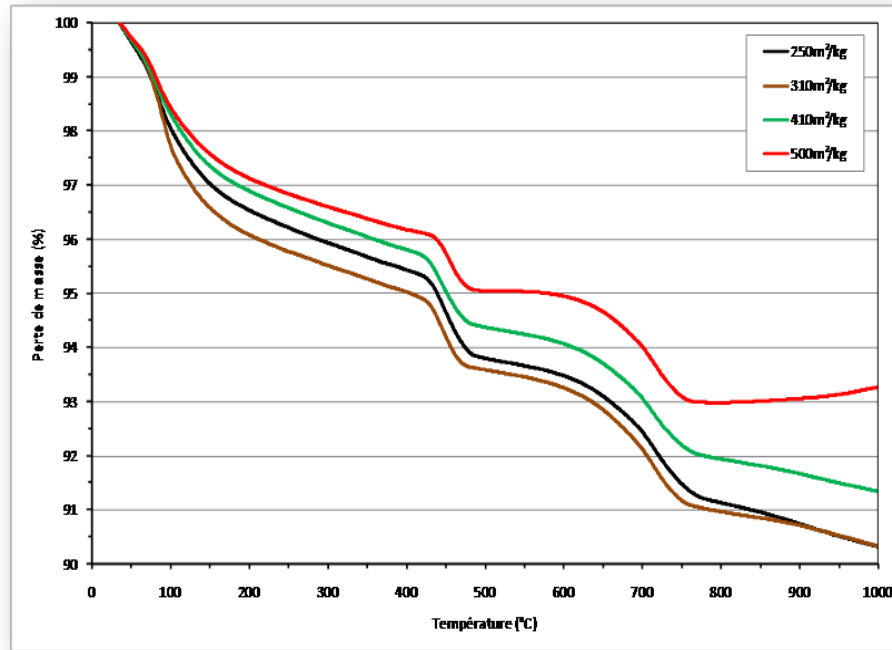
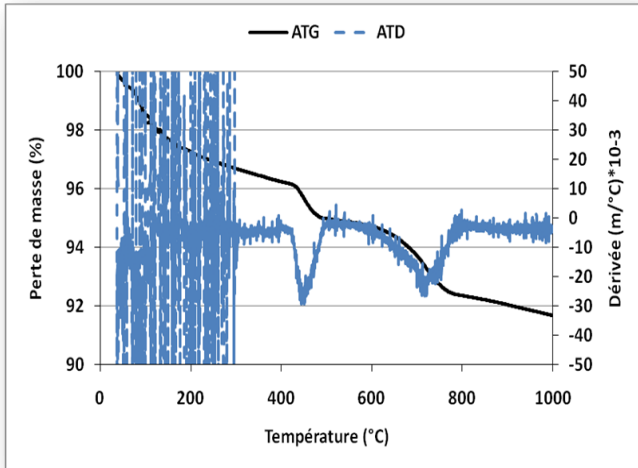


Fig.3.13– Perte de masse dans les pâtes de ciments renfermant 50% de laitier ayant différentes finesses hydratées pendant 1 jour sous une cure de 40°C

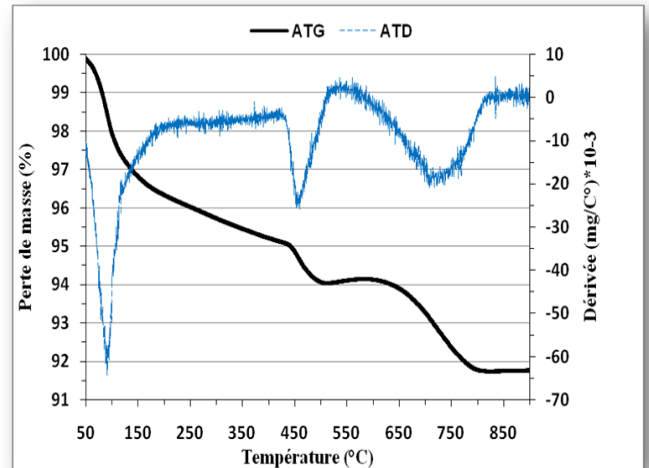
Si on considère les courbes ATG dans la plage de température de 105 à 450°C, les valeurs de perte de masse due à l'évaporation de l'eau liée chimiquement aux hydrates CSH sont 3.25%, 2.9%, 3.14% et 2.62% respectivement pour les finesses de 250, 310, 410 et 500 m<sup>2</sup>/kg. Ces résultats montrent que la perte de masse des pâtes à 1 jour d'hydratation n'est pas tout à fait proportionnelle à la finesse du laitier, ce qui peut être expliqué par le fait que les fines particules du laitier jouent un rôle filler en comblant les vides disponibles dans la matrice cimentaire parce que le laitier n'a pas encore réagi à cet âge.[95]

### 3.4.3. Effet du rapport E/C sur la perte de masse

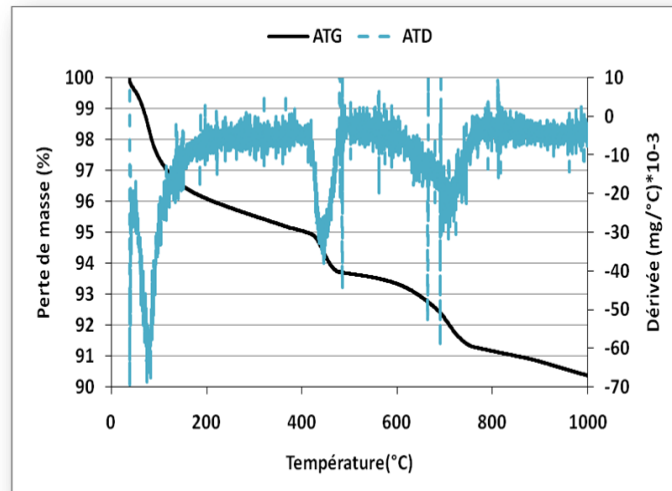
La figure 3.14 représente les courbes thermogravimétriques de pâtes de ciments renfermant 50% de laitier ayant une surface spécifique de 310 m<sup>2</sup>/kg avec différents rapports E/C (0.35, 0.40 et 0.45), hydratées pendant 1 jour sous une cure de température de 40°C. On remarque qu'il y'a 3 pics dans les trois types d'échantillons. Les intensités de ces pics sont presque les mêmes pour les différents rapports E/C.



(a)



(b)



(c)

Fig.3.14 –Courbes thermogravimétriques des pâtes de ciments hydratées pendant 1 jour sous une cure de température de 40°C ; (a) :E/L=0.35 - (b) : E/L=0.4 et (c) : E/L=0.45.

Les courbes ATG des échantillons ayant les rapports E/C de 0.4 et 0.45 (voir fig.3.15) sont confondues sur toutes les plages de températures donnant des pertes de masses plus élevés que celles de l'échantillon avec un rapport de 0.35.

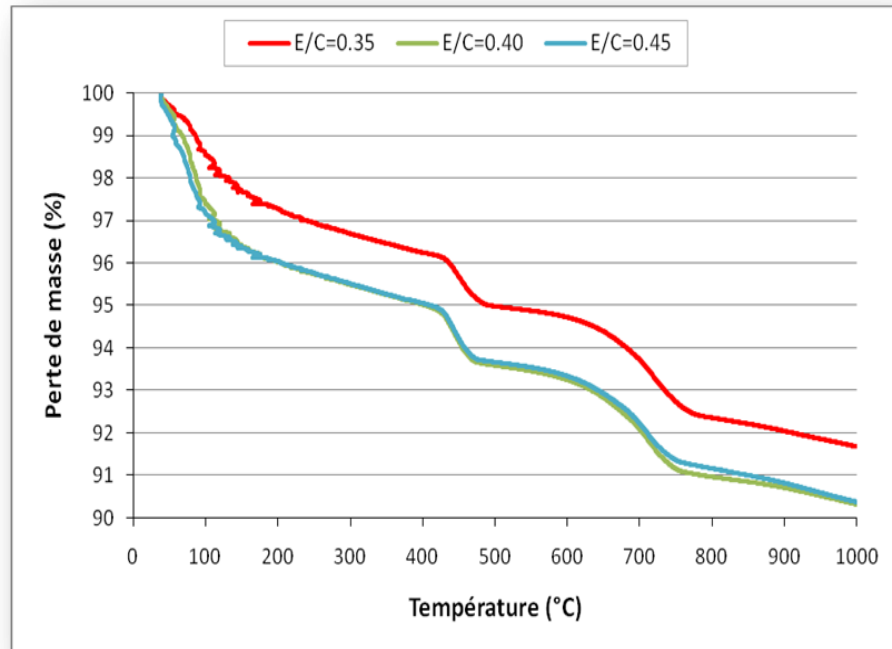


Fig.3.15– Perte de masse dans les pâtes de ciments renfermant 50% de laitier avec différents rapports E/C hydratées pendant 1 jour sous une cure de 40°C

Dans la plage de température de 105 à 450°C, les valeurs de perte de masse augmentent avec l'augmentation des rapports E/C ; elles sont de 2.81%, 2.9% et 3.06% respectivement pour des rapports E/C de 0.35, 0.4 et 0.45. Cela est peut être du à la disponibilité d'eau suffisante pour l'hydratation du ciment ou que l'espace disponible pour la production des hydrates est plus petit pour des faibles rapports E/C [82].

### 3.5 Thermogravimétrie d'un laitier non hydraté (anhydre)

Un échantillon de laitier (en poudre), ayant une surface spécifique de 310 m<sup>2</sup>/kg, est soumis à un essai thermogravimétrique, les résultats obtenus sont représentés sur la figure 3.16.

On peut distinguer 4 pics essentiels :

- 1- Une faible perte de masse dans la plage de température de 50 à 400°C (décomposition).
- 2- Un gain de masse très faible entre 450 et 650°C (désoxydation).
- 3- Une chute de masse très appréciable dans la plage de température de 650 à 750°C (décomposition).
- 4- Un grand gain de masse au-delà de 730°C (désoxydation).



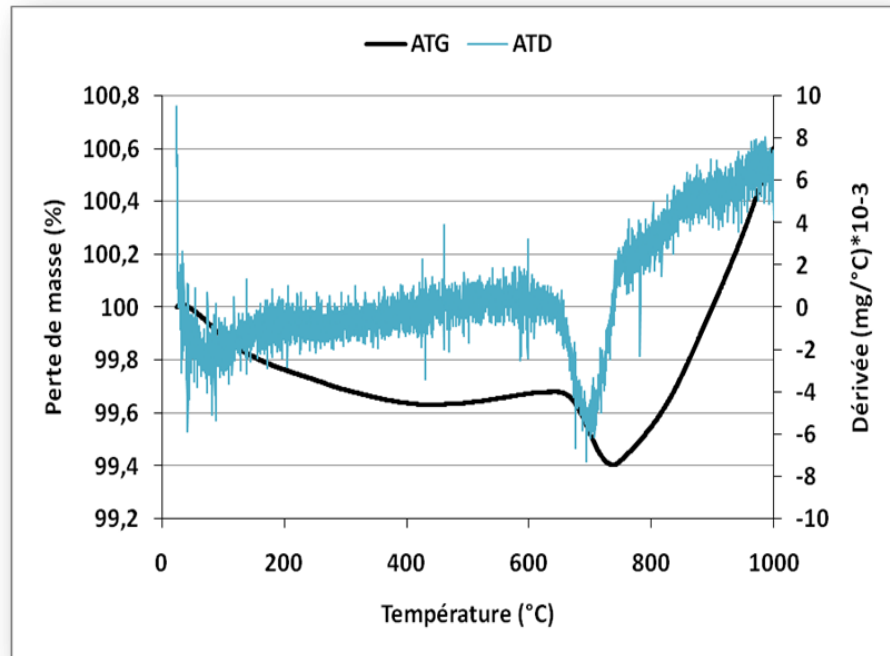


Fig.3.16- Courbes thermogravimétriques du laitier d'El-Hadjar non hydraté

Dans la littérature, l'analyse est basée sur les deux derniers pics [4]:

- Le premier pic exothermique dans la plage de température de 700-800°C correspond à la température de transition vitreuse. Cette température dépend essentiellement de l'historique thermique du grain de laitier (taux de refroidissement) et de la structure du laitier.
- Le deuxième pic exothermique au-delà de 925°C attribué au processus de dévitrification.

### 3.6. Conclusions

Le présent chapitre a été consacré à l'interprétation des résultats des essais thermogravimétriques après avoir présenté cette méthode d'analyse ainsi que le déroulement de l'essai thermogravimétrique.

Les résultats trouvés de la perte de masse due à l'évaporation de l'eau liée chimiquement montrent une certaine influence des différents paramètres étudiés à savoir le taux de substitution de laitier, la finesse du laitier, et le rapport E/C sur la perte de masse pendant 1, 7 et 90 jours d'hydratation. La perte de masse diminue avec l'augmentation du taux de substitution de laitier au jeune âge, le même comportement est observé à long terme mais avec un faible taux de réduction ; cela indique que la présence du laitier est plus remarquable à long terme, infirmant ainsi le caractère

latent du laitier. La finesse de laitier a un effet peu significatif sur la perte de masse au jeune âge qui peut être due à l'utilisation d'un taux de substitution de laitier modéré. Par ailleurs, l'augmentation du rapport E/C du mélange présente un effet positif sur la perte de masse en assurant l'espace nécessaire pour la formation des produits d'hydratation au jeune âge.

# **Chapitre IV- Analyse des résultats**

## 4.1.Introduction

Dans ce chapitre on va procéder à l'analyse des résultats obtenus par les essais thermogravimétriques qui comprennent les valeurs de quantités d'eau liée chimiquement (ou eau non évaporable NEW), et celles de l'hydroxide de calcium (CH), ainsi que les résultats de l'essai mécanique de résistance à la compression sous l'effet des paramètres étudiés auparavant ; le taux de substitution de laitier, la finesse du laitier et le rapport E/C pour des échantillons hydratés pendant 1, 7, 28 et 90 jours sous différentes cures de température (20, 40 et 60°C). Les résultats obtenus ont été exploités pour déduire des relations entre l'eau non évaporable, la portlandite et la résistance en fonction des paramètres de variations étudiés.

## 4.2.Analyse des résultats

D'après la littérature [121, 122], la déshydratation des hydrates de silicate de calcium (CSH) se produit en général dans la plage de température de 105 à 450°C. La quantité des CSH qui reflète l'avancement de la réaction d'hydratation, est estimée par la quantification de la perte de masse due à l'évaporation de l'eau liée à ces hydrates. En prenant les résultats des essais thermogravimétriques du chapitre III, on a calculé la quantité d'eau non évaporable par la relation suivante [15, 48]:

$$ENE = [(W_{105^\circ} - W_{450^\circ}) / W_{450^\circ}] \times 100 \quad (1)$$

Avec :

ENE : quantité d'eau non évaporable en pourcentage.

$W_{105^\circ}$ : perte de masse à 105°C exprimée en pourcentage par rapport à la masse initiale brûlée;

$W_{450^\circ}$ : perte de masse à 450°C exprimée en pourcentage par rapport à la masse initiale brûlée;

La décomposition de la portlandite se produit en général dans la plage de température de 450 à 550°C, sa décarbonatation se fait dans la plage de température de 680 à 780°C [15, 121, 122] . La quantité des CH produite qui reflète le caractère d'hydratation du laitier (pouzzolanique ou hydraulique) est estimée par la quantification de la perte de masse due à l'évaporation de l'eau liée à ces hydrates dans la plage de température indiquée précédemment. En prenant les résultats des essais thermogravimétriques du chapitre 3, on a calculé la quantité de portlandite par la relation suivante [15, 112]:

$$CH = \frac{74}{18} (W_{450^\circ} - W_{550^\circ}) + \frac{74}{44} (W_{680^\circ} - W_{780^\circ}) \quad (2)$$

Avec :

CH : quantité de portlandite en pourcentage.

$W_{450}$ : perte de masse à 450°C exprimée en pourcentage par rapport à la masse initiale brûlée;

$W_{550}$ : perte de masse à 550°C exprimée en pourcentage par rapport à la masse initiale brûlée;

$W_{680}$ : perte de masse à 680°C exprimée en pourcentage par rapport à la masse initiale brûlée;

$W_{780}$ : perte de masse à 780°C exprimée en pourcentage par rapport à la masse initiale brûlée.

Cette quantité de CH doit être normalisée par rapport aux taux de substitution de laitier dans le mélange (exemple : pour un taux de remplacement de 50%, on divise les quantités de CH du ciment composé par 0.5).

## 4.2.1.Effet de l'âge

### 4.2.1.1 Effet de l'âge sur l'eau non évaporable

Les résultats de l'eau non évaporable pour une pâte témoin (0% de laitier) et une pâte renfermant 50% de laitier ayant une finesse de 500 m<sup>2</sup>/kg formulée avec un rapport E/C de 0.40 hydratées sous une cure de température de 20°C pendant 1, 7, 28 et 90 jours sont résumés dans le tableau 4.10 et représentés par la figure 4.10.

Tableau 4.1- Evolution de l'eau non évaporable avec l'âge

% de laitier	<i>Quantité de l'eau non évaporable (%)</i>			
	<i>1 jour</i>	<i>7 jours</i>	<i>28 jours</i>	<i>90 jours</i>
<b>0%</b>	4.38	8.46	10.27	12.04
<b>50%</b>	2.94	6.45	8.52	10.58

Pour les deux type d'échantillons, la quantité d'eau non évaporable augmente avec l'âge. En incorporant 50% de laitier dans la pâte de ciment, la quantité d'eau non évaporable diminue, cette diminution représente ; 43%, 24%, 17% et 12% de celle de la pâte témoin respectivement à 1, 7, 28 et 90 jours d'hydratation. Malgré la réduction de la quantité d'eau non évaporable remarquée du ciment au laitier par rapport au ciment témoin, dû probablement à l'effet de dilution [95, 125]. Ce résultat montre l'effet favorable du remplacement du ciment par le laitier sur l'avancement des réactions d'hydratation ou le développement de la résistance. Il est à noter que la contribution effective du laitier à l'hydratation apparaît clairement à partir de 7 jours. Ces résultats sont en concordance avec des études antérieures [48, 69].

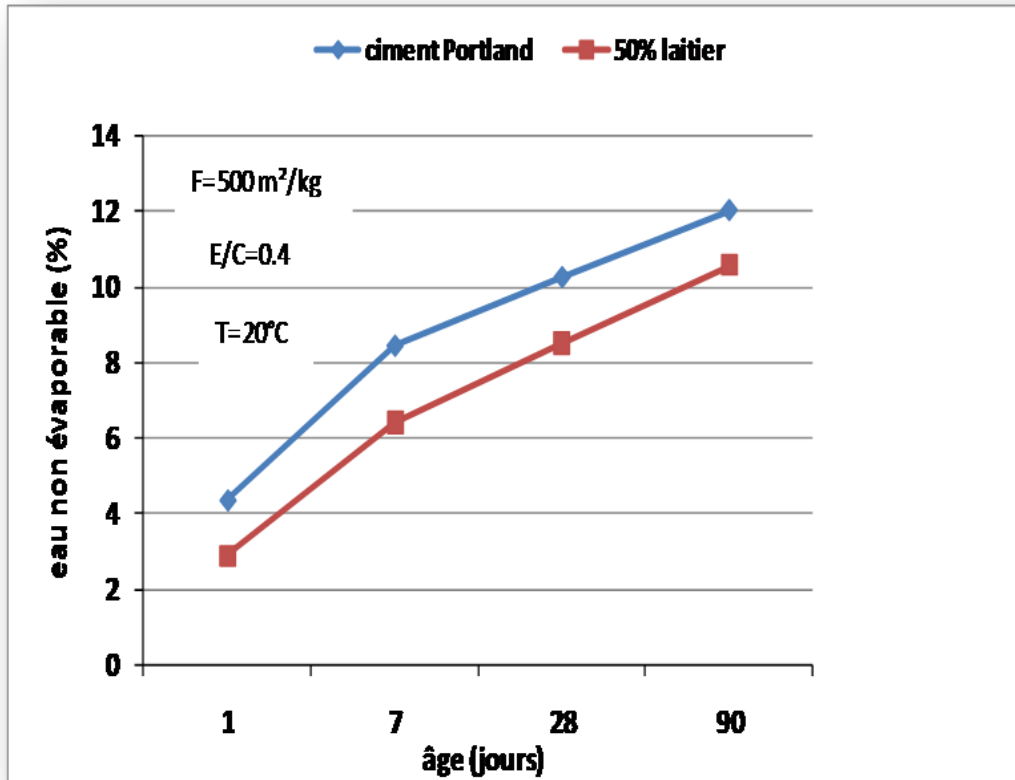


Fig.4.1– Evolution de l'eau non évaporable avec l'âge

#### 4.2.1.2 Effet de l'âge sur la résistance à la compression

Le tableau 4.2 résume les résultats de résistance à la compression pour les deux échantillons de pâtes étudiées dans le paragraphe 4.2.1.1.

Tableau 4.2- Evolution de la résistance à la compression avec l'âge

% de laitier	Résistance à la compression (MPa)			
	1 jour	7 jours	28 jours	90 jours
0% de laitier	10.86	36.36	67.1	76.93
50% de laitier	4.31	19.6	45.28	59.58

D'après la figure 4.2 représentant l'évolution de la résistance à la compression en fonction de l'âge, il est remarqué une similarité avec la figure 4.1 représentant la variation de l'eau non évaporable avec l'âge, ce qui mène à penser qu'il y a une corrélation entre l'eau non évaporable et la résistance à la compression. Ce résultat est confirmé par Chidiac et Panesar [125], qui ont établi que l'âge de cure recommandé pour des bétons renfermant le laitier est généralement 7 jours d'hydratation au lieu de 3 jours pour des ciments purs. Si on tient compte de l'influence de l'âge, on peut dire que l'eau non évaporable peut être considérée un indicateur du développement de la

résistance d'un ciment au laitier, ce qui permet d'utiliser ces résultats dans la prédiction des résistances à la compression d'un béton au laitier.

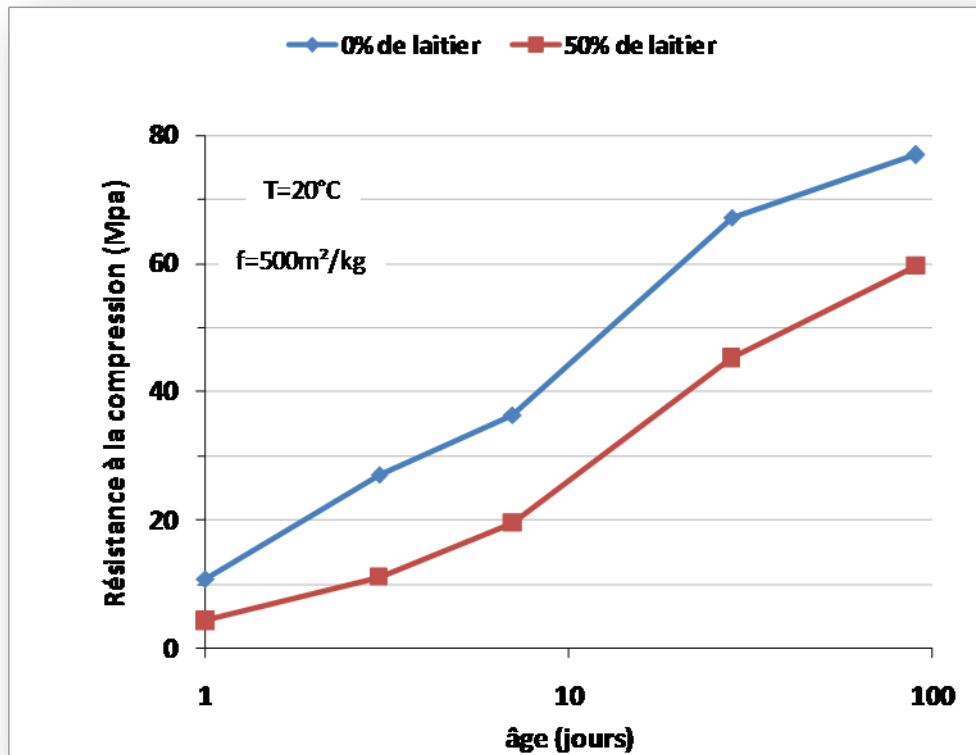


Fig.4.2 – Evolution de la résistances à la compression avec l'âge

#### 4.2.1.3 Effet de l'âge sur la portlandite

Pour les mêmes échantillons de pâtes hydratées pendant 1, 7, 28 et 90 jours sous une température de cure de 20°C, les quantités de portlandite normalisées par rapport aux taux de substitution de laitier dans le mélange (pour un taux de remplacement de 50%, on divise les quantités de CH du ciment composé par 0.5) sont représentées sur le tableau suivant :

Tableau 4.3- Variation des quantités de portlandite en fonction de l'âge

% de laitier	Quantité de portlandite (%)			
	1 jour	7 jours	28 jours	90 jours
0% de laitier	11.29	13.78	14.75	15.28
50% de laitier	12.66	16.68	16.5	16.06

La figure 4.3, représentant les courbes de variation des quantités de CH avec l'âge des deux pâtes étudiées, montre que pour une pâte sans laitier (témoin), cette quantité croît avec l'âge indiquant la formation des CH par les réactions d'hydratation du clinker, tandis que pour la pâte

renfermant 50% de laitier ayant une surface spécifique de 500 m<sup>2</sup>/kg, la quantité des CH diminue au-delà de 7 jours d'hydratation. Cela montre que le laitier a contribué aux réactions d'hydratation à long terme en consommant une quantité de portlandite dégagée par l'hydratation du ciment [54]. Ainsi, on peut déduire que le laitier utilisé présente un caractère pouzzolanique. Les mêmes résultats ont été observés dans les travaux de Bougara et al. [15] sur le laitier d'El-Hadjar.

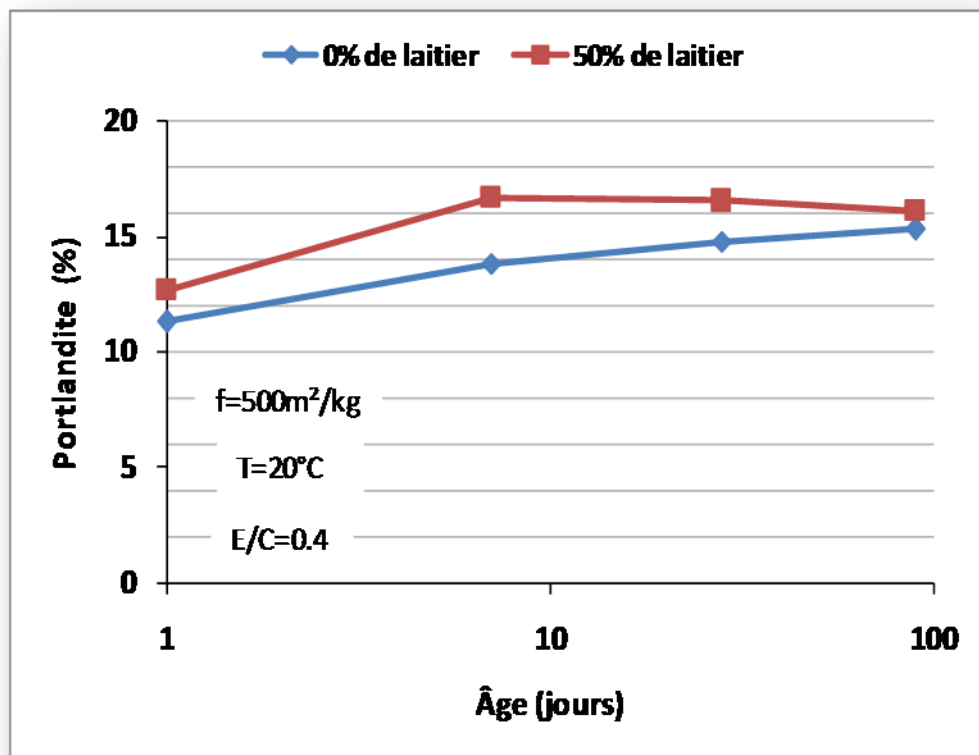


Fig.4.3- Effet de l'âge sur la portlandite

## 4.2.2.Effet de la température de cure

### 4.2.2.1 Effet de la température de cure sur l'eau non évaporable

Les résultats de l'eau non évaporable pour une pâte témoin et une pâte renfermant 50% de laitier ayant une finesse de 500 m<sup>2</sup>/kg avec un rapport E/C de 0.40 hydratées pendant 28 jours sous différentes cures de température (20°C, 40°C et 60°C) sont résumés dans le tableau suivant :

Tableau 4.4- Eau non évaporable en fonction de la température de cure à 28 jours

% de laitier	Quantité de l'eau non évaporable (%)		
	20°C	40°C	60°C
0% de laitier	10.27	10.02	9.98
50% de laitier	8.52	9.46	9.22



D'après la figure 4.4 représentant la variation de l'eau non évaporable en fonction de la température de cure, il est remarqué que pour une pâte sans laitier, la quantité d'eau non évaporable diminue légèrement avec l'élévation de la température, il semble que la température de cure n'a pas un effet significatif sur l'évolution de l'eau non évaporable de la pâte pure à 28 jours. Par ailleurs, son effet est fortement appréciable au jeune âge ; la quantité d'eau non évaporable à 7 jours est de 8.8%, 7.8% et 6.1% sous des températures de cure de 20°C, 40°C et 60°C respectivement. Plusieurs recherches ont confirmées ce résultat en indiquant que la température favorise l'hydratation au jeune âge et présente un effet inverse à long terme (au delà de 28 jours) [130, 131]. Pour la pâte de ciment au laitier, la température de cure a une influence prononcée sur la quantité d'eau non évaporable à 28 jours d'hydratation ; où une augmentation de 10% de la quantité d'eau non évaporable est estimée à 40°C.

Dans la littérature [40], il est rapporté que le ciment au laitier est plus sensible à l'effet de la température de cure que le ciment Portland. Ceci justifie les résultats trouvés. D'autre part, l'augmentation de la quantité d'eau non évaporable atteint une valeur optimale à 40°C (94% par rapport à celle de la pâte témoin), il est à penser que cette valeur peut dépasser 100% par rapport à la quantité d'eau non évaporable d'un ciment témoin audela de 90 jours. La température de cure de 40°C représente la température la plus favorable pour l'hydratation du ciment au laitier, ces résultats sont en corrélation avec les résultats de la résistance mentionnés ultérieurement.

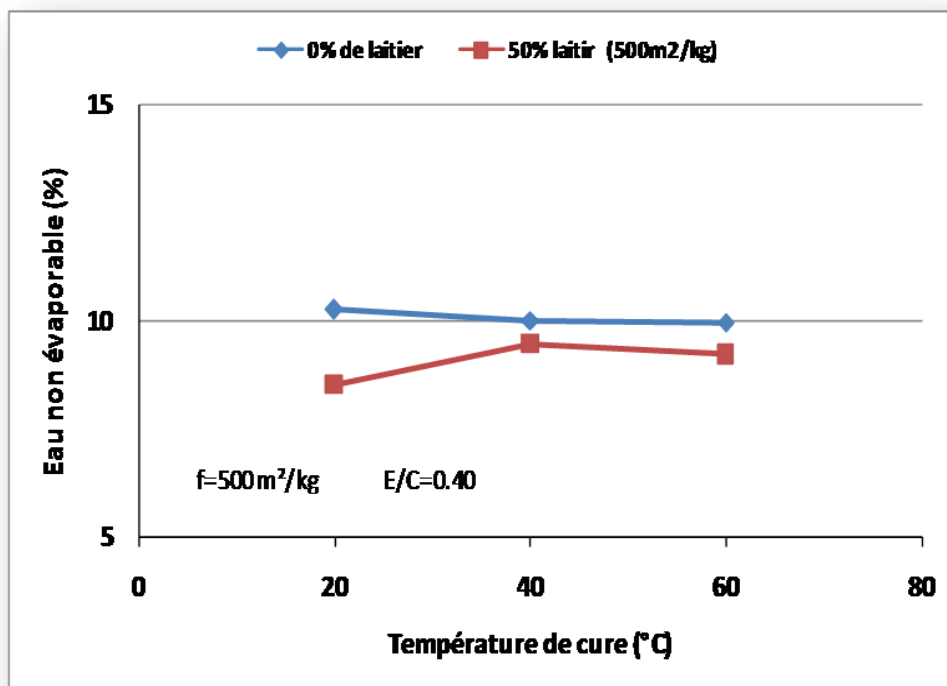


Fig. 4.4- Effet de la température de cure sur l'eau non évaporable

#### 4.2.2.2 Effet de la température de cure sur la résistance à la compression

Le tableau 4.5 présente les résultats de résistance à la compression pour les mêmes échantillons de pâtes hydratées sous différentes températures de cure (20°C, 40°C et 60°C) :

Tableau 4.5- Evolution de la résistance à la compression avec la température de cure à 28 jours

% de laitier	Résistance à la compression (MPa)		
	20°C	40°C	60°C
0%	67.1	62.88	62.58
50%	45.28	65.8	52.6

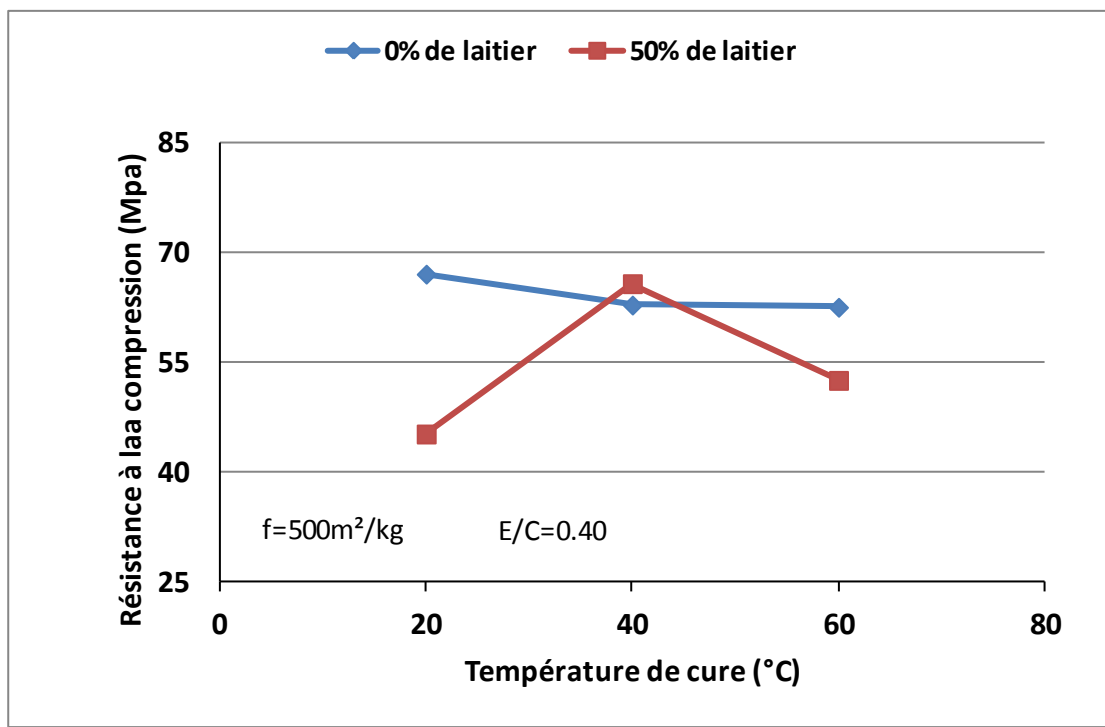


Fig. 4.5- Effet de la température de cure sur la résistance à la compression

La figure 4.5 représentant l'évolution de la résistance des échantillons en fonction de la température de cure, est semblable à celle correspondant à l'eau non évaporable, ce qui veut dire qu'il y a une corrélation entre l'eau non évaporable et la résistance à la compression. Ainsi, l'eau non évaporable peut être considérée comme un indice qui peut renseigner sur le développement de la résistance en fonction de la température de cure. A 28 jours d'hydratation, la résistance à la compression de la pâte du ciment au laitier augmente avec l'élévation de la température jusqu'à 40°C au-delà de laquelle elle marque une chute de valeur. Il est possible que ceci est dû à un développement microstructural plus grossier à hautes températures, les hydrates (notamment le C-S-

H) étant plus denses à haute température et distribués de manière plus hétérogène, permettant ainsi le développement d'un réseau poreux plus large, à l'origine de la perte de résistance [44, 132]. Cela montre clairement que la température de 40°C est la température la plus favorable pour l'hydratation des ciments au laitier, mais en augmentant cette température, ça devient moins favorable pour l'hydratation de la pâte du ciment au laitier [52]. D'autres parts, il est à constater que le laitier est plus sensible à l'élévation de la température que le ciment Portland [40].

#### 4.2.2.3 Effet de la température de cure sur la portlandite

Les quantités de portlandite des deux échantillons de pâtes (pâtes sans laitier et pâte renfermant 50% de laitier) hydratées sous différentes températures de cure, sont résumées dans le tableau 4.6. Les quantités de portlandite sont normalisées par rapport aux taux de substitution de laitier dans le mélange (pour un taux de remplacement de 50%, on divise les quantités de CH du ciment mélangé par 0.5).

Tableau 4.6- Quantités de portlandite en fonction de la température de cure à 28 jours

% de laitier	Quantité de la portlandite (%)		
	20°C	40°C	60°C
0% de laitier	14.75	13.34	13.29
50% de laitier	16.5	17.76	17.9

Dans la figure 4.6, il est illustré la variation de la portlandite des ciments avec et sans laitier en fonction de la température pour un taux de substitution de laitier de 50% et un rapport E/C de 0.40 hydraté pendant 28 jours. Il est constaté que la quantité de CH libérée par l'hydratation de la pâte de ciment témoin diminue avec l'élévation de la température de cure pour le même âge. Cette diminution est probablement attribuée à l'effet inverse que produit la température sur l'hydratation, ce qui a été rapporté dans les travaux de Garcia escalante et al. [69] sur les valeurs de l'eau non évaporable. Ces résultats viennent confirmer les résultats trouvés auparavant sur les quantités d'eau non évaporable (chapitre 4.2.2.2).

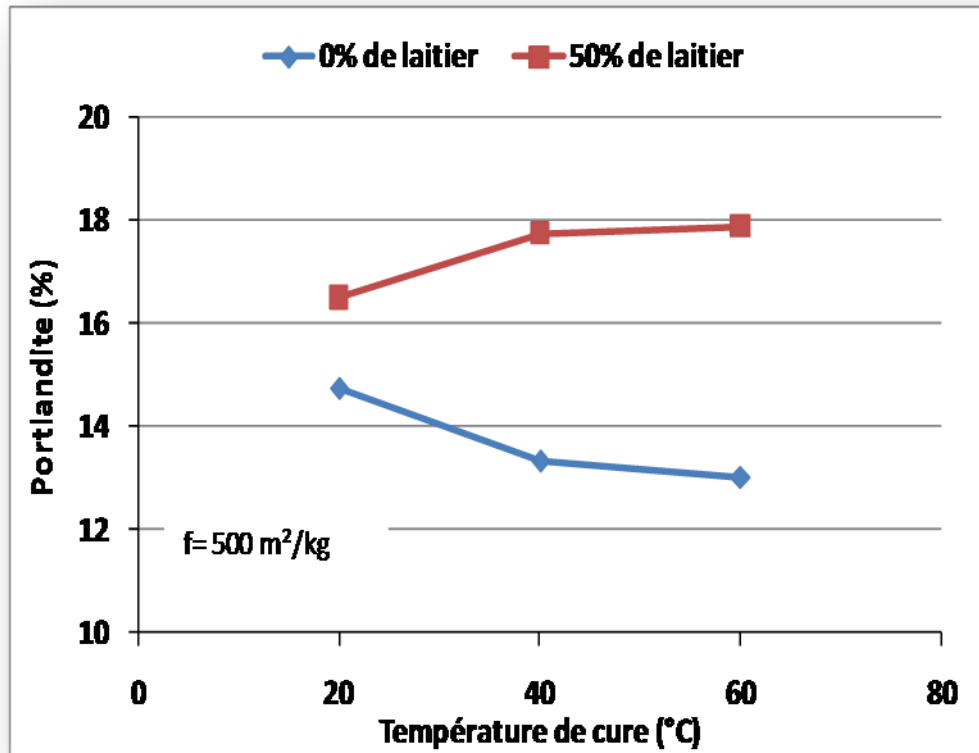


Fig.4.6- Effet de la température de cure sur la portlandite

Concernant la pâte de ciment renfermant 50% de laitier, il semble que l'élévation de température de cure favorise la production de CH. En d'autres termes, la température de cure a un effet négative sur la réaction pouzzolanique du laitier. On pense que cette observation est dû à l'activation thermique du laitier qui a aboutit à la formation de CH supplémentaires. Cette différence n'est pas tellement remarquable à 28 jours d'hydratation. Dans le même contexte, Garcia escalante et al. [48] ont trouvé des valeurs proches de la quantité de portlandite pour des températures différentes à 28 et 90 jours. Ceci laisse à penser que l'effet de l'élévation de température n'est pas aussi prononcé sur la quantité de produits d'hydratation comme il l'est sur la microstructure du matériau.

### 4.2.3.Effet du taux de substitution de laitier

#### 4.2.3.1 Effet du taux de substitution de laitier sur l'eau non évaporable

Pour des pâtes de ciment renfermant différents taux de substitution de laitier (0%, 30%, 50% et 70%) ayant une surface spécifique de  $310 \text{ m}^2/\text{kg}$  hydratées pendant 1, 7 et 28 jours sous une cure de température de  $40^\circ\text{C}$ , les résultats de l'eau non évaporables sont résumés dans le tableau 4.1.

Tableau 4.7- Eau non évaporable en fonction du taux de substitution de laitier

% du laitier	<i>Quantités d'eau non évaporable (%)</i>		
	<i>1 jour</i>	<i>7jours</i>	<i>28 jours</i>
0%	4.2	7.77	9.31
30%	3.44	6.84	8.75
50%	2.90	6.10	7.65
70%	2.01	5.26	6.25

L'évolution de l'eau non évaporable des échantillons en fonction du taux de substitution de laitier est représentée par la figure 4.7. Il est remarqué que la quantité d'eau non évaporable est inversement proportionnelle à l'augmentation du taux de substitution de laitier pour tous les âges. A 1 jour d'hydratation, la quantité de l'eau non évaporable diminue de 4.2% pour une pâte de ciment pur (sans laitier) à 2.01% pour une pâte renfermant 70% de laitier. Ce résultat peut être attribué au remplacement d'une partie de ciment par le laitier, appelé effet de dilution qui est inversement proportionnel au taux de remplacement de l'ajout cimentaire (laitier) [95, 125], ou bien à la faible réactivité du laitier utilisé [15, 44]. La diminution obtenue en variant le pourcentage du laitier de 0 à 70% est moins significative à long terme ; elle est de 52% , 33% et 32% respectivement pour les âges 1, 7 et 28 jours d'hydratation. Ces résultats montrent que l'effet de la présence du laitier n'est pas remarquable au jeune âge [15, 95], mais à long terme la présence du laitier est apparente malgré que l'effet de dilution reste toujours le plus prépondérant (l'effet de l'hydratation du laitier contre l'effet de dilution).[15]. Ces résultats sont en concordance avec des études antérieures [82, 48, 69]. Il est aussi constaté que le taux de substitution de 30% utilisé est le taux optimale correspondant à une valeur maximale de la quantité d'eau non évaporable et qu'au delà de ce taux une nette diminution est observée particulièrement à 28 jours .

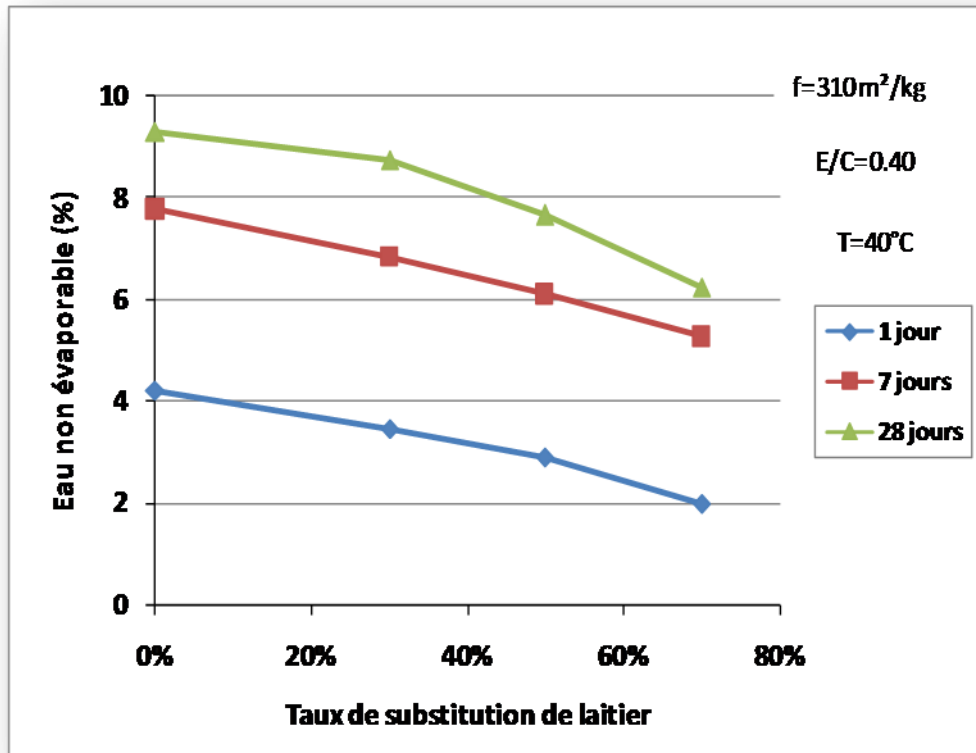


Fig.4.7- Effet du taux de substitution de laitier sur l'eau non évaporable

#### 4.2.3.2 Effet du taux de substitution de laitier sur la résistance à la compression

Dans le but de comparer les résultats de l'eau non évaporable obtenus par les essais thermogravimétriques et ceux des essais mécaniques, nous avons présenté les résultats de résistances à la compression pour les mêmes pâtes renfermant différents pourcentages de laitier (0%, 30%, 50% et 70%) dans le tableau suivant :

Tableau 4.8- Evolution de la résistance à la compression en fonction du taux de substitution de laitier

% du laitier	Résistance à la compression (MPa)		
	1 jour	7 jours	28 jours
0%	10,86	41,01	62,88
30%	4,58	40,83	65,34
50%	4,31	40,17	65,8
70%	1,64	29,64	53,16

Les courbes représentant l'eau non évaporable montrent une allure presque similaire à celles représentant le développement des résistances observées pour les ciments au laitier sous les mêmes conditions d'hydratation (voir fig.4.8). A 28 jours, il est observé que la résistance à la compression des pâtes de ciment au laitier augmente avec l'augmentation du taux de substitution de laitier jusqu'à 50%, au-delà de laquelle une perte de résistance est observée. Ces résultats prouvent que la résistance à la compression est liée à la quantité d'eau non évaporable, particulièrement au jeune âge (1 et 7 jours) [15, 5]. Cela s'explique par le fait que l'incorporation du laitier dans le ciment entraîne systématiquement une réduction des composés minéraux  $C_3S$  et  $C_2S$ . Ces derniers, sont les principaux minéraux qui assurent le développement des résistances à court et moyen terme [5].

A long terme, le comportement de l'évolution de la résistance diffère de celui de l'eau non évaporable, on pense qu'il n'y a pas que la quantité d'eau non évaporable liée aux produits d'hydratation qui reflète le développement de la résistance mais probablement la nature, le type d'arrangement de ces produits et la porosité [48, 82, 125, 126]. En comparant ces résultats avec des études antérieures [2, 15, 48] sur le développement de la résistance et de la réactivité, on peut constater qu'il y a une corrélation entre la quantité d'eau non évaporable et la résistance mécanique du ciment composé. A 28 jours, le taux de remplacement de 50% donne la valeur maximale de résistance qui représente 104% de celle d'une pâte témoin. Ce résultat est presque comparable à celui rapporté par Nacéri et Messaoudene [5] qui ont établi qu'à l'âge de 28 jours et de 3 mois les mortiers contenant jusqu'à 30% du laitier d'Elhadjar ayant une finesse de  $350 \text{ m}^2/\text{kg}$  atteindront des résistances comparables à celles d'un mortier témoin sans ajout.

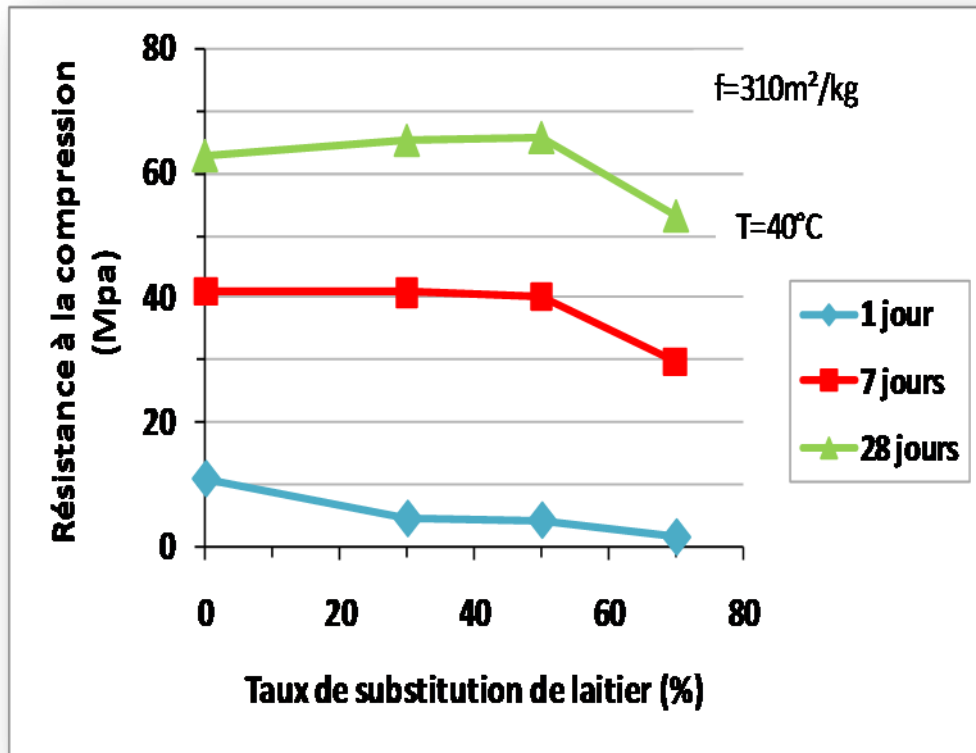


Fig.4.8- Effet du taux de substitution de laitier sur la résistance à la compression

#### 4.2.3.3 Effet du taux de substitution de laitier sur la portlandite

Les résultats de la portlandite des quatre échantillons de pâte renfermant différents taux de substitution de laitier (0%, 30%, 50% et 70%) ayant une surface spécifique de 310 m<sup>2</sup>/kg avec un rapport E/C de 0.4 hydratées pendant 1,7 et 28 jours sous une cure de température de 40 °C sont résumés dans le tableau suivant :

Tableau 4.9 – Quantités de portlandite en fonction du taux de substitution de laitier

% du laitier	Quantité de la portlandite (%)		
	1 jour	7 jours	28 jours
0%	11.41	15.15	18.47
30%	8.08	10.61	15.85
50%	5.86	7.97	13.33
70%	3.04	5.02	9.85



La figure 4.9 représentant la variation de la portlandite avec le taux de substitution de laitier, montre une relation inverse entre ces deux paramètres ; en augmentant la quantité de laitier dans la pâte ciment-laitier, la quantité de portlandite diminue progressivement, cela est remarqué pour tous les âges 1, 7 et 28 jours d'hydratation. Par ailleurs, cette quantité de CH croît avec l'âge. La diminution des CH remarquée lors de l'augmentation de la quantité de laitier est soit dû à l'effet de dilution en substituant une partie du ciment par le laitier [95, 125], ou bien au comportement pouzzolanique du laitier en consommant une part des CH produits par l'hydratation du ciment [15].

Ces résultats sont confirmés par l'étude faite par Bougara et al.[15] en utilisant 50% de laitier d'El-hadjar avec 50% de ciment Portland sous une cure de température de 20°C, la quantité de Portlandite est en diminution après 28 jours d'hydratation indiquant ainsi le caractère pouzzolanique du laitier d'El-hadjar.

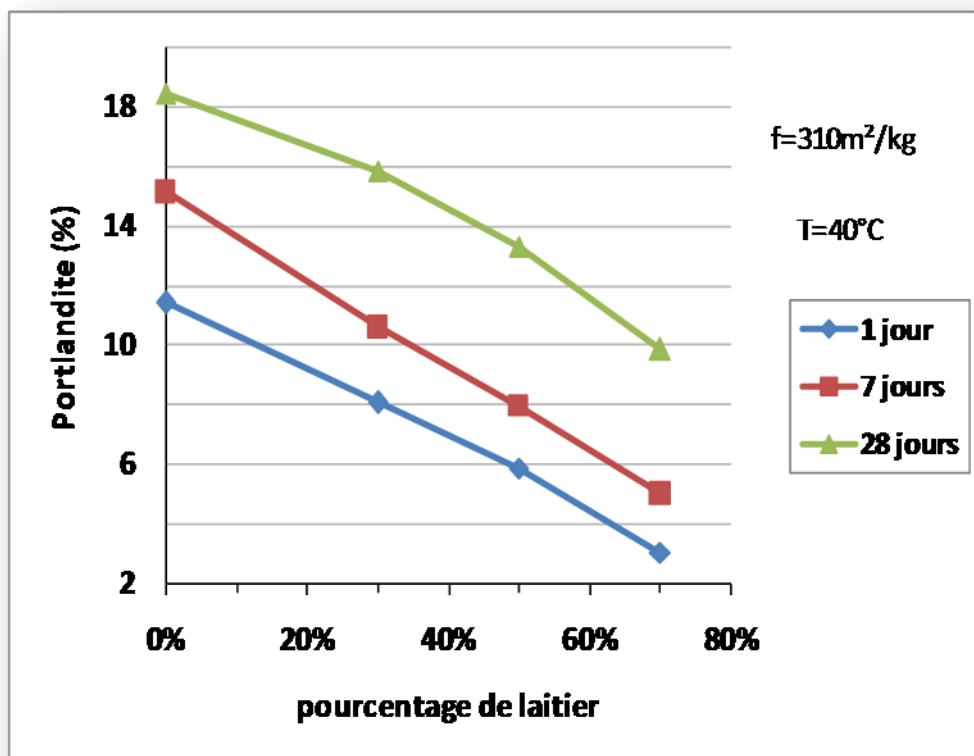


Fig.4.9 –Effet du taux de substitution de laitier sur la portlandite

#### 4.2.4.Effet de la finesse du laitier

##### 4.2.4.1 Effet de la finesse du laitier sur l'eau non évaporable

Pour des pâtes de ciment renfermant 50% de laitier ayant des surfaces spécifiques variant de 250 à 500  $\text{m}^2/\text{kg}$  avec un rapport E/C de 0.4 hydratées sous une cure de température de 40°C pendant 1, 7 et 28 jours, les résultats d'eau non évaporable sont résumés dans le tableau suivant :

Tableau 4.10- Eau non évaporable en fonction de la finesse du laitier

<i>Finesse du laitier (m<sup>2</sup>/kg)</i>	<i>Quantités d'eau non évaporable (%)</i>		
	<i>1 jour</i>	<i>7 jours</i>	<i>28 jours</i>
250	3.37	6.21	7.96
310	3.31	6.51	8.7
410	3.24	6.63	8.95
500	2.68	6.82	9.46

La figure 4.10, représentant la variation de l'eau non évaporable en fonction de la finesse du laitier, montre que la quantité d'eau non évaporable augmente avec l'augmentation de la finesse du laitier particulièrement audela de 7 jours, et elle est peu signifiante à 1 jour d'hydratation. Cela est probablement du au phénomène de nucléation qui est un processus physique conduisant à une activation chimique de l'hydratation du ciment en présence d'un ajout [95]. En d'autre terme, pour un rapport E/C constant (E/C=0.4) l'hydratation s'améliore de plus en plus avec l'âge en augmentant la surface spécifique du laitier. Au jeune âge (1 jour d'hydratation), l'effet de la finesse est peu remarqué. Cela est probablement dû au fait qu'à cet âge les fines particules du laitier comblent les vides de la matrice cimentaire gênant ainsi la formation des CSH [95].

A long terme, les grains de laitier réagissent avec les CH formées par l'hydratation du ciment causant ainsi la dissolution de la couche acide formée autour des grains de laitier pour contribuer à l'hydratation et la formation de CSH supplémentaires [95]. Il est aussi remarqué que plus l'âge est avancé plus l'effet de la finesse est plus prononcé. Il est à noter que la quantité d'eau liée chimiquement d'un ciment sans laitier hydraté à une température de 40°C pendant 28 jours est estimée à 10.27% (voir section 4.2.1.1) alors que celle d'un ciment renfermant 50% de laitier ayant une finesse de 500 m<sup>2</sup>/kg dans les mêmes conditions d'hydratation peut atteindre 9.46%. Ces résultats sont presque semblables et indiquent de point de vue hydratation qu'il est possible de substituer un ciment Portland par un ciment composé et économiser 50% en poids de ciment Portland.

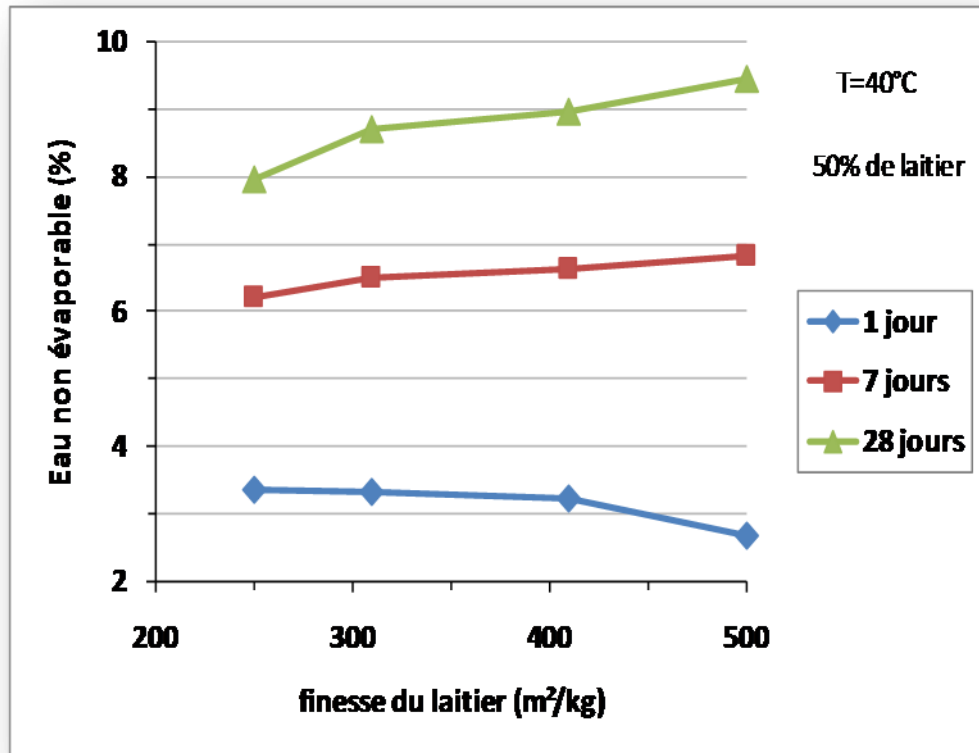


Fig.4.10 – Effet de la finesse du laitier sur l'eau non évaporable

#### 4.2.4.2 Effet de la finesse du laitier sur la résistance à la compression

Les résultats de la résistance pour des pâtes de ciment renfermant 50% de laitier ayant des surfaces spécifiques variant de 250 à 500 m<sup>2</sup>/kg avec un rapport E/C de 0.4 hydratées sous une cure de température de 40°C pendant 1, 7 et 28 jours sont résumés dans le tableau suivant :

Tableau 4.11- Evolution de la résistance à la compression en fonction de la finesse du laitier

Finesse du laitier (m <sup>2</sup> /kg)	Résistance à la compression (MPa)		
	1 jour	7 jours	28 jours
250	3.1	29.9	51.43
310	4.31	40.17	65.8
410	4.38	43.66	66.1
500	4.54	47.08	67.93

En observant la figure 4.11 qui représente l'évolution de la résistance en fonction de la surface spécifique du laitier, on peut remarquer qu'il y a une augmentation de la résistance en fonction de la finesse [10, 15, 35, 36, 44]. Les deux figures 4.10 et 4.11 présentent la même allure où on peut déduire qu'il y a une corrélation entre le développement de la résistance en fonction de

la finesse et le développement de la quantité d'eau non évaporable. L'augmentation de la résistance mécanique en fonction de la finesse est confirmée dans plusieurs travaux de recherches [10, 15,35]. Ce résultat est expliqué par le rôle physique du laitier finement broyé qui consiste à remplir les vides entre les grains de ciment (de l'ordre du micron). Ce remplissage fait augmenter la compacité du mortier et par conséquent sa résistance [5]. D'autre part l'utilisation des ajouts minéraux finement broyés, conduit à l'augmentation du développement de résistance, à cause du phénomène de nucléation hétérogène [95]. Ce processus améliore l'activation chimique de l'hydratation du ciment.

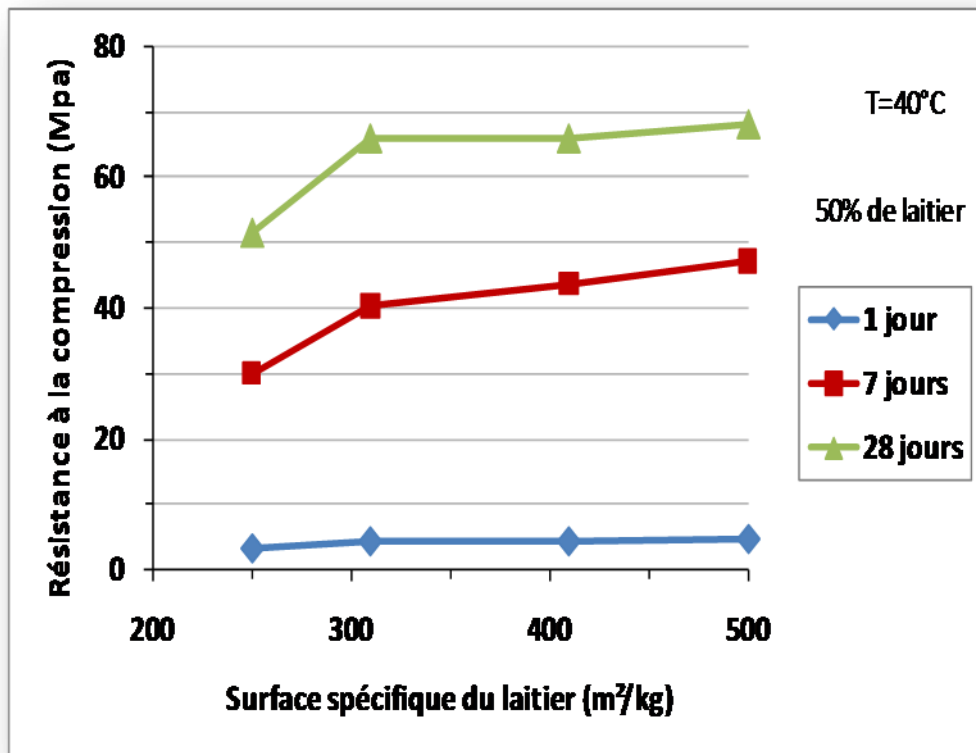


Fig.4.11 – Effet de la finesse du laitier sur la résistance à la compression

#### 4.2.4.3 Effet de la finesse du laitier sur la portlandite

Les résultats de quantités de portlandite pour les mêmes pâtes renfermant 50% de laitier ayant différentes surfaces spécifiques variant de 250 à 500 m<sup>2</sup>/kg avec un rapport E/C de 0,4, hydratées sous une cure de température de 40°C pendant 1, 7 et 28 jours, sont résumés dans le tableau suivant :

Tableau 4.12- Quantités de portlandite en fonction de la finesse de laitier

Finesse du laitier (m <sup>2</sup> /kg)	Quantités de la portlandite (%)		
	1 jour	7 jours	28 jours
250	6.72	9.69	15.52
310	5.86	7.97	13.33
410	5.59	7.32	10.64
500	4.84	6.85	8.90

la figure 4.12 représentant l'effet de la finesse du laitier sur la quantité de CH, montre qu'à tous les âges, cette quantité est en diminution avec l'augmentation de la surface spécifique du laitier. Ce qui peut expliquer que l'hydratation du laitier s'améliore avec l'augmentation des quantités de ces fines particules conduisant à une grande consommation des CH produites par l'hydratation du ciment, cette consommation est très appréciable pour les finesesses élevées à 28 jours d'hydratation et inférieure pour les petites finesesses ; elle représente presque le double entre une pâte renfermant un laitier d'une finesse de 250 m<sup>2</sup>/kg et celle renfermant un laitier d'une finesse de 500 m<sup>2</sup>/kg. Cela indique nettement que la finesse favorise la réaction pouzzolanique du laitier d'El-Hadjar.

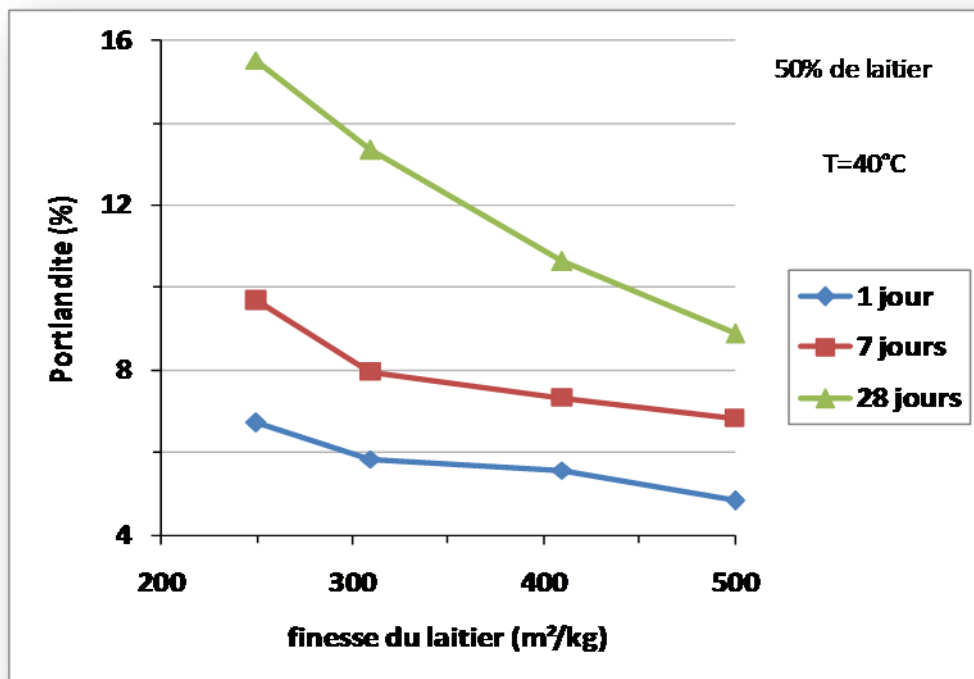


Fig.4.12 – Effet de la finesse du laitier sur la portlandite

## 4.2.5.Effet du rapport E/C

### 4.2.5.1 Effet du rapport E/C sur l'eau non évaporable

Pour des pâtes de ciment renfermant 50% de laitier ayant une surface spécifique de 310 m<sup>2</sup>/kg hydratée sous une cure de température de 40°C pendant 1, 7 et 28 jours, avec des rapports E/C variant de 0.35 à 0.4, les résultats d'eau non évaporable sont résumés dans le tableau suivant :

Tableau 4.13- Eau non évaporable en fonction du rapport E/C

<i>Rapport E/C</i>	<i>Quantités d'eau non évaporable (%)</i>		
	<i>1 jour</i>	<i>7 jours</i>	<i>28 jours</i>
<i>0.35</i>	<i>2,53</i>	<i>5,4</i>	<i>7,2</i>
<i>0.40</i>	<i>3,31</i>	<i>6,5</i>	<i>8,3</i>
<i>0.45</i>	<i>2,7</i>	<i>6,2</i>	<i>9.25</i>

La variation de la quantité d'eau non évaporable en fonction du rapport E/C est représentée par la fig.4.13. A 1 et 7 jours d'hydratation, il est remarqué que la quantité d'eau non évaporable augmente avec l'augmentation du rapport E/C et diminue audela d'un rapport E/C=0.4 de façon moins importante (7 jours) ; elle est de 18.2% et 4.6% respectivement à 1 et 7 jours. Par ailleurs à 28 jours, l'augmentation est proportionnelle au rapport E/C du mélange. Cela peut être expliqué qu'au jeune âge, malgré l'espace disponible pour la formation des produits d'hydratation, la quantité d'eau non évaporable diminue indiquant la faible contribution du laitier aux réactions d'hydratation à cet âge. Mais à long terme, pour des faibles rapports E/C, l'espace disponible pour la formation des hydrates CSH est plus petit gênant ainsi la formation des hydrates CSH, mais en augmentant le rapport E/C, on assure plus d'espace dans la matrice cimentaire pour la formation des hydrates CSH à cause de la porosité [4, 48, 69, 82, 129]. Ce résultat est confirmé par les mesures de Powers [4] qui a montré que pour une hydratation complète et sans carbonatation possible, 1g de ciment contient approximativement 0.23g d'eau non évaporable et 0.19g d'eau adsorbé. Donc, une hydratation complète est ainsi possible à un rapport  $E/C > 0.42=(0.23+0.19)$ .

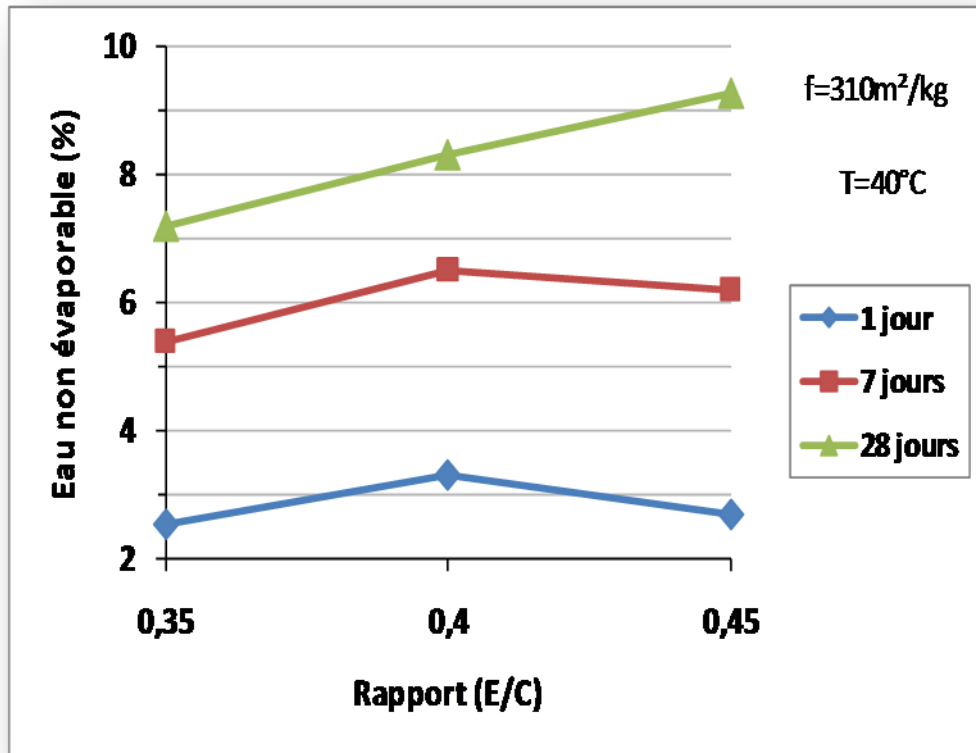


Fig.4.13- Effet du rapport E/C sur l'eau non évaporable d'une pâte renfermant 50% de laitier

#### 4.2.5.2 Effet du rapport E/C sur la résistance à la compression

Les résultats des résistances pour les mêmes échantillons de pâtes renfermant 50% de laitier avec différents rapports E/C (0.35, 0.40 et 0.45) sont résumés dans le tableau suivant :

Tableau 4.14- Evolution de la résistance à la compression en fonction du rapport E/C

<i>Rapport E/C</i>	<i>Résistance à la compression (MPa)</i>		
	<i>1 jour</i>	<i>7 jours</i>	<i>28 jours</i>
0,35	12,58	51,46	75,07
0,4	10,86	41,01	62,88
0,45	5,43	36,07	58,01

La figure 4.14, représentant l'évolution de la résistance à la compression en fonction du rapport E/C, montre que la résistance est inversement proportionnelle au rapport E/C pour tous les âges, cette diminution est appréciable surtout à long terme (28 jours). Cela peut suggérer que l'eau non évaporable n'est pas le seul indicateur du développement de la résistance mécanique d'un point de vue variation du rapport E/C, ce qui est en concordance avec les résultats de Mikhail R.Sh. et al.

[129] qui ont établi que la résistance à la compression diminue avec l'augmentation du rapport E/C qui fait augmenter la porosité de la matrice cimentaire et réduire ainsi sa compacité.

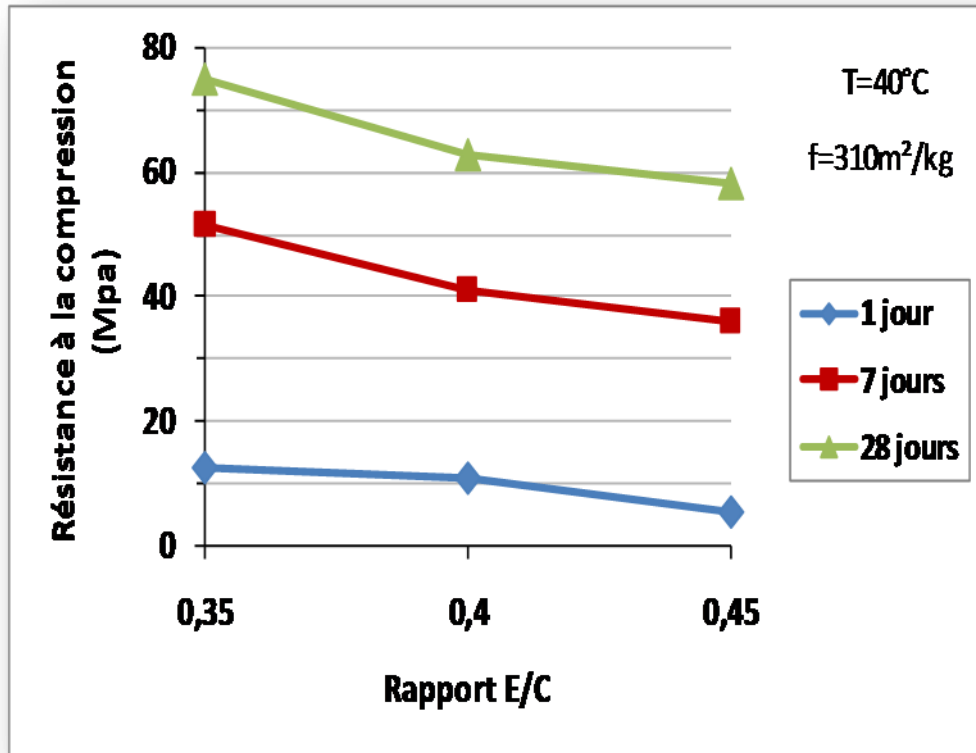


Fig.4.14- Effet du rapport E/C sur la résistance à la compression d'une pâte renfermant 50% de laitier

#### 4.2.5.3 Effet du rapport E/C sur la portlandite

Les résultats de quantités de portlandite pour les mêmes pâtes renfermant 50% de laitier ayant une surface spécifique de 310 m²/kg avec des rapports E/C variant de 0.35 à 0.45 hydratées sous une cure de température de 40°C pendant 1, 7 et 28 jours, sont résumés dans le tableau suivant :

Tableau 4.15- Quantités de la portlandite en fonction du rapport E/C

Rapport E/C	Quantités de portlandite (%)		
	1 jour	7 jours	28 jours
0.35	6.04	8.18	14.72
0.40	5.86	7.97	13.33
0.45	5.03	5.98	8.65



La figure 4.15 représentant l'évolution de la portlandite en variant le rapport E/C du ciment renfermant 50% de laitier d'une finesse de  $310 \text{ m}^2/\text{kg}$  sous une cure de température de  $40^\circ\text{C}$ , montre que la quantité de portlandite est en diminution avec l'augmentation du rapport E/C, cette diminution est significative à 28 jours. Puisque la quantité de CH diminue, il est probable que le laitier les a consommé pour former d'autres produits d'hydratation. Au jeune âge, la diminution des CH est très faible ou presque nulle, cela montre que le laitier n'a pas encore réagit. [48]. Encore une fois, les résultats trouvés en considérant l'influence du rapport E/C confirment la pouzzolanité du laitier d'El-Hadjar.

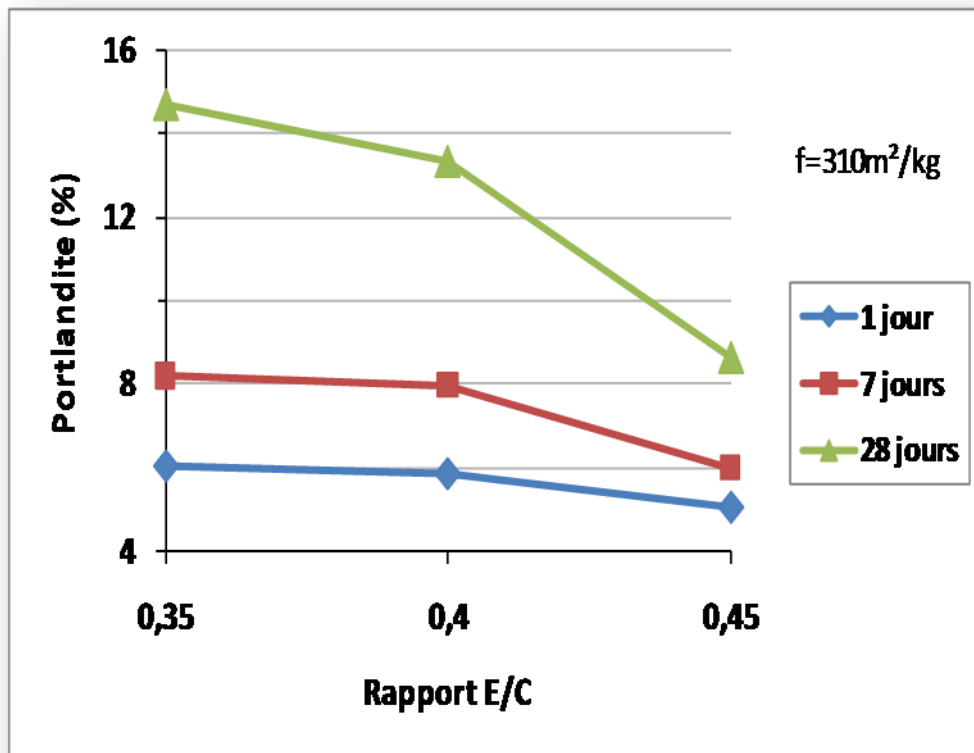


Fig. 4.15- Effet du rapport E/C sur la portlandite pour une pâte renfermant 50% de laitier

### 4.3 Corrélation entre la résistance à la compression et l'eau non évaporable

#### 4.3.1 Modèle linéaire de corrélation

On a adopté un modèle linéaire de corrélation pour la prédiction de la résistance à la compression à partir des quantités d'eau non évaporables déduites des résultats thermogravimétriques

#### 4.3.1.1 Corrélation sous l'effet de la température de cure

Pour la prédiction des résistances des mélanges ciment-laitier renfermant 50% de laitier, ayant une finesse de 310 m<sup>2</sup>/kg avec un rapport E/C de 0.40, hydratée sous différentes températures de cure variant 20°C à 60°C pendant 28 jours, les équations suivantes ont été établies

$$\text{ENE} = 0.017 (T^\circ) + 8.366 \quad (3)$$

$$f_{c28} = 0.183(T^\circ) + 47.240 \quad (4)$$

D'où,

$$f_{c28} = 19.27(\text{ENE}) - 120.100 \quad (5)$$

$$\mathbf{R^2=0.819}$$

#### 4.3.1.2 Corrélation sous l'effet du taux de substitution de laitier

Pour la prédiction de résistances des mélanges ciment-laitier renfermant différents taux de substitution de laitier, ayant une finesse de 310 m<sup>2</sup>/kg avec un rapport E/C de 0.40, hydratée sous une température de cure de 40°C pendant 28 jours, les équations suivantes ont été établies

$$\text{ENE} = 0.051 (\% \text{ laitier}) + 10.62 \quad (6)$$

$$f_{c28} = 0.111(\% \text{ laitier}) + 65.97 \quad (7)$$

D'où,

$$f_{c28} = 4.168(\text{ENE}) + 10.840 \quad (8)$$

$$\mathbf{R^2=0.649}$$

#### 4.3.1.3 Corrélation sous l'effet de la finesse du laitier

Pour des échantillons de pâte renfermant 50% de laitier ayant différentes surfaces spécifiques variant de 310 à 500 m<sup>2</sup>/kg avec un rapport E/C de 0.40 hydratées pendant 28 jours sous une température de cure de 40°C, la prédiction de la résistance peut se faire à partir des équations suivantes :

$$\text{ENE} = 0.005 (\text{ finesse du laitier}) + 6.769 \quad (9)$$

$$f_{c28} = 0.032(\text{ finesse du laitier}) + 49.34 \quad (10)$$

D'où,

$$f_{c28} = 11.23(\text{ENE}) - 35.64 \quad (11)$$

$$\mathbf{R^2=0.840}$$

#### 4.3.1.4 Corrélation sous l'effet du rapport E/C

La prédiction de résistances pour des ciments composés renfermant 50% de laitier, ayant une surface spécifique de 310 m<sup>2</sup>/kg avec des rapports E/C variant de 0.35 à 0.45, hydratées pendant 28 jours sous une température de cure de 40°C peut se faire à partir des équations ci – après :

$$\text{ENE} = 20 (\text{E/C}) + 0.233 \quad (12)$$

$$f_{c28} = 170.6(\text{E/C}) + 133.5 \quad (13)$$

D'où,

$$f_{c28} = -8.394 (\text{ENE}) + 134.5 \quad (14)$$

$$R^2=0.960$$

Dans le but de trouver une relation entre la résistance à la compression et la quantité d'eau non évaporable, nous avons représenté la résistance à la compression obtenue par les essais mécaniques en fonction de l'eau non évaporables à partir des résultats obtenus par les essais thermogravimétriques mentionnés dans le chapitre 3 pour tous les paramètres étudiés auparavant dans la figure 4-16. Le sens de variation du paramètre étudié est indiqué par une flèche sur les courbes de corrélation. Les pâtes de ciment au laitier représentées sont hydratées pendant 28 jours.

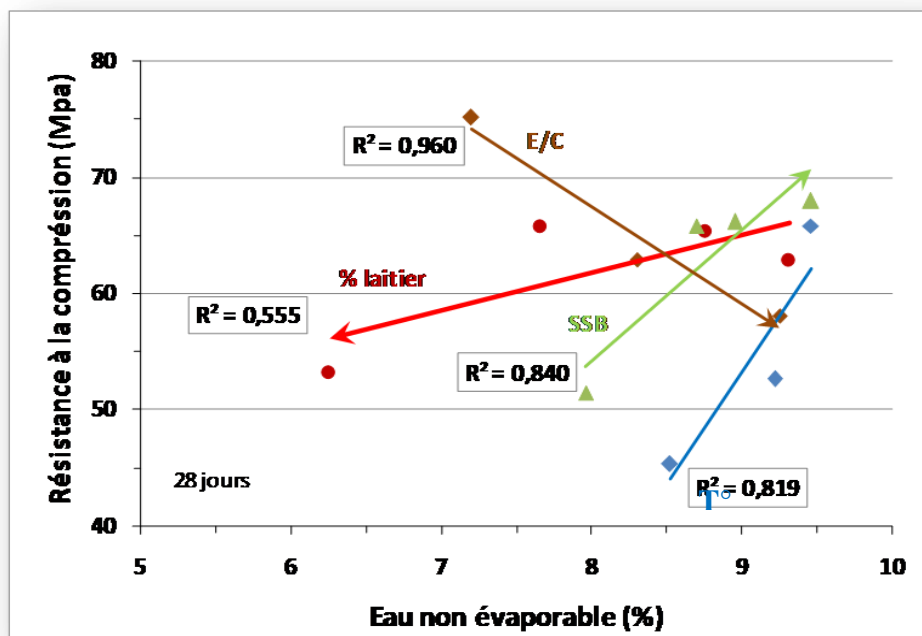


Fig. 4.16- Corrélation entre la résistance à la compression et l'eau non évaporable des échantillons de pâtes étudiés

L'ensemble des courbes de corrélation se regroupe dans un même endroit indiquant une interdépendance entre tous les paramètres étudiés ; soit une variation de 45 à 75 MPa pour la résistance et 6.3 à 9.5 % pour l'eau non évaporable. Le nuage de points représentant la résistance et l'eau non évaporable respectivement comme ordonnée et abscisse se concentre en un endroit où la relation entre les deux facteurs est très étroite pour des paramètres spécifiés. En d'autres termes, en considérant ces paramètres, l'eau non évaporable peut effectivement nous renseigner sur le développement de la résistance, ce qui est utile dans la prédiction de cette dernière ; pour des pâtes de ciment au laitier renfermant moins de 50% de laitier, ayant une finesse variant entre 310 à 500 m<sup>2</sup>/kg avec un rapport E/C de 0.40 hydratées sous une température de cure de 40°C pendant 28 jours, la résistance à la compression et l'eau non évaporable sont respectivement au voisinage de 65 Mpa et 9%.

Il est à constater que les modèles linéaires trouvés entre la résistance et l'eau non évaporable ont un coefficient de corrélation acceptable ( $R^2 > 0.82$ ) pour la majorité des paramètres étudiés à l'exception du taux de substitution. Cela veut dire qu'il est possible de prédire la résistance à la compression d'un ciment au laitier à partir des résultats de l'eau non évaporable en tenant compte des trois paramètres de variation ; à savoir le rapport E/C, la finesse du laitier et la température de cure. En observant la courbe de corrélation de la résistance en fonction du taux de substitution, il est probable de trouver une meilleure corrélation pour un modèle non linéaire différent du modèle choisi, vu que la présence du laitier utilisée est surtout remarquée au delà de 28 jours.

D'autre part, le point du taux de substitution de 50% est le plus éloigné de cette courbe, donc c'est le point qui a influencé sur la précision de corrélation. Si on l'élimine, on aura une relation linéaire entre la résistance et l'eau non évaporable d'un coefficient de corrélation  $R^2=0.872$ . cela semble dire que pour un mélange renfermant 50% de laitier hydraté sous une température de 40°C, l'eau non évaporable ne peut pas être considéré comme un indice d'évolution de la résistance. En prenant tous les points en considération, on peut expliquer cette mauvaise corrélation par le fait que les quantités des hydrates CSH représentées par les quantités d'eau non évaporable ne sont pas les seuls indicateurs de l'évolution de la résistance. L'élévation du taux de substitution de laitier produit une augmentation dans les quantités d'eau non évaporables d'une vitesse beaucoup plus grande que l'augmentation de la résistance, ceci est bien clair dans la pente très faible de la courbe de tendance en rouge.

Il est à remarquer que la corrélation la plus précise est celle de la variante E/C où le coefficient de régression est de 0.96. L'orientation de cette courbe indique la relation inverse entre la résistance et l'eau non évaporable en augmentant le rapport E/C. Cela est expliqué par la porosité qui augmente avec le rapport E/C donnant ainsi une matrice cimentaire poreuse qui favorise la

formation de plus d'hydrates CSH mais qui cause la diminution de la résistance à la compression par sa faible compacité. Cependant, on peut prédire la résistance à la compression à partir des quantités d'eau non évaporable d'un échantillon de pâte renfermant 50% de laitier ayant une finesse de 310 m<sup>2</sup>/kg hydraté sous une température de cure de 40°C pendant 28 jours en variant les rapports E/C de 0.35 à 0.45.

La pente de la courbe de tendance de la température est la plus grande, indiquant la sensibilité du ciment au laitier à l'élévation de la température à 28 jours, la température de cure de 40°C est la plus favorable pour l'hydratation du laitier, elle donne la résistance la plus élevée par rapport aux autres températures de cure.

On remarque que la résistance maximale est obtenue pour une pâte renfermant 50% de laitier ayant une surface spécifique de 310 m<sup>2</sup>/kg avec un rapport E/C de 0.35 hydratée sous une température de cure de 40°C pendant 28 jours ; R=75 Mpa avec une quantité d'eau non évaporable de 7.2%. Tandis que la plus faible résistance est enregistrée pour une pâte de même âge, renfermant 50% de laitier ayant une finesse de 500 m<sup>2</sup>/kg avec un rapport E/C de 0.40 hydratée sous une température de cure de 20°C avec une quantité d'eau non évaporable de 8.5 %. Ce résultat nous indique qu'il suffit d'activer le laitier thermiquement jusqu'à 40°C sans passer par l'activation mécanique (finesse) en diminuant le rapport E/C (0.35) pour avoir des résistances élevées à 28 jours d'hydratation.

#### 4.3.2 Modèle non linéaire de corrélation

En considérant des modèles non linéaires, on peut avoir de bonnes corrélation entre la résistance et l'eau non évaporable sous l'effet des différents paramètres :

##### 4.3.2.1 Corrélation sous l'effet du taux de substitution de laitier

Pour la prédiction de résistances des mélanges ciment-laitier renfermant différents taux de substitution de laitier, ayant une finesse de 310 m<sup>2</sup>/kg avec un rapport E/C de 0.40, hydratée sous une température de cure de 40°C pendant 28 jours, les équations suivantes ont été établies :

$$f_c = 3.448(NEW)^2 + 56.73(NEW) - 166.6 \quad (15)$$

$$NEW = 0.003(P)^2 - 0.005(P) + 10.28 \quad (16)$$

$$f_c = 0.007(P)^2 + 0.373(P) + 62.43 \quad (17)$$

$$R^2=0.902$$

#### 4.3.2.2 Corrélation sous l'effet du rapport (E/C)

La prédiction de résistances pour des ciments composés renfermant 50% de laitier, ayant une surface spécifique de 310 m<sup>2</sup>/kg avec des rapports E/C variant de 0.35 à 0.45, hydratées pendant 28 jours sous une température de cure de 40°C peut se faire à partir des équations ci – après :

$$f_c = 2.905(NEW)^2 - 56.11(NEW) + 328.4 \quad (18)$$

$$NEW = -40 \left(\frac{E}{C}\right)^2 + 52 \left(\frac{E}{C}\right) - 6.1 \quad (19)$$

$$f_c = 1464 \left(\frac{E}{C}\right)^2 - 1341 \left(\frac{E}{C}\right) + 365.3 \quad (20)$$

$$R^2=1$$

#### 4.3.2.3 Corrélation sous l'effet de la finesse de laitier (SSB)

Pour des échantillons de pâte renfermant 50% de laitier ayant différentes surfaces spécifiques variant de 310 à 500 m<sup>2</sup>/kg avec un rapport E/C de 0.40 hydratées pendant 28 jours sous une température de cure de 40°C, la prédiction de la résistance peut se faire à partir des équations suivantes :

$$f_c = -9.611(NEW)^2 + 178.2(NEW) - 758 \quad (21)$$

$$NEW = 1.989 \ln(SSB) - 2.914 \quad (22)$$

$$f_c = 0.002(SSB)^2 + 0.506(SSB) - 44.4 \quad (23)$$

$$R^2=0.886$$

### 4.4.Conclusions

L'analyse des résultats obtenus par les essais thermogravimétriques et les essais mécaniques étudiés dans ce chapitre sur plusieurs types d'échantillons de pâtes en variant le taux de substitution de laitier, la finesse du laitier, le rapport E/C, la température de cure et l'âge nous a conduit aux conclusions suivantes :

- La quantité d'eau non évaporable pour une pâte renfermant 50% de laitier hydratée sous une température de cure de 20°C peut atteindre ou dépasser 100% après 90 jours, indiquant l'effet favorable de la présence du laitier dans les réactions d'hydratation à long terme. Ces résultats sont en corrélation avec ceux de la résistance, ce qui permet de les utiliser comme outil pour prédire la résistance à la compression des ciments composés. D'autre part, la quantité de portlandite augmente avec l'âge pour la pâte de ciment sans laitier, tandis que.

pour la pâte du ciment au laitier, une légère diminution de la portlandite est remarquée à partir de 7 jours d'hydratation indiquant le caractère pouzzolanique du laitier utilisé.

- L'effet de la température de cure est plus prononcé sur une pâte renfermant 50% de laitier que sur une pâte témoin sans laitier; une augmentation appréciable de la quantité d'eau non évaporable est constatée en élevant la température de cure de 20°C à 40°C et qui peut dépasser celle de la pâte témoin au delà de 90 jours. Ce qui nous conduit à déduire que la température de cure de 40°C est la température la plus favorable pour l'hydratation des ciments au laitier.
- Il semble que l'élévation de température de cure favorise la production de CH. En d'autres termes, la température de cure a un effet négatif sur la réaction pouzzolanique du laitier. On pense que cette observation est due à l'activation thermique du laitier qui a abouti à la formation de CH supplémentaires.
- La quantité d'eau non évaporable est inversement proportionnelle à l'augmentation du taux de substitution de laitier pour tous les âges. Le taux de substitution de laitier de 30% est le taux optimal donnant les quantités d'eau non évaporables les plus élevées. Il est à penser qu'il n'y a pas que la quantité d'eau non évaporable qui reflète le développement de la résistance mais probablement aussi la nature et le type d'arrangement de ces produits. De même, la quantité de portlandite diminue progressivement avec l'augmentation du taux de substitution de laitier.
- La quantité de l'eau non évaporable augmente avec l'augmentation de la surface spécifique du laitier pour les pâtes ciment au laitier. Les résultats de résistance montrent une corrélation entre le développement de la résistance et de l'eau non évaporable. La finesse du laitier favorise la réaction pouzzolanique.
- L'effet de l'augmentation du rapport E/C sur la quantité d'eau non évaporable est défavorable sur l'hydratation d'un mélange ciment au laitier au jeune âge indiquant la faible contribution du laitier aux réactions d'hydratation à cet âge. Tandis qu'à long terme, en augmentant le rapport E/C, on favorise l'hydratation. La quantité de portlandite diminue avec l'augmentation du rapport E/C, cette diminution est significative à 28 jours. La réaction pouzzolanique du laitier est favorisée pour des rapports E/C importants.
- Le modèle linéaire adopté pour prédire la résistance en fonction de l'eau non évaporable a indiqué que la meilleure corrélation se fait pour la variante E/C avec un coefficient de

régression de 0.96. Pour cet effet, on a considéré des modèles non linéaires pour prédire les résistances à la compression pour des échantillons de pâtes ciment au laitier ayant des caractères bien spécifiés (taux de substitution de laitier, surface spécifique de laitier et rapport E/C) hydratés pendant 28 jours sous une température de cure de 40°C.



# **Conclusions générales**

## Conclusions générales

Ce présent travail a porté sur l'analyse de la réactivité du laitier d'El-Hadjar à partir des résultats thermogravimétriques des échantillons de pâtes de ciment-laitier hydratées pendant 1, 7, 28 et 90 jours sous l'effet de plusieurs paramètres : le taux de substitution de laitier (0%, 30%, 50% et 70%), la finesse de laitier (250, 310, 410 et 500 m<sup>2</sup>/kg), le rapport E/C (0.35, 0.40 et 0.45) et la température de cure (20, 40 et 60°C).

Les principales conclusions concernant les différents objectifs visés dans ce travail sont résumés par les paragraphes suivants :

- La réactivité des laitiers dépend de plusieurs paramètres. Elle est une fonction croissante de la température, elle diminue quand le pourcentage de laitiers augmente et augmente en fonction de la quantité d'eau initialement présente dans l'échantillon. Elle peut être indiquée par l'évaluation du degré d'hydratation du laitier.
- L'analyse thermogravimétrique est l'une des méthodes de mesure du degré d'hydratation les plus utilisés particulièrement à long terme. Son principe est la mesure de la perte de masse due à l'eau liée chimiquement aux hydrates CSH et de la portlandite CH dans des plages de température bien spécifiées. Cette méthode comme d'autres méthodes expérimentales reste toujours non précise dans le calcul du degré d'hydratation des ajouts cimentaires parce que le processus d'hydratation dans les ciments mélangés est considérablement plus complexe et reste toujours mal compris.
- Les courbes thermogravimétriques obtenues ont prouvé une certaine dépendance de la perte de masse due à l'évaporation de l'eau liée chimiquement avec les différents paramètres étudiés. La perte de masse diminue avec l'augmentation du taux de substitution de laitier au jeune âge, et à long terme mais avec un faible taux de réduction ; cela indique que la présence du laitier est plus remarquable à long terme. La finesse de laitier a un effet peu significatif sur la perte de masse au jeune âge qui peut être due à l'utilisation d'un taux de substitution de laitier modéré. Par ailleurs, l'augmentation du rapport E/C du mélange présente un effet positif sur la perte de masse due à l'eau liée chimiquement en assurant l'espace nécessaire pour la formation des produits d'hydratation au jeune âge.
- La quantité d'eau non évaporable d'une pâte renfermant 50% de laitier hydratée sous une cure de température de 20°C peut atteindre ou dépasser 100% de celle d'une pâte témoin après 90 jours d'hydratation, indiquant l'effet favorable de la présence du laitier sur les réactions d'hydratation à long terme. Tandis qu'il y a une légère diminution de la quantité de CH au-delà de 7 jours, indiquant le caractère pouzzolanique du laitier utilisé.

- La température de cure de 40°C est la plus favorable pour l'hydratation des ciments au laitier ; la quantité d'eau non évaporable d'un ciment renfermant 50% de laitier à 40°C peut dépasser celle d'un ciment pur au-delà de 90 jours.
- Les quantités d'eau non évaporable et de Portlandite sont inversement proportionnelles aux taux de substitution de laitier dans le mélange ciment-laitier pour tous les âges. Cela est attribué à l'effet de dilution qui est plus prononcé au jeune âge ou bien à la faible réactivité du laitier d'El-Hadjar.
- La surface spécifique du laitier favorise l'hydratation du laitier et la réaction pouzzolanique particulièrement à long terme.
- L'augmentation du rapport E/C au jeune âge est défavorable pour l'hydratation du laitier, tandis qu'à long terme, elle favorise l'hydratation et la pouzzolanité du laitier.
- Le modèle linéaire adopté pour prédire la résistance en fonction de l'eau non évaporable a indiqué que la meilleure corrélation se fait pour la variante E/C avec un coefficient de régression de 0.96.

#### Perspectives et Recommandations (pour les futures recherches)

- 1- Généraliser le modèle mathématique de prédiction pour tenir en compte de tous les paramètres étudiés simultanément.
- 2- Etendre l'étude réalisée sur l'effet du rapport E/C sur la réactivité du laitier d'El-Hadjar pour une période plus longue (dépassant 3 mois).
- 3- Faire l'analyse thermogravimétrique d'un échantillon de pâte de ciment au laitier hydraté à basse température (en dessous de 20°C).
- 4- Réaliser des essais de porosité pour les mêmes échantillons étudiés et les comparer avec les résultats thermogravimétriques sous l'effet des paramètres traités pour tirer des conclusions sur la relation entre l'hydratation et la microstructure d'une part et d'autre part le développement de la résistance à la compression.

# **Annexe**

# Description de l'essai thermogravimétrique

## 1 Recommandations générales

Lors du déroulement de l'essai thermogravimétrique, il est nécessaire de prendre certaines recommandations et mesures pour avoir des résultats fiables et éviter des erreurs.

- Lorsqu'une perte de masse importante est prévue (> 50%), 50 mg de poudre suffisent à la mesure.
- Si une perte de masse de 5 à 20 % est prévue, 10-20 mg de poudre suffisent.
- Si le matériau se décompose en libérant une grande quantité de gaz, cela peut mener à l'expulsion de l'échantillon hors du creuset. Dans ce cas, le creuset ne doit pas être rempli à plus de 20 %.
- Si l'échantillon forme une phase liquide au cours de la mesure, l'utilisateur doit s'assurer que cette phase ne réagit pas avec le creuset (en général, l'alumine). Sinon, la mesure ne doit pas dépasser la température de fusion – 30 °C.
- Si l'échantillon est sensible à l'humidité ou à l'oxygène, la masse de départ peut être différente de celle mesurée (du fait du temps passé sur le porte échantillon). Ceci doit être pris en compte pour l'interprétation de la mesure.
- Le creuset doit être ouvert afin d'assurer les échanges entre l'échantillon et l'environnement. Un couvercle perforé est souvent employé.
- Les mesures sont réalisées avec un programme de température dynamique, et une vitesse de chauffe de 0.5 à 0.50 K/min, une température initiale de 25 ou 30°C pour le séchage de l'échantillon. La température finale est de 600 °C pour les échantillons organiques et plus de 1000°C pour les échantillons inorganiques.
- Un gaz de balayage ou de protection de la balance doit être employé à chaque mesure.
- Dans le cas où certaines anomalies se produisent durant l'essai, il est conseillé de prendre les dispositions citées ci-dessous.
- Des effets de poussée générés par la diminution de la densité des gaz lors de la montée en température, effectuant une augmentation apparente du poids de 50 à 200µg.
- Des variations du débit de gaz de balayage pouvant apparaître sur la courbe expérimentale.
- Des pertes de poids soudaines dues à l'expulsion d'échantillon lors d'une décomposition avec dégagement de gaz. Donc, on doit couvrir l'échantillon d'une poudre d'Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> de granulométrie élevée ou employer un couvercle de creuset perforé.

- Augmentation apparente du poids des échantillons avec importante formation de mousse, lorsque le tampon de mousse touche la paroi du four. On doit employer des échantillons plus petits.

## 2. Procédure de mesure

### 2.1 Définir une méthode

- Démarrer le logiciel STAR software.
- Dans la fenêtre de gauche, aller sur “Editeur de routine”.
- Dans le menu Méthode, choisir “Nouvelle”.
- Sélectionner “Ajouter dyn” pour définir une étape de chauffe ou de refroidissement.
- Introduire la température de départ dans “Température de:”.
- Introduire la température finale dans “Température finale:”.
- Introduire la vitesse de chauffe/refroidissement dans “Vitesse de chauffe:”.
- Introduire le gaz utilisé pour la mesure dans “Gaz du segment” (en général 30 ml/min).
- Sélectionner “Ajouter iso” pour définir un plateau de température.
- Introduire la température du plateau dans “Température finale”.
- Introduire la durée du plateau dans “Durée”.
- Ajouter autant d’étapes que nécessaire pour l’analyse.
- Choisir le type de creuset dans “Creuset”: généralement, on utilise Oxyde aluminium 150 µl.
- Sauvegarder avec “Enregistrer”. Donner un nom à la méthode ainsi créée, puis OK. Démarrer la mesure.
- Placer l’arrivée de gaz choisi (air, N<sub>2</sub>...) à l’entrée de l’appareil.
- Sur l’appareil de mesure, presser le bouton avec le signe représentant 2 bouteilles, et ajuster le flux gazeux à la valeur désirée. Ensuite, presser ce bouton plusieurs fois jusqu’à voir apparaître l’indication de température.
- Placer les creusets vides sur le plateau du robot automatique.
- Toujours ajouter un creuset vide à une série de mesure pour faire le blanc.
- Reposer le couvercle avec précaution.
- Démarrer le logiciel STARe software (username : LTP / password: aucun).
- Dans la fenêtre de gauche, aller sur “Expériences sur module”.
- Avec un clic droit, sélectionner “Vider la liste des expériences”, pour effacer la liste des mesures précédentes.

- Dans la fenêtre de gauche, aller sur “Editeur de routine”.
- Dans le menu “Méthode”, choisir “Sélectionner”. Choisir la méthode (comme définie précédemment) dans la liste. Cliquer sur “Ouvrir”.
- Nommer le premier échantillon dans “Nom d’échantillon”, et sélectionner sa position sur le robot automatique (101...). Cliquer sur Reset, puis sur “Envoyer expérience”
- S’il y a plusieurs échantillons pour la même méthode, indiquer leur nom et leur position,
- et cliquer sur “Envoyer expérience” à chaque fois
- Le dernier échantillon doit être un blanc
- Une fois que tous les échantillons ont été rentrés, aller sur “Expériences en file d’attente” dans le menu de gauche. Sélectionner tous les échantillons avec la souris, et avec un clic droit, sélectionner “Pesée automatique”, puis “Creusets”, puis OK. La pesée des creusets vides démarre (environ 2 min par échantillon).
- Lorsque tous les creusets vides ont été pesés, les enlever du robot, et les remplir avec la poudre. Placer ensuite les creusets remplis à leur position de départ, et refermer le couvercle.
- Aller sur “Expériences en file d’attente” dans le menu de gauche. Sélectionner tous les échantillons sauf le blanc, et avec un clic droit, sélectionner. “Pesée automatique”, puis “Echantillon”, puis OK. La pesée des creusets contenant la poudre démarre (environ 2 [min] par échantillon).
- Une fois toutes les pesées effectuées, aller sur le menu "Contrôle", puis "Démarrer expérience". Une nouvelle fenêtre apparaît donnant les résultats de la mesure en temps réel. Le temps de l’analyse est indiqué (ce temps n’inclue pas le temps de refroidissement, qui vaut à peu près celui de la chauffe).

## 2.2 Présentation des résultats, stockage des données, traitement des données

### 2.2.1 Pour traiter les données :

- Aller dans le programme STARe et sélectionner “Fonctions / fenêtre exploitation”. Ouvrir “Fichier/Ouvrir courbe”. Sélectionner une expérience et le blanc en même temps, avec la touche CTRL, et cliquer sur “Ouvrir”
- Sélectionner d’abord la courbe de l’échantillon analysé, puis la courbe du blanc, en pressant la touche CTRL

- Aller dans le menu “Math”, sélectionner “Soustraire courbes”. Le blanc est soustrait de la courbe de l'échantillon analysé
- Sélectionner la nouvelle courbe (échantillon-blanc). Aller dans le menu “TA”, et choisir “Rapporter à la taille d'échantillon”. La mesure est maintenant présentée en (%)
- Sélectionner la courbe de l'échantillon et la courbe du blanc en pressant la touche CTRL, et avec un clic droit choisir “Découper”
- Arranger l'échelle sur les axes x et y en double cliquant dessus
- Sélectionner la courbe (échantillon-blanc). Aller dans le menu “Math”, sélectionner “Dérivée 1ère”. La courbe dérivée est alors tracée, ce qui permet d'identifier plus aisément les différents phénomènes relatifs à la variation de masse
- Sélectionner la courbe (échantillon-blanc). Aller dans le menu “TA”, choisir “Palier horizontal”. Placer le premier curseur au début de la courbe, et le second curseur à la fin de la courbe: la variation de masse globale apparaît alors sur le graphique.
- La couleur de chaque segment peut être changée par un double clic sur celui-ci

### 2.2.2 Imprimer les résultats

- Aller sur “Fichier”, “Aperçu graphique avant impression”, et “Imprimer” (ne jamais faire imprimer directement, cela entraîne l'impression des données, et non du graphique)

### 2.2.3 Exporter les résultats

- Aller sur “Fichier”, “Importer/Exporter” “Exporter autre format”, et sauvegarder le document comme Powder-Lotn°-TGA-Experimentn°-Operator.txt
- Aller sur “Fichier”, “Aperçu graphique avant impression”, et “Imprimer”.
- Choisir PdfCreator, et sauvegarder comme Powder-Lotn°-TGA-Experimentn°-Operator.txt

### 2.2.4 Stocker les données

- Copier le PDF et le fichier TXT.
- Aller à \\Ltpc40\powderfiles. Copier le dossier Powderfiles. Le coller dans le dossier correspondant à votre projet, et le renommer comme Powder-Lotn°.
- Coller les fichiers TXT et PDF dans les dossiers Project/Powder-Lotn°/TGA/Data and PDF respectivement.



## 2.2.5 Traitement des données

- Aller à \\Ltpc40\powderfiles. Dans le dossier Project/Powder-Lotn°, ouvrir la feuille Excel “Powdersheet.xls”
- Cliquer sur le bouton TGA, et suivre les instructions données dans la feuille Excel.

# **Bibliographie**

## Bibliographie

- | N°   | Reference   |
|------|---|
| [1]  | Siddique R., waste materials and by product in concrete, Engineering Materials, 2008  |
| [2]  | Kokaba V., Développement and Evaluation of Methods to follow Microstructural Development of Cementious Systems Including Slags, Phd thesis N°4523 (2009)  |
| [3]  | Lea FM,1970, the chemistry of cement and concrete, 3rd ed.Edward Arnold, London. 1970.p.727   |
| [4]  | Powers TC, Brownyard TL. Studies of the physical properties of hardened Portland cement paste. Portland Cement Assoc Bull 1948;22.  |
| [5]  | Nacéri A. and Messaoudene I., Effet de l'activation mécanique du laitier de haut fourneau sur le comportement mécanique du mortier, Lebanese Science Journal, vol.7, N° 2, 2006   |
| [6]  | Roy D.M. and. Idorn G.M, Hydration, Structure and properties of blast furnace slag cements, mortars and concrete, Porc-Al Concr. Inst.79 (6) (1982) 445 - 457   |
| [7]  | Goto S, Yoschi T.and. Diamon M, Effecte of the thermal history on the hydraulic properties of slags. Cement and concrete research, Vol.15, N°6, pp.964-968, 1985.   |
| [8]  | Dron R., Mécanisme de la prise du laitier granulé sous activation alcaline. Rapport de recherche n°38, Laboratoire des Ponts et Chaussées, 128 pages, 1974  |
| [9]  | Keil F., Slag cements, Inc. Proc. 3rd internat. Syrr. Chem. Cem. London, 1952.p.1952  |
| [10] | Shroder F. Slags and slag cements. In: Proc 5th internat symp chem cem. Tokyo;1969; 4: 149–99.  |
| [11] | Swamy RN., Fly ash and slag: standards and specifications-help or hindrance.Mater Struct 1993;26:600–13   |
| [12] | Shi C., Roy D.,Krivenko P., Alkali Activated Cements And Concrete, 1 <sup>ère</sup> ed. Taylor & Francis, Oxon, 2006,p.370.   |
| [13] | Frearson J.P.H. and Higgins D.D.,1992, Sulfate resistance of mortars containing ground granulated blast furnace slag with variable alumina content, in VM Malhotra ACI PubISP 132, American Concrete Institute, 1992,pp. 1525 1542. |
| [14] | Tasong W.A., Wild S, Tilley RJD (1999) Mechanism by which ground granulated blast furnace slag prevents sulfate attack of lime stabilized kaolinite. Cement and Concrete Research 29:975–982  |
| [15] | Bougara A., Lynsdale C., Milestone N.B., Reactivity and performance of blastfurnace slags of differing origin, Cement and Concrete Composites, 2010, pp.1-6.  |

- 
- [16] Greenberg S.A. and Chang T.N., *Phys J.. Chem.* 69 (1965) 182
- [17] Mehta P.K., in *Proceedings of the 3<sup>rd</sup> International Conference on fly ash, silica fume and nature pozolans in Concrete*, Trondheim, Norway, 1989, pp. 1-43
- [18] Talling B. and Brandstetr J., in *Proceedings of the 3<sup>rd</sup> International Conference on fly ash, silica fume and nature pozolans in Concrete*, Trondheim, Norway, 1989, p. 1519
- [19] Jennings H.M, the developing Microstructure in Portland Cement in “*Advances in cement Technology*”, edited by S.N. Ghosh (Prgamon Press, New York, 1983)
- [20] Taylor H.F.W. et al., *Mater. Const. (Paris)* 17 (1984) 457-468
- [21] Kalousek G.L., *J. Res. Not'l, Bur.Stond. (US)* 32 (1944) 285
- [22] D.Macphee, K. Luck, F.P. Glasser and E.E. Lachowski, *J.Amer. Ceram.Soc.*72 (1989) 646
- [23] H.F.W.Taylor, “*Cement Chemistry*” (Academic press, London, 1990) p.282
- [24] A. Paul, “*Chemistry of Glasses*” (Chapman and Hall, London and New York, 1982) p.108
- [25] K. Anderson et al., *Cem. Concr. Res.* 19 (1989) 327
- [26] Mantel DG, *Investigation into the Hydraulic Activity of Five Granulated Blast Furnace Slags with Eight Different Portland Cements*, *ACI Materials Journal/Sept.Octob.1994*, Title N° 91 M47
- [27] Wan H., Shui Z., Lin Z, (2004) Analysis of geometric characteristics of GGBS particles and their influences on cement properties. *Cement and Concrete Research* 34: 133-137
- [28] Wang PZ, Trettin R, Rudert V. Effect of fineness and particle size distribution of granulated blast-furnace slag on the hydraulic reactivity in cement systems. *Adv Cem Res* 2005;17,9(4):161–6.
- [29] Basheer PAM, Gilleece PRV, Long AE, McCarter WJ (2002) Monitoring electrical resistance of concretes containing alternative cementitious materials to assess their resistance to chloride penetration. *Cement and Concrete Composites* 24: 437–449.
- [30] Daube J, Bakker R (1983) Portland blast-furnace slag cement: a review. *Blended Cement ASTMSTP 897*, 5 pp.
- [31] Chen W. and Browser H.J.H., The hydration of slag part 2: reaction models for blende cement, *J Mater* (2007) Vol.42, pp.444-464
- [32] Luo R, Cai Y, Wang C, Huang X (2003) Study of chloride binding and diffusion in GGBS concrete. *Cement and Concrete Research* 33: 1–7
- [33] Gao JM, Qian CX, Liu HF, Wang B, Li L (2005) ITZ microstructure of concrete

- containing GGBS. *Cement and Concrete Research* 35 (7): 1299–1304
- [34] S.C. Pal, A. Mukherjee and S.R. Pathac, Investigation of hydraulic activity of ground granulated blast furnace slag in concrete, *Cement and Concrete Research*, Vol. 33, 2003, pp.1481-1486
- [35] Douglas E, Bilodeau A, Brandstetr J (1991) Alkali activated ground granulated blast-furnace slag concrete: Preliminary investigation. *Cement and Concrete Research* 21: 101–108.
- [36] Swamy R.N., Design for Durability and Strength Through the Use of Fly Ash and Slag in Concrete, CANMET/ACI International Workshop on Supplementary Cementing Materials. Superplastizers and Other Chemical Admixtures in Concrete, Toronto, Canada, American Concrete Institute, 1998, pp.1-72
- [37] Kumar R., Kumar S., Badjena S. and Mehrotra S.P., Hydration of Mechanically Activated Granulated Blast Furnace Slag, *Metallurgical and Materials Transactions*, 2005, vol., pp.873-882.
- [38] Kumar S., Kumar R., Bandopadhyay A., Alex T.C., Kumar B.R., Das S.K. and Mehrotra S.P., Mechanical activation of granulated blast furnace slag and its effect on the properties and structure of Portland slag cement, *Cement & Concrete Composites*, vol. 30 (2008), pp.679-685
- [39] Kumar S., Bandopadhyay A., Rajinikanth V., Alex T.C. and Kumar R., Improved processing of blended slag cement through mechanical activation, *Journal of Material Science*, vol. 39 (2004), pp. 3449 – 3452
- [40] Rompay G.V., Etude de la réactivité des ciments riches en laitier, à basse température et à temps court, sans ajout chloruré, thèse de doctorat, 2006
- [41] Kramer W., Blast furnace slags and slag cements. Fourth International Congress on the chemistry of cement, Washington D.C., vol. II, pp. 957-981, 1960
- [42] Babu K.G. and Kumar V.S.R., Efficiency of GGBS in concrete. *Cement and Concrete Research*, vol. 30, N°7, pp. 1031- 1036, 2000
- [43] Lumely J.S., Golop R.S., Moir G.K. and Taylor H.F.W.. Degrees of reaction of the slag in some blends with Portland cements. *Cement and Concrete Research*, Vol. 26, N°1, pp.139-151, 1996.
- [44] Bougara A., Lynsdale C. and Ezziane K., Activation of Algerian Slag in mortars, *Const. and Build. Mater.* 23 (2009), 542-547.
- [45] Bucchi R., Aperçu sur les ajouts et les ciments composites du point de vue de

- l'industrie. 8<sup>ème</sup> Congrès International sur la chimie du ciment. Rio de Janeiro, Brésil. Vol.1.1986.p.185\_198
- [46] Ashby J.B., Slag cement and slag aggregate in high performance concrete, 1er symposium international sur les bétons à haute performance et de pouters réactives, Vol.2 Sherbrooke, QC, 16-20 août ; Département de Génie Civil, Université de Sherbrooke, Sherbrooke, QC 1998, p. 63\_74.
- [47] Brooks JJ, Al-kaisi AF. Early strength development of Portland and slag cement concretes cured at elevated temperatures. *ACI Mater J* 1990;87(5):503–7.
- [48] Escalante J.S., Gomez L.Y., Johal K.K., Mendoza G., Mancha H. et Mendez J., Reactivity of blast furnace slag in Portland cement blends hydrated under different conditions, *Cement and Concrete Research*, vol. 31 (2001), pp.1403-1409
- [49] Schwiete H.E. et Dolbor F., The effect of cooling conditions and the chemical composition on the hydraulic properties of the haematic slags, *Forschungsber, Landes North-Wetfal*, 1963, pp. 23-29
- [50] Hinrichs W. and Odler I., Investigation of the hydration of the Portland cement: hydration kinetics, *Adv. Cem. Res*, Vol.2, pp 9-13, 1989.
- [51] Battagin A.F., p. 166-172 in 9th International Congress on the Chemistry of Cement. New Delhi, India 1992. Vol. 3.
- [52] Ma W., Sample D., Martin R. and Brown P., Calorimetric study of cement blends containing flyash, silica fume and slag at elevated temperatures, *Cement Concrete and Aggregates*, 1994, 16(2), 993-99
- [53] Escalante JI, Sharp JH. The microstructure and mechanical properties of blended cements hydrated at various temperatures. *Cem Concr Res* 2001:695–702.
- [54] Luke K, Glasser FP. Selective dissolution of hydrated blast furnace slag cements. *Cem Concr Res* 1987;17(2):273–82.
- [55] Ballim Y, Graham PC, The effects of supplementary cementing materials in modifying the heat of hydration of concrete. *Materials and Structures* (2009) 42:803–811 DOI 10.1617/s11527-008-9425-3
- [56] Nkinamubanzi P.C., Baalbaki M., Bickley J., Aitcin P.C., The use of slag for making high performance concrete, Sixth NCB International Seminar on Cement and Building Materials, XIII, NCB, New Delhi, 1998, pp. 13– 39.
- [58] Smolezyk HG, Slag structure and identification of slags; *Proceeding, Seventh International Congress on the Chemistry of Cement 1(III)*, Paris, 1980, 3\_17.

- [59] Von Euw M., Structure des laitiers et hydratation des ciments au laitier, Seventh International Congress on the Chemistry of Cement, Paris, Vol.III, p.p. 63-83, 1980.
- [60] Dron R., Facteurs chimiques et structures de la réactivité des laitiers. Silicates Industriels, Vol.6, p.p.143-147, 1982.
- [61] Dron R., Structure et réactivité du laitier granulé, Seventh International Congress on the Chemistry of Cement, Paris, Vol.III, p.p.81-85, 1980.
- [62] Behim M., Cyr M., Habita M.F.and Clasters P., Réactivité du laitier granulé, ciment, Bétons, Plâtres et chaux, vol.860, p.p.40-44,2003
- [63] Malhotra VM, Role of supplementary cementing materials in reducing greenhouse gas emission. Proceedings of international conference, university of Sheffield, Sheffield, 1999.UK.p 27 \_ 42.
- [64] Blouin B. and Robillard Y. L'avenir du développement durable, le protocole de Kyoto. L'ingénieur civil Canadien, 18(2).2001.p.8 \_ 11.
- [65] Bouzoubaa N.,Zhang MH, Malhotra VM., Mechanical properties and durability of concrete made with high volume fly ash blended cements using a coarse fly ash. Cement and Concrete Research. 31.2001.1393 \_1402.
- [66] Dron R, Voino I, L'activation hydraulique des laitiers, pouzzolanes et cendres volantes, Le béton hydraulique connaissances et pratiques presses de l'ENPC 1982,pp.237 \_245.
- [67] Roy DM, Idorn GM, Hydration, Structure and Properties of Blast Furnace Slag Cements, Mortars and Concrete, ACI Journal/Nov,Dec.1982,pp 444 \_457.
- [68] Neville A. M., Propriétés des bétons, édition Eyrolles, 824 pages, 2000
- [69] Escalante JI, Nonevaporable water from neat OPC and replacement materials in composite cements hydrated at different temperatures, Cem. Conc. Res., 2003, vol.33, pp.1883-1888.
- [70] Dongxu L., Xuequan W., Jinlin S.and Yujiang W., The influence of compound admixtures on the properties of high content slag cement, Cem Conc Res., 2000, 30(1), pp 45-50
- [71] Cheng A, Huang R, Wu JK, Chen CH (2005) Influence of GGBS on durability and corrosion behavior of reinforced concrete. Materials Chemistry and Physics 93:404–411.
- [72] Kim JK, Han SH, Park SK. Effect of temperature and aging on the mechanical properties of concrete, Part I. Experimental results.Cement Concrete Res 2002;32:1087–94.
- [73] Khatib JM, Hibbert JJ (2005) Selected engineering properties of concrete incorporating slag and metakaolin. Construction and Building Materials 19: 460–472
- [74] Krüger J. E. and Smit M. S., Endothermal DTA peak preceding exothermal devitrification peak for vitreous blast-furnace slag, Cement and Lime Manufacture, 42 (4),77-80, 1969

- [75] Dron R., Structure and reactivity of glassy slags, Proceedings of the 8<sup>th</sup> International Congress on the Chemistry of Cement, Rio de Janeiro, Brasil, IV, 3 81-85, 1986.
- [76] ASTM C989
- [77] Michel M., Accélération de ciment au laitier par du ciment sulfo- alumineux, Phd Thesis, Institut National de sciences Appliquées de Lyon, 2009
- [78] Voinovith I., Ciment de laitier granulé sans clinker, Seventh International Congress on the Chemistry of Cement, Paris, Vol. III, pp.122-127, 1980
- [79] Escalante G.J.I. et Sharp J.H., 1998, Effect of temperature on the hydration of the main clinker phases in Portland cements. Part II Blended cements, Cem. Concr. Res. 28 (1998) 1259-1274.
- [80] Taylor H. F. W., Cement chemistry. 2nd ed. London: Thomas Telford; 1997
- [81] Biernacki J. J., Richardson J. M., Stutzman P. E. et Bentz D. P., "Kinetics of Slag Hydration in the Presence of Calcium Hydroxide", Journal of the American Ceramic Society, 85 (9), P. 2261-2267, September 2002
- [82] Pane I. and Hansen W., Investigation of blended cement hydration by isothermal calorimetry and thermal analysis, Cement and Concrete Research, 35 [6], P. 1155-1164, 2005.
- [83] Bouasker M. Etude numérique et expérimentale du retrait endogène au très jeune âge des pâtes de ciment avec et sans inclusions, Phd Thesis, à l'IUT de Saint Nazaire, 2007
- [84] Xinghua F., Wenping H., Chunxia Y., Dongxu L. and Xuequan W., Studies on Portland cement with large amount of slag, Cement and Concrete on the Chemistry of Cement, Paris, Vol.II. pp.267-272, 1980
- [85] De Schutter G. and Taerwe L., General hydration model for Portland Cement and Blast Furnace Slag Cement, Cement and Concrete Research, Vol.25, N°3, pp.593-604, 1995.
- [86] Richardson J.M., Biernacki J.I., Stutzman P.E. and Bentz D.P., Stoichiometry of slag hydration with calcium hydroxide. Journal of the American Ceramic Society, Vol.85, N°4, pp.947-953, 2002.
- [87] Alexandre J., Sébilleau J.L., Le laitier de haut fourneau, Edition centre technique et de promotion des laitiers, Paris, 1988, 340p, ISBN 2-9503049-0-7.
- [88] Zeghichi L., Mezghiche B. and Chebili R., Study of the effect of alcalis on the slag cement systems, Canadian Journal of Civil Engineering 32 pp.934-939, 2005.
- [89] Van Breugel K., Simulation of hydration and formation of structure in hardening cement-based materials, Delft, The Netherlands, 1991.



- [90] Parrott L.J., Geiker M., Gutteridge W.A. et Killoh D., “Monitoring Portland cement hydration: Comparison of methods”, *Cement and Concrete Research*, 20 [6], P. 919-926, 1990.
- [91] Glasser F.P., Chemical, mineralogical and microstructural changes occurring in hydrated slag-cement blends, in: *Materials science of concrete II*, Hardcover, pp.41-81, 1992.
- [92] Marsh B.K., Day R.L., Pozzolanic and cementitious reactions of fly ash in blended cement pastes, *Cem. Concr. Res.* 18 (2) (1988) 301– 310.
- [93] Marsh B.K., Day R.L., Bonner D.G., Strength gain and calcium hydroxide in hardened cement paste containing fly ash, *Mag. Concr.Res.* 38 (134) (1986) 23– 29.
- [94] Hanehara S., Tomosawa F., Kobayakawa M., Hwang K.R., Effects of water/powder ratio, mixing ratio of fly ash, and curing temperature on pozzolanic reaction of fly ash in cement paste, *Cem. Concr. Res.* 31 (1) (2001) 31– 39.
- [95] Lawrence P et al., 2003, “Mineral admixtures in mortars effect of inert materials on short term hydration”
- [96] Regourd M., Mortureux B., Gautier E., Hornain H. and Volant J., Characterisation and thermal activation of slag cements, *Proceedings of the 7th International Congress on the Chemistry of Cement, Paris, France, II, III 105-111, 1980*
- [97] Snyder K. A. et Bentz D. P., “Suspended hydration and loss of freezable water in cement pastes exposed to 90% relative humidity”, *Cement and Concrete Research*, 34 [11], P. 2045-2056, 2004
- [98] Wu X., Roy D. M. and Langton C. A., Early hydration of slag-cement, *Cement and Concrete Research*, 13 (2), 277-286, 1983.
- [99] Totani Y., Saito Y., Kageyama M. and Tanaka H., The hydration of blast furnace slag cement, *Proceedings of the 7th International Congress on the Chemistry of Cement, Paris, France, II, III 95-98, 1980.*
- [100] Ammouche A., Riss J., Breyse D. et Marchand J., “Image analysis for the automated study of microcracks in concrete”, *Cement and Concrete Composites*, 23 [2-3], P. 267-278, 2001
- [101] Scrivener K. L., Backscattered electron imaging of cementitious microstructures: understanding and quantification, *Cement and Concrete Composites*, 26 (8), 935-945, 2004.
- [102] Taylor J. C., Aldridge L. P., Matulis C. E. and Hinczak I., Chapter 18: X-ray powder diffraction analysis of cements, in *Structure and performance of cements*, 2nd edition,

- J. Bensted & P. Barnes (ed), Spon Press, 420-441, 2001.
- [103] Whitfield P. S. and Mitchell L. D., Quantitative Rietveld analysis of the amorphous content in cements and clinkers, *Journal of Materials Science*, 38, 4415-4421, 2003.
- [104] Scrivener K. L., Fullmann T., Gallucci E., Walenta G. and Bermejo E., Quantitative study of Portland cement hydration by X-ray diffraction/Rietveld analysis and independent methods, *Cement and Concrete Research*, 34 (9), 1541-1547, 2004.
- [105] Brough A. R. and Atkinson A., Sodium silicate-based, alkali-activated slag mortars: Part I. Strength, hydration and microstructure, *Cement and Concrete Research*, 32 (6), 865-879, 2002.
- [106] Brough A. R. and Atkinson A., Automated identification of the aggregate-paste interfacial transition zone in mortars of silica sand with Portland or alkali-activated slag cement paste, *Cement and Concrete Research*, 30 (6), 849-854, 2000.
- [107] Demoulian E., Vernet C., Hawthorn F. and Gourdin P., Slag content determination in cements by selective dissolution, *Proceedings of the 7th International Congress on the Chemistry of Cement*, Paris, France, II, III 151-156, 1980.
- [108] Abo-El-Enin S. A., Daimon M., Ohsawa S. and Kondo R., Hydration of low porosity slag-lime pastes, *Cement and Concrete Research*, 4 (2), 299-312, 1974.
- [109] Harrisson A. M., Winter N. b. and Taylor H. F. W., Microstructure and microchemistry of slag cement pastes, *Materials Research Society Symposium Proceedings*, 85, 213-222, 1987.
- [110] Midgley HG, The determination of calcium hydroxide in set Portland cement
- [111] Taylor H. F. W., *Cement Chemistry*, 2nd edition, in Thomas Telford Publishing, 1990
- [112] Dyson H. M., Early hydration in binary and ternary blended cement systems, PhD thesis, University of Leeds, 2005.
- [113] C.R. Wilding, G.G. McHugh, The hydration of blast furnace cements, Atomic Energy Research Establishment, Harwell, 1986, AERE report R12297
- [114] Powers T. C. et Brownyard T. L. Studies of the physical properties of hardened Portland cement paste, Research laboratories of the Portland Cement Association, Bulletin 22, part 9, 971-992, 1948
- [115] Sierra, 1982
- [116] Nilsson L., Hygroscopic moisture in concrete – Drying measurements and related materials properties, Report TVBM-1003, Lund, Sweden, pp.162, 1980.

- [117] Fordham C.J. and Smalley I.J., A simple thermogravimetric study of hydrated cement, *Cement and Concrete Research*, Vol. 15, pp. 141-144, 1985.
- [118] Englert G. and Wittmann, Water in hardened cement paste, *Material and Structures: Research and Testing*, RILEM, Vol. 1, N°6, pp. 535-546, 1968
- [119] El Jazairi B. and Illston J.M., A simultaneous semi-isothermal method of thermogravimetry and derivative thermogravimetry and its application to cement pasts, *Cement and Concrete Research*, Vol.7, pp. 247-258, 1977.
- [120] Buttler F.G. and Morgan S.R., A thermoanalytical method for the determination of the amount of calcium hydroxide in systems containing hydrated Portland cement, *Proceedings of the 7<sup>th</sup> International Congress on the Chemistry of Cement*, Paris, Vol. II, PP. 43-46, 1980
- [121] Garbev K. Structure, properties and quantitative Rietveld analysis of calcium silicate hydrates (C–S–H Phases) crystallised under hydrothermal conditions. PhD Thesis, Institut für Technische Chemie von der Fakultät für Chemie und Geowissenschaften der Ruprecht-Karls-Universität Heidelberg, Germany; June 2004
- [122] Strydom CA, Potgieter JH. An investigation into the chemical nature of the reactivity of lime. In: Justness H, editor. *Proceedings 10th international congress on chemistry of cement*. Sweden: Gothenburg; 1997. p. 20–49
- [123] Mojumdar SC, Janokta I. Thermophysical properties of blends from Portland and sulphoaluminate-belite cements. *Acta Phys Slovaca* 2002;52(5):435–46.
- [124] Taylor HFW. *Cement chemistry*. 2nd ed. London: Thomas Telford Publication; 1998.
- [125] Chidiac S.E., Panesar D.K., Evolution of mechanical properties of concrete containing ground granulated blast furnace slag and effects on the scaling resistance test at 28 days, *Cement & Concrete Composites* 30 (2008) 63–71
- [126] Bye GC, *Portland cement, composition, production and properties*, Pergamon Press, *Materials Engineering Practice Series*, pp.149, 1983
- [127] Fordham C.J. and Smalley I.J., A simple thermogravimetric study of hydrated cement, *Cement and Concrete Research*, Vol.15, pp.141-144, 1985.
- [128] Englert G. and Wittmann F., water in hardened cement paste, *Materials and Structures: Research and Testing*, RILEM, Vol.1, N°6, pp.535-546, 1968
- [129] Mikhail R.Sh., Abo-El-Einein and Gabr N.A., Hardned slag cement pastes of various

- 
- porosities: I Compressive strength, Degree of hydration and Total porosity, Department of Chemistry, Faculty of Science, Ain Shams University, Cairo, Egypt, Vol.24, pp.735-743, 1974.
- [130] Kim J.-K., Hun Han S., Kyun Park S., (2002) Effect of temperature and aging on the mechanical properties of concrete: Part ii. Prediction model, *Cement and Concrete Research* 32, 1095-1100.
- [131] Verbeck G.J., Helmuth R.A., (1968), Structures and physical properties of cement pastes, *Proceedings of the 5th International Symposium on the Chemistry of Cement*, Tokyo.
- [132] Gallucci E., Xinyu Zhang, Scrivener K., Influence de la températures sur le développement microstructural des bétons, Septième édition des Journées scientifiques du Regroupement francophone pour la recherche et la formation sur le béton, Laboratoire de Matériaux de Construction, EPFL, Lausanne, Suisse, Toulouse, France 19-20 juin 2006

