



Direction Post-Graduation & Recherche Scientifique

THESE

En vue de l'obtention du

DOCTORAT

En : Travaux Publics

Spécialité : Voies et ouvrages d'art

Présentée par :

KAHLOUCHE Ramdane

THEME :

**DURABILITE DES CIMENTS A L'ADDITION
MINERALE ACTIVEE**

Soutenue le 22 /06/2023, devant le jury composé de :

M. FEDGHOUCHE Ferhat	Professeur, ENSTP	Président
Mme. BADAoui Azhar	Professeur, ENSTP	Directrice de thèse
Mme. RABEHI Bahia	Professeur, UMBB	Examinatrice
Mme. ARROUDJ Karima	MCA, USTHB	Examinatrice
M. AMIEUR Mohamed	MCA, ENSTP	Examineur

A mes chers parents, tantes et oncles

A toute ma famille

A mes amis

Remerciement

La majorité de ce travail a été effectuée dans les laboratoires de l'École Nationale Supérieure des Travaux Publics à Kouba, Alger/Algérie.

Tout d'abord, je tiens à exprimer ma profonde gratitude à Madame BADAoui Azhar, professeure à l'École Nationale Supérieure des Travaux Publics, pour m'avoir encadré et accompagné tout au long de cette thèse. Je la remercie infiniment pour son aide, sa disponibilité et ses conseils précieux qui m'ont permis de réussir ce modeste travail.

Je tiens également à exprimer ma gratitude envers le professeur FEDGHOUCHE Ferhat qui a accepté de présider le jury. Je tiens à remercier chaleureusement les membres du jury, à savoir Mesdames RABEHI Bahia et ARROUDJ Karima ainsi que Monsieur AMIEUR Mohamed, pour l'intérêt qu'ils ont porté à ce travail et pour avoir accepté de l'examiner. Je les en remercie également pour les remarques judicieuses et les discussions très enrichissantes ont été très bénéfiques pour m'aider à mener à bien ce travail.

Je tiens à exprimer mes sincères remerciements aux cadres de l'école, notamment à Mme MEKIDECHE-CHAFA Fawzia, directrice de l'école, Mme DERRICHE Zohra, directrice du laboratoire de recherche LTPiTE, M. FEDGHOUCHE Ferhat, directeur des études à l'école, ainsi qu'à M. Ahmed Benyoucef ADEM, directeur adjoint du poste de graduation, M. MAOUCHE Khalil, le secrétaire général, ainsi qu'aux personnels administratifs de l'école pour leur aide, leur orientation et la facilitation des procédures administratives tout au long de ces années.

Je voudrais particulièrement exprimer ma gratitude envers Mme Maria CRIADO, professeure à l'Institut des Sciences de Construction Eduardo Torroja à Madrid en Espagne, pour son aide et ses précieux conseils et pour leur culture scientifique qu'elle a partagée avec moi.

J'adresse mes remerciements à tous les membres du laboratoire de recherche LTPiTE et d'essais à l'ENSTP pour leur aide sympathique et leur amitié. Mes remerciements s'adressent aussi à mes collègues doctorants pour leurs aides et leur soutien inconditionnel.

Je remercie également toutes les personnes et les organismes qui ont contribué de près ou de loin à la réussite de ce travail, notamment les gens de la cimenterie de Meftah, le laboratoire de Cosider à Dar El Beïda, le Laboratoire National de l'Habitat et de la Construction à Oued Smar (LNHC), le Centre National d'Etudes et de Recherches Intégrées du Bâtiment (CNERIB)

ainsi que la société Sika d'Algérie pour leur accueil dans leurs laboratoires et leur aide précieuse dans la réalisation des essais.

Je tiens particulièrement à remercier M. MAKHLOUFI Abdelhadi pour l'essai de la chaleur d'hydratation et les écrasements de béton, M. IDRIS Mostapha pour l'essai de perméabilité à l'eau, M. FERRAT Kamel pour l'essai de maniabilité de mortier, M. FENNICHE Tarek et M. DERADJI Hamid pour la fourniture de ciment et ses essais de caractérisation, ainsi que M. HADJCHERIF Amine.

Enfin, je tiens à exprimer ma reconnaissance à ma famille et à mes amis qui m'ont aidé, soutenu et encouragé à terminer mes travaux de doctorat.

Résumé

Ce travail traite la possibilité de valoriser le laitier d'El-Hadjar dans l'industrie du ciment afin de développer un liant durable et de contribuer à la protection de l'environnement en réduisant les émissions de dioxyde de carbone associées à la production de ciment.

L'étude porte en premier lieu sur la substitution du ciment par de laitier (10%, 30% et 50%) et l'activation de celui-ci en utilisant trois types d'activateurs alcalins (l'hydroxyde de sodium, le silicate de sodium et le carbonate de sodium) à des dosages différents. Les effets de la substitution du ciment par le laitier ainsi que le type, le dosage et le module de silicate ($M_s = \text{Si}_2\text{O}/\text{Na}_2\text{O}$) de l'activateur alcalin ont été étudiés sur les propriétés du mortier à l'état frais et durci ainsi que sur la durabilité vis-à-vis l'attaques de sulfates et d'acides (chlorhydrique et sulfurique). En dernier lieu l'ouvrabilité des bétons à base de ciment Portland, de ciment au laitier et de laitier activé par le silicate de sodium ; ainsi que leurs propriétés à l'état durci sont étudiées.

Les résultats indiquent que le silicate de calcium hydraté (CSH) est le principal produit d'hydratation du laitier activé par les alcalins. Cependant, en fonction du type d'activateur, d'autres produits d'hydratation ont été formés. Ce dernier a un temps de prise plus court par rapport au ciment Portland, contrairement au ciment au laitier qui a un temps de prise plus long.

L'activation du laitier par les alcalins présente une grande stabilité aux acides et aux attaques de sulfates. De plus, l'activation par le silicate de sodium est l'activateur le plus performant en termes de développement de la résistance mécanique. Cependant, il présente les valeurs les plus élevées de retrait, contrairement à l'activation par le carbonate de sodium, qui a les valeurs les plus basses, mais développe une faible résistance mécanique à court terme. L'augmentation du dosage de l'activateur entraîne une augmentation de la résistance mécanique, du retrait au séchage et de la chaleur d'hydratation, mais elle réduit le temps de prise.

L'effet de la substitution du ciment par le laitier et son activation alcaline dans le béton est similaire à celui observé dans le mortier. Le béton de laitier activé par les alcalins a montré la plus faible sorptivité capillaire, mais l'absorption totale et la porosité ont montré les valeurs les plus élevées. L'incorporation de laitier a augmenté l'absorption totale et la porosité, mais a réduit l'absorption capillaire. Ces paramètres d'absorption diminuent avec l'âge pour tous les bétons.

Mots clés: laitier, activation alcaline, cinétique d'hydratation, performances mécaniques, retrait au séchage, attaque des sulfates, attaque d'acides, propriétés d'absorption.

ملخص

هذا العمل يدرس إمكانية تثمين خبث الحجار في صناعة الإسمنت من أجل تطوير إسمنت مستدام وفي نفس الوقت المشاركة في حماية البيئة من خلال تقليل انبعاثات الغازات الناجمة عن انتاج الإسمنت.

تركزت الدراسة على استخدام الخبث كبديل للإسمنت بنسب 10٪، 30٪، و 50٪ وتفعيل هذا الأخير باستخدام ثلاثة منشطات كيميائية (هيدروكسيد الصوديوم، سيليكات الصوديوم و كربونات الصوديوم) بجرعات مختلفة. يدرس أولاً تأثير استبدال الخبث ونوع، جرعات ومعامل السيليكات ($Ms=Si_2O/Na_2O$) للمنشط الكيميائي على خصائص الملاط في الحالة الطرية والصلبة والمقاومة في مواجهة هجوم الكبريتات و الأحماض (الهيدروكلوريك والكبريتيك). و في الأخير ، من خلال دراسة خصائص الخرسانة المصنوعة من الإسمنت البورتلاندي، إسمنت الخبث والخبث المنشط بسيليكات الصوديوم في الحالة الطرية والصلبة.

أظهرت النتائج أن هيدرات سيليكات الكالسيوم (CSH) هي المنتج الرئيسي لترطيب الخبث المنشط كيميائياً، ولكن يتم تشكيل منتجات أخرى اعتماداً على نوع المنشط. يتميز هذا الأخير أيضاً بوقت تصلب منخفض مقارنةً بالإسمنت البورتلاندي، على عكس إسمنت الخبث الذي يتميز بزيادة وقت التصلب.

يظهر التنشيط الكيميائي للخبث ثباتاً عالياً في الأحماض والكبريتات، مما يؤدي إلى انخفاض التمدد بنسبة تصل إلى 96٪ مقارنةً بالإسمنت البورتلاندي. ويُعدّ التنشيط بواسطة سيليكات الصوديوم أفضل منشط من حيث تطوير القوة الميكانيكية، ولكن يظهر انكماشاً أعلى، على عكس التنشيط بكربونات الصوديوم الذي يحتوي على قيم أقل، ولكنه يقدم قوة ميكانيكية منخفضة على المدى القصير. ويؤدي زيادة جرعة المنشط إلى زيادة في القوة الميكانيكية، انكماش التجفيف وحرارة الترطيب، ولكنها تؤدي إلى انخفاض وقت التصلب.

أظهرت الخرسانة المصنوعة من الخبث المنشط أقل امتصاصية شعرية، ولكن الامتصاص الكلي والمسامية كانتا أعلى القيم. وقد أدى استبدال الإسمنت بالخبث إلى زيادة الامتصاص الكلي والمسامية، لكنه خفض امتصاصية الشعرية. وينخفض معامل الامتصاص هذا مع تقدم عمر جميع أنواع الخرسانات.

الكلمات المفتاحية: الخبث ، التنشيط الكيميائي ، حركية الترطيب ، الأداء الميكانيكي ، انكماش التجفيف ، هجوم الكبريتات ، الهجوم الحمضي، الحمضي، خصائص الامتصاص.

Abstract

This work investigates the possibility of valorizing El-Hadjar slag in the cement industry in order to develop a sustainable binder and contribute to the protection of the environment by reducing the carbon dioxide emissions associated with cement production.

The study first focuses on the substitution of cement by slag (10%, 30%, and 50%) and its activation using three types of alkaline activators (sodium hydroxide, sodium silicate, and sodium carbonate) at different dosages. The effects of cement substitution by slag, as well as the type, dosage, and silicate modulus ($M_s = \text{Si}_2\text{O}/\text{Na}_2\text{O}$) of the alkaline activator, on the fresh and hardened state, and the durability against the attacks of sulfates and acids (hydrochloric and sulfuric). Finally, the workability of concrete based on Portland cement, slag cement, and slag activated by sodium silicate, as well as their properties in the hardened state, are studied.

The results indicate that calcium silicate hydrate (CSH) is the main hydration product of alkali-activated slag. However, depending on the type of activator, other hydration products may form. The latter has a shorter setting time compared to Portland cement, in contrast to slag cement, which has a longer setting time.

Alkali activation slag exhibits high stability to acid and sulfate attack. Sodium silicate activation is the best-performing activator in terms of mechanical strength development. However, it has the highest shrinkage values, in contrast to activation by sodium carbonate, but develops low mechanical strength at early ages. Increasing the dosage of the activator increases the mechanical strength, drying shrinkage, and hydration heat, but it reduces the setting time.

The effect of substituting cement with slag and its alkaline activation in concrete is similar to that observed in mortar. Alkali-activated slag concrete exhibits the lowest capillary sorptivity, but the highest values of total absorption and porosity. The incorporation of slag increases the total absorption and porosity, but reduces the capillary absorption. These absorption parameters decrease with age for all types of concrete.

Keywords: slag, alkali-activation, hydration kinetics, mechanical performance, drying shrinkage, sulfate attack, acid attack, absorption properties.

Sommaire

Dédicaces.....	i
Remerciements	ii
Résumé (Français, Arabe et Anglais)	iv
Sommaire	vii
Liste des figures.....	xi
Liste des tableaux	xv
Notations et symboles.....	xvi
Introduction générale	1
Chapitre I. Ciment et laitier : composition, activation et hydratation	4
I.1 Introduction	4
I.2 Ciment	4
I.2.1 Ciment portland	4
I.2.1.1 Fabrication de clinker	4
I.2.1.2 Composition chimique de clinker	5
I.2.1.3 Composition minéralogique de clinker	5
I.2.2 Ajouts cimentaires	6
I.2.3 Les ciments normalisés	7
I.2.4 Hydratation de ciment portland	7
I.2.4.1 Hydratation du silicate tricalcique C_3S et bicalcique C_2S	9
I.2.4.2 Hydratation d'aluminate tricalcique C_3A et ferrite C_4AF	10
I.2.5 Fabrication de ciment et l'écologie	12
I.2.6 Solutions visant à réduire les émissions de CO_2	13
I.2.7 Production de ciment en Algérie	14
I.3 Laitier	14
I.3.1 Fabrication de laitier	14
I.3.1.1 Laitier vitrifié ou granulé	15
I.3.1.2 Laitier cristallisé	17
I.3.2 Utilisation de laitier	18
I.3.3 Mécanisme de réaction du laitier de haut fourneau	19
I.3.4 Méthodes d'activation du laitier	21
I.3.4.1 Activation calcique	21
I.3.4.2 Activation sulfatique	22
I.3.4.3 Activation du laitier par le ciment portland	22

I.3.4.4 Activation alcaline du laitier	24
I.3.5 Influence de type et dosage de l'activant	26
I.3.6 Réactivité de laitier granulé	30
I.3.6.1 Degré de vitrification	30
I.3.6.2 Compositions chimiques	31
I.3.6.3 Finesse de laitier	32
I.3.6.4 Température de cure	33
I.4 Conclusion	34
Chapitre II. Durabilité des matériaux cimentaires et l'effet du laitier	35
II.1 Introduction	35
II.2 Attaque des sulfates.....	35
II.3 Attaque d'acides	38
II.4 Retrait	40
II.4.1 Retrait endogène	40
II.4.2 Retrait plastique	40
II.4.3 Retrait thermique	40
II.4.4 Retrait de dessiccation (séchage).....	41
II.5 Propriété d'absorption et de perméabilité	42
II.6 Conclusion	45
Chapitre III. Matériaux, Matériels et programme expérimental.....	47
III.1 Introduction	47
III.2 Caractérisation des matériaux utilisés	47
III.2.1 Ciment	47
III.2.2 Laitier	47
III.2.3 Granulats	48
III.2.3.1 Sable	48
III.2.3.2 Gravier	48
III.2.4 Activateurs alcalins	49
III.3 Méthodes d'essais	49
III.3.1 Essais de caractérisations	49
III.3.2 Essais sur pâtes et mortiers	51
III.3.2.1 Consistance normal et temps de prise	51
III.3.2.2 Analyses par Diffraction aux rayons X (DRX)	51
III.3.2.3 Analyse thermogravimétrique (ATG)	52
III.3.2.4 Résistance mécanique	53
III.3.2.5 Mesure du retrait	53

III.3.2.6 Mesure de la chaleur d'hydratation	54
III.3.2.7 Maniabilité de mortier	55
III.3.2.8 Attaque d'acide	55
III.3.2.9 Attaque de sulfate	56
III.3.3 Essais sur béton	57
III.3.3.1 Essai à l'état frais	57
III.3.3.2 Essai de résistance mécanique et de masse volumique	57
III.3.3.3 Essai d'ultrason	58
III.3.3.4 Essai d'absorption capillaire	58
III.3.3.5 Essai d'absorption et de porosité accessible à l'eau	60
III.3.3.6 Essai de retrait	61
III.3.3.7 Essai de perméabilité à l'eau	61
III.4 Formulation de pates, mortiers et bétons	62
III.4.1 Formulation de mortiers et pâtes	62
III.4.2 Formulation du béton	63
III.4 Conclusion	65
Chapitre IV. Cinétique d'hydratation, propriétés physico-mécaniques et durabilité des mortiers.	66
IV.1 Introduction	66
IV.2 Résultats et discussions	66
IV.2.1 Consistance normale	66
IV.2.1.1 Effet de laitier sur la consistance	66
IV.2.1.2 Effet de type et dosage d'activateur sur la consistance	66
IV.2.2 Temps de prise	67
IV.2.2.1 Effet de laitier sur le temps de prise	67
IV.2.2.2 Effet de type et dosage d'activateur sur le temps de prise	68
IV.2.3 Maniabilité du mortier	69
IV.2.3.1 Effet de laitier sur la maniabilité	69
IV.2.3.2 Effet de type et dosage d'activateur sur la maniabilité	70
IV.2.4 Analyse par DRX	71
IV.2.4.1 Effet de laitier sur la formation des produits d'hydratation	71
IV.2.4.2 Effet de type et dosage d'activateur sur la formation des produits d'hydratation	71
IV.2.5 Analyse thermogravimétrique (ATG/DTG)	72
IV.2.5.1 Effet de laitier sur la formation des produits d'hydratation	72
IV.2.5.2 Effet de type et dosage d'activateur sur les produits d'hydratation	73
IV.2.6 Chaleur d'hydratation	74
IV.2.6.1 Effet de laitier sur la chaleur d'hydratation	74

IV.2.6.2 Effet de type et dosage d'activateur alcalin sur la chaleur d'hydratation	75
IV.2.7 Résistance mécanique	75
IV.2.7.1 Effet de laitier sur les résistances mécaniques	75
IV.2.7.2 Effet de type et dosage d'activateur sur les résistances mécaniques	77
IV.2.8 Retrait	80
IV.2.8.1 Effet de laitier sur le retrait	80
IV.2.8.2 Effet de type et dosage d'activateur sur le retrait	81
IV.2.9 Attaque de sulfate	82
IV.2.9.1 Effet du laitier sur l'attaque de sulfate	82
IV.2.9.2 Effet de type et dosage d'activateur de laitier sur l'attaque de sulfate	83
IV.2.10 Attaque d'acides	85
IV.2.10.1 Effet de laitier sur l'attaque d'acides.....	85
IV.2.11.2 Effet de type d'activateur de laitier sur l'attaque d'acides	87
IV.3 Conclusion	90
Chapitre V. Propriétés physique, mécanique et durabilité de béton	93
V.1 Introduction	93
V.2 Résultats et discussions	93
V.2.1 Ouvrabilité et densité	93
V.2.2 Résistances mécanique	94
V.2.3 Retrait de séchage	95
V.2.4 Absorption d'eau et porosité	96
V.2.5 Absorption capillaire (sorptivité)	97
V.2.6 Vitesse ultrasonique	99
V.2.7 Attaque d'acide sulfurique	100
V.2.8 Perméabilité à l'eau	102
V.3 Conclusion	103
Conclusions générales et perspectives	105
Références bibliographiques	109

Listes de figures

Chapitre I. Ciment et laitier : composition, activation et hydratation

Figure I.1 Granulats de clinker.	5
Figure I.2 Micrographe en lumière réfléchie d'une section polie de clinker de ciment Portland	6
Figure I.3 Diagramme ternaire de Keil–Rankin $\text{CaO} - \text{SiO}_2 - \text{Al}_2\text{O}_3$	7
Figure I.4 Courbe typique de calorimétrie isotherme d'un ciment	8
Figure I.5 Progression de l'hydratation du silicate tricalcique, sous forme pâteuse à température ambiante.....	9
Figure I. 6 Comparaison de degré d'hydratation de C_2S et C_3S	10
Figure I. 7 Comparaison entre le degré d'hydratation du C_3A avec et sans gypse	11
Figure I.8 Modélisation des changements pendant l'hydratation de ciment portland	11
Figure I. 9 photos de MEB présente la microstructure de pate de ciment hydraté a) CSH b) portlandite c) ettringite	12
Figure I. 10 Principaux pays producteurs de ciment dans le monde de 2014 à 2021.	12
Figure I.11 Émissions de CO_2 liées à la fabrication d'un Kg de ciment dans les pays entre 1990-2005.....	13
Figure I.12 Schéma de production de laitier	15
Figure I.13 Granulation et trempe du laitier à sa sortie du haut fourneau d'EL-HADJAR.	15
Figure I.14 Le laitier granulé.	16
Figure I. 15 Spectre de DRX d'un laitier vitrifié	16
Figure I. 16 Laitier cristallisé.....	17
Figure I.17 Domaine de stabilité du gel d'alumine (Lamberet)	19
Figure I. 18 Solubilité de la silice soluble dans le laitier en fonction du pH	20
Figure I. 19 Schéma du mécanisme d'hydratation de laitiers sans et avec activateur alcalin	20
Figure I. 20 Quantité d'eau combinée au cours de l'hydratation du laitier granulé de haut fourneau activé avec de la portlandite $\text{Ca}(\text{OH})_2$	22
Figure I.21 Temps de prise de laitier activé par sodium silicate avec ajout de gypse	22
Figure I.22 Quantité de portlandite en fonction de taux de remplacement de laitier prés 180 jours	23
Figure I.23 Modélisation de variations de volume des hydrates en fonction du taux de remplacement de laitier dans le ciment Portland	24
Figure I. 24 Diffractogrammes de pâte de laitier activé par Na_2CO_3 (NC), Na_2SiO_3 (NS) et NaOH (NH).....	25

Figure I. 25 Temps d'apparition du pic de la période d'accélération et la chaleur d'hydratation de laitier activé par différents activateurs alcalins	27
Figure I.26 Représentation schématique des modèles d'hydratation des ciments de laitiers activé par les alcalins	27
Figure I.27 Temps de prise de laitier activé par les alcalins à différent dosage. A: temps de début de prise B: temps de fin de prise	28
Figure I.28 Développement des résistances de mortier à base de laitier activé par les alcalins et de ciment Portland	29
Figure I.29 Effet de module M_s sur la résistance mécanique de mortier (1:2.75:0.5 laitier, sable, eau) à base de laitier à différent âge	30
Figure I. 30 Développement de la résistance des mortiers en fonction de la teneur en merwinite	31
Figure I.31 Chaleur d'hydratation de ciment portland et de laitier activé par les alcalins à 25 °C et à 50 °C	33

Chapitre II. Durabilité des matériaux cimentaires et l'effet du laitier

Figure II.1 Variation de l'expansion de mortiers a) Ciment portland b) Laitier activé par les alcalins..	37
Figure II.2 Retrait de séchage des mortiers à base de laitier activé par les alcalins a différent module de silicate	42
Figure II. 3 Représentation schématique de l'eau adsorbé dans les feuillet de C-S-H (modèle de Feldman et Sereda)	43
Figure II.4 Absorption capillaire d'eau en fonction de temps du mortier de ciment de laitier à 90 jours	44
Figure II.5 Taux de diffusion des chlorures pour les mortiers de ciment au laitier	44
Figure II. 6 Sorptivité capillaire des bétons à base de laitier activé par les alcalins (AASC) et de ciment portland (OPCC) à 28 jours d'âge en fonction du taux de liant (BC). (K : coefficient de sorptivité) ...	45

Chapitre III. Matériaux, Matériels et programme expérimental

Figure III.1 Diffractogramme aux rayons X du laitier et du ciment.	48
Figure III.2 Les courbes granulométrique des sables et graviers.....	48
Figure III.3 Dispositifs de l'essai de la densité absolue du ciment, du laitier et des granulats.	50
Figure III.4 Appareil de finesse de Blaine.	50
Figure III.5 Appareil de Vicat.....	51
Figure III.6 Appareil de diffractomètre aux rayons X et préparation des échantillons.	52

Figure III.7 Appareil d'analyse thermogravimétrique.....	52
Figure III.8 Appareils de préparation et d'écrasement des éprouvettes de mortier.....	53
Figure III.9 Appareil de mesure de variation dimensionnelle.	54
Figure III.10 Appareil de mesure de la chaleur d'hydratation (calorimètre semi-adiabatique).....	54
Figure III.11 Appareil de mesure de l'écoulement du mortier (consistance).	55
Figure III.12 Conservation des éprouvettes de mortier dans l'acide HCl et H ₂ SO ₄	56
Figure III.13 Conservation des éprouvettes dans le sulfate de sodium.....	56
Figure III.14 Essai d'affaissement au cône d'Abrams.	57
Figure III.15 Appareils de compression et de flexion du béton.....	58
Figure III.16 Appareil d'ultrason.....	58
Figure III.17 Schéma et dispositif expérimental de l'essai d'absorption capillaire d'eau.....	59
Figure III.18 Evolution de l'absorption I en fonction de la racine carrée du temps.....	60
Figure III.19 Dispositif expérimental de l'essai d'absorption et de porosité accessible à l'eau.....	61
Figure III.20 Dispositif de mesure du retrait du béton.....	61
Figure III.21 Appareil de perméabilité à l'eau du béton.	62
Figure III.22 Composition granulaire du mélange de béton.	64
Figure III.23 Dispositif de malaxage et de serrage du béton	65

Chapitre IV. Cinétique d'hydratation, propriétés physico-mécaniques et durabilité des mortiers

Figure IV.1 Variation de la consistance normale des pâtes de ciment au laitier.	67
Figure IV.2 Variation de la consistance normale des pâtes de laitier activé par les alcalins.....	67
Figure IV.3 Temps de prise des pâtes de ciments au laitier.....	68
Figure IV.4 Temps de prise des pâtes de laitier activé par les alcalins.....	69
Figure IV.5 Variation de la maniabilité des mortiers à base de ciments au laitier.	69
Figure IV.6 Variation de la maniabilité des mortiers à base de laitier activé par les alcalins.	70
Figure IV.7 Diagramme de DRX de ciments au laitier à 28 et 180 jours.....	71
Figure IV.8 Diagramme de DRX de ciments de laitier activé par les alcalins à 28 et 180 jours.....	72
Figure IV.9 TG/DTG des pâtes de ciments au laitier après 28 jours d'hydratation.	73
Figure IV.10 TG/DTG des pâtes de laitier activé par les alcalins après 28 jours d'hydratation.	73
Figure IV. 11 Évolution de la chaleur d'hydratation cumulée pour les ciments au laitier.	74
Figure IV.12 Évolution du flux de chaleur d'hydratation pour les ciments au laitier.	74
Figure IV.13 Évolution de la chaleur d'hydratation cumulée pour le laitier activé par les alcalins.	75
Figure IV.14 Évolution du flux de chaleur d'hydratation pour le laitier activé par les alcalins.	75
Figure IV.15 Résistance à la compression des mortiers de ciments au laitier à différents âges.....	76

Figure IV.16 Résistance à la traction par flexion des mortiers de ciments au laitier à différents âges. .	76
Figure IV.17 Retrait de séchage de mortiers de ciments au laitier.	80
Figure IV.18 Retrait de séchage de mortiers de laitier activé par les alcalins.	82
Figure IV.19 Expansion de mortier de ciments au laitier immergé dans 5% Na ₂ SO ₄	82
Figure IV.20 Photographies des éprouvettes de ciment au laitier après un an d'immersion dans 5% Na ₂ SO ₄	83
Figure IV.21 Expansion de mortier de laitier activé par les alcalins immergé dans 5% Na ₂ SO ₄	84
Figure IV.22 Photographies des éprouvettes de laitier activé par les alcalins après un an d'immersion dans 5% Na ₂ SO ₄	85
Figure IV.23 Perte de masse du mortier de ciments au laitier après immersion dans les acides (a) dans 3% HCl (b) dans 3% H ₂ SO ₄	86
Figure IV.24 Photographies des échantillons de ciments au laitier après 12 mois d'exposition à 3% HCl et 3% H ₂ SO ₄ . (A : Conservé dans l'eau B : Exposé à l'acide C : Section transversale).....	87
Figure IV.25 Perte de masse des mortiers de laitier activé par les alcalins après immersion dans les acides (a) dans 3% HCl (b) dans 3% H ₂ SO ₄	88
Figure IV.26 Photographies des échantillons de laitier activé par les alcalins après 12 mois d'exposition à 3% HCl et 3% H ₂ SO ₄ . (A: Conservé dans l'eau B: Exposé à l'acide C: Section transversale).....	88

Chapitre V. Propriétés physique, mécanique et durabilité de béton

Figure V.1 Résultat d'essai d'affaissement et de la densité à état frais des bétons.	94
Figure V.2 Evolution de la densité à l'état durci des bétons.	94
Figure V.3 Résistance à la compression des bétons à différents âges.	95
Figure V.4 Résistance à la traction par flexion des bétons à différents âges.	95
Figure V.5 Retrait de séchage des bétons à différents âges.	96
Figure V.6 Absorption d'eau et porosité (volume des vides perméables à l'eau) de bétons à différents âges.....	97
Figure V.7 Evolution de l'absorption I en fonction de la racine carrée du temps de béton à base de ciment portland conservé à l'air libre.	98
Figure V.8 Coefficient de sorptivité initial de béton subi un cure (dans l'eau ou à 95% HR).	99
Figure V.9 Coefficient de sorptivité initial de béton conservé à air libre.	99
Figure V.10 Evolution de la vitesse de propagation de son dans les bétons à différent âge.	100
Figure V.11 Perte de masse des bétons après immersion dans 3% de H ₂ SO ₄	101
Figure V.12 Détérioration des éprouvettes des bétons après 12 mois d'exposition à 3% H ₂ SO ₄	102
Figure V.13 Perméabilité des bétons à 28 et 180 jours d'âge.....	102

Listes de tableaux

Chapitre I. Ciment et laitier : composition, activation et hydratation

Tableau I.1 Teneurs massiques des composants du clinker.....	5
Tableau I.2 Les principaux constituants du clinker	5
Tableau I.3 La gamme de la composition chimique principale de laitier	16
Tableau I.4 Certaines possibilités d'observation des minéraux de laitier cristallisé (cas de 21 laitiers).	18
Tableau I.5 Développements historiques importants des ciments activés par les alcalis	25
Tableau I.6 Indices de basicité ou modules hydrauliques proposés pour évaluer l'hydraulicité du laitier	32

Chapitre III. Matériaux, Matériels et programme expérimental

Tableau III.1 Composition chimique de ciment.....	47
Tableau III.2 Composition minéralogique de ciment.	47
Tableau III.3 Composition chimique de ciment.....	47
Tableau III.4 Propriété physique des granulats.....	49
Tableau III.5 Proportions du mélange de mortier à base de laitier activé par les alcalins.....	63
Tableau III.6 Constituants des différents bétons.....	64

Chapitre IV. Cinétique d'hydratation, propriétés physico-mécaniques et durabilité des mortiers

Tableau III.1 Résistance à la compression des mortiers de laitier activé par les alcalins à différents âges.	78
Tableau III.2 Résistance à la traction par flexion des mortiers de laitier activé par les alcalins à différents âges.....	79

Notations et symboles

CaO : Oxyde de calcium (C)

SiO₂ : Dioxyde de silicium (silice, S)

Al₂O₃ : Trioxyde de dialuminium (alumine, A)

Fe₂O₃ : Trioxyde de diferré (oxyde de fer, F)

CO₂ : Dioxyde de carbone

Na₂O : Oxyde de sodium

H₂O : Eau (H)

$\bar{S}$: Trioxyde de soufre (SO₃)

Ms : Module de silicate (Si₂O/Na₂O)

CaSO₄.2H₂O : Gypse ($\bar{C}\bar{S}H_2$)

C₃S : Silicates tricalciques (Alite, 3CaOSiO₂)

C₂S : Silicates bicalciques (Bélite, 2CaOSiO₂)

C₃A : Aluminate tricalcique (Célite, 3CaO.Al₂O₃)

C₄AF : Ferroaluminate tétracalcique (Ferrite, 4CaO.Al₂O₃.Fe₂O₃)

C/S : Rapport Ca/Si

C-S-H : Silicates de calcium hydratés

CH : Hydroxyde de calcium ou portlandite (Ca(OH)₂)

3CaO.Al₂O₃.3CaSO₄.32H₂O : Ettringite (C₃AS₃H₃₂)

AFm : Monosulfate (3CaO.Al₂O₃.CaSO₄.12H₂O)

C₄A $\bar{C}$ _{0.5}H₁₂ : Carbo-aluminate de calcium

CaCO₃ : Calcite

Mg₆Al₂CO₃(OH)₁₆.4HO : Hydrotalcite

Na₂Ca(CO₃)₂.5H₂O : Gaylussite

MEB : Microscope électronique à balayage

DRX : Diffraction aux rayons X.

ATG : Analyse thermogravimétrique

DTG : Dérivé des courbes d'analyse thermogravimétrique

MPa : Mégapascal

θ : Angle de diffraction en degré [°]

M : Molarité

GICA : Groupe Industriel des Ciments d'Algérie.

$\text{Al}(\text{OH})_3$: Gel d'alumine.
 C_2ASH_8 : Géhlénite hydrate (stratlingite)
 $\text{Mg}_6\text{Al}_2\text{CO}_3(\text{OH})_{16} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$: Hydrotalcite
 Na_2CO_3 : Carbonate de sodium
 Na_2SiO_3 : Silicate de sodium
 NaOH : Hydroxyde de sodium
 H_2SO_4 : Acide sulfurique
 HCl : Acide chlorhydrique
 Na_2SO_4 : Sulfate de sodium
 V : volume
 v : Vitesse de propagation en km/s
 E/C : Rapport Eau/ciment
 E/L : Rapport Eau/Liant
 SS_b : Surface spécifique de Blaine
 HR : Humidité relative
 D : Dimension maximale des granulats
 CP : Ciment portland
 $CL1$: Ciment au laitier contenu 10% de laitier
 $CL3$: Ciment au laitier contenu 30% de laitier
 $CL5$: Ciment au laitier contenu 50% de laitier
 BCP : Béton à base de ciment portland
 $BCL3$: Béton à base de ciment au laitier contenu 30% de laitier
 $BCL5$: Béton à base de ciment au laitier contenu 50% de laitier
 BB : Béton à base de laitier activé par les alcalins (Béton Basique)



Introduction générale



Introduction générale

L'augmentation de la population mondiale et de la croissance économique entraînent une forte demande en urbanisation et en consommation d'énergie dans tous les secteurs industriels. Cependant, cette augmentation génère également des émissions de dioxyde de carbone (CO_2) et d'autres gaz qui polluent l'atmosphère, provoquant l'effet de serre, qui contribue au réchauffement de la planète et au changement climatique. Ces effets se manifestent aujourd'hui par l'assèchement des rivières, l'augmentation des zones désertiques, les incendies dans le monde, ainsi que par des phénomènes inverses tels que les inondations et la montée du niveau de la mer dans certaines villes, telles que la ville d'Iskandaria en Égypte, qui risque d'être submergée. Ces effets du réchauffement climatique sur la vie sur terre et la biodiversité nécessitent la mise en place de mesures de protection environnementale. Ces dernières années, plusieurs congrès ont été organisés sur le changement climatique, réunissant les chefs d'État des pays les plus industrialisés, le dernier en date ayant eu lieu en 2022 à Charm el-Cheikh en Égypte, où des décisions ont été prises et des accords ont été signés en faveur de la réduction des émissions polluantes et de la diversification des sources d'énergie en faveur d'énergies propres et renouvelables.

L'industrie du ciment est l'un des secteurs les plus émetteurs de gaz polluants. En effet, la production d'une tonne de clinker libère environ une tonne de CO_2 dans l'atmosphère. Ces émissions sont dues à la calcination des matières premières lors de la production de clinker, cette réaction entraîne la décarbonatation du calcaire CaCO_3 qui se transforme en oxyde de calcium CaO et en dioxyde de carbone à 1450°C , ainsi qu'à la combustion des combustibles nécessaires pour maintenir cette haute température dans le four. Cependant, il existe des moyens de réduire ces émissions. Tout d'abord, il est possible de moderniser les cimenteries et les procédés industriels. Ensuite, il est possible d'utiliser des combustibles alternatifs à la place des combustibles fossiles. Enfin, l'utilisation d'additifs au clinker tels que les laitiers, les cendres ou les pouzzolanes permet de réduire les émissions.

L'utilisation de laitier issu de l'industrie sidérurgique comme additif dans l'industrie du ciment présente un effet positif à la fois sur le plan écologique et économique. En effet, cela permet d'augmenter la quantité de ciment produite par la même quantité de clinker pour le ciment sans additifs. De plus, cela permet de valoriser l'un des principaux déchets des entreprises métallurgiques, qui produit environ 300 kg de laitier pour chaque tonne de fer produite. En revanche l'hydratation du laitier dans l'eau est très lente car il se forme un gel qui enveloppe les grains de laitier et empêche la poursuite de leur hydratation. Pour Accélérer l'hydratation du laitier, l'utilisation d'un activateur alcalin comme l'hydroxyde de sodium, le silicate de sodium, le carbonate de sodium ou le potassium de sodium est nécessaire pour dissoudre ce gel. La valorisation du laitier dans l'industrie du ciment par l'activation alcaline représente un très bon liant alternatif au ciment traditionnel qui se caractérise par une faible énergie de production.

La substitution du clinker par le laitier offre de nombreuses propriétés, telles que l'amélioration de l'ouvrabilité et la formation de silicate de calcium hydraté (CSH) par la réaction pouzzolanique. Cela permet d'améliorer la microstructure et la résistance aux agressions chimiques, mais cela peut entraîner une diminution de la résistance mécanique à court terme. Cependant, en Algérie, peu de cimenteries utilisent le laitier dans l'industrie du ciment et même à faible pourcentage de substitution.

L'hydratation du laitier activé par les alcalins dépend du dosage et du type d'activateur, du mode de durcissement et de la composition chimique du laitier. En outre, le laitier, en tant que sous-produit de l'industrie sidérurgique, a une composition chimique variable qui dépend principalement du minerai de fer et du processus industriel. Cela signifie que chaque laitier réagit différemment à l'activation alcaline, empêchant ainsi la commercialisation et la formulation universelles de ces liants.

Notre travail vise à valoriser le laitier dans l'industrie cimentière. Tout d'abord, nous avons étudié l'effet de la substitution du ciment par du laitier à différents pourcentages sur les propriétés de la pâte, du mortier et du béton à l'état frais et durci. Deuxièmement, le laitier a été activé par trois produits alcalins (hydroxyde de sodium, silicate de sodium et carbonate de sodium) à différents dosages. Ces liants ont été comparés au ciment Portland afin de développer un liant durable et de donner l'opportunité de participer à la protection de l'environnement en réduisant les émissions liées à l'industrie du ciment, ainsi que d'optimiser l'utilisation du laitier activé par les alcalins. La thèse est structurée en cinq chapitres :

- Le premier chapitre présente une analyse approfondie de la fabrication du ciment ainsi que de l'impact de l'industrie du ciment sur l'environnement. Il aborde également les ajouts cimentaires, le mécanisme d'hydratation du ciment Portland et l'effet de la substitution du ciment par du laitier sur les propriétés des pâtes, mortiers et bétons. En outre, ce chapitre contient une synthèse sur l'activation du laitier par les alcalins en évaluant l'effet de certains activateurs sur le produit d'hydratation formé, le temps de prise, les performances mécaniques, l'ouvrabilité et les paramètres influençant l'hydratation du laitier.
- Le deuxième chapitre traite l'aspect de durabilité des matériaux de construction. Il expose en détail le mécanisme de détérioration du ciment dans les agressions chimiques telles que l'attaque par les sulfates et par les acides. Ce chapitre présente également l'effet de la substitution du laitier et son activation par les alcalins sur les propriétés de durabilité telles que le retrait au séchage, les caractéristiques d'absorption d'eau et l'attaque par les sulfates et les acides.
- Les caractéristiques physiques et chimiques des matériaux utilisés, notamment le ciment, le laitier, le sable, le gravier et les activateurs alcalins sont présentées dans le chapitre trois. La formulation du béton et du mortier ainsi que le protocole de chaque essai utilisé dans l'investigation expérimentale sont également décrits en détail dans ce chapitre.

- Le chapitre quatre présente les résultats de l'effet de la substitution du ciment par du laitier et de l'effet du type et du dosage de l'activateur alcalin sur les propriétés de pâte et de mortier. Tels que le temps de prise initial et final, les produits d'hydratation identifiés dans la pâte de liant par DRX et ATG/DTG, la chaleur d'hydratation mesurée par un calorimètre semi-adiabatique, les performances mécaniques (résistance à la compression et à la flexion), le retrait au séchage et la durabilité contre les attaques de sulfate et d'acide (chlorhydrique et sulfurique).
- Le dernier chapitre se concentre sur l'étude des propriétés du béton à base de ciment portland, de ciment au laitier et de laitier activé par les alcalins à l'état frais et durci. Les paramètres évalués comprennent la maniabilité au cône d'Abrams, la densité, les performances mécaniques (compression et traction par flexion), le retrait au séchage, la porosité, les propriétés d'absorption (absorption totale et capillaire), les résultats des essais non destructifs (ultrasons), la durabilité vis-à-vis de l'attaque d'acide sulfurique et la perméabilité à l'eau.
- Enfin, une conclusion générale résume l'ensemble des travaux sur la valorisation du laitier d'El-Hadjar dans l'industrie du ciment, ainsi que quelques recommandations et perspectives qui pourraient compléter cette étude, notamment pour la partie du laitier activé par les alcalins, qui nécessite une optimisation et une amélioration de certaines performances.



Chapitre I

Ciment et laitier : composition, activation et hydratation



Chapitre I. Ciment et laitier : composition, activation et hydratation

I.1 Introduction

L'utilisation des matériaux cimentaires dans la construction est connue depuis des siècles, les anciens Égyptiens utilisaient du gypse impur calciné. Tandis que les Grecs et les Romains utilisaient du calcaire calciné, également appelé chaux. Ils ajoutaient ensuite des granulats à la chaux broyée, créant ainsi le premier béton de l'histoire. Pour la construction sous l'eau, ils utilisaient un mélange de chaux et de cendres volcaniques broyées ensemble [1]. Au fil du temps, le développement du ciment s'est poursuivi et en 1824, Joseph Aspdin a inventé un ciment en cuisant un mélange finement broyé de calcaire et d'argile. Bien que la température utilisée était inférieure à celle requise pour obtenir du clinker [2]. En 1845, Isaac Johnson a fabriqué le premier prototype de ciment moderne en brûlant un mélange d'argile et de craie jusqu'à ce qu'il forme du clinker. Le ciment Portland tire son nom de sa ressemblance avec la pierre de Portland, un calcaire extrait des carrières de l'île de Portland située sur la côte sud de l'Angleterre. En effet, lorsque le ciment Portland durcit, il prend une couleur et une qualité similaires à celles de la pierre de Portland. Depuis sa création, le ciment Portland est devenu l'un des matériaux de construction les plus couramment utilisés dans le monde.

Dans ce chapitre, on présente les modes de fabrication de ciment et de laitier, la cinétique d'hydratation, l'impact de la production de ciment sur l'écologie et l'effet de la valorisation de laitier dans le ciment sur les propriétés de mortier et béton, ainsi que leurs méthodes d'activation.

I.2 Ciment

I.2.1 Ciment portland

Le ciment Portland est un liant hydraulique qui se compose principalement de clinker (environ 95%) et d'une petite proportion de gypse ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) finement broyé (environ 5%). Le gypse agit en tant que régulateur de prise pour le ciment.

I.2.1.1 Fabrication de clinker

Le clinker est produit par l'homogénéisation d'un mélange d'environ 80% de calcaire et 20% d'argile, suivi d'une cuisson dans un four rotatif à une température de 1450°C. Après la cuisson, le clinker est refroidi rapidement à l'air froid, ce qui entraîne sa solidification qui a un impact déterminant sur la réactivité du ciment. Une fois refroidi, le clinker est broyé en une fine poudre. Il existe quatre procédés de fabrication du clinker : voie humide, voie sèche, voie semi-sèche et voie semi-humide, le procédé humide étant le plus ancien.



Figure I.1 Granulats de clinker.

I.2.1.2 Composition chimique de clinker

Le clinker est principalement composé de quatre oxydes : l'oxyde de calcium (CaO), de silicium (SiO_2), d'aluminium (Al_2O_3) et de fer (Fe_2O_3). Le calcium est apporté par le calcaire, tandis que les argiles fournissent la silice, l'alumine et l'oxyde de fer. Le tableau suivant présente la gamme de proportions des compositions chimiques de clinker.

Tableau I.1 Teneurs massiques des composants du clinker [3].

Eléments	CaO	SiO ₂	Al ₂ O ₂	Fe ₂ O ₃	Na ₂ O	SO ₃	K ₂ O
% massiques	62-67	19-25	2 - 9	1 - 5	3	1 - 3	0,6

I.2.1.3 Composition minéralogique de clinker

Sous l'effet de la température, les éléments chimiques se combinent pour donner généralement quatre phases principales de clinker : l'alite, la bélite, la célite et la ferrite. Le Tableau I.2 présente les formules chimiques et les proportions massiques moyennes de ces minéraux.

Tableau I.2 Les principaux constituants du clinker [4].

Nom du composant	Formule chimique	Notation cimentière	Proportions (%)
Silicate Tricalcique (alite)	$3\text{CaO}.\text{SiO}_2$	C_3S	50 à 70
Silicate bicalcique (bélite)	$2\text{CaO}.\text{SiO}_2$	C_2S	15 à 30
Aluminate tricalcique (céliste)	$3\text{CaO}.\text{Al}_2\text{O}_3$	C_3A	5 à 10
Aluminoferrite tétracalcique (Ferrite)	$4\text{CaO}.\text{Al}_2\text{O}_3.\text{Fe}_2\text{O}_3$	C_4AF	5 à 15

Les caractéristiques de ces phases peuvent être résumées comme suit :

- L'alite (C_3S) : elle est la phase principale du clinker, réagit rapidement avec l'eau et contribue au développement de la résistance à court terme.
- La bélite (C_2S) : elle réagit lentement avec l'eau, mais contribue à la résistance à long terme, avec une faible participation au développement de la résistance à court terme.

- La célite (C_3A) : réagit rapidement avec l'eau, contribue à la résistance à court terme et peut provoquer une prise rapide.
- La ferrite (C_4AF) : caractérisée par une couleur sombre, réagit lentement avec l'eau et contribue peu à la résistance mécanique.

La Figure I.2 représente des cristaux d'alite anguleux et des cristaux de bélite arrondis noyés dans une matrice de matériau interstitiel principalement composée de ferrite claire et d'aluminate foncé.

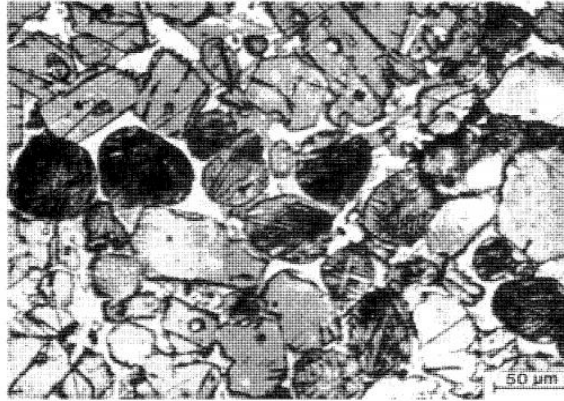


Figure I.2 Micrographe en lumière réfléchie d'une section polie de clinker de ciment Portland [5].

I.2.2 Ajouts cimentaires

Les ajouts sont des substances, naturelles ou artificielles, incorporées au ciment pour améliorer ses propriétés ou augmenter sa production. Les ajouts les plus couramment utilisés dans le ciment comprennent le laitier de haut fourneau (S), le filer calcaire (L), les pouzzolanes (Z), les cendres volantes (V), et les fumées de silice (D).

- Le laitier de haut fourneau est un sous-produit de l'industrie du fer obtenu en le refroidissant rapidement dans l'eau après sa fusion à 1500°C . Il possède une hydraulité latente.
- Le filer calcaire est un matériau naturel finement broyé, abondant et peu coûteux, qui est ajouté au ciment.
- Les pouzzolanes peuvent être naturelles, d'origine volcanique ou sédimentaire, ou artificielle, obtenues par la calcination des argiles ou des schistes. Elles possèdent une propriété pouzzolanique qui permet la réaction de la silice avec l'hydroxyde de calcium $\text{Ca}(\text{OH})_2$ en présence d'eau, formant ainsi d'autres hydrates.
- Les cendres volantes sont des particules pulvérulentes produites par les centrales thermiques alimentées en charbon pulvérisé, et peuvent être silico-alumineuses (siliceuses v) avec des propriétés pouzzolaniques ou silico-calcaires (calciques w) avec des propriétés hydrauliques.
- Les fumées de silice sont des sous-produits de la production de silicium ou d'alliages de silicium par réduction de quartz à des températures très élevées dans un four électrique.

Le diagramme triangulaire de Keil, présenté dans la figure suivante, représente les principaux constituants chimiques des ajouts cimentaires, à savoir la chaux, la silice et l'alumine.

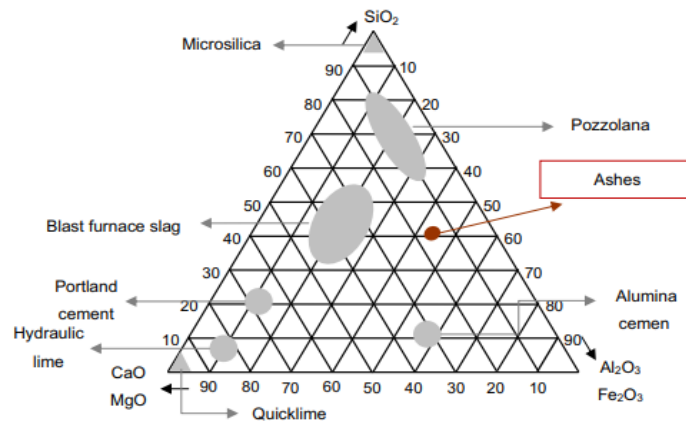


Figure I.3 Diagramme ternaire de Keil-Rankin $\text{CaO} - \text{SiO}_2 - \text{Al}_2\text{O}_3$ [6].

I.2.3 Les ciments normalisés

Différents types de ciments ont été développés et normalisés en fonction de l'ajout d'additions minérales, qu'elles soient réactives ou peu réactives. Les ciments normalisés peuvent être classés en fonction de leur nature et des proportions de leurs composants de la manière suivante :

- CEM I : ciment portland contient 95-100% de clinker et 0-5% de constituants secondaires.
- CEM II : ciment portland composé contient 65-94% de clinker et 6-35% de mélange d'une ou plusieurs additions minérales (laitier, pouzzolane, fumée de silice, cendres volantes, calcaire et constituants secondaires).
- CEM III : ciment de haut fourneau contient 5-64% de clinker, 36-95% de laitier et 0-5% de constituants secondaires.
- CEM IV : ciment pouzzolanique contient 45-90% de clinker, 10-55% d'additions pouzzolaniques (pouzzolanes, fumée de silice, cendres volantes siliceuses) et 0-5% de constituants secondaires.
- CEM V : ciment au laitier et aux cendres contient 20-64% de clinker, 18-50% de laitier, 18-50% d'un mélange de pouzzolanes et de cendres volantes siliceuses et 0-5% de constituants secondaires.

I.2.4 Hydratation de ciment portland

L'hydratation du ciment est le processus chimique qui se produit lorsque les quatre phases minérales du ciment (C_3S , C_2S , C_3A et C_4AF) réagissent avec l'eau pour former des produits d'hydratation, également appelés hydrates. Ce processus de dissolution et précipitation des hydrates permet le remplacement des espaces initialement occupés par les grains de ciment et l'eau. Les réactions chimiques qui se produisent entre les anhydres et l'eau génèrent une importante libération de chaleur, particulièrement au cours des premières étapes de l'hydratation, comme le montre la Figure I.4.

Selon Laakri [7] et Bresson [8] l'hydratation des ciments peut être divisée en quatre phases principales:

- La phase de pré-induction est la première étape de la réaction chimique qui se produit entre le ciment et l'eau. Elle commence dès que le ciment est en contact avec l'eau, ce qui ne dure que quelques minutes. Au cours de cette phase, les grains de ciment sont mouillés et les composants C_3S et C_3A réagissent quasi-immédiatement avec l'eau. Cette réaction conduit à la formation de l'ettringite et du silicate de calcium hydraté (CSH), qui s'accompagne d'un important dégagement de chaleur.
- La phase d'induction, également appelée période dormante, est caractérisée par une faible production de chaleur d'hydratation qui peut durer plusieurs heures. Au cours de cette phase, le milieu est enrichi en ions calcium (Ca^{2+}) et en hydroxydes OH^- . Le ciment présente une bonne maniabilité pendant cette période, ce qui le rend facile à manipuler et à mouler.
- La phase d'accélération est marquée par une forte accélération de l'hydratation du composant C_3S du ciment, avec une diminution des ions de sulfate qui ont été consommés dans la production de l'ettringite. Cette accélération de l'hydratation du C_3S conduit à la précipitation de nouveaux produits hydratés et à une forte production de chaleur (deuxième pic). Cette période correspond approximativement à la phase de prise du ciment, qui est la transformation du mélange en une phase solide.
- La phase de décélération, également appelée phase de ralentissement et de durcissement, est caractérisée par la formation d'une couche des produits d'hydratation qui recouvre la surface de l'anhydre, ce qui ralentit l'hydratation. Au cours de cette phase, la réaction d'hydratation est principalement contrôlée par la diffusion des réactifs à travers les couches d'hydrates déjà formées. De plus, le mono-sulfoaluminate peut se former à partir de l'ettringite et de l'aluminate, accompagné d'un faible dégagement de chaleur qui correspond au troisième pic thermique.

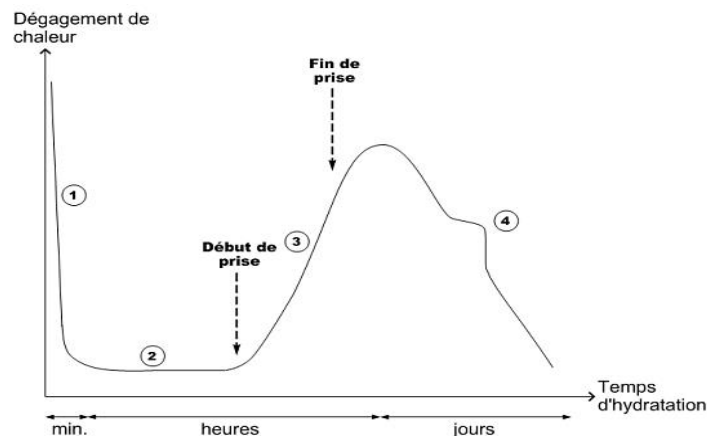


Figure I.4 Courbe typique de calorimétrie isotherme d'un ciment [8].

Les réactions entre les anhydres et l'eau sont des réactions très complexes, Nous les représenterons à travers des réactions chimiques les plus simple trouvées dans la littérature.

I.2.4.1 Hydratation du silicate tricalcique C_3S et bicalcique C_2S

Lorsque le ciment est mélangé avec l'eau, les phases de silicates se dissolvent, ce qui entraîne la décomposition en ions Ca^{2+} , $H_2SiO_4^{2-}$ et OH^- . Cette dissolution est suivie par la formation de silicates de calcium hydratés et de portlandite. En général, l'hydratation du ciment portland est directement liée à l'hydratation du C_3S , qui est le composant le plus important. L'hydratation du C_3S produit deux produits, le gel de silicate de calcium hydraté et l'hydroxyde de calcium (portlandite), selon l'équation (I.1). La composition du C-S-H change considérablement en fonction de l'âge, de la quantité d'eau utilisée, de la température et du degré d'hydratation. Lorsque le C_3S est complètement hydraté, la portlandite représente 39% des produits d'hydratation et le gel C-S-H représente 61% [9].



Les réactions d'hydratation du C_3S sont exothermiques et s'accompagnent d'un dégagement de chaleur. La figure ci-dessous montre le degré d'hydratation du C_3S en fonction du temps. Cette courbe caractérise les différentes phases d'hydratation du C_3S , qui sont les suivantes :

- A – B: période de pré-induction;
- B – C: période d'induction (dormance);
- C – D: période d'accélération
- D – E: période de décélération.

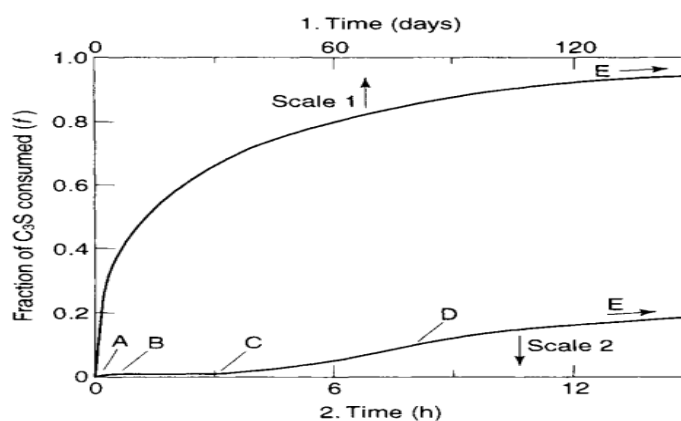


Figure I.5 Progression de l'hydratation du silicate tricalcique, sous forme pâteuse à température ambiante [10].

Concernant le C_2S , il existe cinq formes polymorphes (α , α'_L , α'_H , β et γ), mais seule la forme β - C_2S réagit suffisamment avec l'eau [9]. La cinétique d'hydratation du C_2S est beaucoup plus lente que celle du C_3S , comme le montre la Figure I.6. Les produits hydratants sont les mêmes que ceux produits lors de l'hydratation du C_3S , mais en moindre quantité. Environ 18 % de portlandite sont produits lors de

l'hydratation complète du C_2S . La chaleur d'hydratation du C_2S est beaucoup plus faible que celle du C_3S , ce qui indique que le C_2S est moins réactif que le C_3S [9]. L'équation d'hydratation du C_2S est la suivante:

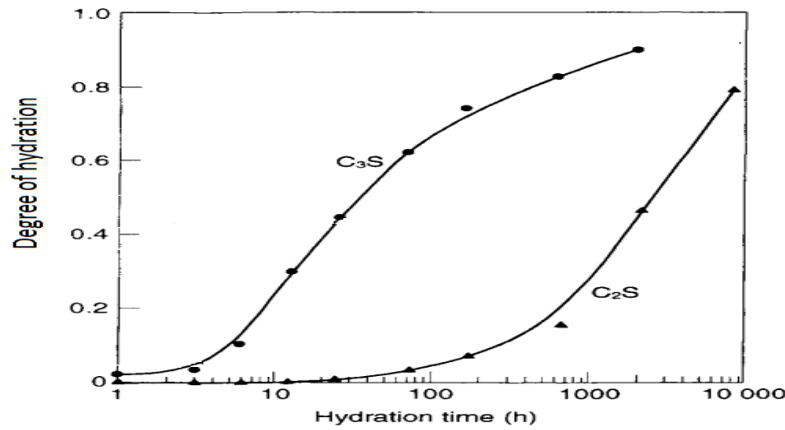


Figure I. 6 Comparaison de degré d'hydratation de C_2S et C_3S [10].

I.2.4.2 Hydratation d'aluminate tricalcique C_3A et ferrite C_4AF

L'hydratation du C_3A est très rapide et se caractérise par la formation de deux produits d'hydratation. La réaction entre le C_3A et l'eau peut être présentée à l'aide de l'équation chimique suivante [9] :



Les deux formes hydratées d'aluminate de calcium sont instables et se transforment en C_3AH_6 , qui est la seule forme stable à température ambiante.



L'hydratation du C_3A entraîne une prise rapide du ciment avec un important dégagement de chaleur dans les minutes qui suivent le mélange avec l'eau. En présence de gypse, le C_3A réagit avec ce dernier pour former de l'ettringite, qui ralentit l'hydratation du C_3A et augmente le temps de prise du ciment.



Lorsque tout le sulfate de calcium a été consommé avant le C_3A , l'ettringite précédemment formée réagit avec le C_3A restant et l'eau pour se transformer en hydrate de monosulfoaluminate.



L'hydratation du C_3A est caractérisée par un fort dégagement de chaleur. La courbe calorimétrique du C_3A avec le gypse est similaire à celle du C_3S donnée dans la figure précédente, mais avec un

dégagement de chaleur beaucoup plus élevé. La cinétique d'hydratation du C_3A est représentée dans la figure suivante avec et sans gypse. Il est évident que l'hydratation du C_3A avec du gypse est retardée par rapport au C_3A seul.

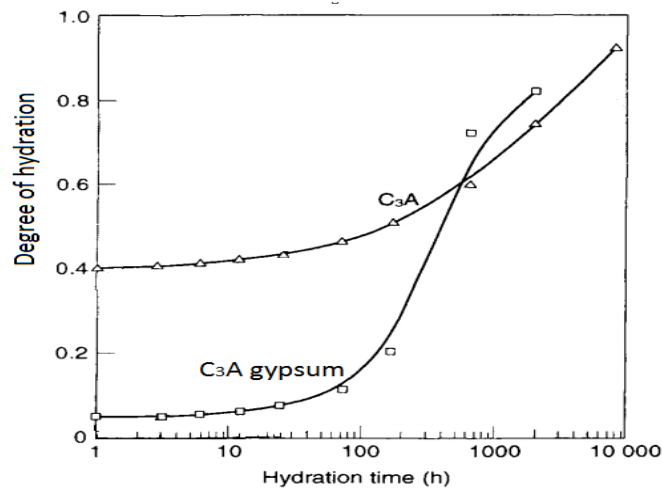


Figure I. 7 Comparaison entre le degré d'hydratation du C_3A avec et sans gypse [10].

La phase ferrite C_4AF forme des produits d'hydratation similaires à ceux formés par le C_3A , mais avec une vitesse de réaction plus lente. Les réseaux cristallins des produits d'hydratation contiennent également du Fe_2O_3 . La présence de gypse ralentit la cinétique d'hydratation, tout comme pour l'hydratation du C_3A [9]. En raison de l'hydratation du C_4AF plus lente que celle du C_3A , les réactions d'hydratation sont associées à une faible libération de chaleur.

Selon Vanhamme [11], plusieurs facteurs peuvent influencer la cinétique d'hydratation du ciment, tels que la finesse et la composition chimique du ciment, le rapport Eau/Liant, la température de cure, ainsi que la présence d'adjuvants et d'additions minérales.

Lothenbach et al. [12] ont réalisé une étude sur l'évolution de l'hydratation du ciment Portland, où ils ont modélisé les changements tels que la consommation d'anhydre et la précipitation d'hydrates en fonction du temps, comme illustré sur la figure ci-dessous.

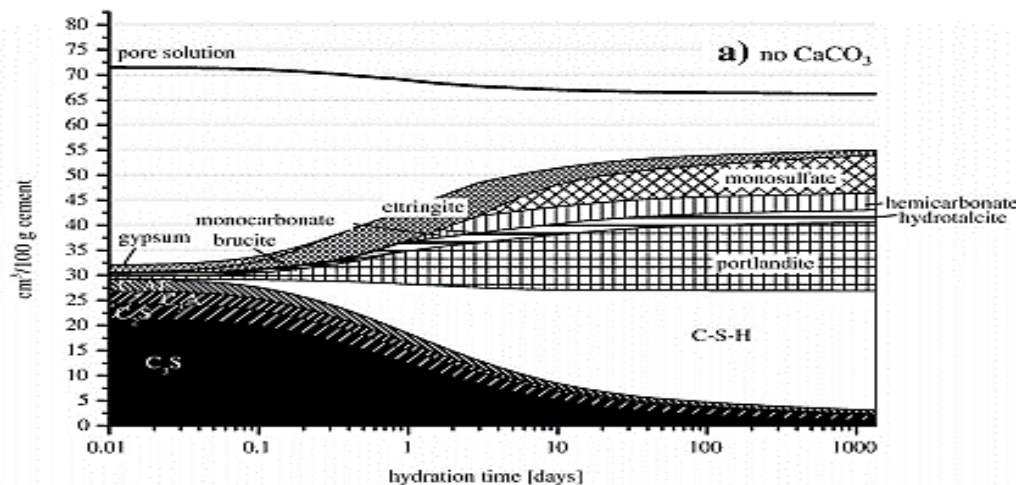


Figure I.8 Modélisation des changements pendant l'hydratation de ciment portland [12].

La visualisation des hydrates dans la pâte de ciment ou le béton est aisée à l'aide d'un microscope électronique. La microstructure de la pâte de ciment hydraté est illustrée ci-dessous, où l'on peut observer que la portlandite se présente sous forme de plaquette hexagonale, étant le seul produit possédant une structure bien définie. Le CSH, quant à lui, est présent sous forme d'un gel occupant une large surface, tandis que l'ettringite se présente sous forme d'aiguilles.

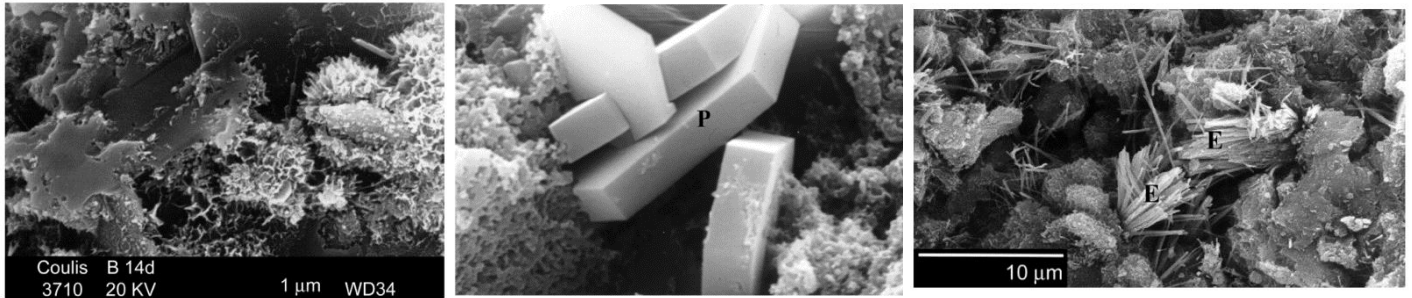


Figure I. 9 Photos de MEB présentant la microstructure de pâte de ciment hydraté a) CSH b) portlandite c) ettringite [13].

I.2.5 Fabrication de ciment et l'écologie

Selon les statistiques de Planet Scope [14], la production mondiale de ciment est passée de 2,6 milliards de tonnes en 2006 à 4,6 milliards de tonnes en 2015. Cette augmentation est étroitement liée à l'accroissement de la population mondiale ainsi qu'au potentiel de croissance économique de nombreux pays. La production de ciment des principaux pays producteurs dans le monde entre 2014 et 2021 est présentée dans la figure suivante. La Chine est de loin le plus grand producteur de ciment, représentant près de la moitié de la production mondiale.

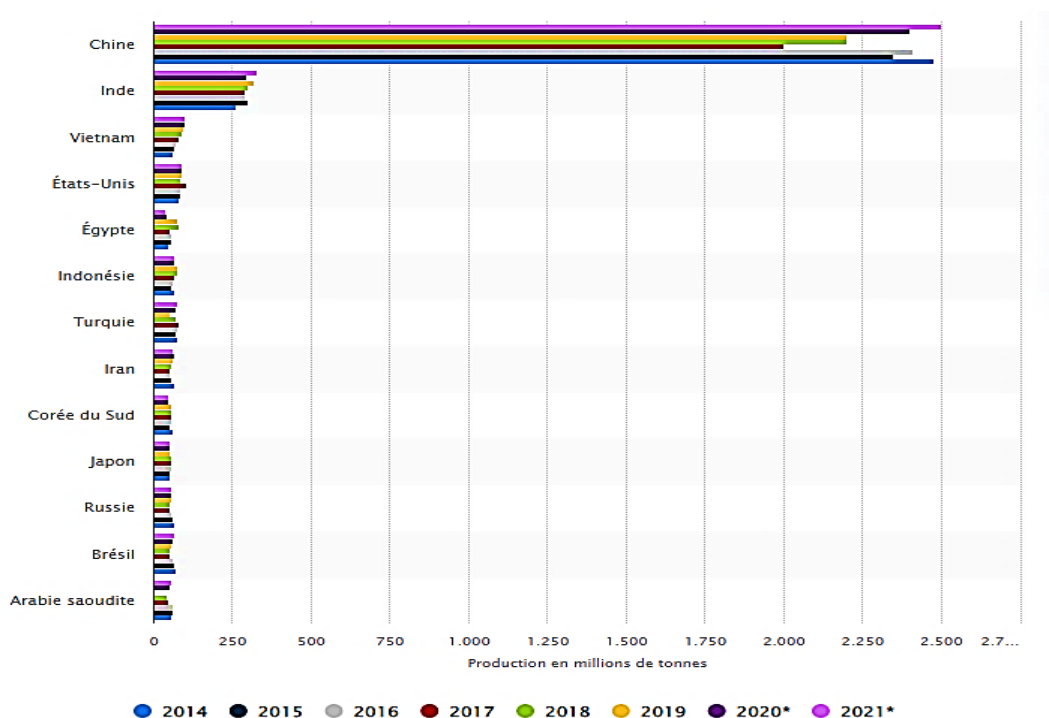


Figure I. 10 Principaux pays producteurs de ciment dans le monde de 2014 à 2021 [15].

Le secteur industriel est responsable d'environ un tiers des émissions mondiales de dioxyde de carbone (CO_2) liées à l'utilisation d'énergie [16]. L'industrie du ciment est l'un des plus grands émetteurs de CO_2 . Selon Déjà et al. [17], ce dernier représente environ 7% des émissions mondiales, de plus la production d'une tonne de clinker émet entre 0,9 et 1 tonne de CO_2 et nécessite une demande de chaleur élevée entre 3500 et 5000 MJ par tonne de clinker. Ces émissions sont principalement causées par la décarbonatation du calcaire (CaCO_3), qui est transformé en oxyde de calcium (CaO) et en dioxyde de carbone (CO_2) dans le four à une température de 1450°C . Cela représente la majorité des émissions de CO_2 lors de la production de clinker, tandis que le reste des émissions est dû à la production de l'énergie thermique nécessaire pour maintenir la température élevée dans le four [18].

D'autres études ont montré que les émissions de CO_2 sont de l'ordre de 0,65 à 0,92 kg par kg de ciment pour les cimenteries disposant de technologies et d'équipements modernes [19]. La figure suivante illustre la variation des émissions de CO_2 par kilogramme de ciment produit pour les principaux pays producteurs du monde entre 1990 et 2005.

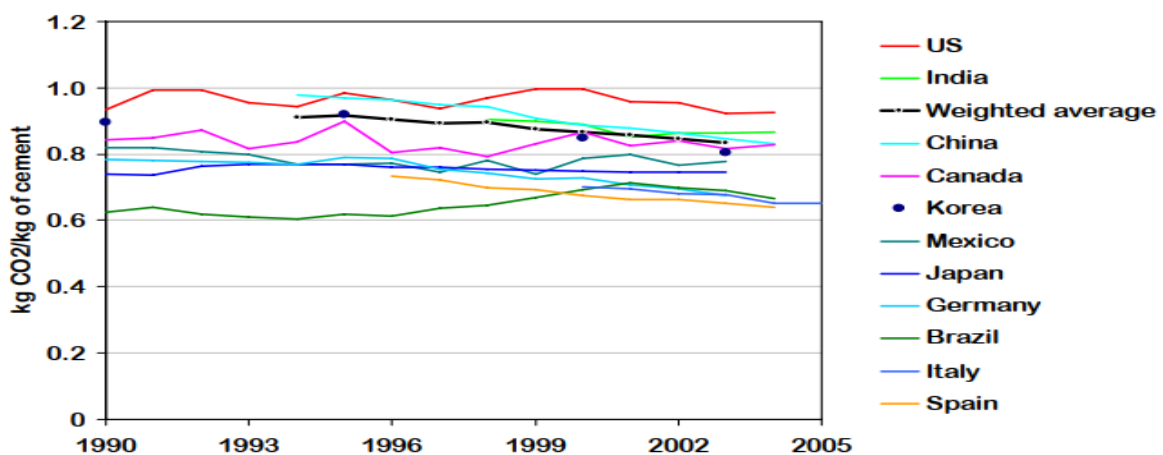


Figure I.11 Émissions de CO_2 liées à la fabrication d'un Kg de ciment dans les pays entre 1990-2005 [19].

I.2.6 Solutions visant à réduire les émissions de CO_2

Plusieurs solutions ont été mises en œuvre par l'industrie du ciment pour réduire les émissions de CO_2 notamment [20-24] :

- La modernisation des processus industriels a permis de réduire significativement la consommation d'énergie thermique et électrique, grâce à l'adoption de nouvelles technologies et pratiques plus efficaces.
- L'utilisation de combustibles alternatifs, tels que la biomasse et les déchets, permet également de réduire les émissions de CO_2 .
- L'utilisation des procédés de captage de CO_2 afin de stocker ou réutiliser ce gaz à effet de serre.
- Pour produire un clinker contenant moins de calcite, il est courant de mélanger du calcaire avec des matériaux déjà décarbonatés, tels que les cendres volantes, avant la cuisson. Cette technique

permet de réduire la teneur en calcite du clinker, ce qui réduit les émissions de gaz lors de la production du clinker.

- L'utilisation de liants alternatifs, tels que les liants activés par les alcalins, implique souvent l'utilisation de deux composants : un composant cimentaire, qui peut être un déchet, et un activateur alcalin. Cette approche alternative à la production de ciment traditionnelle permet de réduire les émissions de CO₂ associées à la production de ciment tout en valorisant des déchets.
- La substitution du clinker par des sous-produits industriels et des ajouts minéraux (laitiers, cendres, calcaire, pouzzolanes,...), pour réduire la quantité de clinker utilisée dans la fabrication d'une tonne de ciment.
- L'utilisation de nanotechnologie permet de compenser les limites et les inconvénients du remplacement du ciment par des matériaux supplémentaires (additifs). La nanotechnologie implique l'utilisation de matériaux dont la taille est inférieure à 100 nanomètres. Cette technologie modifie la structure de la pâte hydratée à un niveau nanométrique, ce qui améliore la résistance à la compression et à la flexion, ainsi que les performances et la durabilité.

I.2.7 Production de ciment en Algérie

En 2016, la production de ciment en Algérie a atteint 22 millions de tonnes. Le groupe GICA est le principal contributeur à la production nationale, suivi de l'opérateur étranger Lafarge-Holcim et d'autres opérateurs locaux (prévis) [25]. La forte croissance démographique et le développement économique ont conduit à une augmentation de la demande en ciment en Algérie. Pour répondre à cette demande croissante et éviter les importations, le groupe GICA a investi dans l'extension des capacités de production de ses cimenteries, telles que celles de Chlef et Mascara, ainsi que dans la construction de nouvelles cimenteries. Après la mise en service de ces projets, la production de ciment en Algérie devrait atteindre 40 millions de tonnes par an [25]. La plupart de ces cimenteries produisent des ciments composés de calcaire, tels que le CPJ-CEM II/A-L. Cependant, la valorisation des ressources locales telles que le laitier et la pouzzolane est encore faible dans la fabrication du ciment en Algérie.

I.3 Laitier

I.3.1 Fabrication de laitier

Le laitier est un sous-produit de l'industrie sidérurgique qui se forme lors de la fusion du minerai de fer à des températures comprises entre 1400 et 1500°C, lors de la fabrication du fer comme l'illustre la Figure I.12 [26]. Le laitier est constitué par la partie non ferreuse du minerai et sa séparation du fer se fait par gravité. En raison de sa densité inférieure à celle du fer (environ 3 pour le laitier contre 7 pour le fer), le laitier flotte à la surface du bain de fer dans le creuset du haut fourneau. Une fois extrait du

four, le laitier peut être refroidi de deux manières différentes, ce qui donne lieu à deux types de laitiers : les scories cristallisées et les scories vitrifiées ou granulées. En général, la production d'une tonne de fer génère entre 200 et 400 kg de laitier [27]. Selon la World Steel Association (2016, 2018) [28], la production annuelle de laitier par l'industrie sidérurgique dans le monde dépasse les 400 millions de tonnes. En Algérie, l'usine d'El-Hadjar produit environ 700 000 tonnes de laitier par an [29,30].

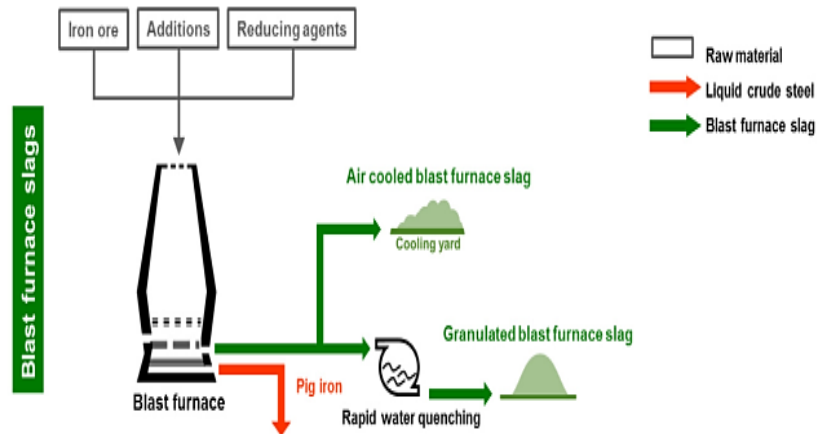


Figure I.12 Schéma de production de laitier [31].

I.3.1.1 Laitier vitrifié ou granulé

a) Fabrication du laitier vitrifié

Après la séparation du laitier et de la fonte, il est dirigé vers un bassin d'eau où il subit un refroidissement rapide par un jet d'eau à haute pression, comme illustré dans la figure ci-dessous. Cette méthode de refroidissement rapide, appelée trempe, permet de fragmenter le laitier en petits grains et de convertir sa structure en une structure vitreuse désordonnée (amorphe). Pour éviter les réactions explosives, l'eau est maintenue à une température inférieure à 50°C, avec un rapport eau/scories compris entre dix et vingt [32]. Cela signifie qu'il faut entre 10 000 et 20 000 litres d'eau pour assurer un refroidissement rapide d'une tonne de laitier.



Figure I.13 Granulation et trempe du laitier à sa sortie du haut fourneau d'EL-HADJAR [33].

Une fois refroidi, le laitier liquide se transforme en petits agrégats de granulométrie 0/5, comme illustré dans la figure ci-dessous, présentant une couleur jeune. La densité apparente du laitier granulé peut varier de 900 à 1000 kg/m³, tandis que sa densité absolue peut varier de 2800 à 3000 kg/m³.



Figure I.14 Le laitier granulé.

b) Composition chimique et minéralogique

La composition chimique du laitier est très variable, dépendant de la source des matières premières (composition du minerai de fer, calcaire et consommation de coke) et du processus de fabrication de l'acier. Le laitier contient principalement quatre éléments : la chaux (CaO), la silice (SiO₂), l'alumine (Al₂O₃) et la magnésie (MgO), ces quatre éléments représentant généralement plus de 90 % des constituants du laitier. Les autres phases sont constituées d'oxydes secondaires tels que FeO, MnO et TiO₂, ainsi que de sulfure en quantité insignifiante. Le tableau ci-dessous présente la composition chimique des quatre principaux constituants du laitier (CaO, SiO₂, Al₂O₃ et MgO).

Tableau I.3 La gamme de la composition chimique principale de laitier [34].

Constituant	Teneur en %
CaO	35 à 48%
SiO ₂	32 à 41%
Al ₂ O ₃	9 à 18%
MgO	1 à 9%

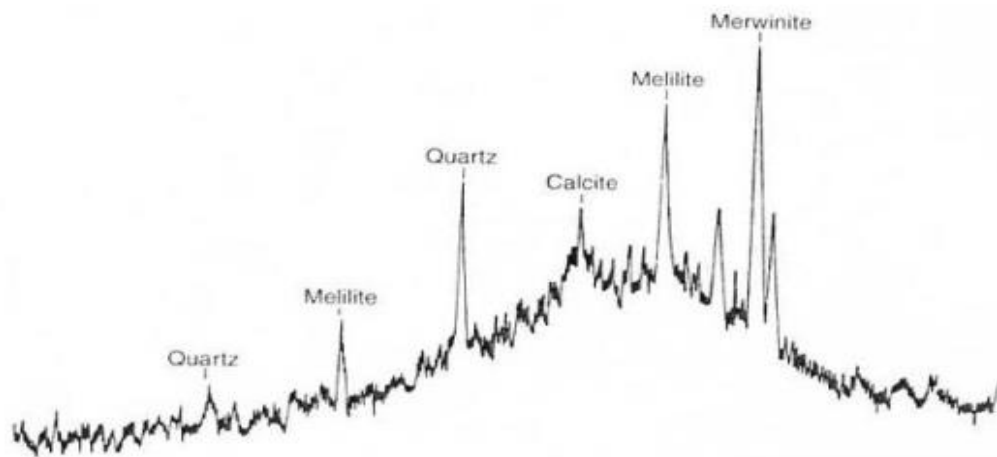


Figure I. 15 Spectre de DRX d'un laitier vitrifié [26].

La trempe du laitier consiste à le refroidir rapidement pour éviter sa cristallisation et obtenir une structure amorphe. Cette opération permet au laitier de passer de l'état liquide à l'état solide sans que sa structure ne développe de cristaux. Le spectre DRX présenté sur la Figure I.15 confirme que le laitier est principalement amorphe, comme en témoigne la présence d'un large halo sur le spectre. Les phases cristallines, qui ne représentent que 5 à 10% de la composition du laitier, comprennent la merwinite, la mélilite, la calcite et le quartz.

I.3.1.2 Laitier cristallisé

a) Fabrication du Laitier cristallisé

Après leur séparation de la fonte dans le haut fourneau, le laitier est dirigé via une rigole vers des fossés où elles refroidissent lentement à l'air libre. Ce processus de refroidissement lent permet aux oxydes de se combiner et de former différentes espèces minéralogiques cristallisées, ce qui entraîne une transformation de leur structure en une structure cristalline à haute stabilité physico-chimique. Cette cristallisation conduit à la formation d'une roche artificielle solide, comme illustré sur la Figure I.16. Le laitier est ensuite broyé et tamisé en fonction de leurs propriétés et caractéristiques d'utilisation.



Figure I. 16 Laitier cristallisé.

b) Composition chimique et minéralogique

La composition chimique du laitier cristallin est identique à celle du laitier granulé (refroidissement rapide à l'eau), telle qu'indiquée dans le tableau précédent. Le refroidissement lent du laitier permet la transformation de sa structure en une structure cristalline, offrant ainsi une stabilité physique et chimique élevée. Le laitier cristallisé se compose principalement de mélilite, une solution solide de Gehlénite C_2AS ($2CaO-Al_2O_3-SiO_2$) et d'Akermanite C_2MS_2 ($2CaO-MgO-2SiO_2$). On y trouve également de la merwinite C_3MS_2 ($3CaO-MgO-2SiO_2$), de la rankinite C_3S_2 ($3CaO-SiO_2$), de la monticellite CMS ($CaO-MgO-SiO_2$), du silicate bicalcique C_2S ($2CaO-SiO_2$), de la pseudo-wollastonite CS ($CaO-SiO_2$), de l'oldhamite (CaS) et d'autres composants minéraux rarement observés. Le tableau suivant présente les fréquences d'apparition de ces minéraux dans les laitiers cristallisés, basées sur l'analyse de 21 cas de laitiers.

Tableau I.4 Certaines possibilités d'observation des minéraux de laitier cristallisé (cas de 21 laitiers) [26].

No. of slags of 21 examined	C_2AS/C_2MS_2 solid solution	C_2MS_2	C_2S	CS	C_3S_2	C_3MS_2	MA	CMS_2	CMS	CAS_2	M_2S	MgO
5	x		x		x							
5	x			x						x		
4	x			x	x							
3	x					x	x					
2	x						x			x		
1		x					x			x	x	
1		x				x	x		x			
Other possible assemblages not observed in the 21 slags	x		x			x						
		x		x				x		x		
		x						x			x	
		x					x		x			
			x			x	x					x
						x	x		x			x

I.3.2 Utilisation de laitier

a) Laitier granulé

L'industrie du ciment est le premier utilisateur de laitier, une ressource abondante issue de la production de fonte et d'acier. En Allemagne, dès les années 1800, le premier ciment de laitier de haut fourneau a été développé en mélangeant du laitier avec de la chaux. L'utilisation commerciale du laitier a commencé dans les années 1860, et la production de ciment de laitier a démarré aux États-Unis en 1896. En 1909, la première norme allemande autorisant l'utilisation de laitier dans la production de ciment a été publiée [35]. Aujourd'hui, la fabrication de ciment à base de laitier est normalisée, et les taux de remplacement du clinker par le laitier peuvent varier de 5% à 95%.

En Algérie, l'utilisation du laitier dans les cimenteries est une pratique relativement nouvelle qui date des années 1980. Toutefois, en raison d'une réduction significative de la résistance mécanique initiale, la fabrication du ciment au laitier est limitée à un taux de remplacement ne dépassant pas 20% en laitier [36]. Bien que la consommation de laitier dans ce domaine n'excède pas 20%, une grande quantité de laitier reste stockée à l'usine d'El-Hadjar sans être utilisée [37]. En comparaison, l'Espagne utilise 100% du laitier granulé produit dans l'industrie du ciment pour valoriser cette matière [28].

Le laitier peut servir de liant à lui seul, mais nécessite d'être activé avec un alcalin. Dans plusieurs pays du monde, des recherches sont menées pour étudier les performances et les propriétés du laitier activé par les alcalins [38-41]. Malgré ces avancées, ce type de laitier n'est pas encore commercialisé et nécessite encore des améliorations pour optimiser son utilisation.

Le laitier granulé trouve plusieurs applications dans les matériaux de construction. Il peut être utilisé comme agrégat dans la composition des mortiers et des bétons ou ajouté aux mélanges pour améliorer la rhéologie et certaines propriétés. Plusieurs études ont examiné l'effet du laitier sur la durabilité du béton et du mortier, qu'il soit utilisé comme agrégat ou comme liant. En outre, le laitier peut être mélangé avec de la chaux pour stabiliser les sols.

Dans le domaine de la construction routière, le laitier granulé est couramment utilisé comme agrégat dans les matériaux bitumineux ou dans les couches de base et de fondation [35].

b) Laitier cristallisé

Le laitier cristallin est principalement utilisé dans les travaux routiers après concassage. En Algérie, par exemple, le laitier a été utilisé dans la construction de la liaison routière Annaba-Rahal, où il a été employé pour la couche de fondation [42]. Des recherches menées par ZEGHICHI [42] et Maslehuddin [43] ont montré que les laitiers cristallisés pouvaient être utilisés comme agrégats de béton, remplaçant partiellement ou complètement les agrégats naturels.

Toutefois, l'utilisation du laitier cristallisé dans la fabrication du ciment est inutile car ce type de laitier est très stable et ne possède ni propriété hydraulique ni propriété pouzzolanique. Peu d'études ont été menées sur l'utilisation du laitier cristallisé dans la fabrication de ciment, mais on peut citer le travail d'Abdel Gawad en 2018 [44]. Ce dernier a utilisé le laitier cristallisé d'Égypte pour développer un nouveau liant en l'activant thermiquement à 1200°C avec un fondant et de l'hydroxyde de sodium.

I.3.3 Mécanisme de réaction du laitier de haut fourneau

Le laitier possède une propriété hydraulique latente, dès qu'il entre en contact avec de l'eau, un gel d'alumine $Al(OH)_3$ se forme autour de grain de laitier. L'hydratation du laitier dépend principalement du pH de la solution dans laquelle il se trouve. D'après Lamberet [34], le gel d'aluminium commence à se former à partir d'un pH de 4 jusqu'à 11,5, comme le montre la Figure I.17. Cette réaction de formation du gel d'aluminium empêche la poursuite de la dissolution du grain de laitier, ce qui stoppe l'hydratation du laitier. À un pH élevé (supérieur à 11,5), le gel d'aluminium est dissous, ce qui favorise la dissolution des constituants du laitier, la formation et la précipitation des hydrates, et donc le développement de la résistance mécanique.

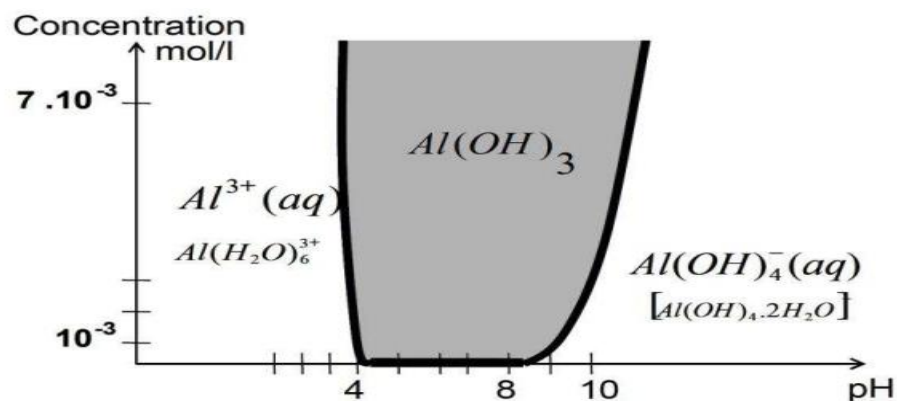


Figure I.17 Domaine de stabilité du gel d'alumine (Lamberet) [34].

Une autre étude a examiné l'effet du pH sur la solubilité de la silice dans le laitier. Les résultats obtenus (voir figure suivante) indiquent que la solubilité de la silice est relativement faible pour des valeurs de pH comprises entre 3 et 11, mais qu'elle augmente considérablement pour des valeurs inférieures à 3 ou

supérieures à 11. Par ailleurs, la solubilité du laitier augmente autant en milieu acide qu'en milieu basique, mais les hydrates formés ne sont stables qu'en milieu basique

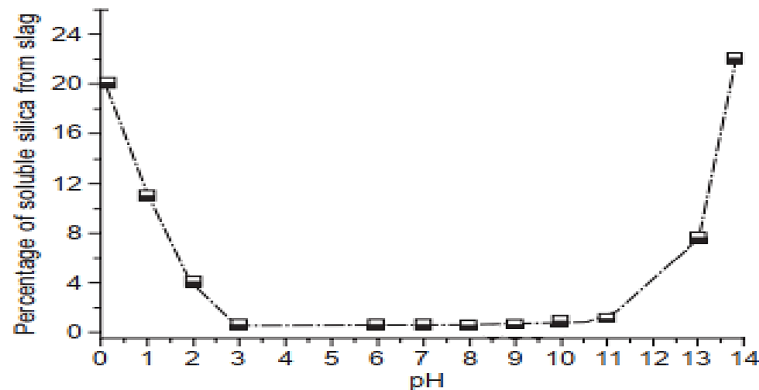


Figure I. 18 Solubilité de la silice soluble dans le laitier en fonction du pH [45].

La propriété hydraulique latente du laitier ne permet de développer la résistance mécanique que dans un milieu fortement basique, car les hydrates ne sont pas stables qu'en milieu basique obtenu par l'utilisation des activateurs.

Lorsque le laitier est utilisé comme substitut au ciment, l'augmentation du pH est assurée par l'hydratation du clinker et la précipitation d'hydrates tels que la portlandite. Cette dernière réagit avec la silice du laitier pour former d'autres produits. En revanche, si le laitier est utilisé seul, un activateur alcalin est nécessaire pour accélérer la dissolution des ions silice et aluminium en brisant les liaisons Si-O et Al-O, et pour favoriser la précipitation des hydrates [46-50]. Tan et al. [51] ont proposé un mécanisme de réaction du laitier avec et sans activateur alcalin (voir figure ci-dessous).

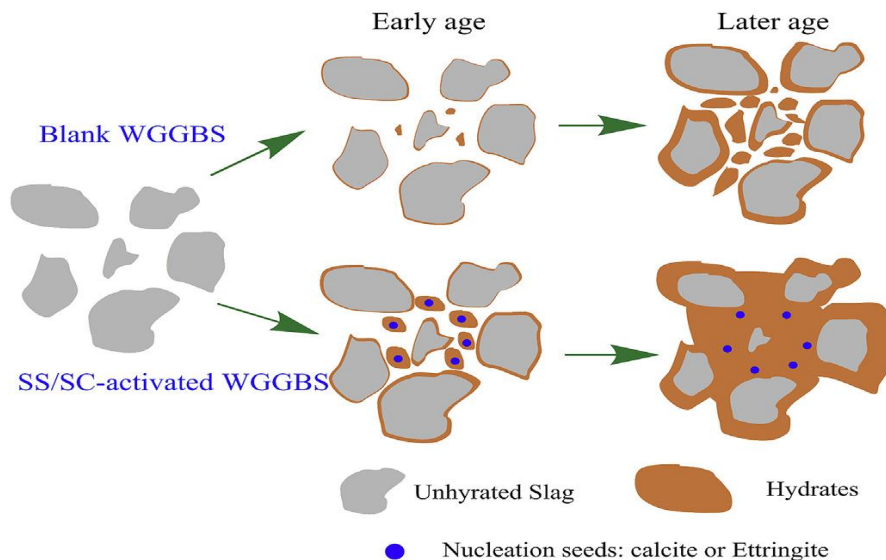


Figure I. 19 Schéma du mécanisme d'hydratation de laitiers sans et avec activateur alcalin [51].

Dans laitier avec activateur, l'alcali facilite la dépolymérisation de la structure Al-Si du laitier, et accélère la dissolution des ions pour participer à la réaction d'hydratation. Pendant ce temps, une polycondensation se produit, entraînant la production de gel C-(A)-S-H. Les groupes anioniques des

activateurs jouent également un rôle important dans le processus d'hydratation. En outre, les hydrates initiaux, tels que l'ettringite et la calcite, peuvent servir de germes de nucléation pour la formation du gel C-(A)-S-H. Ainsi, un degré de réaction plus élevé peut être observé avec l'ajout d'activateurs alcalins.

I.3.4 Méthodes d'activation du laitier

Comme mentionné précédemment, le laitier de haut fourneau possède une propriété latente, c'est-à-dire qu'il ne s'hydrate pas spontanément au contact de l'eau. Pour accélérer la dissolution et favoriser la précipitation et la formation d'hydrates stables, plusieurs méthodes d'activation ont été utilisées, parmi lesquelles on peut citer les plus célèbres :

- Activation calcique par la chaux ;
- Activation sulfatique par les sulfates ;
- Activation par le ciment Portland ;
- Activation alcaline par une solution alcalinisée (NaOH, Na₂CO₃, KOH, etc.).

Ces derniers sont les principales méthodes d'activation et peuvent même être combinées entre elles pour obtenir des résultats optimaux.

I.3.4.1 Activation calcique

La chaux est l'un des premiers activateurs utilisés avec le laitier de haut fourneau, dans ce qu'on appelle le liant laitier-chaux. Ce mélange de laitier de haut fourneau granulé et broyé avec de la chaux, en présence d'eau, génère rapidement de la portlandite (Ca(OH)₂). Cette réaction agit comme un activateur alcalin, augmentant le pH de la solution interstitielle à une valeur supérieure à 12. Cela accélère la dissolution du laitier et participe aux réactions d'hydratation du laitier, comme l'illustre l'équation suivante où C₅S₃A représente la composition chimique approximative du laitier par ces trois oxydes. Les produits d'hydratation formés sont principalement le gel C-S-H et le C₄AH₁₃ [52].



Melo Neto et al. [53] ont étudié la cinétique d'hydratation du laitier activé avec 5 % de chaux. Les résultats montrent que le développement de la résistance du laitier à la chaux est lent, avec environ 2 MPa après 24 heures et 30 MPa à 28 jours. Cette lente progression de l'hydratation et du développement de la résistance du laitier à la chaux est due à l'alcalinité relativement faible du mélange (pH de 12 à 12,5). En conséquence, une fraction significative du laitier ne réagit pas même après de longues périodes d'hydratation [54]. Par ailleurs, l'influence du pourcentage de portlandite Ca(OH)₂ sur l'hydratation du laitier a été étudiée (Figure I.20). Il a été observé que l'hydratation du laitier ne dépend pas beaucoup de la quantité de portlandite lorsque celle-ci dépasse 5 %, comme le montre la figure suivante.

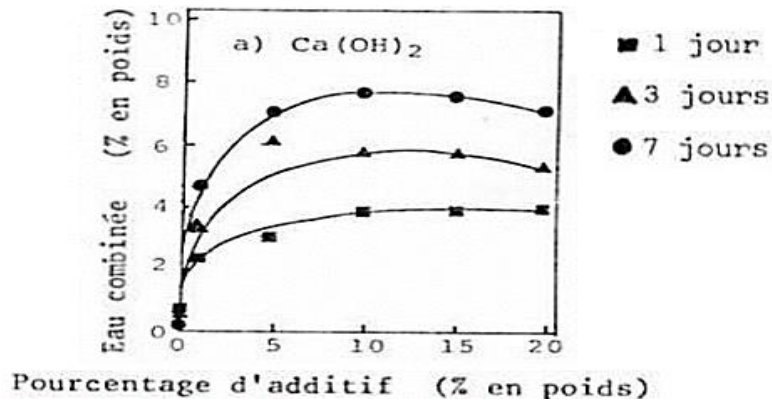
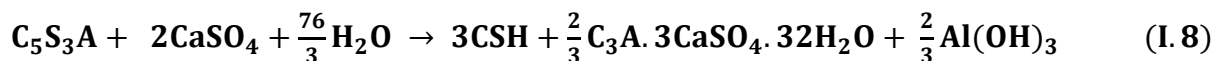


Figure I. 20 Quantité d'eau combinée au cours de l'hydratation du laitier granulé de haut fourneau activé avec de la portlandite $\text{Ca}(\text{OH})_2$ [55].

I.3.4.2 Activation sulfatique

La méthode d'activation sulfatique implique l'utilisation de sulfate de calcium, également appelé gypse, sous forme $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ou d'anhydrite CaSO_4 . Cette méthode déclenche une réaction entre les composants du laitier et le sulfate de calcium, où ce dernier réagit avec les composants du laitier dissous dans l'eau pour former de l'ettringite $\text{C}_6\text{AS}_3\text{H}_{32}$ ($\text{C}_3\text{A} \cdot 3\text{CaSO}_4 \cdot 32\text{H}_2\text{O}$), de l'hydroxyde d'aluminium et de l'hydrate de silicate de calcium C-S-H, comme l'illustre l'équation suivante [52].



Chang et al. [56] ont étudié l'effet du gypse sur les laitiers activés par le silicate de sodium. Ils ont montré que des doses plus élevées de gypse entraînaient un temps de prise plus court, comme l'illustre la figure suivante. Cette réduction du temps de prise est corrélée à une formation plus élevée de CSH dans des concentrations plus élevées de gypse. Liu et al. [57] ont obtenu des résultats similaires.

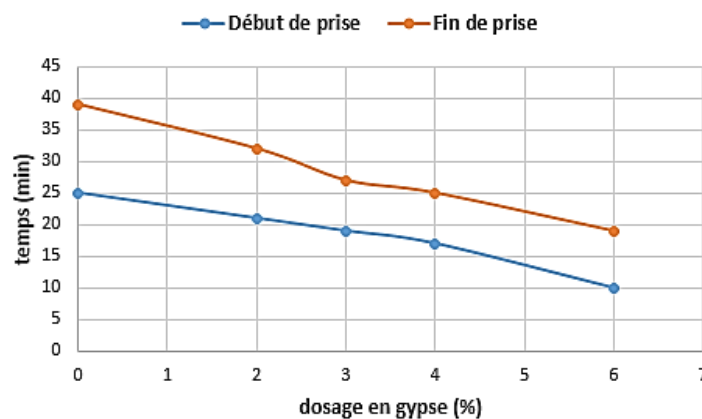


Figure I. 21 Temps de prise de laitier activé par sodium silicate avec ajout de gypse [56].

I.3.4.3 Activation du laitier par le ciment portland

L'utilisation de laitier comme substitut au ciment présente de nombreux avantages, tant économiques qu'écologiques. En effet, lors de l'hydratation du clinker, la libération de portlandite ainsi que la

précipitation d'autres hydrates dans le ciment contribuent à augmenter le pH de la solution interstitielle. Cette élévation du pH dissout la couche de gel qui recouvre le grain de laitier, ce qui facilite la dissolution de celui-ci et permet une réaction ultérieure avec la portlandite, donnant ainsi naissance à d'autres hydrates.

L'hydratation du ciment au laitier est un processus complexe que celui du ciment Portland, car le clinker et le laitier s'hydratent simultanément et chacun a un effet sur l'autre. L'hydratation du laitier dépend donc étroitement de celle du clinker. Parmi les hydrates du ciment au laitier, on peut citer le silicate de calcium hydraté (C-S-H), qui peut contenir de l'alumine ou du magnésium, ainsi que la portlandite, l'ettringite, le monosulfoaluminate de calcium hydraté, la gehlénite hydratée (stratlingite, C_2ASH_8) et l'hydrotalcite ($Mg_6Al_2CO_3(OH)_{16} \cdot 4H_2O$).

L'incorporation de laitier dans le ciment présente un avantage en termes de réduction de la chaleur d'hydratation libérée lors de la réaction d'hydratation du ciment [58]. Des travaux menés par Escalante [59] ont montré que l'augmentation de la quantité de laitier entraîne une diminution de la quantité de portlandite disponible (voir Figure I.22). Si le laitier est en quantité suffisante, il peut entièrement consommer la portlandite. Cela conduit à la formation d'autres hydrates, tels que le gel C-S-H, qui sont responsables de la résistance mécanique à long terme du matériau. Cependant, l'augmentation du taux de substitution de ciment par du laitier peut affecter la résistance mécanique à court terme [60].

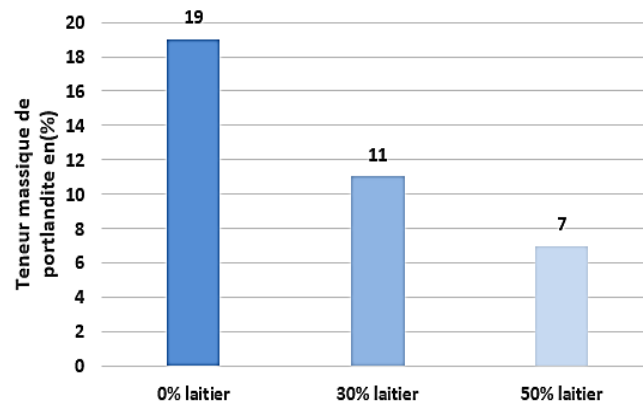


Figure I.22 Quantité de portlandite en fonction de taux de remplacement de laitier près 180 jours [59].

Darquennes et al. [61] ont démontré que l'augmentation du taux de substitution du laitier dans le ciment Portland entraîne une réduction de la résistance mécanique, en particulier à court terme. Boubekour et al. [62] ont étudié les effets de l'incorporation de laitier dans le ciment Portland avec du calcaire. Ils ont constaté qu'une augmentation du taux de substitution de ciment par le laitier entraîne une diminution de la résistance mécanique jusqu'à 28 jours, mais à l'âge de 90 jours, les ciments contenant du laitier présentent des résistances similaires à celles de sans laitier. De plus, l'augmentation du taux de substitution de laitier entraîne une réduction de la chaleur d'hydratation.

Dans les deux études précédentes, une diminution de la résistance mécanique a été observée, due au phénomène d'hydratation. En effet, la réduction du pourcentage de ciment entraîne une diminution de la quantité de portlandite $\text{Ca}(\text{OH})_2$ libérée lors de l'hydratation du clinker. Cette diminution de portlandite affecte la solubilité du laitier et, par conséquent, son hydratation, ce qui peut expliquer la diminution de la résistance mécanique observée.

Lothenbach et al. [63] ont effectué une modélisation de l'hydratation de mélanges de ciment Portland et de laitier, et ont calculé les quantités de produits d'hydratation en fonction du taux de substitution de laitier, tel qu'illustré dans la figure ci-dessous. Ils ont supposé une réaction complète du ciment Portland et une hydratation de 75% du laitier.

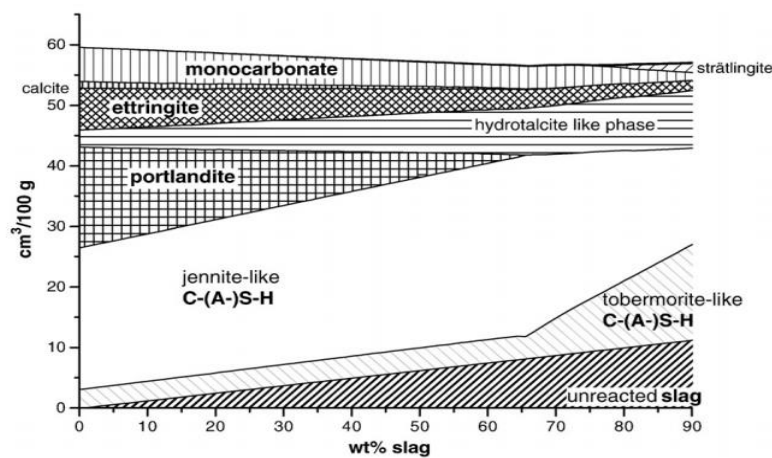


Figure I.23 Modélisation de variations de volume des hydrates en fonction du taux de remplacement de laitier dans le ciment Portland [63].

I.3.4.4 Activation alcaline du laitier

L'utilisation d'activateurs alcalins présente l'avantage de dissoudre rapidement les composants du laitier et d'accélérer la précipitation des hydrates. Cette technique est bien connue dans le domaine des matériaux de construction, comme l'a démontré Kuhl en 1930 dans une étude portant sur la prise de mélanges de laitier broyé et de solution de potasse caustique [64-66]. D'autres tests ont ensuite été menés pour étudier la réactivité des scories avec différents types d'activateurs alcalins. Les principaux développements historiques dans les ciments activés par les alcalins sont résumés dans le Tableau I.5.

En 1958, Glukhovsky a breveté un liant activé par les alcalis à base de laitier, qui a été introduit dans la pratique de la construction en Union soviétique dans les années 1960, puis en Pologne en 1972. Ce liant a été utilisé pour les ciments destinés aux puits de pétrole, à la protection des toits dans les applications minières en Afrique du Sud et au Canada, ainsi que dans les produits préfabriqués en Europe de l'Est [67]. Depuis les années 1990, de nombreuses études ont été menées dans le monde sur l'activation alcaline du laitier de haut fourneau par différents types d'alcalins, ce qui a permis d'approfondir notre compréhension de ces systèmes.

Tableau I.5 Développements historiques importants des ciments activés par les alcalis [65].

Année	Nom	Pays	Travail
1930	Kuhl	Allemagne	Etude du comportement de prise des laitiers en présence de potasse caustique
1937	Chassevent	Inconnu	Mesure de la réactivité des scories à l'aide de potasse caustique et de solution de soude
1940	Purdon	Belgique	Étude des ciments sans clinker composés de laitiers et de soude caustique ou de laitiers et d'alcalins caustiques produits par une base et un sel alcalin.
1957	Glukhovsky	USSR	Liants synthétisés utilisant des luminosilicates hydratés et anhydres (roches vitreuses, argiles, scories métallurgiques, etc.) et des alcalins
1982	Davidovits	France	Mélange brûlé de kaolinite, de pierre à chaux et de dolomite avec d'alcalins. Et l'utilisation de plusieurs marques commerciales telles que Geopolymer, Pyrament, Geopolcem, Geopolymite.

a) Activation par l'hydroxyde de sodium

L'hydroxyde de sodium, également connu sous le nom de soude caustique, est un composé ionique solide ayant pour formule chimique NaOH. Il se présente sous forme de granulés ou de billes et est hautement soluble dans l'eau, ce qui entraîne une forte augmentation de la température lors de son mélange avec de l'eau. L'ajout d'hydroxyde de sodium à l'eau augmente son pH à plus de 12, favorisant ainsi la dissolution du laitier et la précipitation des hydrates qui en résultent. Ces hydrates sont principalement l'hydrate de silicate de calcium, l'hydrate d'aluminate tétracalcique C_4AH_{13} et l'hydrate de gehlénite, comme le montrent les diffractogrammes de la pâte de laitier présentés dans la figure suivante. Pendant l'hydratation du laitier, l'hydroxyde de sodium ne réagit pas et agit plutôt comme un catalyseur.

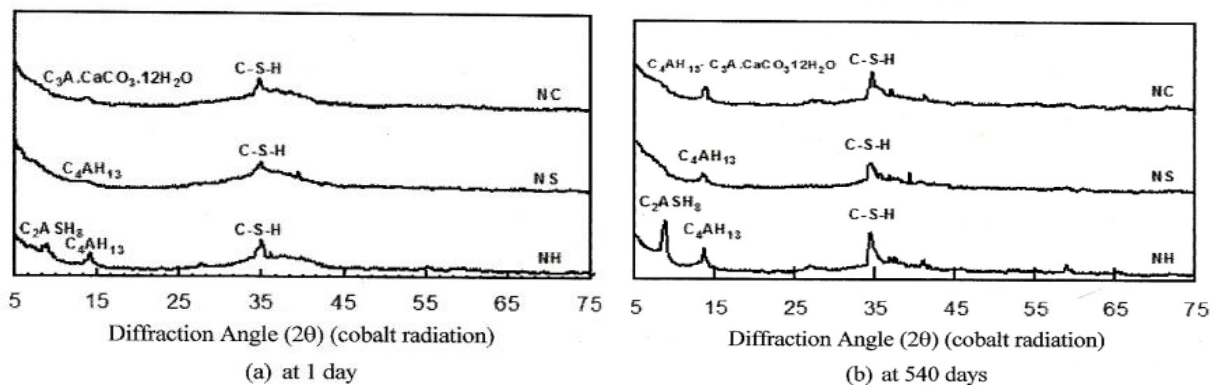


Figure I. 24 Diffractogrammes de pâte de laitier activé par Na_2CO_3 (NC), Na_2SiO_3 (NS) et NaOH (NH) [52].

b) Activation par le carbonate de sodium

Le carbonate de sodium est un produit chimique très répandu, dont la formule chimique est Na_2CO_3 . Il peut être trouvé naturellement dans la nature sous forme $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ ou produit par des procédés industriels. Lorsque le carbonate de sodium est mélangé à de l'eau, il produit de la chaleur, dont l'intensité augmente avec la concentration de Na_2CO_3 dans la solution.

Dans le cas d'une activation par le carbonate de sodium, les produits d'hydratation des laitiers comprennent principalement l'hydrate de silicate de calcium, ainsi que le tétracalcique d'aluminate et le monocarboaluminate $\text{C}_3\text{A} \cdot \text{CaCO}_3 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ (Figure I.24).

c) Activation par le silicate de sodium

Le silicate de sodium est un nom donné à une série de composés ayant pour formule chimique $\text{Na}_2\text{O} \cdot n\text{SiO}_2$, qui peuvent se présenter sous forme de poudre ou de liquide. Ce composé est obtenu en faisant fondre du sable de silice et du carbonate de sodium à des températures comprises entre 1350 et 1450°C [65].

Lorsque le laitier est activé par le silicate de sodium, l'hydratation donne principalement lieu à la formation de C-S-H, accompagné de la formation de C_4AH_{13} (comme illustré dans la Figure I.24). En outre, d'autres produits d'hydratation secondaires peuvent être obtenus lors de l'hydratation des laitiers activés par les alcalins, tels que l'Hydrotalcite, la Strätlingite, la Gaylussite, le $\text{Mg}(\text{OH})_2$, etc.

Les activateurs alcalins traditionnels tels que NaOH et Na_2SiO_3 sont couramment utilisés pour activer les matériaux cimentaires, mais ils présentent plusieurs limites. En effet, ces activateurs sont coûteux à produire, nécessitent des méthodes de production à forte consommation d'énergie et des systèmes de production complexes car ils ne sont pas disponibles dans la nature, entraînent des niveaux d'émission de CO_2 élevés, sont corrosifs et nécessitent des systèmes de protection [68, 69]. EN comparaison, le carbonate de sodium (Na_2CO_3) présente une empreinte carbone négligeable, est abondante dans la nature, facile à manipuler, potentiellement bénéfique pour la santé et la sécurité, et s'est avéré efficace dans le processus d'activation. En conséquence, il peut être utilisé comme activateur alcalin pour les matériaux cimentaires [70].

I.3.5 Influence de type et dosage de l'activant**a) Sur la Cinétique d'hydratation**

Le choix du type et de la quantité d'activateur alcalin a un impact significatif sur la cinétique d'hydratation des laitiers activés. Selon Bai et al. [71], le pH initial joue un rôle significatif dans la dissolution du laitier et dans le développement des premiers produits d'hydratation, mais l'hydratation ultérieure dépend principalement de la réaction entre les ions Ca^{2+} dissous dans le laitier et les anions de l'activateur. Dans une étude menée par Shi et al. [72], la chaleur d'hydratation a été mesurée pour des

laitiers activés par les alcalins NaOH, Na_2CO_3 et Na_2SiO_3 . Les résultats sont représentés sur la figure ci-dessous. Ils ont remarqué que l'activation par NaOH était la plus rapide, avec le temps le plus court pour l'apparition de la période d'accélération, qui était plus court que celui observé pour le ciment Portland. En revanche, l'activation par Na_2SiO_3 présentait l'apparition du pic la plus lente. Par ailleurs, l'activation alcaline des laitiers a entraîné un dégagement de chaleur relativement faible, tandis que l'activation par le silicate de sodium a engendré la plus faible chaleur d'hydratation parmi les différents activateurs testés.

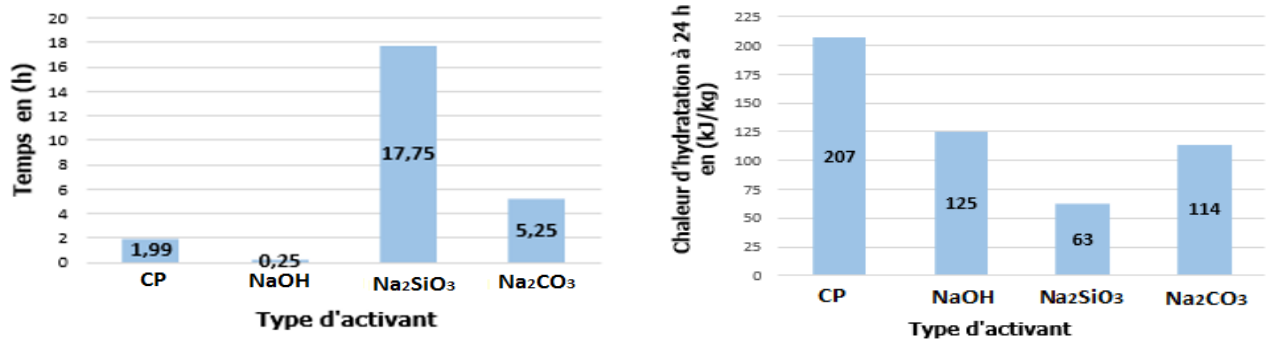


Figure I. 25 Temps d'apparition du pic de la période d'accélération et la chaleur d'hydratation de laitier activé par différents activateurs alcalins [72].

Ils ont également proposé des modèles permettant de représenter l'hydratation du laitier activée par les alcalins (Figure I.26) :

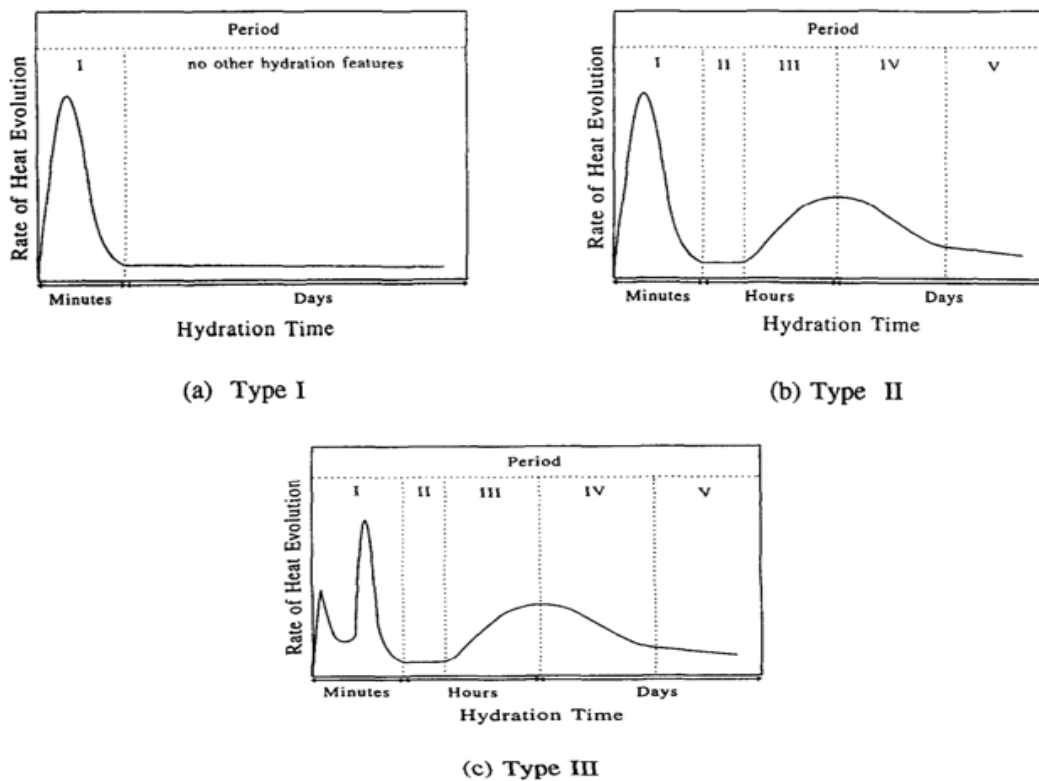


Figure I.26 Représentation schématique des modèles d'hydratation des ciments de laitiers activé par les alcalins [72].

- Le type I, où un seul pic apparaît pendant les premières minutes, correspondant à l'hydratation du laitier dans l'eau. Dans ce cas, le laitier ne durcit pas.
- Le type II, où un seul pic initial apparaît avant la période d'induction, suivi d'un autre pic d'hydratation accélérée après cette période. Ce type peut représenter l'hydratation d'un laitier activé par NaOH.
- Le type III, où deux pics apparaissent avant la période d'induction (un pic initial et un pic initial supplémentaire), suivi d'un pic d'hydratation accélérée après la période d'induction. Ce modèle peut représenter l'hydratation du laitier activé par du Na_2CO_3 et du Na_2SiO_3 .

b) Sur le temps de prise

Atis et al. [73] ont étudié l'effet du dosage des activateurs alcalins sur la prise du laitier provenant de Turquie. Ils ont utilisé l'hydroxyde de sodium, le carbonate de sodium et le silicate de sodium avec un module de silicate $M_s=0.75$. Les résultats de leur étude (Figure I.27) montrent que l'augmentation du dosage de sodium conduit à une diminution du temps de début et de fin de prise pour tous les activateurs. La prise de la pâte de laitier activée par l'hydroxyde de sodium et le silicate de sodium se produit beaucoup plus tôt que celle de la pâte de ciment Portland. En revanche, la prise de la pâte de laitier activée par le carbonate de sodium présente des résultats similaires à celle de la pâte de ciment Portland.

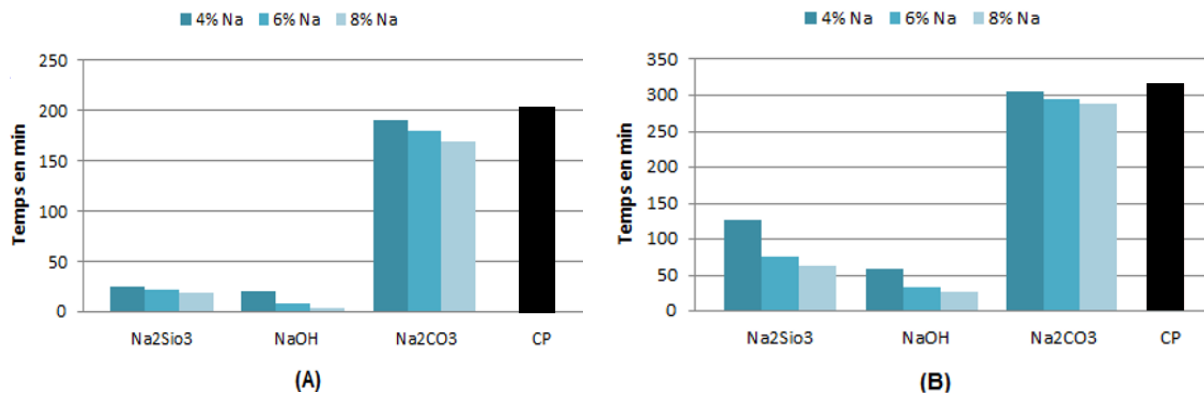


Figure I.27 Temps de prise de laitier activé par les alcalins à différent dosage, A: temps de début de prise B: temps de fin de prise [73].

c) Sur le développement de la résistance mécanique

Plusieurs études ont examiné l'impact du type et du dosage des activateurs alcalins sur le développement de la résistance mécanique. En général, la résistance mécanique augmente avec le dosage de l'activateur alcalin. Shi [74] a mené des essais sur des mortiers à base de laitier activé par NaOH, Na_2CO_3 et Na_2SiO_3 avec une dose de 6% de Na_2O en masse de laitier. Les résultats ont montré que le mortier activé par Na_2SiO_3 est le plus résistant à tous les âges, et sa résistance dépasse celle du ciment Portland. En revanche, le mortier activé par la soude présente la résistance la plus faible (Figure I.28). Des résultats similaires ont été rapportés dans une autre étude menée par Wang et al. [75].

Fernandez-Jimenez et al. [76] ont étudié l'effet de l'activation du laitier espagnol par la soude, le carbonate de sodium et une solution composée de silicate de sodium et de soude. Les résultats montrent que l'augmentation du dosage d'activateur a un effet positif sur la résistance mécanique (en flexion et en compression) pour différents âges. L'effet du dosage de sodium sur l'activation du laitier pour différents activateurs (hydroxyde de sodium, carbonate de sodium et silicate de sodium avec un module $M_s=1$) a également été étudié par Atis et al. [73]. Les résultats indiquent également que l'augmentation du dosage de sodium conduit à une augmentation de la résistance mécanique pour tous les activateurs et à différents âges. L'activation avec le silicate de sodium est la plus efficace tandis que l'hydroxyde de sodium est l'activateur le moins performant à différents âges.

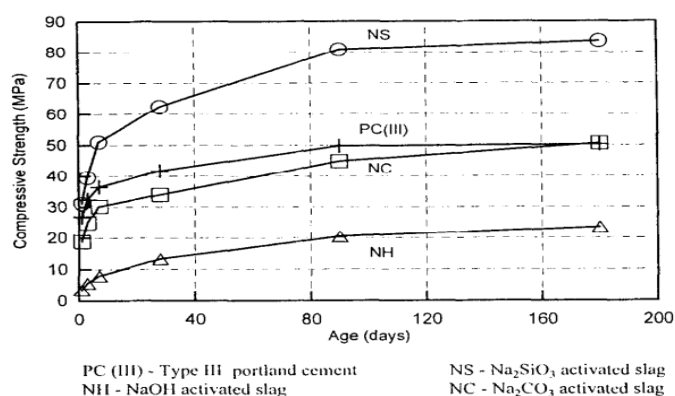


Figure I.28 Développement des résistances de mortier à base de laitier activé par les alcalins et de ciment Portland [74].

Bougara et al. [77] ont étudié l'activation du laitier El-Hadjar avec de l'hydroxyde de sodium (NaOH) et de l'hydroxyde de potassium (KOH). Bien que le KOH se soit avéré être le meilleur activateur, la résistance développée reste inférieure à celle du ciment Portland. Krizan et Zivanovic [47] ont examiné l'effet du module de silicate (M_s) dans le laitier activé par le silicate de sodium et ont constaté que l'augmentation du module améliore la résistance mécanique. De plus, tous les mortiers à base de laitier activé par ce dernier ont généralement développé des résistances plus élevées que les mortiers à base de ciment Portland.

Atis CD et al. [73] ont étudié l'effet du module M_s ($\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$) lors de l'activation du laitier par le silicate de sodium (Na_2SiO_3) contenant 4 %, 6 % et 8 % de sodium (Na) sur la résistance mécanique (en compression) du mortier, composé d'un rapport eau/liant de 0,5 et d'un rapport sable/liant de 3. Les résultats (Figure I.29) ont montré que les modules M_s optimaux pour les dosages de sodium de 6 % et 8 % sont les plus bas (0,75 et 1). Pour le dosage de 4 % de sodium, une légère variation de la résistance est observée avec l'augmentation du module à tous les âges. Wang et al. [75] ont démontré que le meilleur module de silicate de sodium pour le développement d'une très bonne résistance des mortiers de laitier basiques, neutres et acides se situe entre 0,75 et 1,5, et que $M_s=1$ représente le module optimal.

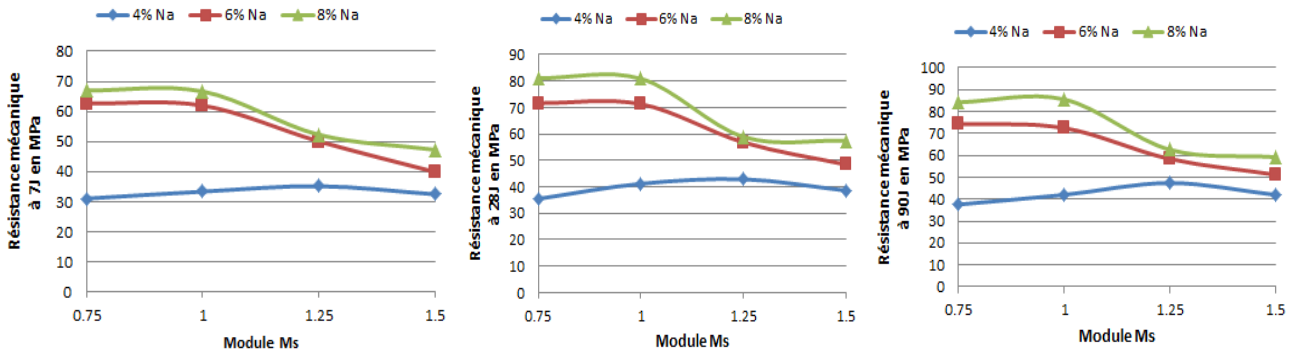


Figure I.29 Effet de module Ms sur la résistance mécanique de mortier (Sable/ Laitier=2.75, Eau/ Laitier=0.5) à base de laitier à différent âge [73].

I.3.6 Réactivité de laitier granulé

Le refroidissement rapide du laitier dans l'eau lui confère une propriété hydraulique, bien que latente. Cela signifie qu'il ne peut pas réagir rapidement avec de l'eau seule et ne développera pas de réactions mécaniques importantes. Par conséquent, le laitier ne peut pas être utilisé comme liant seul, mais il peut être utilisé comme ajout de ciment sous certaines conditions ou activé chimiquement par des alcalins.

Plusieurs chercheurs ont étudié la réactivité du laitier, et plusieurs paramètres sont connus pour affecter généralement sa réactivité. Il s'agit notamment du degré de vitrification, de la composition chimique, de la finesse du broyage et de la température de cure.

I.3.6.1 Degré de vitrification

Le taux de vitrification du laitier est considéré comme l'un des facteurs les plus importants qui influent sur son hydraulité. Plusieurs paramètres peuvent affecter le degré de vitrification, mais la température à laquelle le four est alimenté et la vitesse de trempe sont les variables les plus importantes qui influencent la nature du laitier. Schwiete et Dôlbor [78] ont étudié l'effet du taux de vitrification sur la résistance mécanique en modifiant les conditions de trempe de 30 laitiers. Ils ont constaté que la résistance mécanique augmente avec le taux de vitrification du laitier, tandis que l'augmentation du contenu cristallin réduit l'activité hydraulique du laitier. Cependant, d'autres travaux de recherche montrent que la présence de phases cristallines peut améliorer la résistance mécanique.

Dans leur étude, Demoulian et al. [79] ont analysé l'effet de la présence de merwinite dans le laitier sur le développement de la résistance mécanique. Pour ce faire, ils ont utilisé un liant composé de 76% de laitier, 19% de clinker et 5% de gypse, et ont présenté les résultats sous forme de graphique (Figure I.30). Leurs résultats ont montré que la présence de merwinite dans le laitier, à hauteur de 0 à 5%, améliore la résistance mécanique, mais que la variation de la teneur en merwinite de 5% à 35% n'a aucun effet sur la résistance. Ils ont donc conclu que les cristaux de merwinite améliorent la réactivité de la fraction vitreuse et neutralisent l'effet de la réduction de la teneur en verre.

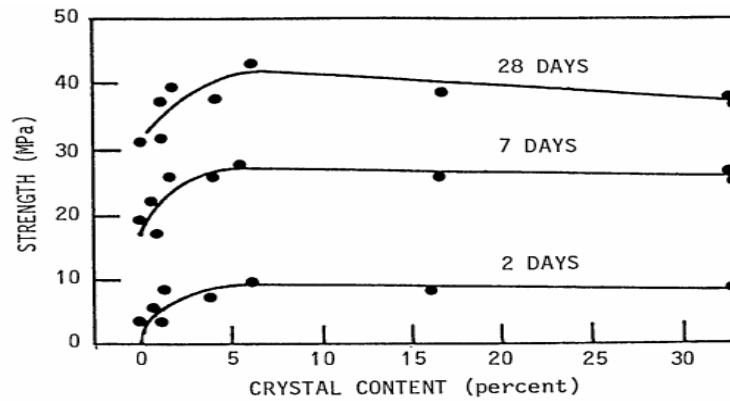


Figure I. 30 Développement de la résistance des mortiers en fonction de la teneur en merwinite [79].

La structure vitreuse est un critère important pour la réactivité du laitier. Cependant, une teneur élevée en verre ne peut garantir un laitier hautement réactif. Par conséquent, la plupart des normes internationales évitent d'évaluer l'activité hydraulique du laitier uniquement en se basant sur la teneur en verre minimale. Cependant, des tests de résistance directe sont préférés. Cela étant dit, il a été rapporté que la teneur en verre du laitier devrait être supérieure à 90% pour présenter des propriétés satisfaisantes [80]. Les spécifications normatives exigent également un taux de vitrification supérieur à deux tiers pour les laitiers destinés à être utilisés dans l'industrie du ciment [81].

I.3.6.2 Compositions chimiques

La composition chimique du laitier est un facteur crucial qui peut avoir un impact significatif sur sa réactivité. Cette composition dépend principalement de la matière première utilisée pour la production du fer, à savoir le minerai de fer. De nombreuses études ont été menées pour déterminer l'effet de la composition chimique sur la réactivité et l'hydratation du laitier. Il est généralement admis que l'augmentation de la teneur en calcium (CaO) augmente la réactivité du laitier, contrairement à l'augmentation de la teneur en silice (SiO₂).

Ben Haha et al. [82] ont étudié l'effet de l'augmentation de la teneur en MgO du laitier activé par les alcalins (silicate de sodium et hydroxyde de sodium) sur son hydratation. Les résultats ont montré que l'augmentation de la teneur en MgO de 8% à 13% du laitier a un effet positif sur le développement de la résistance pour les deux activateurs à tous les âges. Le laitier contenant 13% de MgO a montré une augmentation de 9% du volume d'hydrates par rapport à celui contenant 8% de MgO pour l'activateur de silicate de sodium. Ces résultats suggèrent qu'une teneur élevée en MgO augmente la réactivité du laitier. Une autre étude sur l'effet de la composition chimique du laitier activé par les alcalins contenant 7 %, 14 % et 17 % de Al₂O₃ a été réalisée. Les résultats ont montré que l'augmentation de la teneur en Al₂O₃ du laitier n'avait pas d'effet significatif sur le volume des hydrates, la résistance à la compression et le degré d'hydratation [39]. Wang et al. [75] ont étudié l'effet du type de laitier (basique, neutre et acide) sur la résistance mécanique des mortiers à base de laitier activé par les alcalis (NaOH, Na₂SiO₃

et Na_2CO_3). Ils ont constaté que le laitier basique développe la résistance la plus élevée, tandis que le laitier acide développe la résistance la plus faible pour tous les activateurs.

Plusieurs études ont été menées pour développer des indices permettant de prédire la qualité et l'activité hydraulique des laitiers en fonction de leur composition chimique. Les indices les plus couramment utilisés sont l'indice de basicité, qui exprime le rapport entre la somme des oxydes basiques et la somme des oxydes acides. Ci-dessous, le tableau récapitule les formules ainsi que les valeurs recommandées pour ces indices.

Tableau I.6 Indices de basicité ou modules hydrauliques proposés pour évaluer l'hydraulicité du laitier [83].

Indice	Exigence de bonnes performances
$\frac{\text{CaO}}{\text{SiO}_2}$	1,3-1,4
$\frac{\text{CaO} + \text{MgO}}{\text{SiO}_2}$	> 1,4
$\frac{\text{CaO} + \text{MgO}}{\text{SiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3}$	1-1,3
$\frac{\text{CaO} + \text{MgO} + 0.33 \times \text{Al}_2\text{O}_3}{\text{SiO}_2 + 0.66 \times \text{Al}_2\text{O}_3}$	> 1
$\frac{\text{CaO} + \text{MgO} + \text{Al}_2\text{O}_3}{\text{SiO}_2}$	> 1
$\frac{\text{CaO} + 1.4 \times \text{MgO} + 0.56 \times \text{Al}_2\text{O}_3}{\text{SiO}_2}$	> 1.65

I.3.6.3 Finesse de laitier

La réactivité du laitier, comme celle de tous les matériaux cimentaires, dépend de sa finesse. En général, une finesse accrue permet un meilleur développement de la résistance. Toutefois, dans la pratique, la finesse est limitée par des considérations économiques ainsi que des facteurs tels que les temps de prise et le retrait. Selon Pal et al. [80], une augmentation de la finesse de laitier de deux à trois fois à celle du ciment Portland peut préserver les avantages du matériau en termes de propriétés techniques telles que le ressuage, le temps de prise, le dégagement de chaleur, la résistance mécanique élevée et une excellente durabilité. De même, Dubovoy et al. [84] ont souligné que l'augmentation de la finesse du laitier améliore la résistance mécanique. En outre, une étude a montré que l'augmentation de la finesse du laitier peut améliorer la résistance mécanique du mortier, notamment à court terme [60].

Nasri et al. [36] ont étudié l'effet de l'augmentation de la finesse du laitier d'El-Hadjar sur le mortier. Ils ont montré que cette augmentation génère une demande en eau, réduit le temps de début et de fin de prise et améliore la résistance mécanique. Kellouche et al. [85] ont examiné l'effet de l'augmentation de la finesse du laitier dans un liant composé de 50% de laitier et 50% de ciment Portland. Ils ont constaté

que l'augmentation de la finesse du laitier augmente la quantité d'eau non évaporée (liée chimiquement) ainsi que la résistance mécanique, ce qui indique une augmentation de la réactivité du laitier.

En général, on peut affirmer que la résistance mécanique augmente avec la finesse, surtout à court terme, mais pour des raisons économiques, il est nécessaire de limiter la finesse

I.3.6.4 Température de cure

Le traitement thermique est une méthode efficace pour accélérer la cinétique d'hydratation des matériaux cimentaires. Cette technique est largement utilisée dans le domaine de la construction car elle permet généralement d'obtenir une résistance plus élevée à court terme, ce qui facilite le décoffrage rapide des éléments préfabriqués en béton.

Dans plusieurs recherches, il a été démontré que la cure à température élevée améliore les propriétés du béton à base de laitier activé par les alcalis. Par exemple, Bakharev et al. [86] ont montré que le traitement thermique à 70°C accélère considérablement la résistance mécanique à court terme, avec des résultats de 14 MPa à 3 heures, 17 MPa à 6 heures et 21 MPa à 24 heures, dépassant ainsi les valeurs obtenues pour le béton durci à température normale. D'autres études, menées par Fernandez-Jimenez et al. [76], ont révélé que l'augmentation de la température de durcissement du mortier à base de laitier activé par de la soude, du carbonate de sodium et d'une solution composée de silicate de sodium et de soude a un effet positif sur la résistance à la compression et à la flexion à court terme pour tous les activateurs, avec une température de 45°C qui semble être le plus optimal. En outre, des chercheurs comme Shi et al. [72] ont également mis en évidence l'effet positif de l'augmentation de la température de durcissement sur la chaleur d'hydratation des laitiers activés par NaOH, Na₂CO₃ et Na₂SiO₃. Les résultats (Figure I.31) ont montré une augmentation de la chaleur d'hydratation avec l'augmentation de la température de cure pour les différents activateurs. Il a également été observé que la chaleur d'hydratation du laitier à 50 °C peut même dépasser celle libérée par le ciment Portland à 25°C. Cette augmentation de la chaleur d'hydratation à 50°C indique une plus grande hydratation du laitier, ce qui améliore la réactivité de ce dernier à des températures élevées.

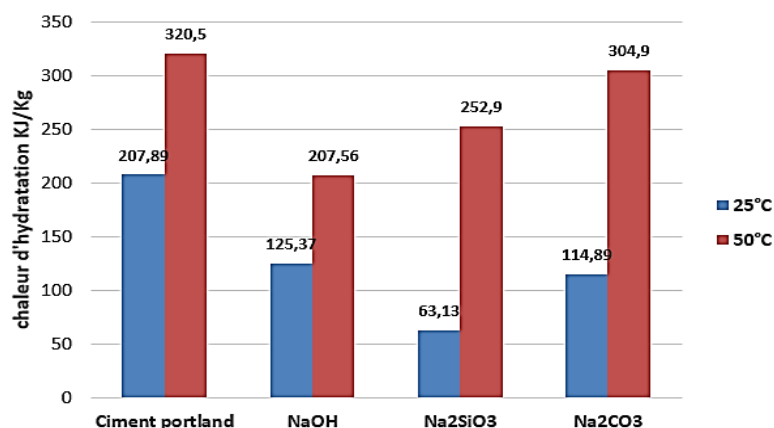


Figure I.31 Chaleur d'hydratation de ciment portland et de laitier activé par les alcalins à 25 °C et à 50 °C [72].

I.4 Conclusion

La production de ciment engendre des émissions importantes de gaz polluants dans l'atmosphère qui contribuent au réchauffement climatique et à l'effet de serre. Toutefois, la valorisation de déchets tels que le laitier de haut fourneau en tant qu'additif ou liant alternatif dans l'industrie cimentière constitue une solution bénéfique pour réduire l'impact écologique de cette dernière et pour le recyclage des déchets.

L'utilisation du laitier comme liant alternatif nécessite son activation alcaline pour briser les liaisons Si-O et Al-O, permettant ainsi l'hydratation du laitier. Les effets de la substitution du ciment par le laitier et de l'activation alcaline du laitier sur les propriétés de la pâte, du mortier et du béton ont été présentés.

En raison de l'importance cruciale des paramètres de durabilité, le chapitre suivant est entièrement dédié à l'étude de l'aspect de durabilité et à l'impact de la substitution du ciment par le laitier et de l'activation alcaline du laitier sur la durabilité des matériaux.



Chapitre II

Durabilité des matériaux cimentaires et l'effet du laitier



Chapitre II. Durabilité des matériaux cimentaires et l'effet du laitier

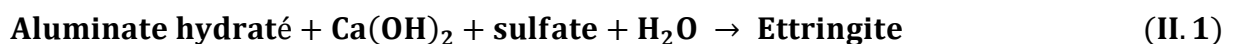
II.1 Introduction

La durabilité des structures en béton est un facteur déterminant dans le domaine de la construction, elle représente la capacité d'un ouvrage de résister sans perdre ses performances au cours de temps sous diverses agressions et sollicitations. Plusieurs indicateurs qui permettent de juger la durabilité d'un matériau au laboratoire en suivant des procédures et des essais tel que la résistance aux agressions chimiques comme les acides et l'attaque de sulfate qui peuvent provoquer des altérations physiques et chimique (érosion, écaillage, fissuration, dissolution des hydrates ou changement de pH des pores), les propriétés d'absorption d'eau qui permet de donner une indication sur le phénomène de transport des ions dans le matériau et le retrait.

II.2 Attaque des sulfates

L'attaque de sulfates sur les matériaux cimentaires résulte d'une série de réactions chimiques entre les ions de sulfates et les composants du ciment. Cette détérioration peut provenir d'une source interne, où l'un des constituants a une teneur élevée en sulfates, ou d'une source externe, lorsque la structure en béton est exposée à de l'eau ou à un sol riche en sulfates.

Le processus de dégradation du ciment dans un milieu contenant des sulfates implique la formation de deux produits expansifs : le gypse et l'ettringite. Le gypse se forme lorsque la portlandite réagit avec les ions sulfate, tandis que l'ettringite peut être produite à partir de monosulfate ($3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{CaSO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$) et d'ions sulfate. Ces produits occupent un volume plus important que les composés qu'ils remplacent, ce qui provoque une expansion et génère des contraintes qui dépassent éventuellement la résistance à la traction du ciment, entraînant ainsi la formation de fissures [87-89]. De plus, la cristallisation de ces produits dans les pores fortement saturés ou dans les mésopores génère des pressions dommageables, ce qui endommage le matériau [90]. Lorsque la portlandite est épuisée, le pH du liquide interstitiel diminue, ce qui entraîne la déstabilisation du système C-S-H. L'altération de ce dernier peut conduire à une perte de cohésion de la matrice, entraînant ainsi l'écaillage [89]. Le mécanisme de réaction de l'attaque de sulfate peut se résumer comme suit [91]:



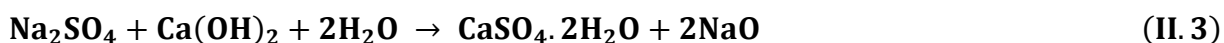
L'attaque par les sulfates dépend essentiellement de la perméabilité et de la composition chimique du béton, en particulier de la teneur en C_3A du ciment [92,93]. Pour produire un béton résistant aux

sulfates, les normes sont basées sur deux critères : la limitation maximale du rapport Eau/Ciment pour obtenir un béton dense qui améliore les propriétés de transport du béton, et l'utilisation d'un ciment résistant aux sulfates à faible teneur en C_3A pour réduire la source minérale de la réaction chimique conduisant à la formation du produit expansif (Ettringite).

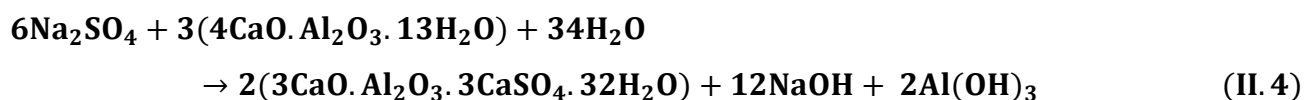
Plusieurs méthodes sont utilisées pour évaluer la résistance d'un matériau à l'attaque aux sulfates, telles que l'expansion et la perte de résistance à la compression qui sont les plus couramment utilisées. Les essais de changement de masse et de module d'élasticité dynamique sont également appliqués dans certains cas. En outre, différentes techniques d'analyse microstructurale, telles que le MEB et la DRX, sont utilisées.

À l'heure actuelle, la plupart des recherches sur la résistance à l'attaque des sulfates se basent sur les normes établies pour le ciment Portland. Cependant, il est important de noter que les laitiers activés par les alcalins ont des réactions de dégradation et des produits de réaction différents de ceux du ciment Portland [94]. En laboratoire, l'attaque des sulfates est réalisée en stockant les échantillons dans des solutions riches en sulfates, composées généralement de sulfate de sodium ou de sulfate de magnésium. Le sulfate de sodium peut attaquer le ciment Portland de deux manières, selon les équations (II.3) et (II.4) [95] :

- **Formation de gypse** : le sulfate de sodium réagit avec la portlandite pour former du gypse et de l'hydroxyde de sodium, selon l'équation (II.3).

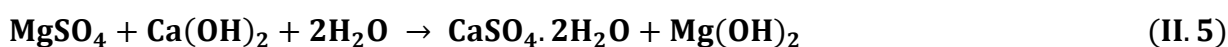


- **Formation d'ettringite** : le sulfate de sodium réagit avec l'aluminate de calcium hydraté pour former de l'ettringite, de l'hydroxyde de sodium et de l'hydroxyde d'aluminium, selon l'équation (II.4).

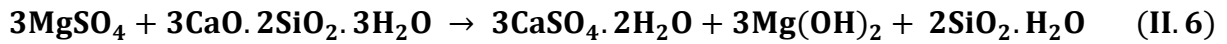


Concernant l'attaque par le sulfate de magnésium, elle peut se produire de trois manières, selon les équations (II.5), (II.6) et (II.7) [95]:

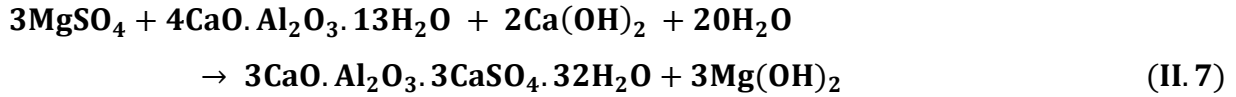
- **La décalcification du $\text{Ca}(\text{OH})_2$** : Le sulfate de magnésium réagit avec l'hydroxyde de calcium pour former du gypse et de la brucite, selon l'équation (II.5).



- **Décalcification du C-S-H** : Le sulfate de magnésium réagit avec le silicate de calcium hydraté pour former du gypse, de la brucite et du gel de silice, selon l'équation (II.6).



- **Formation d'ettringite** : le sulfate de magnésium réagit avec l'aluminate de calcium hydraté et l'hydroxyde de calcium pour former de l'ettringite et de la brucite, selon l'équation (II.7).



Higgins et al. [96] ont suggéré que remplacer partiellement le ciment Portland par du laitier de haut fourneau augmente la résistance aux attaques de sulfate. Plusieurs études ont évalué la résistance des laitiers activé par les alcalins tels que le Na_2SiO_3 et le NaOH à l'attaque des sulfates [97-99]. Ils ont montré une faible expansion et réduction de la résistance mécanique que celle du ciment Portland dans un environnement sulfaté. Une forte stabilité de laitier activé par NaOH a été observée dans le sulfate de sodium (5% Na_2SO_4) par rapport au sulfate de magnésium (5% MgSO_4), ce dernier présentant une expansion due à la formation de gypse [95].

Aliques-Granero et al. [100] ont étudié l'effet du dosage de sulfate de sodium dans la solution de sulfate sur l'expansion du mortier de ciment Portland et du laitier activé par les alcalins, comme illustré dans la figure ci-dessous.

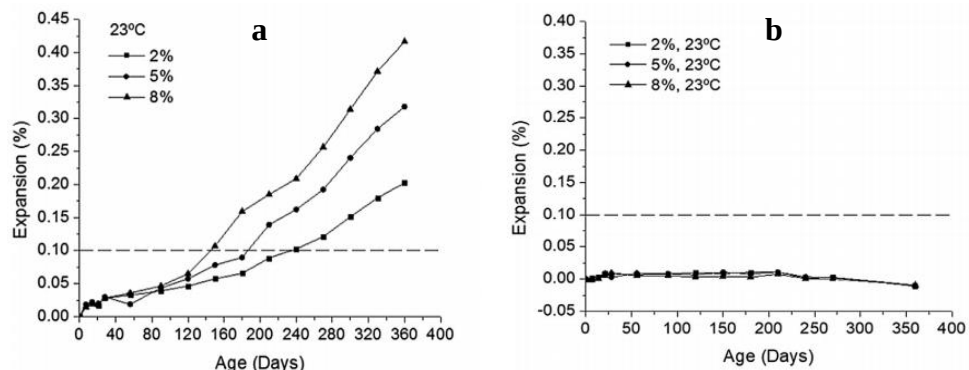


Figure II.1 Variation de l'expansion de mortiers a) Ciment portland b) Laitier activé par les alcalins.

Les résultats ont montré que l'expansion du mortier de ciment Portland augmente avec le dosage de sulfate de sodium, tandis que le laitier activé par les alcalins ne montre aucun effet sur l'expansion et présente une expansion plus faible que le ciment Portland.

En outre, l'analyse de DRX a révélé qu'une augmentation de la concentration en sulfate entraîne une légère augmentation de l'intensité du pic principal de l'ettringite et du gypse pour le ciment Portland, tandis que l'intensité du pic principal de la portlandite diminue légèrement. En revanche, pour le laitier activé par les alcalins, aucun pic de produit cristallin dû à l'attaque du sulfate n'a été détecté, et les intensités du pic principal du gel C-(A)-S-H et de l'hydrotalcite étaient presque identiques dans tous les cas, indiquant une grande stabilité à l'attaque du sulfate de sodium.

Neville [87] a rapporté que le sulfate de magnésium est plus agressif que le sulfate de sodium dû à l'abaissement du pH de l'eau interstitielle dans la pâte de ciment hydratée. Cependant, l'utilisation de sulfate de magnésium pour les tests de laboratoire peut ne pas représenter l'attaque de sulfate dans les conditions réelles du terrain, car le pH ne diminue pas de manière significative lors de l'attaque de sulfate.

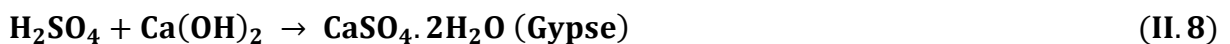
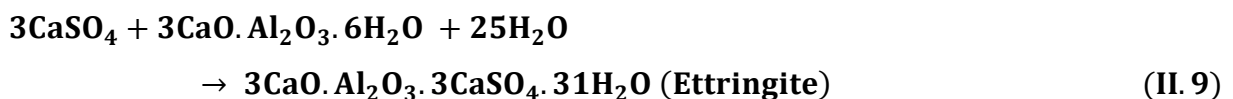
II.3 Attaque d'acides

L'attaque par les solutions d'acides est très importante en raison de l'augmentation des dommages des structures en béton dans le monde, cette situation indésirable est une conséquence de l'augmentation des sources de milieux acides [101]. Ces milieux peuvent provenir de processus industriels ou dû à l'activité urbaine. Les constructions en béton peuvent être également exposées aux pluies acides ou utilisées dans des zones agricoles. Les stations d'épuration des eaux usées et les canalisations d'égouts peuvent subir une dégradation importante de la microstructure du béton qui limite sérieusement la durée de vie des éléments de construction [102].

Les matériaux cimentaires sont particulièrement vulnérables aux environnements acides en raison de leur forte alcalinité. Les principaux hydrates de ciment portland, tels que l'hydroxyde de calcium, l'ettringite et le silicate de calcium hydraté, sont stables à des pH d'environ 12,6, 10,7 et 10,5, respectivement. Cependant, lorsque la valeur de pH diminue, ces hydrates subissent une décomposition progressive [102,103].

L'effet des acides sur la pâte de ciment se traduit par une attaque des composants de la pâte durcie, ce qui provoque une transformation de tous les composés du calcium des produits d'hydratation et du résidu anhydre en sels de calcium de l'acide attaquant. Cette réaction détruit la capacité de liaison du ciment durci [104].

Les sels de calcium peuvent réagir avec les constituants d'une matrice cimentaire, principalement avec les aluminates de calcium hydratés, provoquant la formation de produits de réaction volumineux. Lorsqu'on prend l'exemple de l'acide sulfurique agissant sur le ciment, cela conduit à la formation de gypse et d'ettringite, comme le montrent les réactions suivantes [103]:



Le degré d'agressivité d'un acide dépend de la nature chimique de l'anion présent dans l'acide. L'agressivité de l'attaque acide dépend également significativement de la solubilité du sel de calcium de l'acide et de la stabilité de la couche corrodée du matériau [101,103,105]. Le type de ciment et la teneur des ajouts pouzzolaniques ou chimiques sont parmi les facteurs les plus importants responsables de la

résistance et de la durabilité des matériaux cimentaire. La nature des produits d'hydratation joue également un rôle déterminant dans la cinétique de détérioration. Par exemple, la formation d'une teneur plus élevée en hydroxyde de calcium dans le ciment Portland est considérée comme le point d'attaque initial des matériaux, qui est plus vulnérable à l'attaque par l'acide [106]. Siad et al. [107] ont mentionné que dans les mélanges de ciment avec des pouzzolanes naturelles exposés à une solution d'acide sulfurique (5% H_2SO_4), le gel de silicate de calcium hydraté est caractérisé par une décalcification progressive pour former d'autres hydrates, tandis que la portlandite se dissout totalement dans la solution.

La durabilité des matériaux à base de ciment, et notamment la vitesse du processus de dégradation, sont principalement liées à la perméabilité du béton aux ions chimiques. Cependant, l'absence d'une méthode d'essai normalisée spécifique pour l'étude des attaques d'acides rend l'évaluation des liants vis-à-vis de l'exposition aux acides en laboratoire très difficile en raison de la diversité des conditions d'environnement acide, telles que le temps d'exposition, le type et la concentration des acides. À l'exception d'une norme d'analyse de la résistance chimique ASTM C267-01 (*Standard test methods for chemical resistance of mortars, grouts, and monolithic surfacings and polymer concrete*), qui fournit des lignes directrices. Elle permet l'analyse des spécimens exposés à un environnement chimique donné par le biais de changements dans la masse et les dimensions de la section transversale, l'inspection visuelle et la résistance à la compression. La plupart des méthodes d'essai trouvées dans la littérature pour évaluer la résistance aux acides des liants sont basées sur des mesures de perte de masse et de résistance à la compression. Toutefois, cette dernière peut être considérée comme très compliquée en raison de la résistance accrue du noyau non endommagé de l'échantillon de liant. Un plus petit nombre d'études sont basées sur la profondeur de corrosion.

Thunuguntla et Rao [108] ont étudié l'effet de l'activation du laitier par du NaOH sur la résistance des mortiers face à l'attaque d'acides sulfurique (5% H_2SO_4) et chlorhydrique (5 % HCl). Leurs résultats montrent que l'augmentation du dosage de l'activateur améliore la résistance aux deux types d'acides, bien que l'acide sulfurique soit plus agressif que l'acide chlorhydrique, qui présente une forte perte de masse des éprouvettes. D'autre part, Bakharev et al. [104] ont étudié le comportement du béton à base de laitier activé par du silicate de sodium dans une solution d'acide acétique (CH_3COOH) de pH 4. Les résultats ont montré une faible réduction de la résistance mécanique par rapport au béton de ciment Portland.

Aliques-Granero et al. [109] ont étudié l'impact de l'augmentation de la concentration d'acide sulfurique (1%, 3% et 5%) sur la résistance des mortiers à base de ciment Portland et de laitier activé par le silicate de sodium. Ils ont constaté qu'une augmentation de la concentration d'acide entraîne une perte de masse plus importante et une réduction de la section transversale pour le ciment Portland. En revanche, l'autre type de mortier présente un effet inverse avec une augmentation de la masse et de la section transversale

en fonction de l'augmentation de la concentration d'acide. Cette augmentation est due à la formation de produits expansifs insolubles. Pereira et al. [97] ont mené une étude sur l'effet du type d'activateur de laitier par rapport à l'acide chlorhydrique à une dose de 0,5 M. Ils ont constaté que le mortier à base de laitier activé par les alcalins présente une perte de masse moins importante que celle du ciment Portland. De plus, le laitier activé par l'hydroxyde de sodium a montré la plus faible perte de masse comparé au laitier activé par le silicate de sodium et à l'hydroxyde de potassium.

II.4 Retrait

Le retrait est une déformation des éléments de béton et de mortier sous forme de rétrécissement et de diminution de volume en l'absence de sollicitation externe. Cette propriété est importante pour les matériaux de construction car elle affecte la durabilité des structures. On peut distinguer plusieurs types de retrait liés principalement soit à l'hydratation du ciment, soit aux conditions environnementales [7]:

II.4.1 Retrait endogène

Le retrait endogène est un phénomène lié à l'hydratation du ciment et se manifeste dès le début de ce processus. Il peut être composé de deux parties :

- **La contraction de Le Chatelier** : également appelée retrait chimique. Ce phénomène est dû à la diminution de volume des produits d'hydratation formés après l'hydratation du ciment par rapport au volume des anhydres de ciment et de l'eau consommée ($V_{\text{ciment hydraté}} < V_{\text{ciment anhydre}} + V_{\text{eau}}$). La contraction dépend de la nature du ciment et de sa vitesse d'hydratation.
- **L'auto-dessiccation** : la poursuite de l'hydratation du ciment confère au matériau une certaine rigidité avec une diminution de son humidité relative sans aucun échange d'eau avec l'environnement extérieur. Un volume gazeux se développe alors progressivement au sein des pores capillaires, générant une dépression capillaire et, par conséquent, une contraction du matériau. Ce phénomène commence après la prise du ciment.

II.4.2 Retrait plastique

Le retrait plastique se produit lorsque la quantité d'eau évaporée à la surface du béton avant la prise est supérieure à la quantité d'eau de ressuage. Il est influencé par la contraction le Châtelier, le taux d'humidité relative de l'air et le ressuage.

II.4.3 Retrait thermique

L'hydratation du ciment se caractérise par des réactions exothermiques accompagnées d'un dégagement de chaleur. Cependant, le taux de chaleur émise dépend du type de ciment, des conditions de cure, de la température ambiante et des dimensions de l'élément en béton. Lorsque le béton refroidit et revient à la température ambiante, il subit une contraction qui génère une déformation (retrait).

II.4.4 Retrait de dessiccation (séchage)

Il peut se manifester quelques minutes après le gâchage et se poursuivre pendant quelques semaines. Le retrait de séchage est lié à l'évaporation de l'eau, induite par un déséquilibre hygrométrique entre le cœur du béton et l'environnement (lorsque le degré hygrométrique de l'air ambiant est inférieur à celui des réseaux capillaires du béton). Ce phénomène résulte de la diminution du volume du matériau, causée par les réactions chimiques et les échanges d'humidité avec l'environnement [110]. Deux mécanismes peuvent expliquer ce phénomène : la pression de disjonction, qui se produit principalement lorsque le matériau présente une porosité très fine, et la force de dépression capillaire [111]. De nombreux paramètres influencent la cinétique de dessiccation, tels que le volume de la pâte, le type de ciment, le rapport Eau/Liant et les conditions extérieures. Les mécanismes clés qui contrôlent ce phénomène sont décrits ci-dessous :

- **Le mécanisme de variation de la pression capillaire** : il est lié à l'évaporation d'eau des pores capillaires pour équilibrer le gradient d'humidité relative entre l'extérieur et le matériau cimentaire. En conséquence, une dépression capillaire apparaît, créant la contraction du matériau et provoquant un retrait.
- **Le mécanisme de pression de disjonction** : le départ et l'évaporation d'eau adsorbée situé entre les produits d'hydratation diminuent la pression disjonctive, ce qui conduit à la contraction du squelette et explique la déformation de retrait.
- **Le mécanisme de variation de l'énergie surfacique** : le phénomène d'adsorption et de désorption crée des contraintes de traction et de compression dans le solide en raison de l'énergie surfacique liée à la variation de la quantité d'eau à la surface (adsorption et désorption), entraînant une déformation (retrait).

L'utilisation de laitier en tant qu'addition cimentaire a entraîné une diminution du retrait, en particulier avec l'augmentation du temps de dessiccation. Les travaux menés par Li [112] et Courard et Michel [113] ont confirmé ces résultats en comparant une formulation de référence à base de ciment Portland à une formulation contenant du ciment au laitier.

Le retrait des liants à base de laitier activé par les alcalins est considéré comme l'un des facteurs limitant leur utilisation, et il est plus important que celui mesuré dans le ciment Portland [114]. Plusieurs études ont examiné le retrait des mortiers et des bétons à base de laitier activé par les alcalins, montrant qu'ils présentent des valeurs de retrait plus élevées que le ciment Portland; De plus, l'augmentation de la quantité d'activateur alcalin a entraîné une augmentation du retrait [110,115,116]. Selon Aydan et al. [116], l'augmentation du module de silicate est corrélée à une forte augmentation du retrait de dessiccation (voir la Figure II.2).

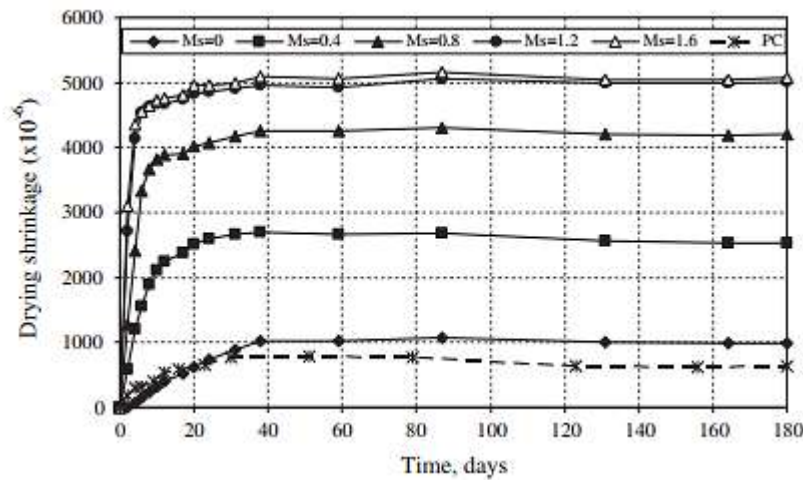


Figure II.2 Retrait de séchage des mortiers à base de laitier activé par les alcalins à différent module de silicate [116].

Certains auteurs suggèrent que les caractéristiques du gel de silicate de calcium hydraté ainsi que la distribution de la taille des pores ont un impact direct sur le retrait au séchage [114]. Ainsi que, le principal produit d'hydratation du laitier activé par les alcalins est le silicate de calcium hydraté avec un rapport Ca/Si faible [117]. Selon Wang et al. [118], la forte valeur de retrait observée dans les bétons à base de laitier activé par le silicate de sodium par rapport aux bétons à base de ciment Portland est liée à la formation d'un gel riche en silicate. Cependant, ce dernier produit contient une teneur en eau non combinée plus élevée qui est éliminée lors du processus de séchage, ce qui provoque un retrait important et peut même causer l'apparition de microfissures.

II.5 Propriété d'absorption et de perméabilité

La durabilité des matériaux cimentaires dépend de leur structure interne poreuse et de la présence de fissures à la surface qui peuvent favoriser la perméabilité. Les propriétés d'absorption d'eau peuvent jouer un rôle dominant dans cette durabilité, et leur évaluation peut donner une indication sur la vulnérabilité des matériaux aux attaques chimiques. En effet, l'eau est souvent impliquée dans ces attaques, agissant en premier comme solvant des agents agressifs, puis comme moyen de transport des produits de réaction de l'attaque et parfois comme constituant des produits de réaction tels que l'ettringite [103]. Dans la pâte cimentaire, l'eau peut se présenter sous différents types :

- **L'eau liée chimiquement** : elle est combinée lors de l'hydratation du ciment et fait partie des hydrates formés. L'augmentation de la température peut provoquer la libération de cette eau tout en induisant la déshydratation de la pâte de ciment. Par exemple, la déshydratation de la portlandite se produit à des températures de l'ordre de 450°C.
- **L'eau libre et capillaire** : elle remplit les fissures et les pores intérieurs. Elle peut s'évaporer en augmentant la température.

• **L'eau adsorbée** : il s'agit d'une eau retenue par des forces de surface en association avec les particules solides telles que le C-S-H, comme illustré dans la Figure II.3. Elle peut se présenter sous trois formes distinctes selon l'énergie de liaison avec le solide : l'eau hydroxylique, l'eau inter-feuillets ou l'eau inter-lamellaire.

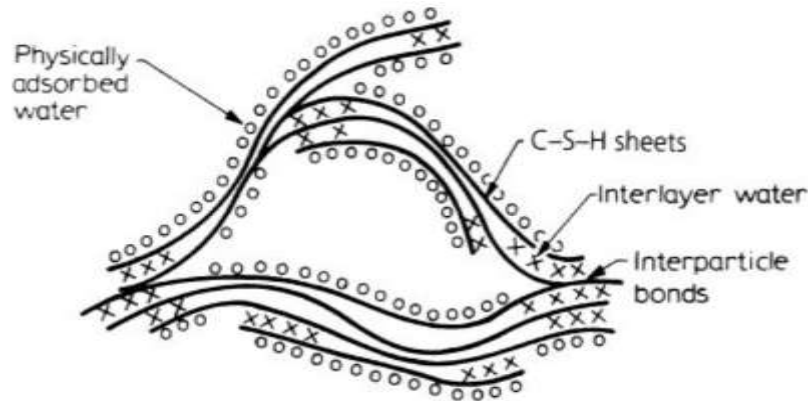


Figure II. 3 Représentation schématique de l'eau adsorbée dans les feuillets de C-S-H (modèle de Feldman et Sereda) [1].

La présence de porosité est inévitable dans les matériaux cimentaire et elle est définie comme étant le pourcentage des vides perméables (quantité de pores) existants dans un échantillon. Ces pores peuvent être classés selon leur taille en macropores, mésopores et micropores. La porosité joue un rôle déterminant pour la durabilité des structures, notamment pour celles exposées à un milieu sévère. La mesure de la porosité permet de connaître la compacité du matériau et d'évaluer sa résistance face à des attaques extérieures. La porosité peut affecter le retrait, l'absorption d'eau et la perméabilité de la structure. Elle dépend de nombreux paramètres tels que le type de ciment, le mode de cure, le degré d'hydratation et le rapport Eau/Liant.

Hadj Sadok et al. [119] ont étudié les effets de l'incorporation de laitier sur l'absorption capillaire d'eau et la diffusion des ions de chlore. Ils ont constaté une diminution de l'absorption capillaire d'eau et de la diffusion des ions de chlore avec l'augmentation du taux de substitution de ciment par le laitier, comme le montre la Figure II.4 et Figure II.5. Ils ont également noté que la porosité totale des mortiers à base de ciment au laitier est supérieure à celle des mortiers de ciment Portland ordinaire, mais que la présence de laitier dans le ciment conduit à une densification de la microstructure à long terme. Après 360 jours d'hydratation des différents mortiers, les rayons moyens des pores mesurés dans le mortier de 50% de laitier et le mortier de ciment Portland sont respectivement de 25 nm et 35 nm ; cette réduction est due à l'hydratation du laitier (réaction pouzzolanique). Al-Otaibi [120] a mentionné que la substitution de 60% de ciment Portland par du laitier augmente la porosité du béton pour un rapport $E/C = 0,48$, mais que ce dernier développe une porosité inférieure à celle du ciment Portland pour une même maniabilité ($E/C = 0,53$ pour le ciment Portland). Darquennes et al. [61] ont également mentionné

que l'incorporation de laitier dans le ciment augmente la porosité du béton par rapport au ciment Portland et que cette dernière diminue rapidement avec l'avancement de l'hydratation.

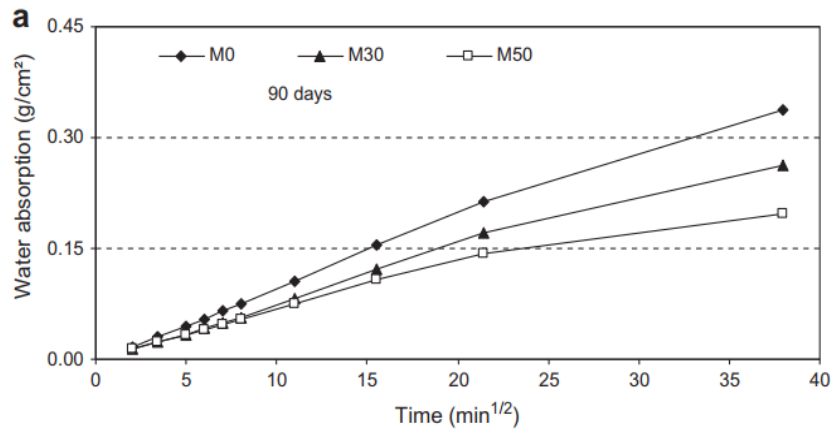


Figure II.1 Absorption capillaire d'eau en fonction de temps du mortier de ciment de laitier à 90 jours [119].

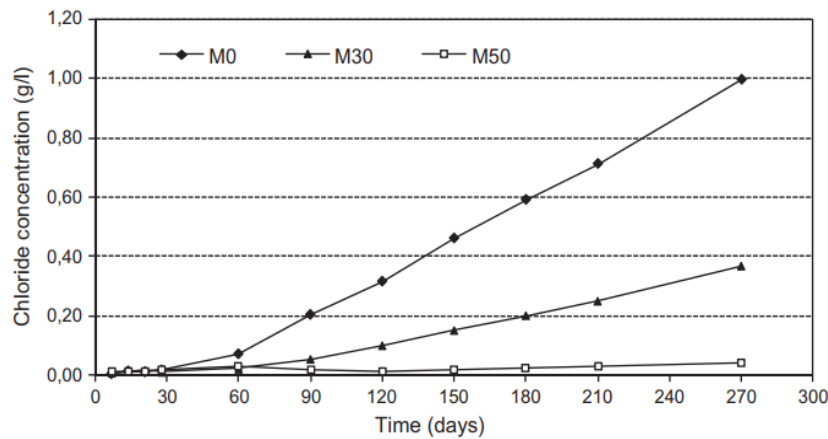


Figure II.2 Taux de diffusion des chlorures pour les mortiers de ciment au laitier [119].

Concernant laitier activé par les alcalins, la distribution de la taille des pores et la microstructure des bétons et mortiers à base de ce dernier dépendent des caractéristiques physiques et chimiques du laitier, ainsi que de la nature de l'activateur alcalin utilisé [121]. Al-Otaibi [120] a étudié la porosité du laitier activé par le silicate de sodium pour deux dosages différents de 4% et 6% de Na₂O. Il a constaté que le béton à base de laitier activé par le silicate de sodium développe une porosité plus élevée que le ciment Portland, cette dernière augmente avec l'augmentation du dosage de l'activateur. Aydin et al. [116] ont étudié l'absorption totale d'eau et la porosité accessible à l'eau de mortiers à base de laitier activé par le silicate de sodium à différents dosages et modules de silicate. Les résultats montrent que le mortier à base de laitier présente une porosité et une absorption plus grande que celles du ciment Portland. D'autres travaux menés par Thunuguntla et al. [108] montrent que l'augmentation du dosage de l'activateur alcalin (hydroxyde de sodium) réduit l'absorption totale d'eau et le volume des vides perméables à l'eau du béton. De même, l'augmentation du rapport eau/liant entraîne une augmentation de l'absorption et du volume des vides perméables à l'eau.

Concernant l'absorption capillaire, le béton à base de laitier activé par les alcalins présente une faible sorptivité capillaire par rapport au béton de ciment Portland (voir Figure II.6). En outre, l'augmentation du taux de liant réduit l'absorption capillaire. De plus, une faible pénétration des ions de chlorure a été trouvée pour le béton à base de laitier activé par les alcalins, comparativement au béton de ciment Portland [122]. Autre étude mentionne que l'augmentation du dosage de l'hydroxyde de sodium réduit l'absorption initiale du béton, contrairement à l'absorption secondaire qui montre des valeurs similaires [108]. Chen et Brouwers [123] ont conclu que le liant de laitier activé par les alcalins contient une plus grande porosité de gel (gel C-S-H formé pendant l'hydratation) par rapport au liant de ciment Portland. De plus, la plupart des pores observés dans ce liant (laitier activé par les alcalins) étaient des pores de gel. Ils ont rapporté également que la pâte de ce liant contient une microstructure plus fine que la pâte de ciment Portland.

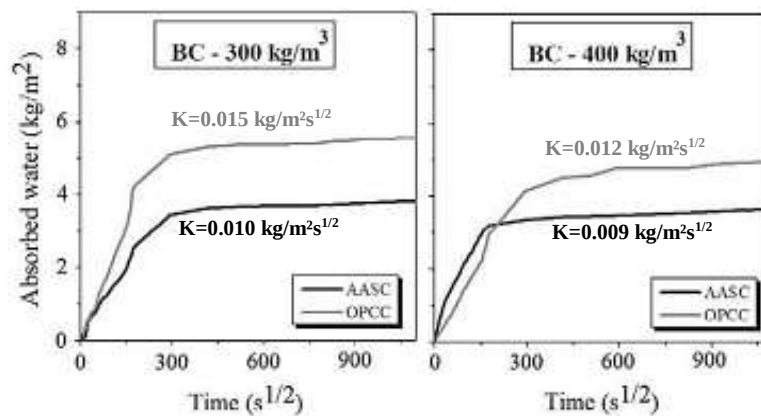


Figure II. 6 Sorptivité capillaire des bétons à base de laitier activé par les alcalins (AASC) et de ciment portland (OPCC) à 28 jours d'âge en fonction du taux de liant (BC). (K : coefficient de sorptivité) [122].

II.6 Conclusion

Les aspects de durabilité des matériaux cimentaires sont d'une importance primordiale pour garantir leur performance à long terme. Les attaques de sulfate et d'acides sont parmi les plus agressives attaque, qui peuvent causer des dommages importants tels que l'expansion et la perte de masse par le phénomène d'érosion et de résistance mécanique. Certaines propriétés telles que la porosité, l'absorption d'eau et la perméabilité des matériaux, ainsi que la nature des produits d'hydratation, peuvent fournir des indications sur leur résistance et leur stabilité dans des environnements agressifs. En particulier, la présence d'eau est souvent impliquée dans ces attaques, qui agit d'abord comme solvant des agents agressifs, puis comme moyen de transport. Par conséquent, il est crucial de choisir des matériaux cimentaires adaptés à chaque application en tenant compte de ces facteurs de durabilité et de prendre des mesures nécessaires pour protéger les structures contre les agressions environnementales. La recherche et le développement continus de matériaux cimentaires durables peuvent contribuer à améliorer la performance à long terme des structures et à garantir leur sécurité et leur durabilité. Le choix et la caractérisation des matériaux

initiaux tels que le ciment, les granulats et l'eau sont donc essentiels pour assurer la qualité des matériaux. Dans ce contexte, le chapitre III est consacré à la caractérisation des matériaux utilisés et à la description du programme expérimental suivi dans la réalisation de cette investigation.



Chapitre III

Matériaux, Matériels et programme expérimental



Chapitre III. Matériaux, Matériels et programme expérimental

III.1 Introduction

Ce chapitre fournit une description détaillée des matériaux utilisés, notamment le ciment, le laitier, les granulats et les produits chimiques, ainsi que les équipements et instruments employés pour mener à bien la recherche. De plus, il présente le programme expérimental réalisé sur les différentes formulations des pâtes, mortiers et bétons.

III.2 Caractérisation des matériaux utilisés

III.2.1 Ciment

Le ciment utilisé dans cette étude est un ciment Portland (CP) de classe CEM I 42.5R provenant de la cimenterie de Meftah (Blida, Algérie). Ce ciment contient 95 % de clinker et 5 % de gypse, a une densité de $3,14 \text{ g/cm}^3$ et une finesse de Blaine de $3\,600 \text{ cm}^2/\text{g}$. La composition chimique et minéralogique du ciment est présentée dans les tableaux III.1 et III.2.

Tableau III.1 Composition chimique de ciment.

Oxyde	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	SO ₃	Na ₂ O	K ₂ O	LOI	Chaux libre
Ciment	21.03	5.17	3.61	64.01	0.78	2.55	0.27	0.50	1.22	0.83

Tableau III. 2 Composition minéralogique de ciment.

Elément	C ₃ S	C ₂ S	C ₃ A	C ₄ AF
Pourcentage	62.50	17.55	8.15	11.79

III.2.2 Laitier

Le laitier granulé de haut fourneau utilisé dans cette recherche a été fourni par le complexe sidérurgique d'El-Hadjer (Annaba, Algérie). Ce laitier a été obtenu par refroidissement rapide et est de couleur beige (jaune). Sa granulométrie varie de 0 à 5 mm, sa densité est de $2,93 \text{ g/cm}^3$ et sa finesse de Blaine est de $3\,600 \text{ cm}^2/\text{g}$. La composition chimique du laitier est présentée dans le Tableau III.3.

Tableau III.3 Composition chimique de ciment.

Oxyde	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	SO ₃	Na ₂ O	K ₂ O	LOI	Chaux libre
Laitier	41.06	8.69	1.31	43.40	3.05	1.22	0.13	0.98	0.15	-

Les diffractogrammes aux rayons X (DRX) du ciment et du laitier sont présentés dans la Figure III.1. En examinant le diffractogramme du laitier, on remarque la présence d'un halo principalement amorphe entre 22° et 38° (2θ).

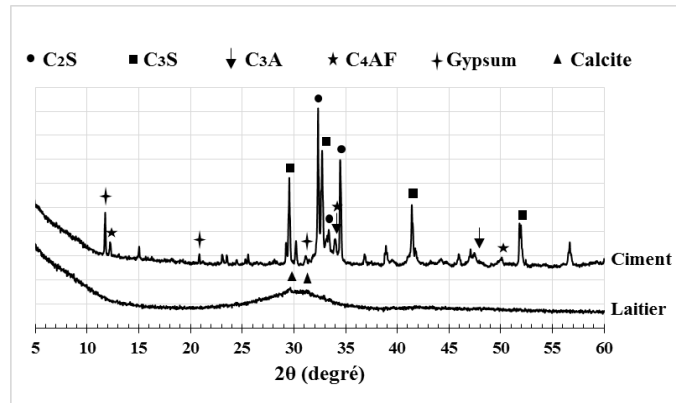


Figure III.1 Diffractogramme aux rayons X du laitier et du ciment.

III.2.3 Granulats

III.2.3.1 Sable

Deux types de sable ont été utilisés dans cette étude. Le premier type est un sable roulé (0/3) d'origine siliceuse provenant d'Oued Souf. Il a été utilisé pour la fabrication des mortiers. Le second type de sable est concassé et d'origine calcaire. Il provient de la carrière Chelghoum Laïd à Mila, située à l'est de l'Algérie, et a été utilisé pour la formulation des bétons. Les courbes granulométriques et les caractéristiques physiques des deux types de sable sont présentées dans la Figure III.2 et le Tableau III.4.

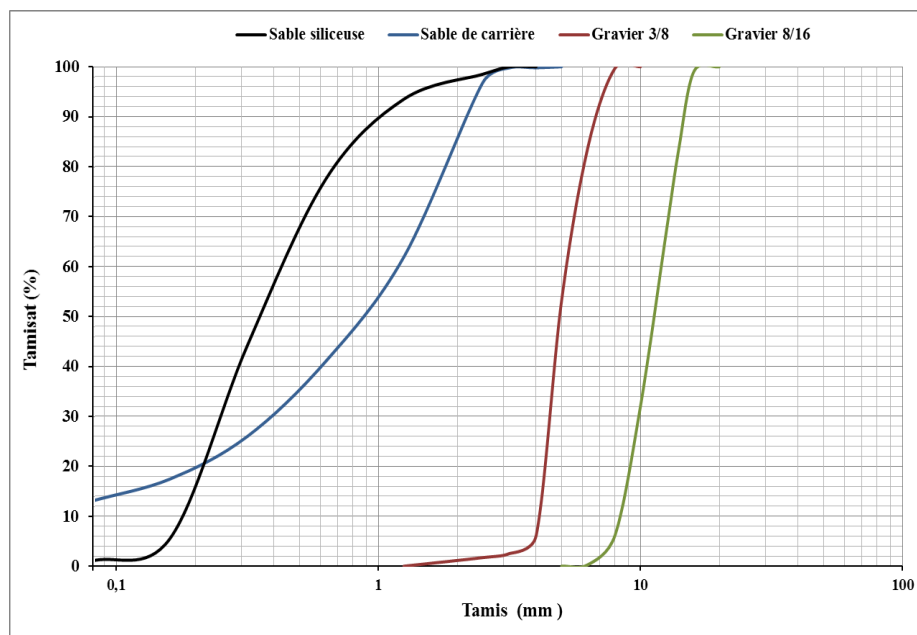


Figure III.2 Les courbes granulométriques des sables et graviers.

III.2.3.2 Gravier

Les graviers utilisés dans cette étude ont été prélevés de la carrière Chelghoum Laïd et sont de nature calcaire. Deux tailles de gravier ont été utilisées, à savoir (3/8) et (8/16). Les caractéristiques physiques et les courbes granulométriques des graviers utilisés sont présentées dans le Tableau III.4 et la Figure III.2.

Tableau III.4 Propriété physique des granulats.

Propriétés	Sable (0/3)		Gravier 3/8	Gravier (8/16)
	Siliceuse	Calcaire		
Masse volumique absolue (kg/m ³)	2540	2700	2690	2670
Masse volumique apparente (kg/m ³)	1570	1550	1390	1410
Teneur en eau (%)	0.08	0.11	0.10	0.10
Coefficient d'absorption (%)	0.15	0.40	0.42	0.51
équivalent de sable ESV/ES (%)	85.70	73.10	/	/
Module de finesse Mf	1.9	2.57	/	/
Coefficient de Los Angeles (%)	/	/	22.5	25.70
Coefficient d'aplatissement	/	/	18.10	9.22
MDE	/	/	22.10	28.60
Valeur du bleu de méthylène	1.25×10 ⁻³	1.67×10 ⁻³	/	/

III.2.4 Activateurs alcalins

Les liants à base de laitier activé par les alcalins ont été préparés en utilisant trois activateurs différents ; tel que le silicate de sodium liquide (Na₂SiO₃) contenant 27,8% de SiO₂, 8,2% de Na₂O et 64% d'eau, ainsi que les pastilles d'hydroxyde de sodium de pureté 98% (NaOH) et le carbonate de sodium de pureté 98% (Na₂CO₃). Les solutions d'activation ont été préparées à partir de différents dosages de ces activateurs et avec des modules de silicate (Ms= SiO₂/Na₂O) variés, 24 heures avant leur utilisation dans la fabrication de pâte, mortier ou béton. Les dosages ont été calculés à partir de la masse de laitier utilisée.

III.3 Méthodes d'essais

Dans cette section, nous présentons les essais de caractérisation réalisés sur les matériaux utilisés, notamment les pâtes, les mortiers et les bétons, ainsi que leurs formulations.

III.3.1 Essais de caractérisations

- L'analyse granulométrique a été réalisée à l'aide d'une série de tamis conformément à la norme NF EN 933-1.
- Les essais de coefficient d'absorption d'eau et de masses volumiques apparente et réelle ont été effectués sur différents granulats conformément aux normes NF EN 1097-6 et NF EN 1097-3.
- La propreté du sable a été évaluée par l'essai d'équivalent de sable selon la norme NF EN 933-8.
- Le coefficient d'aplatissement des granulats a été déterminé selon la norme NF EN 933-3.
- Les essais de résistance des granulats à l'usure et à la fragmentation ont été réalisés conformément aux normes NF EN 1097-1 (essai micro Deval) et NF EN 1097-2 (essai Los Angeles).

- La masse volumique du ciment et du laitier a été déterminée selon la norme EN196-6. (Figure III.3).



Figure III.3 Dispositifs de l'essai de la densité absolue du ciment, du laitier et des granulats.

- La finesse du ciment et du laitier est déterminée conformément à la norme EN 196-4 par l'appareil de finesse de Blaine présenté sur la figure ci-dessous.



Figure III.4 Appareil de finesse de Blaine.

Cet appareil permet de mesurer la surface de toutes les particules d'une quantité de matériau exprimée en cm^2/g . Il consiste à mesurer le temps d'écoulement à travers un lit de matériau compacté à une porosité spécifique ; il peut varier en fonction du nombre et de la taille des pores. La finesse est déterminée selon l'équation suivante :

$$SS_b = \frac{K\sqrt{e^3}\sqrt{t}}{\rho(1-e)0.1\eta} \quad (\text{III.1})$$

où - SS_b est la surface spécifique Blaine.
- K est la constante de l'appareil.

- e est la porosité du lit.
- t est le temps mesuré en s
- ρ est la densité du matériau.
- η est la viscosité de l'air dépend à la température d'essai.

III.3.2 Essais sur pâtes et mortiers

III.3.2.1 Consistance normal et temps de prise

L'essai de consistance normale et de temps de prise des liants est réalisé conformément à la norme EN 196-3 à l'aide de l'appareil de Vicat (Figure III.5). La consistance normale permet de déterminer le rapport Eau/Liant correspondant à une distance $d = 6\text{mm} \pm 1$ entre l'extrémité de la sonde de diamètre de 10mm et le fond du moule de Vicat.

Le temps de prise est déterminé sur une pâte ayant une consistance normale. Le temps de début de prise correspond à l'arrêt de la pénétration de l'aiguille de 1,13mm de diamètre à une distance de $4\text{mm} \pm 1$ de la base de la plaque. Le temps de fin de prise est atteint lorsque l'aiguille, avec l'accessoire annulaire, ne s'enfonce plus de plus de 0,5mm au sommet du moule.



Figure III.5 Appareil de Vicat.

III.3.2.2 Analyses par Diffraction aux rayons X (DRX)

L'analyse par diffraction aux rayons X (DRX) est la méthode la plus couramment utilisée pour caractériser la composition minéralogique d'un matériau. Cette méthode permet de suivre l'évolution de la consommation des phases anhydres et la formation des produits d'hydratation du ciment. Des cubes de 20mm de côté ont été préparés en utilisant des pâtes de liant destinées à l'analyse par diffraction aux rayons X. Au moment du test, les cubes de pâte ont été broyés en poudre et tamisés par un tamis de 80 μm . Le diffractomètre aux rayons X ADVANCE A25 D8 (Figure III.6) a été utilisé sur une plage de 5 à 60° (2 θ), avec une vitesse de balayage de 1 s/pas et une résolution de 0,05°/pas pour les analyses de DRX.



Figure III.6 Appareil de diffractomètre aux rayons X et préparation des échantillons.

III.3.2.3 Analyse thermogravimétrique (ATG)

L'analyse thermogravimétrique (ATG) est une méthode couramment utilisée pour étudier les pâtes de ciment et mesurer la quantité d'eau liée (c'est-à-dire l'eau qui a réagi avec le ciment) en fonction de la température lors d'un chauffage progressif. Cette technique permet également d'évaluer le degré d'hydratation du ciment en mesurant les variations de masse du matériau lors de sa déshydratation ou de la décomposition de ses différents produits d'hydratation. Pour faciliter l'interprétation des résultats et distinguer les différentes phases de perte de masse, la courbe de dérivé d'ATG (appelé DTG) est généralement tracée. Dans le cadre de cette étude, l'analyse thermogravimétrique a été réalisée à l'aide de l'analyseur thermique DTA-50 (voir figure III.7). Environ 10 mg de poudre de pâte de ciment, obtenue après broyage et tamisage à 80 μm , ont été chauffés de 50 à 1000 °C avec une vitesse de chauffage de 20 °C/min.

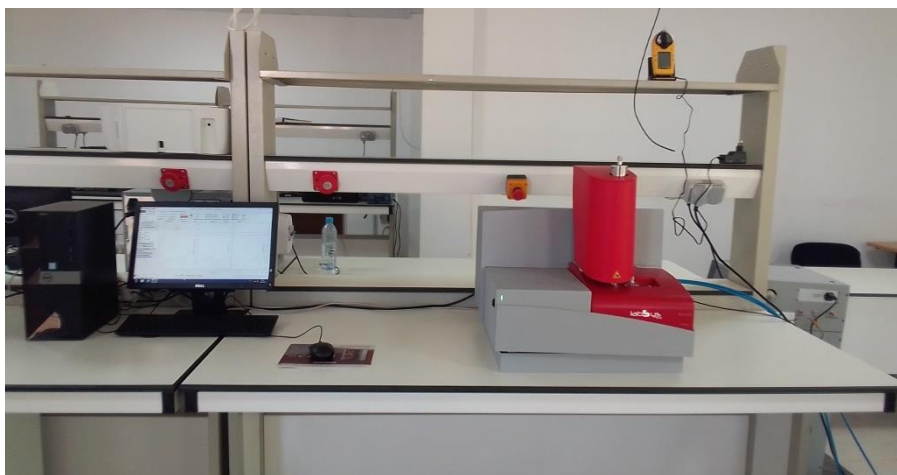


Figure III.7 Appareil d'analyse thermogravimétrique.

III.3.2.4 Résistance mécanique

Les essais mécaniques sont réalisés sur des éprouvettes prismatiques de 40x40x160mm³ en mortier à l'aide d'une presse universelle d'une capacité maximale de 200kN (voir Figure III.8). Les mortiers sont préparés conformément à la norme EN 196-1, avec un rapport Eau/Liant de 0,5 et un rapport Sable/Liant de 3. Après 24 heures de confection, les spécimens sont démoulés et soumis à un processus de durcissement,

qui varie en fonction du type de ciment utilisé :

- Pour les mortiers à base de ciment portland et de ciment au laitier, les spécimens sont immergés dans l'eau.
- Pour les mortiers à base de laitier activé par les alcalins, les spécimens sont conservés dans une chambre humide à une température de 23°C et une humidité relative de 95%.

Les résultats sont calculés en prenant la moyenne de 3 éprouvettes pour les essais de traction par flexion et de 6 éprouvettes pour les essais de compression.



Figure III.8 Appareils de préparation et d'écrasement des éprouvettes de mortier.

III.3.2.5 Mesure du retrait

La mesure du retrait du mortier est réalisée conformément à la norme NF P 15-433, sur des éprouvettes prismatiques de dimensions 40×40×160 mm³, préparées selon la norme EN 196-1 et avec des rapports Eau/Liant=0.5 et Sable/Liant=3. Après le démoulage des éprouvettes, une première mesure l_0 est prise avant leur conservation dans une chambre à une température de (20±2)°C et une humidité relative de (50±5)% HR. La variation de longueur est ensuite mesurée en fonction du temps jusqu'à l'âge de 12 mois. Le retrait est exprimé en micromètres par mètre et défini par la formule suivante :

$$\varepsilon(t) = \frac{\Delta l}{L} 1000, \quad \Delta l = l_t - l_0 \quad (\text{III.2})$$

$\epsilon(t)$: variation relative de longueur (retrait) exprimé en $\mu\text{m}/\text{m}$.

L : la longueur de base prise égale à 160mm.

L_0 : la longueur après démoulage des éprouvettes.

L_t : la longueur à l'âge de t .

Δl : la variation de longueur en μm .



Figure III.9 Appareil de mesure de variation dimensionnelle.

III.3.2.6 Mesure de la chaleur d'hydratation

L'hydratation du ciment se caractérise par des réactions exothermiques qui dégagent de la chaleur. La cinétique et l'intensité de ces réactions sont liées à la composition chimique et minéralogique du ciment. La variation de la chaleur d'hydratation dégagée par le ciment est mesurée à l'aide d'un calorimètre semiadiabatique, comme illustré à la Figure III.10 et conformément à la norme EN 196-9 (méthode de LANGAVANT). Pour effectuer cette mesure, un mortier est préparé en utilisant 1080 g de sable normalisé, 360 g de ciment et 180 g d'eau distillée. Ensuite, 1575 g de mortier préparé sont introduits dans la boîte à mortier pour effectuer l'essai.



Figure III.10 Appareil de mesure de la chaleur d'hydratation (calorimètre semi-adiabatique).

III.3.2.7 Maniabilité de mortier

La maniabilité du mortier est évaluée en mesurant le diamètre d'étalement après 15 coups sur la table d'écoulement (Figure III.11) conformément à la norme EN 1015-3. Pour ce faire, un moule conique de 70 mm de diamètre supérieur, de 100 mm de diamètre inférieur et de 50 mm de hauteur est rempli en deux couches avec le mortier, chaque couche subie 10 coups par une tige. Après le nettoyage du moule, le cône est retiré et le mortier est soumis à 15 coups à la table pendant 15 secondes. Enfin, le diamètre d'étalement du mortier est mesuré à l'aide d'un pied à coulisse. Le mortier utilisé est préparé conformément à la norme EN 1961.



Figure III.1 Appareil de mesure de l'écoulement du mortier (consistance).

III.3.2.8 Attaque d'acide

La résistance du mortier à l'attaque des acides (acide chlorhydrique (HCl) et acide sulfurique (H₂SO₄)) est évaluée en mesurant la perte de masse de trois éprouvettes prismatiques de 40×40×160 mm³ pour chaque type d'acide. Le mortier est préparé selon la norme EN 196-1. Après démoulage 24 heures après la confection, les éprouvettes sont conservées dans les conditions suivantes :

- Dans l'eau pour les mortiers à base de ciment Portland et de ciment au laitier.
- Dans une chambre humide à 95 % HR et 23°C pour les mortiers à base de laitier activé par les alcalins.

Après 28 jours de durcissement, une série d'éprouvettes est placée dans une solution de 3 % d'HCl et une autre série dans une solution de 3 % d'H₂SO₄ (Figure III.12). Le choix du dosage de 3% d'acide est basé sur l'étude d'Aliques-Granero et al [109], qui a examiné l'effet du dosage de l'acide sur la dégradation des mortiers. Il a constaté qu'un dosage de 1% entraîne une faible perte de masse, tandis qu'un dosage de 5% entraîne une perte de masse élevée. En revanche, l'utilisation d'un dosage de 3% présente une perte de masse moyenne. Le volume de la solution d'acide est maintenu à quatre fois le volume des éprouvettes pour assurer le contact de l'acide sur toute la surface des éprouvettes. La solution d'acide est renouvelée chaque mois. Les spécimens sont extraits de la solution d'acide tous les mois, rincés trois fois à l'eau du robinet, éponnés avec une serviette en papier et laissés à sécher à 20 ± 3 °C et

50 % HR pendant 30 minutes avant d'être pesés. Trois autres spécimens de mortier sont stockés dans l'eau afin de comparer la dégradation des mortiers dans l'acide.



Figure III.2 Conservation des éprouvettes de mortier dans l'acide HCl et H₂SO₄.

III.3.2.9 Attaque de sulfate

L'attaque externe de sulfate sur le mortier est évaluée en étudiant l'expansion sur trois éprouvettes prismatiques de dimensions 40x40x160 mm³, après une période de 28 jours de durcissement. Pour les mortiers à base de ciment portland et de ciment au laitier, les éprouvettes sont immergées dans l'eau, tandis que pour les mortiers à base de laitier activé par les alcalins, elles sont placées dans une chambre humide de 95% HR et à une température de 23°C. Le mortier est préparé selon la norme EN196-1.



Figure III.3 Conservation des éprouvettes dans le sulfate de sodium.

Après 28 jours de cure, toutes les éprouvettes sont conservées dans une solution de sulfate de sodium (5% Na_2SO_4) conforme à la norme ASTM 1012 (Figure III.13). Le volume de la solution est quatre fois supérieur à celui des éprouvettes et est renouvelé tous les mois. La mesure de la variation dimensionnelle des éprouvettes est effectuée tous les 15 jours pendant un an et est exprimée en pourcentage (%). Ces mesures permettent de déterminer le degré de détérioration causé par l'attaque des sulfates.

III.4 Formulation de pates, mortiers et bétons

III.4.1 Formulation de mortiers et pâte

Le sable utilisé pour fabriquer les mortiers est un sable siliceux (0/3mm), provenant de la région de Oued-souf. Les rapports eau/liant et sable/liant pour tous les mortiers sont respectivement de 0,5 et 3, ce qui permet d'obtenir les quantités suivantes d'eau, de ciment et de sable : 225g, 450g et 1350g, respectivement. L'eau utilisée est celle de robinet. Le mélange des mortiers est effectué à l'aide d'un malaxeur d'une capacité de 9L, conforme à la norme EN 196-3.

La mise en place des mortiers dans les moules est réalisée en deux couches, chaque couche étant soumise à 60 coups pendant 60 secondes à l'aide d'une table à secousses. Après 24 heures, les éprouvettes sont démoulées et conservées en fonction du type de liant.

Trois types de liants ont été utilisés : un ciment Portland (CP), un ciment au laitier avec différentes substitutions (10%, 30% et 50% de laitier, désigné CL1, CL3 et CL5 respectivement) et un laitier activé par les alcalins avec différents dosages et modules de silicate (Ms). Les constituants de ce liant (laitier activé par les alcalins) sont présentés dans le tableau III.5.

Les essais de résistance mécanique, de maniabilité, de retrait et de chaleur d'hydratation ont été effectués sur tous les types de liants. Cependant, l'étude de l'attaque de sulfate et d'acide a été optimisée pour le ciment Portland, le ciment au laitier (avec 30% et 50% de laitier) ainsi que pour les liants 6NS05, 9NH et 15NC qui sont liés au laitier activé par les alcalins.

La pâte de liant est malaxée conformément à la norme EN 196-1, et les essais de consistance et de temps de prise sont réalisés sur tous les liants. En revanche, les analyses par DRX et ATG/DTG sont effectuées uniquement sur le ciment Portland, le ciment au laitier (avec 30% et 50% de laitier) et les liants 6NS05, 9NH et 15NC avec un rapport Eau/Liant égale à 0.27.

Tableau III.1 Proportions du mélange de mortier à base de laitier activé par les alcalins.

Mix	Activateurs	Dosage	Laitier (g)	Na ₂ SiO ₃ (g)	NaOH (g)	Na ₂ CO ₃ (g)
4NS05	Silicate de Sodium	4% Na ₂ O & Ms=0.5	450	33	18.7	0
6NS05		6% Na ₂ O & Ms=0.5	450	49.4	28.1	0
8NS05		8% Na ₂ O & Ms=0.5	450	66	37.4	0
6NS075		6% Na ₂ O & Ms=0.75	450	74.1	24.7	0
6NS1		6% Na ₂ O & Ms=1	450	98.8	21.32	0
6NH	Hydroxyde	6% NaOH	450	0	27	0
9NH	de Sodium	9% NaOH	450	0	40.5	0
9NC	Carbonate	9% Na ₂ CO ₃	450	0	0	40.5
15NC	de Sodium	15% Na ₂ CO ₃	450	0	0	67.5



Chapitre IV

Cinétique d'hydratation, propriétés physico-mécaniques et durabilité des mortiers



Chapitre IV. Cinétique d'hydratation, propriétés physico-mécaniques et durabilité des mortiers

IV.1 Introduction

L'utilisation des matériaux de construction tels que les pâtes, les mortiers et les bétons nécessite une bonne connaissance de leurs propriétés, tant à l'état frais que durci, notamment leurs caractéristiques physiques, mécaniques et chimiques. Cette connaissance est essentielle pour faire un choix judicieux qui répond aux exigences normatives et garantit la durabilité de l'ouvrage construit.

Ce chapitre présente une étude sur l'effet de la substitution du ciment par du laitier à différents pourcentages (10%, 30% et 50%), ainsi que l'activation alcaline du laitier par trois activateurs aux dosages différents (silicate de sodium, hydrure de sodium et carbonate de sodium). Ces liants sont comparés au ciment Portland ordinaire afin de déterminer les avantages et les inconvénients de chaque liant.

L'étude est divisée en trois sections. La première section examine la prise de la pâte de liant à l'aide de l'essai de Vicat, suivi de l'identification des produits d'hydratation de la pâte de liant par diffraction des rayons X et analyse thermogravimétrique TG/DTG. Dans la deuxième section, les propriétés du mortier sont évaluées, notamment le dégagement de chaleur de l'hydratation par un calorimètre semi-adiabatique, les performances mécaniques par l'essai de compression et de traction par flexion, ainsi que la variation dimensionnelle du mortier (retrait et gonflement). La troisième section est consacrée à l'étude de la durabilité du mortier contre l'attaque de sulfate de sodium, y compris la mesure de l'expansion de l'éprouvette et la perte de résistance mécanique après un an d'immersion, ainsi que la mesure de la perte de masse suite à l'attaque de l'acide sulfurique et chlorhydrique.

IV.2 Résultats et discussions

IV.2.1 Consistance normale

IV.2.1.1 Effet de laitier sur la consistance

La Figure IV.1 présente les résultats de la consistance normale du ciment Portland et du ciment au laitier. Les résultats indiquent une diminution de la demande en eau avec l'augmentation du taux de substitution du laitier. On peut constater que le liant contenant 50% de laitier a une consistance de 0,26, ce qui est inférieur de 4% par rapport au ciment Portland.

IV.2.1.2 Effet de type et dosage d'activateur sur la consistance

La figure IV.2 montre les résultats de la consistance normale du laitier activé par les alcalins. Le rapport E/L augmente avec le dosage de Na_2O et Na_2CO_3 , et les liants 6NS05, 8NS05 et 15NC ont un rapport E/L plus élevé que le ciment Portland. Nous observons également que la quantité d'eau nécessaire pour atteindre la consistance normale est réduite avec l'augmentation du module M_s . En ce qui concerne le

laitier activé par le NaOH, une augmentation du dosage de l'activateur est accompagnée d'une diminution du rapport E/L.

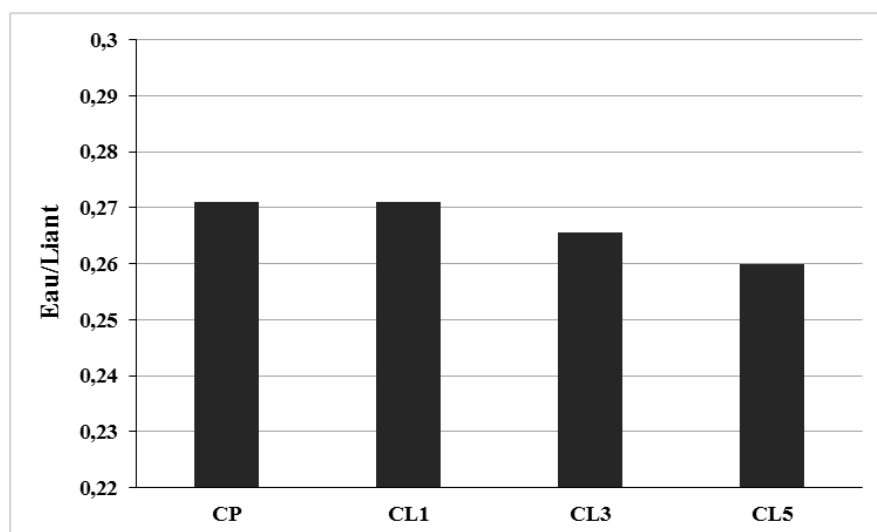


Figure IV.1 Variation de la consistance normale des pâtes de ciment au laitier.

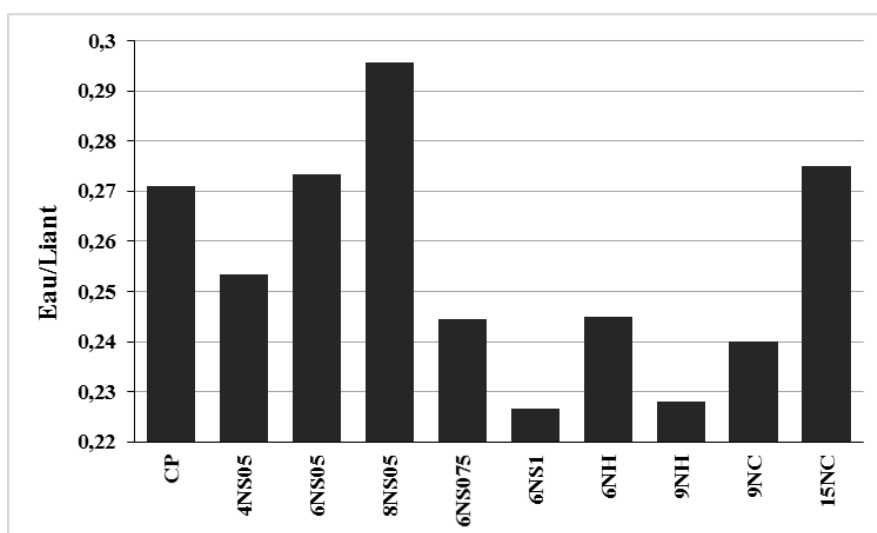


Figure IV.2 Variation de la consistance normale des pâtes de laitier activé par les alcalins.

IV.2.2 Temps de prise

IV.2.2.1 Effet de laitier sur le temps de prise

La Figure IV.3 présente les temps de prise (début et fin) du ciment portland et du ciment au laitier. Les résultats indiquent que l'augmentation du taux de remplacement du ciment portland par le laitier entraîne une augmentation du temps de prise. Par exemple, la substitution de 50% de ciment par du laitier a entraîné un allongement du temps de début et de fin de prise de 30 minutes et 45 minutes, respectivement. Cette augmentation peut être attribuée à la propriété latente du laitier qui retarde la formation des produits d'hydratation du ciment pendant son hydratation, ceci résulte en un développement limité des propriétés de liaison, ce qui entraîne un temps de prise plus long.

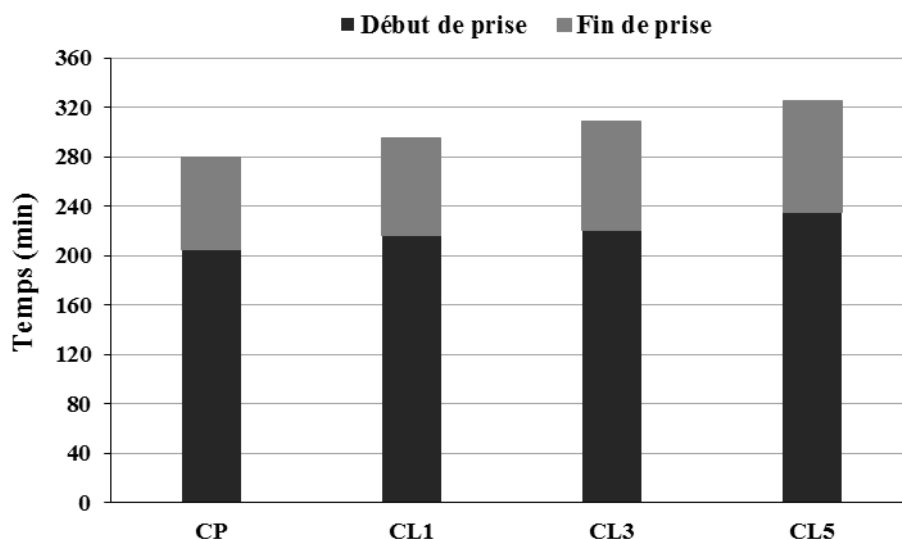


Figure IV.3 Temps de prise des pâtes de ciments au laitier.

III.2.2.2 Effet de type et dosage d'activateur sur le temps de prise

La Figure IV.4 présente les résultats des temps de prise (début et fin) des différentes pâtes de laitier activé par les alcalins et du ciment Portland. Les résultats montrent que le temps de prise de la pâte de laitier activé par les alcalins est plus rapide que celui de la pâte de ciment Portland, Particulièrement pour le silicate de sodium par rapport au carbonate de sodium et hydroxyde de sodium. Cette prise rapide peut être attribuée à la dissolution rapide du laitier et à la formation rapide des produits d'hydratation, par rapport à l'hydratation des composés de ciment Portland. Palacios et al. [125] ont observé la formation d'un produit hautement polymérisé après seulement 40 minutes de réaction, formant un gel d'aluminosilicate de sodium et de C-(A)-S-H. Ils ont également constaté que l'activation du laitier par NaOH nécessitait plus de temps pour former du C-(A)-S-H que l'activation du laitier par Na_2SiO_3 . Initialement, il n'y avait aucune espèce de silicate dans la solution de NaOH, et les concentrations des espèces de silicate et d'aluminium, ainsi que celle des ions calcium, augmentaient lentement au fur et à mesure que le laitier se dissolvait, expliquant ainsi le temps de prise plus rapide de laitier activé par Na_2SiO_3 .

Pour un module de silicate de 0,5, l'augmentation du dosage de Na_2O réduit significativement le temps de prise du liant. Aydin et Baradan [116] ont expliqué la prise plus rapide du laitier activé par le silicate de sodium par la formation initiale de silicate de calcium hydraté. De même, l'augmentation de l'alcalin dans la solution des pores favorise la rupture des liaisons Si-O et Al-O et la formation du gel C-S-H. D'autre part, le temps de prise augmente avec un module de silicate plus élevé pour les échantillons contenant 6% de Na_2O (6NS05, 6NS075 et 6NS1). Cette augmentation peut être liée à la diminution du pH de la solution alcaline, qui ralentit la formation d'hydrate et donc le phénomène de prise. Dans ces conditions, il y a une plus grande concentration de silicate soluble dans le milieu. Ces

espèces sont plus polymérisées et réagissent lentement avec le calcium libéré par le laitier, ce qui prolonge le temps nécessaire pour induire la formation du gel [126]. L'augmentation du dosage de NaOH et Na₂CO₃ conduit à une réduction du temps de prise des échantillons 6NH et 9NH et des échantillons 9NC et 15NC respectivement. L'augmentation du dosage de ces activateurs accélère la dissolution du laitier et la formation des produits d'hydratation, ce qui réduit le temps de prise et assure les propriétés liantes du matériau.

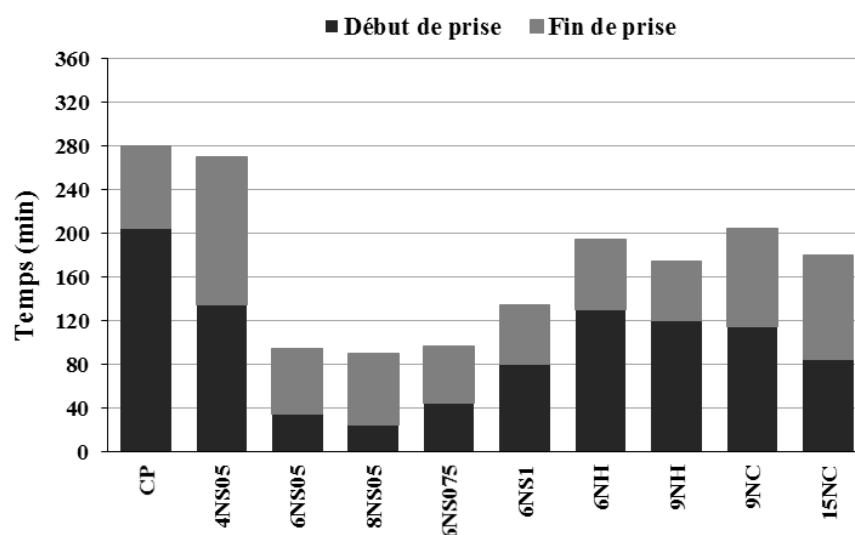


Figure IV.4 Temps de prise des pâtes de laitier activé par les alcalins.

IV.2.3 Maniabilité du mortier

IV.2.3.1 Effet de laitier sur la maniabilité

La Figure IV.5 présente les résultats de l'étalement des mortiers de ciment Portland et de ciment avec du laitier. Les résultats indiquent que l'augmentation du taux de substitution du laitier conduit à une amélioration de l'étalement du mortier, avec une augmentation pouvant atteindre 11% pour le mortier contenant 50% de laitier par rapport au mortier de ciment Portland.

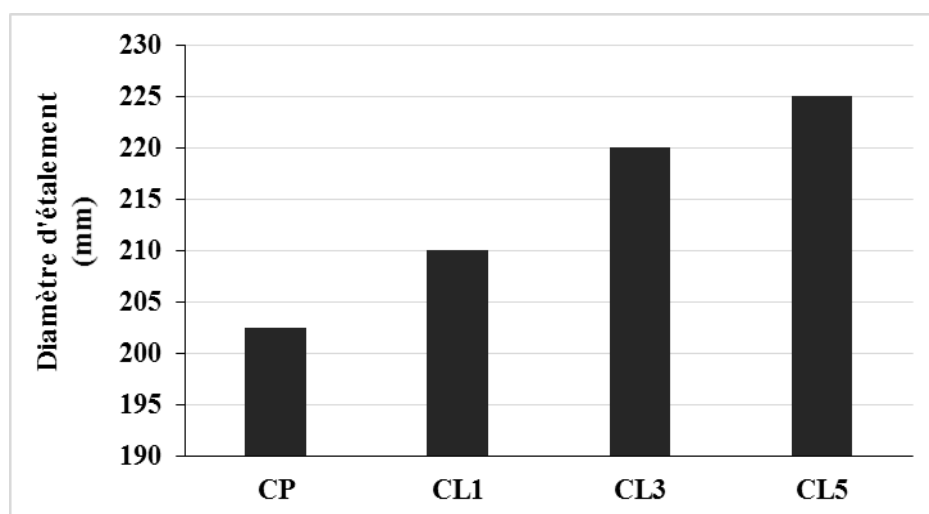


Figure IV.5 Variation de la maniabilité des mortiers à base de ciments au laitier.

Cette amélioration de la fluidité du mortier est due à l'effet lubrifiant du laitier. En outre, la présence de laitier entraîne une diminution de la quantité de CaO dans le liant, ce qui est un composant qui consomme beaucoup d'eau pendant le processus d'hydratation. La réduction de ce dernier entraîne une augmentation de l'eau libre dans la pâte, ce qui se traduit par une augmentation de la fluidité du matériau [127].

IV.2.3.2 Effet de type et dosage d'activateur sur la maniabilité

La Figure IV.6 présente la fluidité (ouvrabilité) des mortiers frais à base de ciment Portland et de laitier activé par les alcalins. Il est observé que la plupart des mortiers présentent une ouvrabilité supérieure à celle du mortier de ciment Portland. Cette amélioration de l'ouvrabilité du laitier activé par les alcalins peut être principalement attribuée à l'effet plastifiant des activateurs. Par exemple, lorsque le silicate de sodium est utilisé comme activateur, les ions de silicate sont adsorbés sur les surfaces des grains de laitier, ce qui augmente les forces de répulsion de la double couche électrique et conduit à la défloculation des particules, augmentant ainsi l'ouvrabilité [128]. On observe également que l'ouvrabilité diminue avec l'augmentation du dosage de Na_2O et Na_2CO_3 . L'augmentation du dosage des activateurs accélère la dissolution du laitier en rompant les liaisons Si-O et Al-O et en formant des produits d'hydratation (C-(A)-S-H) qui renforcent les propriétés de liaison du matériau [129]. D'autre part, une augmentation du module de silicate a conduit à une nette amélioration de l'ouvrabilité. Cette amélioration est due à une augmentation du nombre d'ions silicates adsorbés à la surface des particules ainsi qu'à une augmentation de la force de répulsion, ce qui explique les améliorations observées en termes d'ouvrabilité avec l'augmentation du module de silicate. Par ailleurs, l'activation du laitier par le silicate de sodium a montré une maniabilité supérieure à celle obtenue avec d'autres activateurs tels que l'hydroxyde de sodium et le carbonate de sodium. Cette amélioration de la maniabilité est attribuable à la présence d'ions silicates dans l'activateur de silicate de sodium qui sont adsorbés à la surface des particules, comme décrit précédemment.

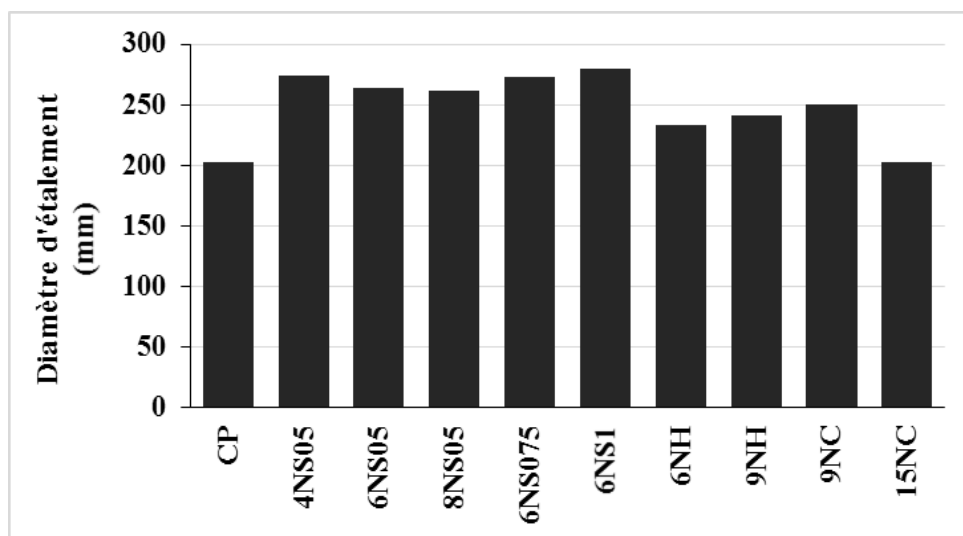


Figure IV.6 Variation de la maniabilité des mortiers à base de laitier activé par les alcalins.

IV.2.4 Analyse par DRX

IV.2.4.1 Effet de laitier sur la formation des produits d'hydratation

La Figure IV.7 présente l'analyse de diffraction des rayons X effectuée de la pâte de ciment Portland et de ciment au laitier contenant 50% de laitier, à 28 et 180 jours de durcissement. Cette figure montre la formation de CSH, d'Ettringite et de Portlandite dans les deux ciments, avec des intensités plus élevées dans le ciment Portland. En outre, la formation de carbo-aluminate de calcium ($C_4A\bar{C}_{0.5}H_{12}$) est observée dans le ciment au laitier. Des traces d'anhydres (C_2S et C_3S) sont également détectées dans les deux types de liants. Il est à noter que l'âge n'affecte pas la formation de nouveaux produits d'hydratation, ce qui permet de conclure que les principaux produits d'hydratation sont formés après 28 jours.

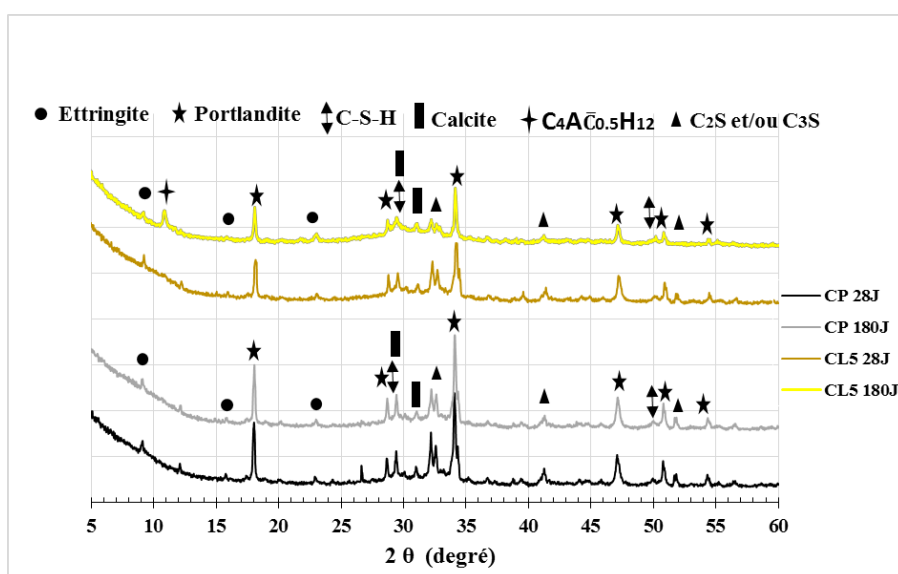


Figure IV.7 Diagramme de DRX de ciments au laitier à 28 et 180 jours.

IV.2.4.2 Effet de type et dosage d'activateur sur la formation des produits d'hydratation

La Figure IV.8 présente les courbes de DRX des pâtes de ciment portland et de laitier activées par les alcalins (6NS05, 9NH et 15NC) après 28 et 180 jours d'hydratation. La figure montre la présence de C-S-H, de portlandite, d'ettringite et de calcite ($CaCO_3$) dans le ciment portland après 28 jours d'hydratation, comme indiqué précédemment. Pour le laitier activé par les alcalins, le principal produit de réaction d'hydratation est le C-S-H, bien que d'autres phases cristallines telles que la stratlingite (C_2ASH_8) et l'hydrotalcite ($Mg_6Al_2CO_3(OH)_{16} \cdot 4H_2O$) soient également détectées dans le laitier activé par l'hydroxyde de sodium. L'activation par le carbonate de sodium génère la gaylussite ($Na_2Ca(CO_3)_2 \cdot 5H_2O$). Cette dernière a été observée dans plusieurs travaux de la littérature pour l'hydratation du laitier activé par le carbonate de sodium [130-132]. L'avancement d'âge n'affecte pas l'intensité des pics de diffraction des phases formées dans l'échantillon de laitier activé par le silicate de sodium et l'hydroxyde de sodium. En revanche, l'activation par le carbonate de sodium montre une augmentation de l'intensité

des pics de diffraction de C-S-H et gaylussite, ce qui indique la progression de la réaction d'hydratation. Les résultats des diagrammes de DRX confirment que les différents produits d'hydratation sont formés après 28 jours.

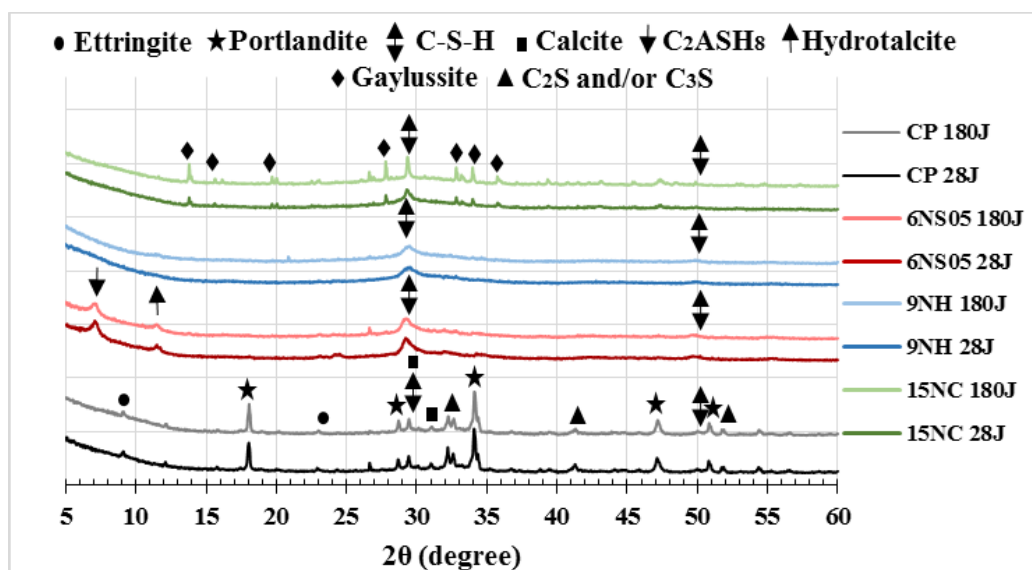


Figure IV.8 Diagramme de DRX de ciments de laitier activé par les alcalins à 28 et 180 jours.

IV.2.5 Analyse thermogravimétrique (ATG/DTG)

IV.2.5.1 Effet de laitier sur la formation des produits d'hydratation

La Figure IV.9 illustre les courbes thermogravimétriques des pâtes de ciment portland et de ciment au laitier contenant respectivement 30 % et 50 % de laitier. Les courbes DTG montrent trois pics principaux pour le ciment portland et le ciment au laitier, qui correspondent à la perte de masse due à l'évaporation de l'eau libre et à la décomposition des produits d'hydratation. Le premier pic (50-150°C) est attribué à l'évaporation de l'eau libre et à la décomposition du gel de CSH et d'Ettringite, le second pic (450-550°C) est attribué à la déshydratation de la portlandite, et le troisième pic correspond à la décarbonatation de la calcite (550-800°C) [95,133]. On observe également une diminution proportionnelle de l'intensité du pic avec l'augmentation du taux de substitution du laitier.

Le ciment Portland montre la plus forte perte de masse, qui est de 19,7%. L'augmentation de la substitution du ciment par le laitier diminue la perte de masse sur toute la plage de température, qui devient finalement de 17% et 15% respectivement pour 30% et 50% de laitier. La perte de masse due à l'évaporation de l'eau chimiquement liée à la portlandite est de 3,3%, 3% et 2,4% respectivement pour les échantillons de ciment portland, 30% et 50% de laitier. Ces valeurs indiquent une production plus importante de portlandite dans le ciment portland que dans le ciment au laitier. De plus, l'augmentation du taux de substitution réduit également la quantité de portlandite formée.

On constate que la substitution du ciment par du laitier a un effet négatif sur l'eau chimiquement liée contenue dans les produits d'hydratation formés à 28 jours. Cet effet est dû à la propriété latente du

laitier qui ralentit les réactions d'hydratation et la production d'hydrates. En conclusion, les courbes thermogravimétriques mettent en évidence des différences significatives entre les échantillons de ciment portland et de ciment au laitier, notamment en ce qui concerne la formation de portlandite. Ces résultats peuvent avoir un impact sur les performances de ces matériaux.

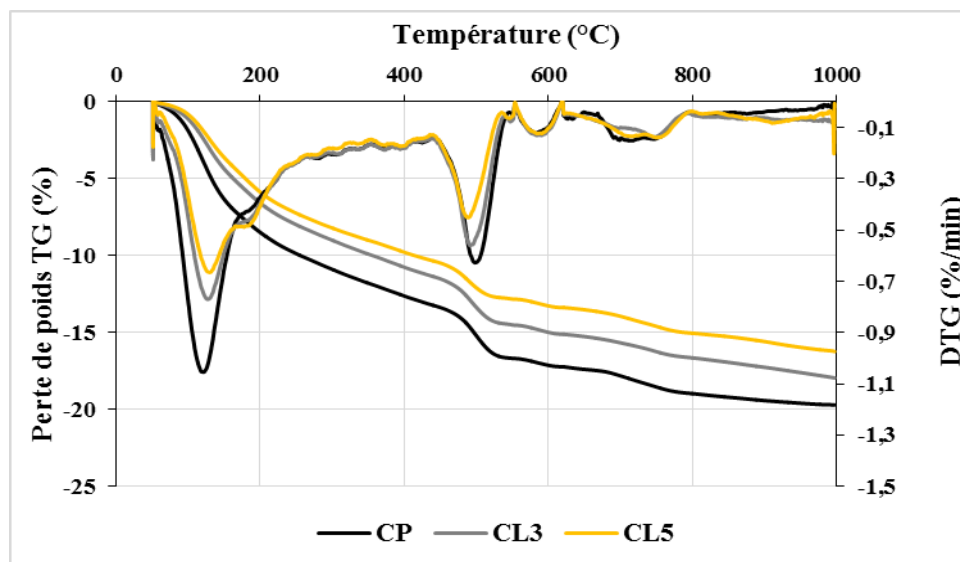


Figure IV.9 TG/DTG des pâtes de ciments au laitier après 28 jours d'hydratation.

IV.2.5.2 Effet de type et dosage d'activateur sur les produits d'hydratation

La Figure IV.10 présente les courbes de TG/DTG du ciment portland et de la pâte de laitier activée par les alcalins (6NS05, 9NH et 15NC) après 28 jours d'hydratation. Les pertes de poids totales des échantillons étaient de 19,7 %, 14,3 %, 17,7 % et 15,6 % respectivement pour les mortiers de ciment portland, 6NS05, 9NH et 15NC. La majeure partie de la perte de poids se situe entre 50°C et 250°C. Jusqu'à 100°C, la perte de masse correspond à l'eau libre pour tous les liants, et en plus, à la gaylussite pour le laitier activé par le carbonate de sodium [132]. Le laitier activé par les alcalins présente un

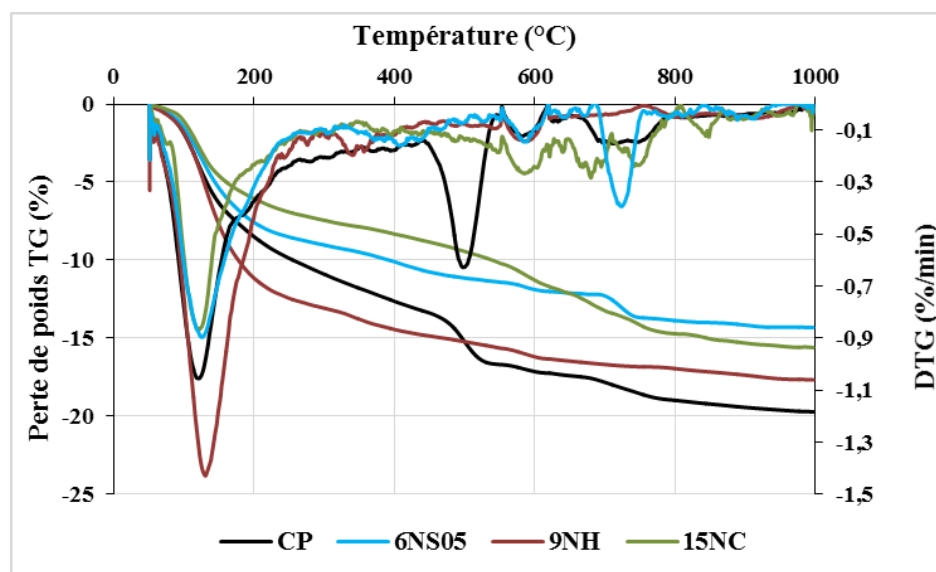


Figure IV.10 TG/DTG des pâtes de laitier activé par les alcalins après 28 jours d'hydratation.

pic autour de 120°C qui correspond au C-(A)-S-H qui se déshydrate. La perte de masse à 350°C pour le laitier activé par l'hydroxyde de sodium est attribuée à la décomposition de l'Hydrotalcite [39]. Enfin, pour la gamme de température de 500-800°C, la perte est due à la décarbonatation de la phase contenant du carbonate [95,133]. L'apparition des pics avec différents pourcentages de perte de poids situés à différentes températures confirme la formation de composés distincts selon la nature du liant et le type d'activateur alcalin, comme a été observé précédemment par DRX.

IV.2.6 Chaleur d'hydratation

IV.2.6.1 Effet de laitier sur la chaleur d'hydratation

Les Figures IV.11 et IV.12 illustrent l'évolution de la chaleur d'hydratation cumulée et du flux thermique de ciment portland et de ciments au laitier. Il est constaté que le ciment Portland émet le plus de chaleur, et que cette chaleur cumulée diminue proportionnellement avec l'augmentation du taux de substitution du laitier. Par conséquent, le ciment au laitier suit la même évolution du flux thermique que le ciment Portland, mais avec des pics d'intensité moins élevés à mesure que le taux de substitution du laitier augmente. Cette diminution est due à la réduction de la quantité de clinker dans le ciment, qui a été remplacé par le laitier. Toutefois, le laitier possède une propriété d'hydratation latente qui ralentit les réactions d'hydratation et donc la libération de chaleur pendant les premiers jours d'hydratation.

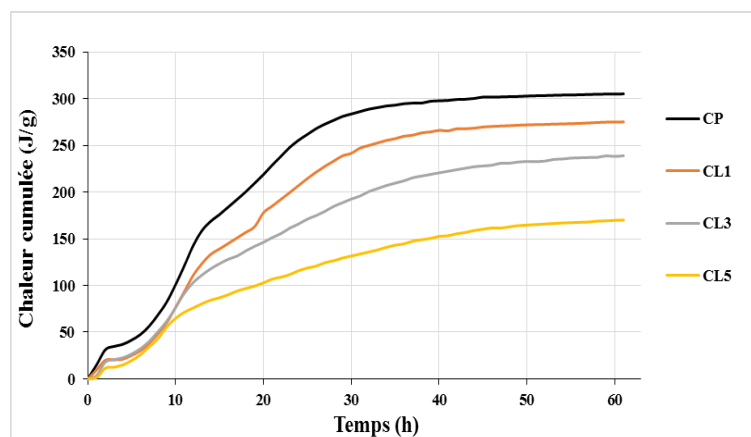


Figure IV. 11 Évolution de la chaleur d'hydratation cumulée pour les ciments au laitier.

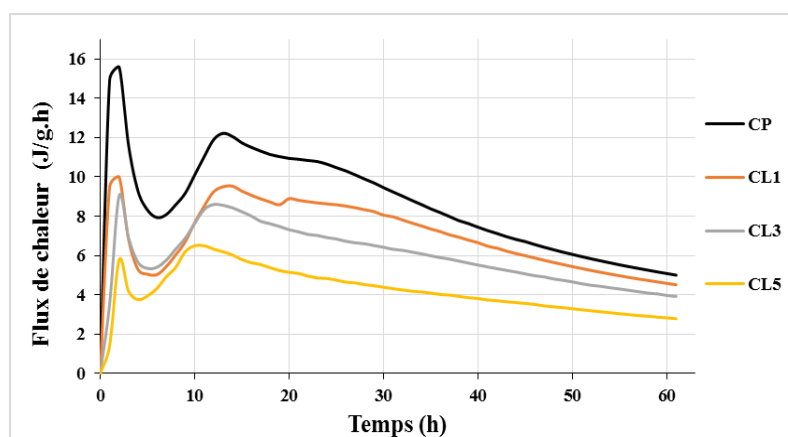


Figure IV.12 Évolution du flux de chaleur d'hydratation pour les ciments au laitier.

IV.2.6.2 Effet de type et dosage d'activateur alcalin sur la chaleur d'hydratation

Les Figures IV.13 et IV.14 montrent l'évolution de la chaleur d'hydratation cumulée et du flux thermique de ciment portland et de laitier activé par l'hydroxyde de sodium. Le laitier activé par NaOH représente le liant la plus faible intensité de chaleur d'hydratation, avec une réduction d'environ 80% par rapport au ciment portland. En ce qui concerne l'évolution du flux de chaleur, on observe un petit pic initial apparaissant quelques minutes après le mélange, dû à la dissolution du laitier, suivi d'un second pic plus élevé dans les premières heures, lié à la réaction d'hydratation et à la formation de produits hydratés. De plus, l'intensité du pic augmente avec la concentration de NaOH. Cette augmentation est due à une dissolution plus rapide du laitier dans le dosage à 9% de NaOH par rapport à celui à 6% de NaOH.

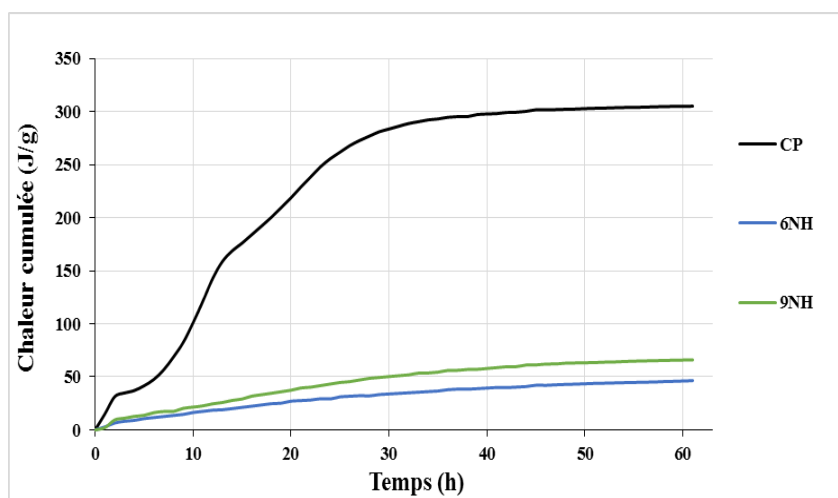


Figure IV.13 Évolution de la chaleur d'hydratation cumulée pour le laitier activé par les alcalins.

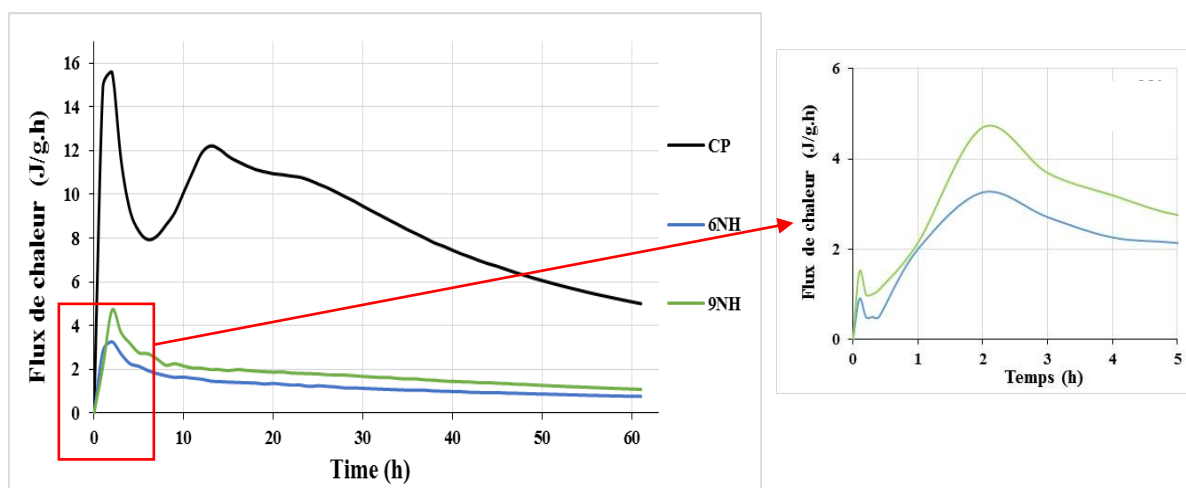


Figure IV.14 Évolution du flux de chaleur d'hydratation pour le laitier activé par les alcalins.

IV.2.7 Résistance mécanique

IV.2.7.1 Effet de laitier sur les résistances mécaniques

La Figure IV.15 présente l'évolution de la résistance à la compression de mortiers élaborés à partir de ciment portland et de ciment au laitier. Les résultats indiquent une augmentation de la résistance avec le

temps pour tous les types de liants. Toutefois, la réduction de la résistance à court terme est proportionnelle à l'augmentation du taux de substitution du laitier. En effet, une substitution de 10% de ciment par le laitier entraîne une baisse de la résistance à la compression de 14% à deux jours. Néanmoins, après 28 jours, cette résistance dépasse celle développée par le ciment portland. Pour les mortiers contenant 30% et 50% de laitier, la réduction de la résistance est respectivement de 42% et 67% à 2 jours, puis de 5% et 20% à 28 jours. Enfin, toutes les résistances à la compression des mortiers à base de ciment au laitier sont supérieures à celles des mortiers de ciment portland après 360 jours.

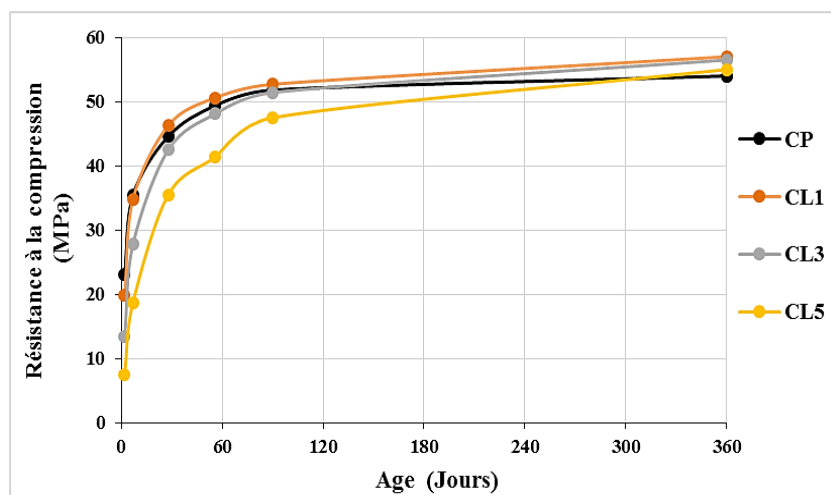


Figure IV.15 Résistance à la compression des mortiers de ciments au laitier à différents âges.

En ce qui concerne la résistance à la flexion (Figure IV.16), les résultats montrent que la résistance du ciment au laitier diminue avec l'augmentation du taux de substitution à court terme (2 et 7 jours) par rapport au ciment portland. Cependant, à 28 jours, la résistance des éprouvettes avec 10% de substitution atteint celle du ciment portland et augmente de 5% à trois mois. On observe également que la réduction de la résistance du ciment de laitier diminue avec l'âge, étant de 27% et 60% à deux jours pour 30% et 50% de laitier respectivement, mais devient similaire voire supérieure à celle du ciment portland à 360 jours.

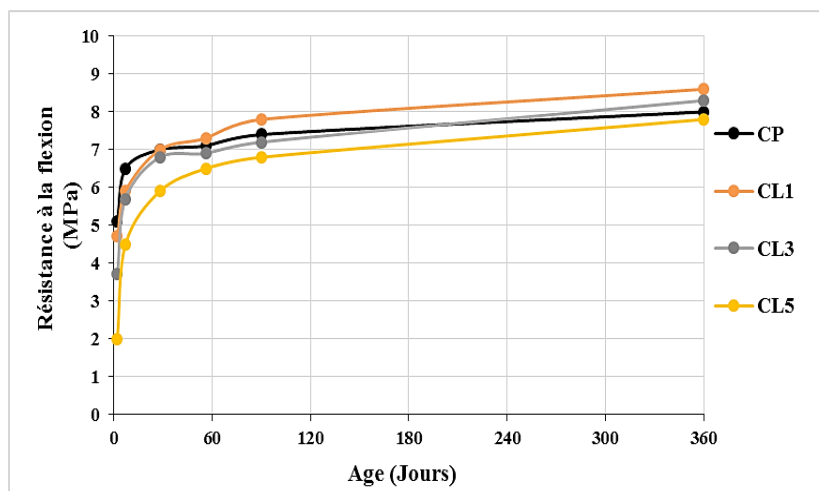


Figure IV.16 Résistance à la traction par flexion des mortiers de ciments au laitier à différents âges.

La réduction de la résistance initiale du ciment au laitier est due à l'effet du taux de substitution du ciment portland (clinker) par le laitier, qui a une propriété de liant latent. Cette propriété retarde l'hydratation et la formation des produits d'hydratations responsables du développement de la résistance mécanique. L'amélioration de la résistance du ciment au laitier par rapport au ciment portland avec l'âge s'explique par la réaction pouzzolanique du laitier. Cette réaction consomme de la portlandite pour former du CSH, améliorant ainsi la microstructure et la liaison entre la pâte de ciment et les granulats.

IV.2.7.2 Effet de type et dosage d'activateur sur les résistances mécaniques

Les résultats de l'essai de résistance à la compression des mortiers de laitier activé par les alcalins et de ciment portland sont présentés dans le Tableau IV.1. Les résultats montrent une augmentation de la résistance de tous les liants avec l'âge. Le mortier de laitier activé par Na_2SiO_3 présente une résistance plus élevée par rapport aux autres activateurs et dépasse même la résistance du mortier de ciment portland de 32% pour un dosage de 6% de Na_2O et un module M_s de 1 à 28 jours. En outre, la résistance à la compression du mortier de laitier activé par Na_2SiO_3 augmente avec l'augmentation du module de silicate. A l'âge de 28 jours et pour des modules de silicate de 0,75 et 1, la résistance augmente respectivement de 12% et 38% par rapport au module M_s de 0,5. Pour un module M_s de 0,5, l'augmentation du dosage de Na_2O améliore la résistance de 53% et 58% pour 6% et 8% de Na_2O , respectivement, par rapport à 4% de Na_2O à 28 jours. De plus, la résistance des mortiers à base de cet activateur atteint plus de 90% de sa valeur finale à 28 jours. D'autre part, il convient de noter que l'activation du laitier par NaOH conduit à la plus faible résistance mécanique, avec une réduction de 64% par rapport au ciment portland pour un dosage de 9% de NaOH à 28 jours.

En ce qui concerne l'activation du laitier par le Na_2CO_3 , il est observé que ce liant présente des résistances très faibles au premier âge. Toutefois, à partir de 28 jours, la résistance augmente significativement mais reste inférieure à celle du ciment portland. Une augmentation du dosage améliore la résistance à la compression, bien que Lahalle et al. [134] aient également noté une faible résistance à court terme du mortier pour cet activateur.

Les facteurs principaux qui influencent la résistance mécanique sont les produits d'hydratation générés lors de l'hydratation du liant ainsi que la porosité du matériau. La nature des hydrates formés pour chaque activateur est la raison pour laquelle le laitier activé par les alcalins présentent des résistances mécaniques différentes. Selon les courbes DRX et TG/DTG des échantillons, on observe que le gel C-(A)-S-H est le principal produit de réaction pour tous les échantillons, mais les produits secondaires varient en fonction de l'activateur utilisé. En effet, la strantligite et l'hydrotalcite ont été détectées lorsque l'hydroxyde de sodium a été utilisé comme activateur, tandis que la gaylussite a été formée lorsque le laitier a été activé avec du carbonate de sodium.

Tableau IV.1 Résistance à la compression des mortiers de laitier activé par les alcalins à différents âges.

Type de mortier	Résistance à la compression (MPa)			
	2-Jours	7- Jours	28- Jours	90- Jours
CP	23.1	35.4	44.6	51.8
4NS05	7.7	15.9	27.8	30.4
6NS05	12.1	25.3	42.8	47.1
8NS05	13.4	32.2	44.0	49.3
6NS075	6.6	29.1	48.1	47.4
6NS1	8.0	37.0	59.1	59.9
6NH	3.8	8.4	12.6	14.9
9NH	5.7	10.9	15.8	21.9
9NC	0.5	1.1	20.7	29.3
15NC	1.4	3.7	40	41.3

La faible résistance mécanique observée à un âge précoce pour le laitier activé par le carbonate de sodium s'explique par la faible alcalinité de la solution d'activateur [134]. Cette dernière a en effet retardé la dissolution du laitier et la précipitation des hydrates, ce qui a permis la formation de gaylussite et de calcite. Ces phases n'ont pas contribué à un haut degré de cohésion, nécessaire pour le développement d'une résistance mécanique élevée à court terme. En revanche, à des âges plus avancés, la formation du gel C-(A)-S-H, ce qui explique l'amélioration de la résistance observée [135].

L'augmentation de la résistance à la compression, observée avec des modules de silicate plus élevés, est attribuable à l'incorporation d'anions de silicate dans la structure du gel de C-A-S-H. Cette incorporation entraîne une diminution du rapport Ca/Si et par conséquent, une amélioration de la capacité de liaison de C-(A)-S-H [116]. Par ailleurs, les échantillons ayant des modules de silicate plus élevés ont des structures plus denses, ce qui se traduit par des porosités plus faibles [116]. En revanche, les âges précoces présentent une résistance plus faible en raison d'une incorporation limitée des ions de silicate dans la structure du C-(A)-S-H. Au fil du temps, davantage d'anions de silicate ont été dissous dans le milieu et ont été incorporés dans la structure du gel, ce qui a affiné la matrice et amélioré les résistances à la compression de tous les échantillons.

Le développement plus important de la résistance mécanique pour des dosages croissants d'activateurs est peut être dû à l'augmentation des concentrations alcalines dans les solutions d'activation. Cela a

permis de dissoudre davantage d'ions calcium et silicate des grains de laitier et de générer plus de gel, responsable des propriétés de liaison ; par conséquent, une plus grande résistance du système a été obtenue.

Le Tableau IV.2 présente les résultats de la résistance à la traction par flexion. Il en ressort que la résistance des différents types de liants augmente avec l'âge. L'activation du laitier par le silicate de sodium conduit à des résistances plus faibles que celles du ciment portland à 2 jours. Toutefois, à partir de 7 jours, cet activateur développe des résistances supérieures. L'activation du laitier par 6% de Na_2O avec un module de $M_s=0.5$ est le liant qui présente la plus grande résistance (mortier 6NS05). Cet activateur favorise la dissolution des ions de calcium et de silicate dans les grains de laitier, ce qui stimule la réaction et génère une plus grande quantité de gel.

En ce qui concerne la variation du dosage de Na_2O et du module M_s , elle n'a pas d'effet remarquable sur l'évolution de la résistance à la traction par flexion. De plus, aucune corrélation n'a été trouvée entre l'évolution de la résistance à la traction par flexion et la résistance à la compression pour les différents modules M_s et dosages de Na_2O . Ce constat est en accord avec les observations d'Aydin et Baradan [116] qui ont également observé une variation non remarquable de la résistance à la flexion avec l'augmentation du dosage de Na_2O et du module M_s .

Tableau IV.2 Résistance à la traction par flexion des mortiers de laitier activé par les alcalins à différents âges.

Type de mortier	Résistance à la flexion (MPa)			
	2- Jours	7- Jours	28- Jours	90- Jours
CP	5.1	6.5	7.0	7.4
4NS05	1.9	3.1	6.9	7.5
6NS05	4.0	8.0	10	10.5
8NS05	4.2	7.3	7.3	7.7
6NS075	2.1	6.0	9.0	9.2
6NS1	2.9	7.0	8.0	8.9
6NH	1.6	4.2	4.5	4.7
9NH	2.7	4.5	4.8	5.4
9NC	0.0	0.0	4.1	4.4
15NC	0.0	0.9	6.3	6.6

Concernant l'activation du laitier par l'hydroxyde de sodium, il est constaté que l'augmentation du dosage de cet activateur a un effet positif sur la résistance à la flexion, mais reste inférieure à celle du ciment portland. Enfin, l'activation du laitier par le carbonate de sodium ne développe pas une résistance au premier âge, mais aux âges ultérieurs, avec l'augmentation du dosage, la résistance augmente et atteint celle du ciment Portland.

Les variations irrégulières de la résistance à la flexion avec l'augmentation du dosage de Na_2O et du module de silicate de l'activateur de silicate de sodium peuvent être liées à la plus grande sensibilité de la résistance à la flexion à la fissuration par rapport à la résistance à la compression. En effet, une étude précédente [116] a révélé la formation significative de microfissures dans la matrice et les interfaces matrice-granulat dans les échantillons avec des valeurs de M_s élevées, à partir d'images MEB.

IV.2.8 Retrait

IV.2.8.1 Effet de laitier sur le retrait

La Figure IV.17 présente le retrait de séchage des mortiers de ciment Portland et de ciment au laitier. On peut constater que le ciment Portland présente un retrait plus important que le ciment au laitier. En ce qui concerne le ciment au laitier, une augmentation du taux de substitution du laitier entraîne une diminution du retrait. De plus, on observe que les valeurs de retrait du ciment au laitier et du ciment Portland se stabilisent à des niveaux similaires à partir de 56 jours.

La réduction du retrait du ciment au laitier peut être attribuée à sa faible cinétique d'hydratation, qui le rend moins exothermique que le ciment Portland. Cette faible réaction d'hydratation entraîne une évaporation et un séchage plus lents de l'eau, ce qui contribue à réduire le retrait. De plus, la présence de laitier augmente la quantité de CSH (silicate de calcium hydraté) dans la pâte de ciment. Cette augmentation remplit les petits pores et les vides dans la pâte durcie, ce qui renforce la structure et augmente la résistance à la déformation, résultant une réduction de retrait de séchage [112].

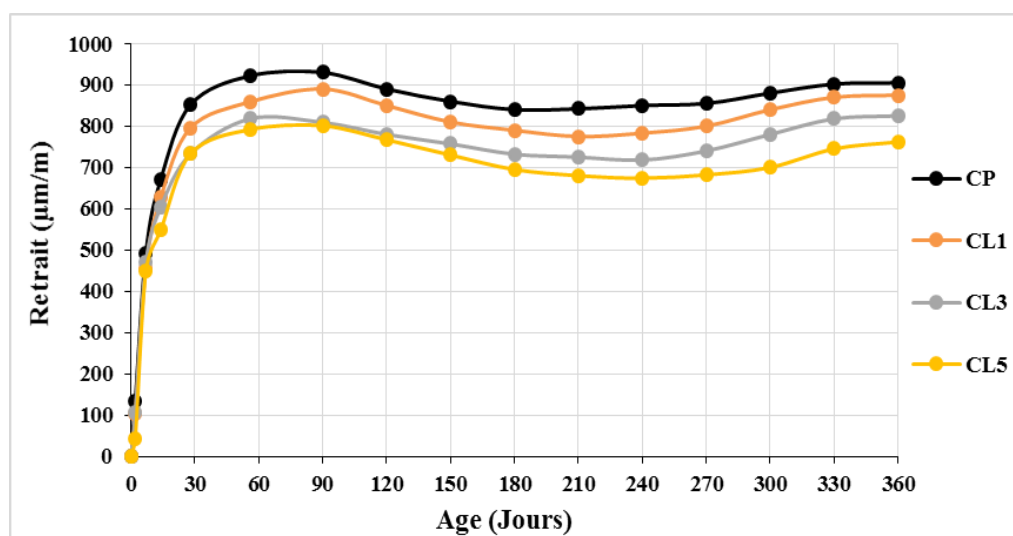


Figure IV.17 Retrait de séchage de mortiers de ciments au laitier.

IV.2.8.2 Effet de type et dosage d'activateur sur le retrait

La figure IV.18 illustre le retrait de séchage du ciment portland et du laitier activé par les alcalins. Les résultats montrent une augmentation du retrait avec l'âge pour tous les types de mortier. Cependant, à partir de 56 jours d'âge, les valeurs de retrait restent approximativement stables. Les mortiers de laitier activé par les alcalins présentent un retrait plus important que ceux à base de ciment portland. En outre, le laitier activé par le silicate de sodium montre un retrait plus important que celui activé par l'hydroxyde de sodium ou le carbonate de sodium. Une augmentation significative du retrait est également observée avec l'augmentation du module de silicate pour 6% de Na_2O . Le retrait augmente plus rapidement pour les échantillons 6NS05, 6NS075 et 6NS1, atteignant respectivement 52%, 82% et 83% de sa valeur finale à 7 jours. De plus, pour un dosage de Na_2O de 4%, 6% et 8% et un module de silicate de 0,5, le retrait augmente respectivement de 3, 5 et 6 fois par rapport au ciment portland (échantillons 4NS05, 6NS05 et 8NS05). L'activation du laitier par l'hydroxyde de sodium donne un retrait légèrement plus élevé que celui du mortier de référence. Cependant, ce retrait reste inférieur à celui causé par les autres activateurs. Le retrait augmente également avec l'augmentation du dosage de NaOH (échantillons 6NH et 9NH). En revanche, le dosage de l'activateur Na_2CO_3 (échantillons 9NC et 15NC) n'a pas d'effet considérable sur le retrait, à l'exception d'une légère réduction.

Le retrait de séchage résulte de la diminution de volume du matériau suite aux réactions chimiques et à l'échange d'humidité avec l'environnement [110]. Ce phénomène résulte de deux mécanismes : la pression de disjonction, principalement lorsque le matériau présente une porosité très fine, et la succion capillaire [111]. Le retrait plus important observé pour le laitier activé par les alcalins comparé au ciment Portland est lié à la quantité plus importante de mésopores (dont le diamètre des pores est compris entre 2,5 et 50 nm), entraînant des contraintes capillaires plus importantes conduisant à un retrait plus important [136]. De plus, la formation d'un gel de silicate de calcium riche en aluminium lors de l'hydratation du laitier activé par le silicate de sodium entraîne un retrait de séchage supérieur à celui du ciment Portland. Ce gel possède une teneur en eau élevée, qui peut se dessécher avec la perte d'eau [118].

En ce qui concerne l'influence du module de silicate et des dosages de Na_2O pour les échantillons activés avec un mélange d'hydroxyde de sodium et de silicate de sodium, un module M_s et un dosage élevés ont précipité davantage de gel C-A-S-H, expliquant ainsi le retrait accru des échantillons. Li et al. [137] ont constaté que le mortier de laitier activé par le silicate de sodium présente un retrait de séchage plus important que celui activé par l'hydroxyde de sodium. Le retrait important des mortiers de laitier activés au Na_2SiO_3 est lié au pourcentage de mésopores. Ces mortiers possèdent des pourcentages de mésopores plus élevés que les mortiers de laitier activés par NaOH , entraînant ainsi une augmentation du taux d'évaporation de l'eau [110]. Concernant l'utilisation du carbonate de sodium comme activateur, une augmentation du dosage a eu un effet négligeable sur le retrait, ce qui peut être lié à l'augmentation

de la vitesse de réaction, comme expliqué précédemment. Cela a entraîné une augmentation de la quantité d'eau chimiquement liée et a réduit le taux d'évaporation de l'eau [138].

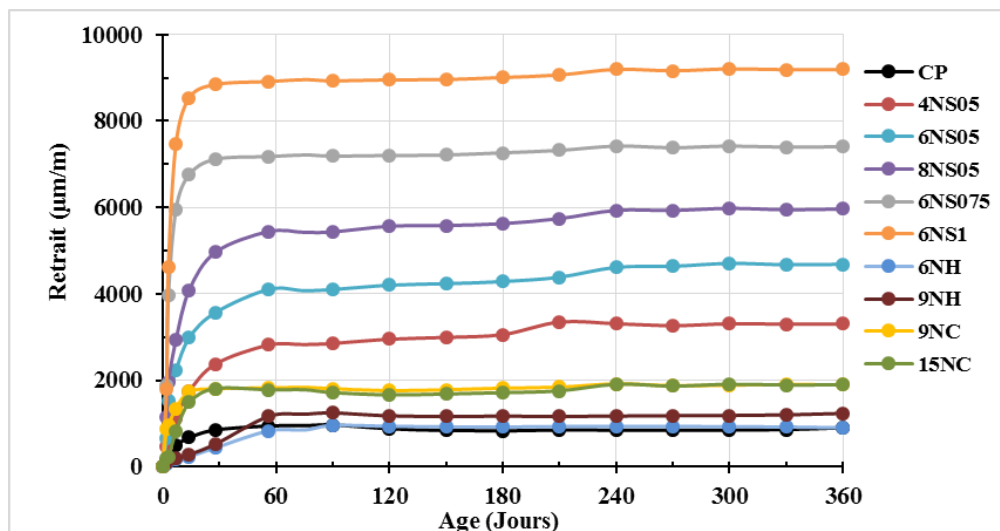


Figure IV.18 Retrait de séchage de mortiers de laitier activé par les alcalins.

IV.2.9 Attaque de sulfate

IV.2.9.1 Effet du laitier sur l'attaque de sulfate

La Figure IV.19 présente l'expansion des mortiers de ciment portland et de ciment au laitier après immersion dans une solution de sulfate de sodium à 5 %. Les résultats indiquent que l'expansion augmente avec la durée d'immersion pour tous les types de mortiers. Toutefois, le ciment portland est le liant le plus expansif, avec une valeur dépassant 0,54 % après 12 mois, et une forte accélération de l'expansion est observée à partir de 8 mois. En revanche, pour le ciment au laitier, quelle que soit l'âge des éprouvettes, l'expansion diminue avec l'augmentation du taux de substitution du laitier. À 12 mois d'immersion, l'expansion mesurée sur les mortiers contenant 10 %, 30 % et 50 % de laitier est de 0,14 %, 0,04 % et 0,03 % respectivement, avec une réduction d'environ 74 %, 93 % et 94 % par rapport au

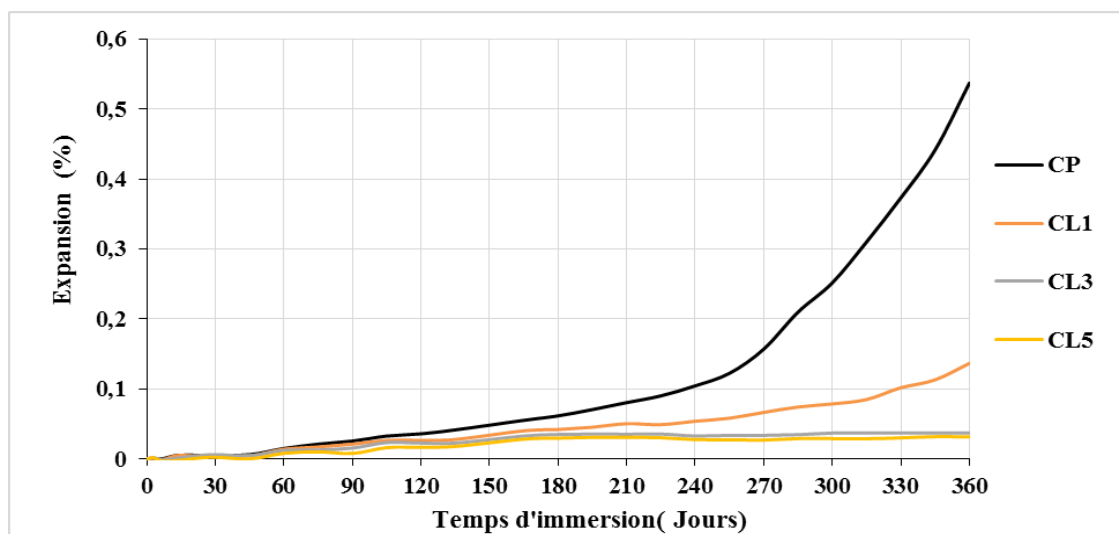


Figure IV.19 Expansion de mortier de ciments au laitier immergé dans 5% Na_2SO_4 .

mortier de ciment portland. Les mortiers à base de 30 % et 50 % de laitier présentent une faible expansion, avec une certaine stabilisation à partir de 6 mois, qui maintient approximativement le même niveau d'expansion.

L'inspection visuelle a permis de détecter des zones de détérioration sous forme de fissures aux bords et d'écaillage aux angles des échantillons de ciment portland et de ciment contenant 10% de laitier après quatre mois d'immersion, dont la taille augmentait avec l'âge d'immersion. À l'âge de 6 mois, des petites fissures sont également apparues sur le mortier contenant 30% de laitier. En revanche, aucun signe de détérioration n'a été observé sur les mortiers contenant 50% de laitier (Figure IV.20). La forte expansion du ciment portland est principalement due à la formation de produits expansifs tels que l'ettringite et le gypse, qui se forment à partir de la portlandite et de l'aluminate dans un environnement sulfaté [91]. La faible expansion du ciment au laitier est due à la diminution de la formation de produits expansifs, car la présence de laitier dans le ciment réduit la formation de portlandite. Ainsi, grâce à sa réaction pouzzolanique, le laitier consomme une partie de la portlandite pour former le CSH. Les analyses DRX et ATG/DTG confirment ce résultat, qui a déjà été observé sur la pâte de ciment au laitier par rapport au ciment portland. De plus, l'augmentation du taux de substitution du laitier diminue la teneur globale en C_3A dans le mélange cimentaire et réduit la perméabilité [91].

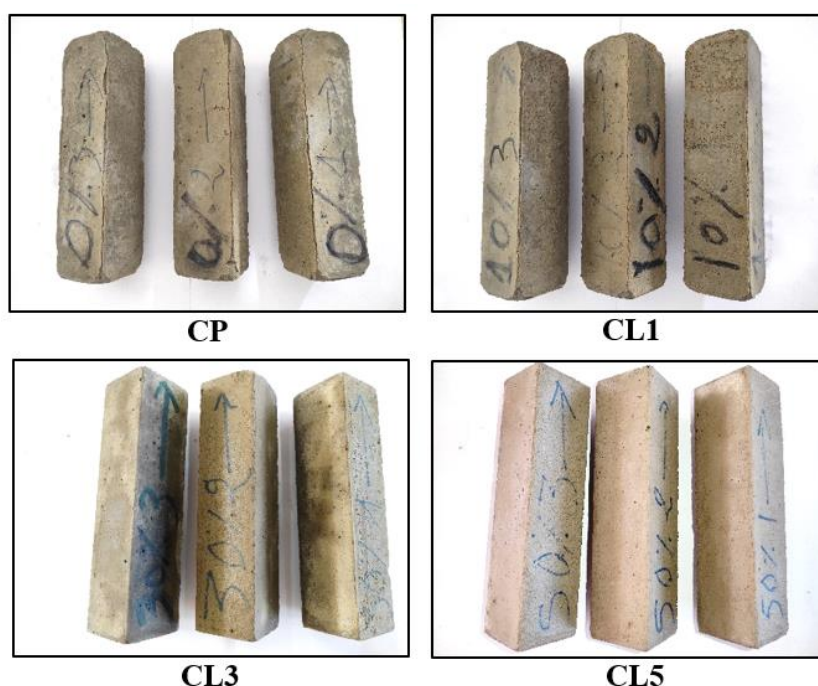


Figure IV.20 Photographies des éprouvettes de ciment au laitier après un an d'immersion dans 5% Na_2SO_4 .

IV.2.9.2 Effet de type et dosage d'activateur de laitier sur l'attaque de sulfate

La Figure IV.21 illustre l'évolution de l'expansion des mortiers de ciment portland et de laitier activé par les alcalins (6NS05, 9NH et 15NC) immergés dans une solution de sulfate de sodium à 5% pendant 12

mois. Les résultats montrent que le laitier activé par les alcalins présente une expansion faible qui se stabilise après environ 5 mois, atteignant des valeurs inférieures à 0,03%. Cette expansion est nettement inférieure à celle observée pour le ciment portland, représentant une réduction de l'expansion de 97%, 95% et 99% respectivement pour les mortiers 6NS05, 9NH et 15NC à 12 mois.

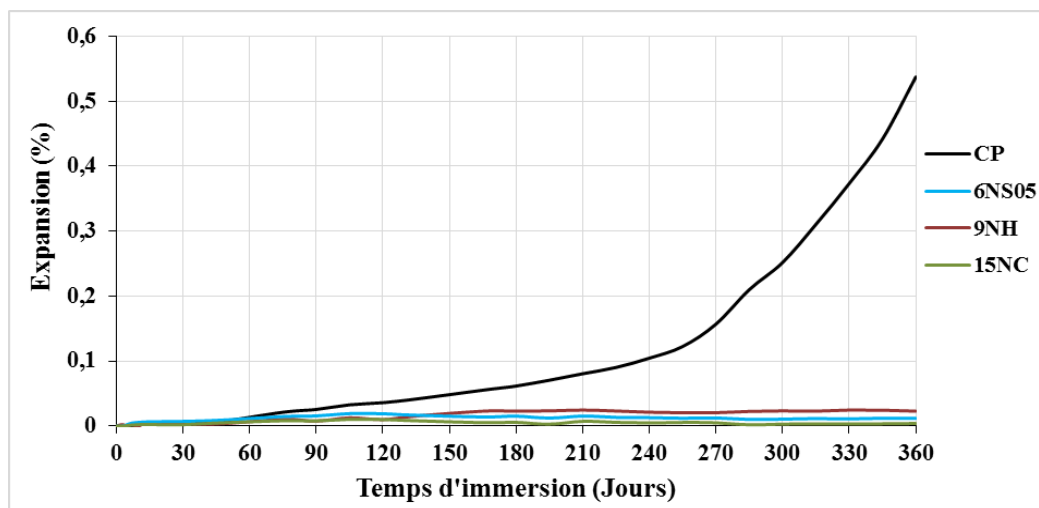


Figure IV.21 Expansion de mortier de laitier activé par les alcalins immergé dans 5% Na_2SO_4 .

L'inspection visuelle des échantillons a permis de détecter des zones de détérioration sur le mortier de ciment portland sous la forme de fines fissures sur les bords et de petits écaillages aux coins comme indiqué précédemment, principalement dus à l'expansion. En revanche, les mortiers de laitier activé par les alcalins n'ont montré aucun signe de détérioration pendant les 12 mois d'immersion dans la solution de sulfate de sodium (Figure IV.22).

Comme mentionné dans la section précédente, l'expansion importante du mortier de ciment Portland est due à la formation de produits expansifs, tels que le gypse et l'Etringite, qui exercent une forte pression sur les parois des pores. Ces produits expansifs se forment par des réactions entre les phases de portlandite et de AFm avec des ions sulfate [89,91]. En revanche, les mortiers à base de laitier activé par les alcalins ont montré un comportement inverse, avec des taux d'expansion faibles, probablement dus aux produits de réaction formés. Pendant l'hydratation, l'absence de portlandite dans le mortier de laitier activé par les alcalins a conduit à la formation de peu de produits expansifs dans un environnement sulfaté, ce qui a entraîné une faible expansion, comme l'ont montré les analyses DRX et TG/DTG. De plus, ces mortiers présentent une faible perméabilité, ce qui limite la pénétration des ions agressifs, contrairement au mortier de ciment Portland [100,139].

L'activateur alcalin utilisé n'a pas eu d'effet significatif sur la durabilité des mortiers à base de laitier activé par les alcalins lorsqu'ils ont été soumis à une attaque au sulfate. Les niveaux de dommages étaient similaires pour les trois échantillons, tel qu'aucune détérioration n'a été observée pour ces mortiers (ni écaillage ni fissure).

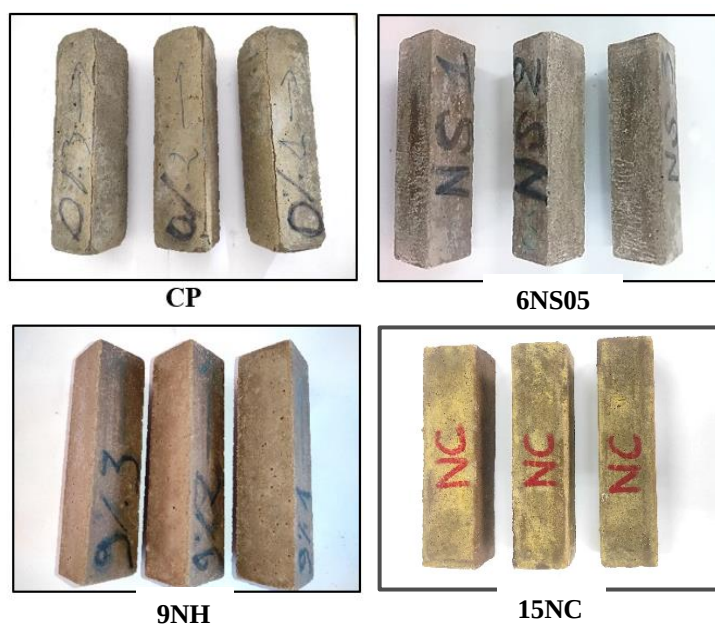


Figure IV.22 Photographies des éprouvettes de laitier activé par les alcalins après un an d'immersion dans 5% Na_2SO_4 .

IV.2.10 Attaque d'acides

IV.2.10.1 Effet de laitier sur l'attaque d'acides

La Figure IV.23 présente la perte de poids des mortiers de ciment Portland et de ciment au laitier soumis aux acides sulfurique et chlorhydrique. Les pertes de poids augmentent avec la durée d'immersion pour les deux acides, le mortier de ciment Portland présentant les pertes les plus élevées, atteignant environ 31% et 92% respectivement pour l'acide chlorhydrique et sulfurique après 12 mois d'exposition. Cependant, une réduction de la perte de masse est observée avec l'augmentation du taux de substitution du ciment par du laitier, les pertes de masse étant de 29%, 24% et 20% respectivement pour 10%, 30% et 50% de laitier après 12 mois d'immersion dans l'acide chlorhydrique, et de 88%, 82% et 75% pour l'acide sulfurique. Le remplacement du ciment par 50% de laitier réduit la perte de poids de 22% et 11% respectivement pour l'acide chlorhydrique et sulfurique après 12 mois d'immersion. Tous les mortiers présentent une perte de poids plus élevée dans l'acide sulfurique que dans l'acide chlorhydrique pendant le temps d'immersion.

La perte de poids élevée dans le mortier de ciment Portland est due à la décomposition des produits d'hydratation, tels que la portlandite, ainsi qu'à la teneur élevée en calcium qui réagit avec les anions d'acides, créant ainsi une instabilité interne et un écaillage de surface [140]. En revanche, la substitution du ciment par du laitier réduit la quantité de portlandite et de calcium, ce qui améliore leur résistance aux attaques acides. Tel que selon Siad et al. [107], la portlandite se dissout complètement dans une solution d'acide sulfurique, tandis que le gel de silicate de calcium hydraté subit une décalcification progressive pour former d'autres hydrates. Il est donc possible d'observer une différence significative dans la réaction de ces deux composés lorsqu'ils sont en contact avec l'acide sulfurique.

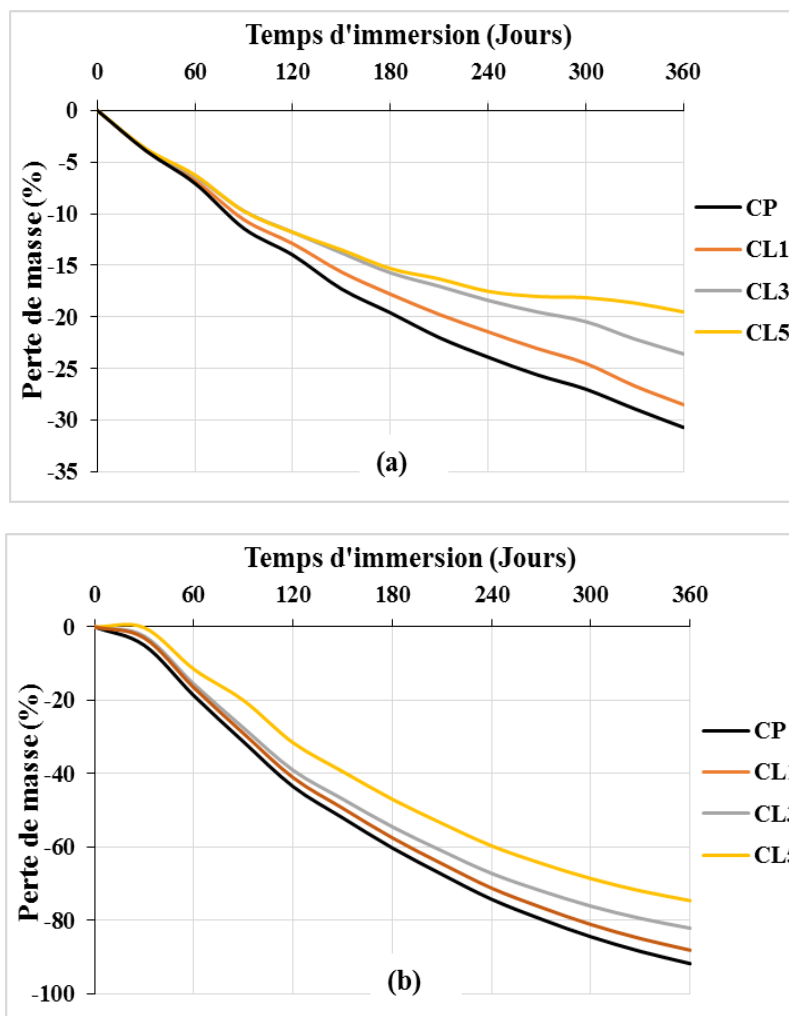


Figure IV.23 Perte de masse du mortier de ciments au laitier après immersion dans les acides
(a) dans 3% HCl (b) dans 3% H₂SO₄.

La Figure IV.24 présente la dégradation des spécimens de mortier après une immersion de 12 mois dans les acides. Les spécimens de mortier de ciment Portland et de ciment au laitier soumis à l'acide sulfurique montrent une dégradation sévère avec une réduction de leur section transversale. Cette réduction est due à la dissolution du liant de la couche exposée à l'acide, conduisant à une érosion du mortier. Les spécimens de mortier exposés à l'acide chlorhydrique ont conservé leur forme prismatique et leurs dimensions, mais ont montré un départ de petits grains de sable sur leur surface externe. Bien que la perte de masse soit faible et que les dimensions soient préservées dans l'acide chlorhydrique, une détérioration complète des corps (noyaux) des spécimens est observée, et aucune résistance mécanique n'est développée après un an d'exposition. En revanche, pour les mortiers exposés à l'acide sulfurique, des noyaux non endommagés, d'une taille de 12x12 mm², 13x13 mm², 16x16 mm² et 18x18 mm², sont observés pour les mortiers de ciment Portland et de ciment contenant 10%, 30% et 50% de laitier, respectivement.

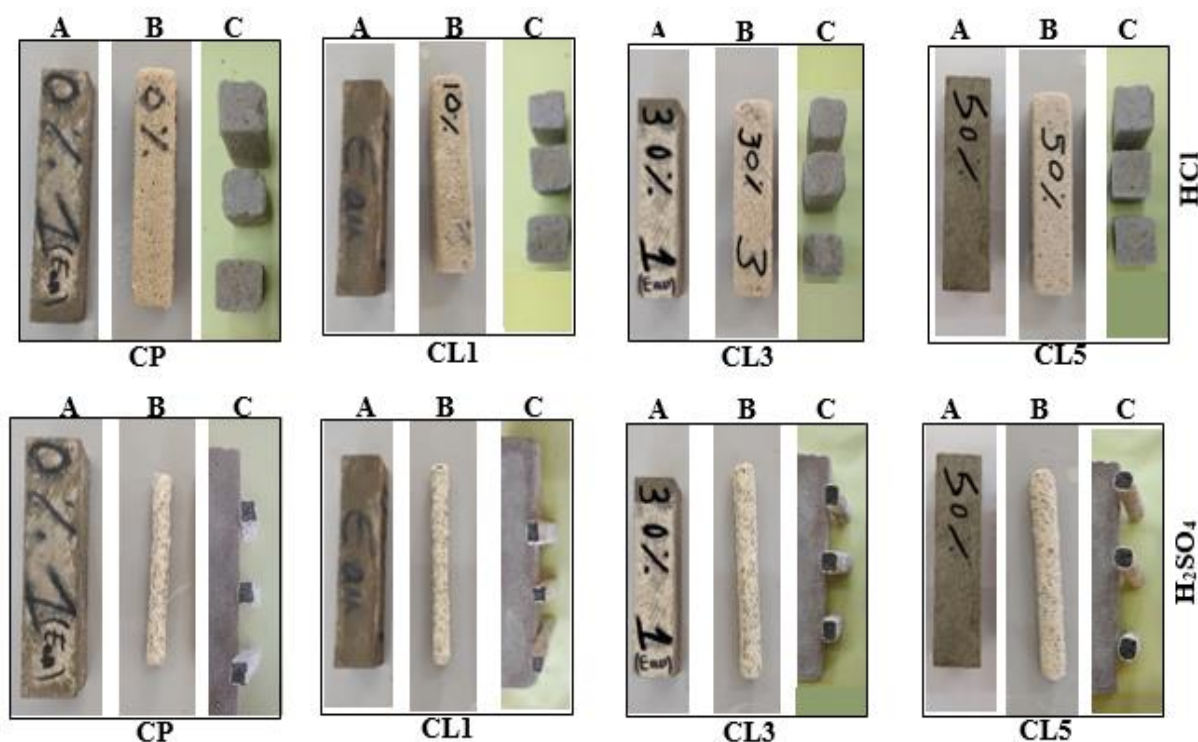


Figure IV.24 Photographies des échantillons de ciments au laitier après 12 mois d'exposition à 3% HCl et 3% H₂SO₄. (A : Conservé dans l'eau B : Exposé à l'acide C : Section transversale)

III.11.2 Effet de type d'activateur de laitier sur l'attaque d'acides

La Figure IV.25 illustre la perte de masse des échantillons de ciment portland et de laitier activé par les alcalins (6NS05, 9NH et 15NC) immergés dans des solutions de 3% d'acide chlorhydrique et de 3% d'acide sulfurique pendant 12 mois. Les résultats montrent une perte de masse élevée pour le ciment portland dans les deux acides, par rapport au laitier activé par les alcalins. Jusqu'à 3 mois d'exposition à l'acide sulfurique, il y a une légère augmentation du poids des mortiers de laitier activé par le silicate de sodium et l'hydroxyde de sodium (6NS05 et 9NH), après quoi la dégradation commence et la perte de masse augmente avec le temps d'immersion. À 12 mois d'exposition, les mortiers 6NS05, 9NH et 15NC présentent une perte de masse de 33%, 44% et 14%, respectivement, dans l'acide sulfurique. Pour les autres spécimens immergés dans l'acide chlorhydrique, les pertes commencent dès le début de l'immersion et augmentent jusqu'à atteindre 14%, 14% et 21%, respectivement, pour les mortiers 6NS05, 9NH et 15NC à 12 mois.

L'activation du laitier par l'hydroxyde de sodium (9NH) montre une faible résistance dans l'acide sulfurique par rapport à l'acide chlorhydrique, qui est le liant le plus résistant dans ce dernier. En revanche, l'activation du laitier par le carbonate de sodium (15NC) présente le comportement inverse, en étant le liant le plus résistant dans l'acide sulfurique avec une augmentation de la perte dans l'acide chlorhydrique de 7%. En ce qui concerne l'activation par le silicate de sodium, on observe le même

comportement de dégradation (perte de masse) que pour le mortier de laitier activé par l'hydroxyde de sodium dans l'acide chlorhydrique.

De plus, les pertes de masse sont réduites de 54%, 54% et 32%, respectivement, pour les mortiers 6NS05, 9NH et 15NC par rapport au ciment portland après 12 mois d'immersion dans l'acide chlorhydrique, et de 64%, 52% et 85% pour l'acide sulfurique.

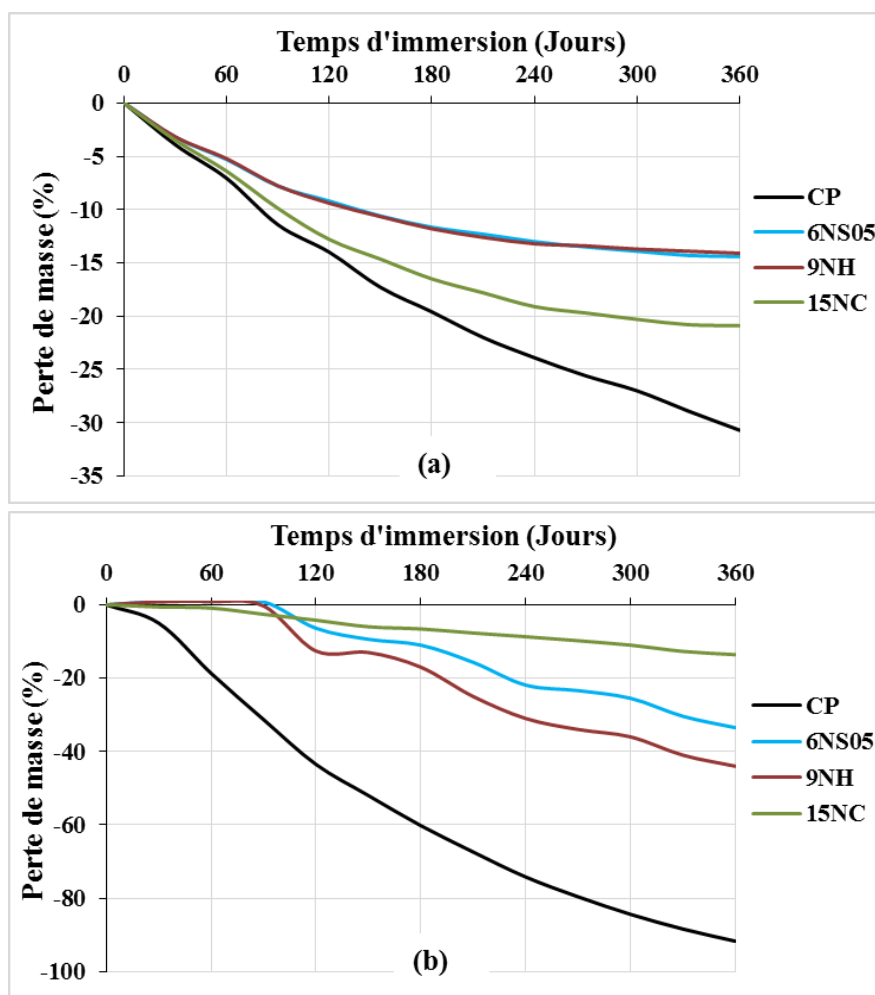


Figure IV.25 Perte de masse des mortiers de laitier activé par les alcalins après immersion dans les acides (a) dans 3% HCl (b) dans 3% H₂SO₄.

La Figure IV.26 présente la dégradation des éprouvettes de mortier après 12 mois d'immersion dans les acides. On constate que les éprouvettes de mortier exposées à l'acide chlorhydrique ont conservé leur dimension et leur forme prismatique, sans présenter de forte dégradation sur les surfaces externes, à l'exception départ de petits grains de sable (voir le haut de la Figure IV.26). En revanche, pour les spécimens exposés à l'acide sulfurique (voir le bas de la Figure IV.26), le mortier à base de ciment Portland a subi une dégradation sévère, avec une forte réduction de la section transversale des prismes. La détérioration du mortier de laitier activé par les alcalins se présente sous la forme de fissures sur les bords des spécimens, qui augmentent avec le temps d'exposition. Le mortier de laitier activé par l'hydroxyde de sodium (9NH) présente également des pertes de petites portions des couches externes.

Le laitier activé par le silicate de sodium (6NS05) montre une augmentation de la section transversale, qui était en moyenne de 43x43 mm², en raison de la formation de produits expansifs insolubles.

Tous les mortiers exposés à l'acide chlorhydrique ont subi une détérioration complète des noyaux des éprouvettes, malgré la faible perte de masse et aucune résistance mécanique n'a été développée après un an d'exposition. En revanche, pour les mortiers exposés à l'acide sulfurique, on observe des noyaux non endommagés avec un diamètre de 18 mm, 10 mm et 22 mm pour les mortiers 6NS05, 9NH et 15NC respectivement, et une section transversale de 12x12 mm² pour le mortier de référence. On note que le laitier activé par le carbonate de sodium présente le noyau non endommagé le plus grand dans l'acide sulfurique.

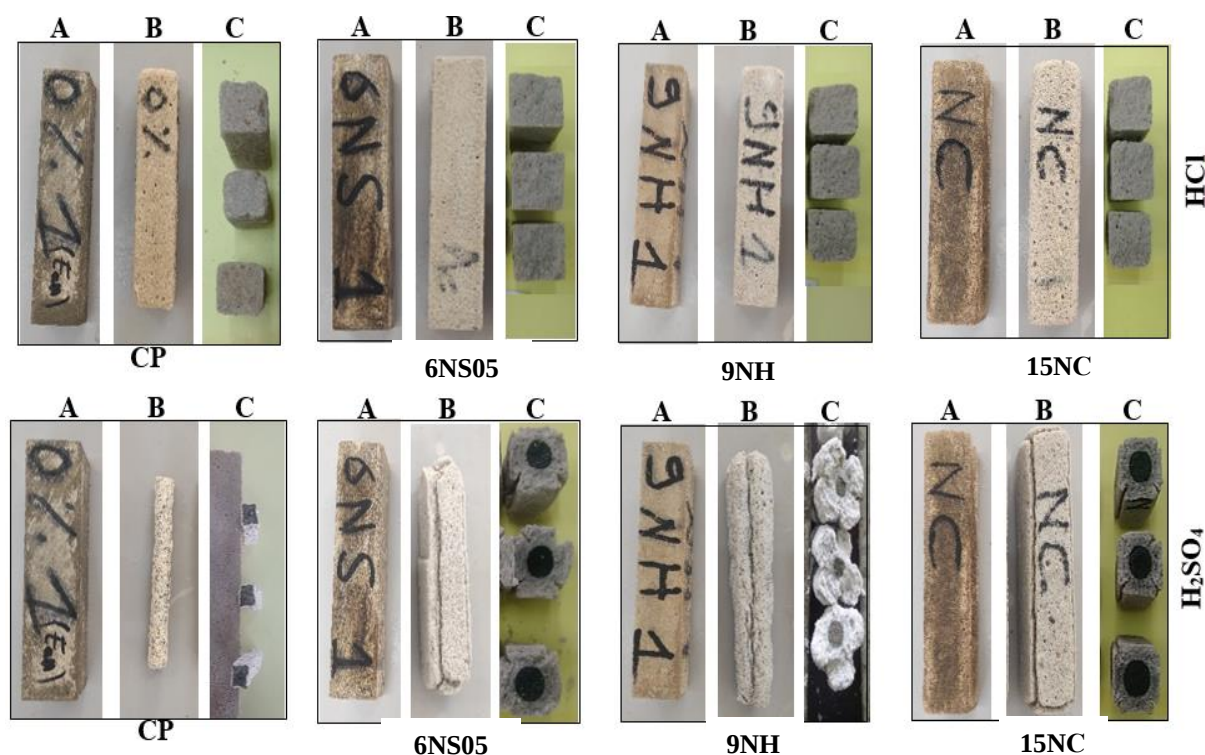


Figure IV.26 Photographies des échantillons de laitier activé par les alcalins après 12 mois d'exposition à 3% HCl et 3% H₂SO₄. (A: Conservé dans l'eau B: Exposé à l'acide C: Section transversale).

Les mortiers à base de laitier activé par les alcalins ont démontré une plus grande résistance que le mortier de ciment Portland lorsqu'ils ont été exposés à l'acide HCl et H₂SO₄. Ces mortiers ont également présenté des pertes de masse plus faibles et des noyaux non endommagés plus grands que le mortier de ciment Portland. Cette résistance élevée est due à la teneur en calcium plus faible du laitier, à l'absence de portlandite (indiquée par les diffractogrammes DRX et l'analyse TG), et à la formation d'un gel C-(A)-S-H avec un faible rapport Ca/Si. Cela a empêché la précipitation des sels, réduit la perméabilité initiale et assuré une grande stabilité dans l'acide [141].

L'anion de l'acide a une grande influence sur la durabilité des échantillons car il a réagi avec les ions calcium du laitier pour former un sel de l'acide attaquant. Les pertes de masse ont été plus importantes

pour les mortiers exposés à l'acide sulfurique que pour ceux exposés à l'acide chlorhydrique. Dans la solution d'acide sulfurique, la réaction entre l'acide sulfurique et les ions calcium a formé de grandes quantités de produits expansifs tels que le gypse, ce qui a entraîné une forte détérioration des échantillons. Les fissures formées sur les bords de ces échantillons ont facilité la pénétration des ions acides, ce qui a encore détérioré le matériau par la lixiviation des ions de calcium [108]. La formation de produits expansifs a également entraîné une augmentation des sections transversales, comme dans le cas du mortier 8NS05. Cet effet de l'acide sulfurique sur le laitier activé au Na_2SiO_3 a été observé par Aliques-Granero et al. [109]. Dans le cas de l'acide chlorhydrique, les ions chlorure ont réagi avec les ions de calcium et ont formé de petites quantités de chlorure de calcium. Ce sel est très soluble et s'échappe du béton par les pores ou en créant des vides qui détériorent l'éprouvette [108]. Dans ces cas, les petites quantités de chlorure de calcium précipitées ont entraîné une lixiviation et une détérioration moindres des échantillons par rapport à ceux exposés à l'acide sulfurique.

Les échantillons de mortier à base de laitier activés avec de l'hydroxyde de sodium ou un mélange d'hydroxyde de sodium et de silicate de sodium ont réagi de manière similaire à l'acide chlorhydrique, tandis que l'activation au carbonate de sodium a montré une résistance moindre à l'acide chlorhydrique, mais une forte résistance à l'acide sulfurique par rapport aux deux autres types activateurs. Selon Ye et al. [142], les anions carbonates ont inhibé la précipitation d'ettringite dans le laitier activé par le carbonate de sodium, ce qui a conféré une résistance accrue de cet échantillon à l'acide sulfurique. En revanche, l'utilisation de l'activateur de carbonate de sodium a entraîné une augmentation du volume total des pores et de la perméabilité des ions [143], dans le cas des ions de chlorure, cette augmentation a permis une formation accrue de sels de chlorure et a donc engendré une détérioration plus importante du matériau dans l'acide chlorhydrique.

IV.3 Conclusion

Ce chapitre étudie les caractéristiques et les propriétés des pâtes et des mortiers fabriqués à partir de ciment Portland, de ciment au laitier à différents pourcentages et de laitier activé par les alcalins. Les résultats des essais effectués sur les pâtes et les mortiers indiquent que la substitution du ciment par du laitier prolonge le temps de prise et affecte la résistance mécanique à court terme. Toutefois, en fonction du pourcentage de substitution de laitier, elle peut atteindre et même dépasser la résistance du ciment Portland à long terme. La substitution du ciment par 30 % de laitier réduit la résistance à la compression de 42 % après 2 jours, mais elle est supérieure à celle du ciment Portland après un an en raison de la formation de CSH à partir de la réaction pouzzolanique du laitier. De plus, la présence de laitier améliore la maniabilité du mortier et réduit la quantité d'eau nécessaire pour atteindre la consistance normale. En outre, l'incorporation de laitier au ciment diminue la chaleur d'hydratation, le retrait de séchage et

améliore la résistance à l'acide sulfurique, à l'acide chlorhydrique et à l'attaque des sulfates proportionnellement au taux de remplacement du laitier. Cette réduction de l'expansion à l'attaque des sulfates et de la perte de masse dans l'acide sulfurique et hydraulique est d'environ 94 %, 11 % et 22 % respectivement après un an d'immersion pour le mortier à 50 % de laitier par rapport au ciment Portland. Le taux de détérioration du mortier dans un environnement sulfaté diminue avec l'augmentation de la teneur en laitier dans le ciment. Il en va de même pour la détérioration dans l'acide hydrochlorique et sulfurique, qui montre une augmentation de la résistance à l'acide avec l'augmentation du taux de substitution de laitier.

Pour les mortiers à base de laitier activé par des alcalins, leur maniabilité est supérieure à celle du mortier de ciment portland. Cette maniabilité s'améliore avec l'augmentation du module de silicate. La prise de ces liants semble être plus rapide que celle du ciment portland, et l'augmentation des dosages de Na_2O , NaOH et Na_2CO_3 réduit le temps de prise. Les mortiers de laitier activé par le silicate de sodium avec un module de silicate et un dosage de Na_2O élevés présentent les résistances à la compression les plus élevées. Des dosages plus élevés d'hydroxyde de sodium et de carbonate de sodium améliorent les résistances à la compression et à la traction par flexion, mais elles restent inférieures à celles du mortier de ciment portland. Il est important de noter que l'activation de laitier par l'hydroxyde de sodium développe la résistance mécanique la plus faible par rapport aux autres activateurs.

En ce qui concerne le retrait, les mortiers de laitier activé par les alcalins présentent les valeurs les plus élevées par rapport au mortier de ciment portland. De plus, le retrait de séchage du mortier augmente généralement avec l'augmentation du module de silicate et du dosage de Na_2O . Les mortiers de laitier activé par l'hydroxyde de sodium et le carbonate de sodium présentent un retrait inférieur à celui des mortiers de laitier activé par le silicate de sodium.

Les résultats de l'analyse DRX et TG/DTG indiquent que le produit principal des pâtes de laitier activées par les alcalins est le C-(A)-S-H. Toutefois, d'autres produits cristallins se forment en fonction du type d'activateur utilisé.

Les mortiers de laitier activés par les alcalins présentent une grande stabilité dans un environnement sulfaté, montrant une réduction de plus de 95% de l'expansion par rapport au mortier de ciment portland. En outre, l'attaque d'acide sulfurique est plus agressive que l'attaque d'acide chlorhydrique en termes de perte de masse. Les mortiers de laitier activés par l'hydroxyde de sodium et le silicate de sodium présentent la meilleure résistance à l'acide chlorhydrique.

L'attaque à l'acide chlorhydrique entraîne une faible perte de masse, mais une détérioration complète du cœur de l'éprouvette, qui ne présente aucune capacité de liaison. En revanche, lors de l'exposition à l'acide sulfurique, on observe une perte de masse élevée, mais le noyau de l'échantillon n'est pas endommagé. L'activation du laitier par le carbonate de sodium confère au liant une forte résistance à

l'attaque d'acide sulfurique en termes de perte de masse et de détérioration des éprouvettes par rapport aux autres activateurs, mais présente une faible résistance mécanique à court terme.

L'exposition des éprouvettes de mortier à base de laitier activé par les alcalins à l'acide sulfurique entraîne des fissures aux bords des prismes. À l'inverse, les échantillons de ciment Portland et de ciment de laitier ne présentent pas de fissures, mais une forte détérioration par érosion qui entraîne une forte réduction de la section transversale.



Conclusions générales et perspectives



Conclusions générales et perspectives

L'objectif de ce travail est de valoriser le laitier d'El-Hadjar dans l'industrie du ciment afin de développer un liant durable et de contribuer à la protection de l'environnement en réduisant les émissions liées à l'industrie du ciment tout en recyclant un déchet sidérurgique. Cette valorisation peut être obtenue en substituant le ciment par le laitier et en activant ce dernier par les alcalins. Le but principal est d'évaluer les propriétés des laitiers activés par l'hydroxyde de sodium, le silicate de sodium et le carbonate de sodium à différents dosages, et de les comparer avec le ciment au laitier et le ciment Portland. Les résultats trouvés montrent que :

- ✓ Le laitier activé par les alcalins forme principalement du C-(A)-S-H, mais d'autres produits d'hydratation sont également formés en fonction du type d'activateur utilisé. En outre, le laitier activé par les alcalins se caractérise par un temps de prise court et une faible chaleur d'hydratation, mais il développe un retrait au séchage et une maniabilité élevés par rapport au ciment Portland et au ciment au laitier.
- ✓ Les mortiers de laitier activés par l'hydroxyde de sodium et le carbonate de sodium présentent un retrait au séchage inférieur à celui des mortiers de laitier activés par le silicate de sodium.
- ✓ L'augmentation du dosage de l'activateur alcalin augmente la maniabilité, la résistance mécanique, le retrait au séchage et la chaleur d'hydratation, mais diminue le temps de prise.
- ✓ L'activation du laitier par le silicate de sodium développe la résistance à la compression la plus élevée par rapport aux autres activateurs, même supérieure à celle du ciment Portland pour un dosage élevé d'oxyde de sodium et de module de silicate. En revanche, l'activation par l'hydroxyde de sodium présente les résistances les plus faibles. L'activation par le carbonate de sodium développe des résistances faibles à court terme en raison du faible pH de la solution, mais à long terme, les résistances sont fortement augmentées en raison de la formation des produits d'hydratation, bien que restant inférieures à celles du mortier de ciment Portland.
- ✓ L'augmentation du module de silicate pour l'activation du laitier par le silicate de sodium améliore l'ouvrabilité, la résistance mécanique et le temps de prise, mais génère une valeur élevée de retrait au séchage, augmentant respectivement de 5, 8 et 10 fois pour le module du silicate de 0,5, 0,75 et 1 par rapport au retrait du ciment Portland.
- ✓ En ce qui concerne l'utilisation du ciment au laitier, il est important de noter que le remplacement partiel du ciment par du laitier peut augmenter le temps de prise et réduire la résistance mécanique à court terme. Cependant, cette substitution peut également permettre d'atteindre, voire de dépasser, la résistance du ciment Portland à long terme, en fonction du taux de substitution du laitier. Par exemple, une substitution de 30% de laitier réduit la résistance à la

compression de 42% après 2 jours, mais cette résistance devient supérieure à celle du ciment Portland après un an, grâce à la formation de CSH résultant de la réaction pouzzolanique du laitier.

- ✓ L'incorporation de laitier dans le ciment peut améliorer la maniabilité du mortier et réduire la quantité d'eau nécessaire pour atteindre la consistance normale. En effet, le laitier peut améliorer la fluidité du mélange. De plus, cette incorporation peut réduire la chaleur d'hydratation, le retrait de séchage et améliorer aussi la résistance aux attaques des sulfates et des acides (sulfurique et chlorhydrique), proportionnellement au taux de remplacement du laitier. Par exemple, un mortier à base de 50% de laitier présente une réduction d'environ 94% de l'expansion et une réduction de perte de masse de l'ordre de 11% et 22% respectivement dans l'acide sulfurique et chlorhydrique, après un an d'immersion, par rapport au ciment Portland.
- ✓ Le taux de détérioration du mortier et la réduction de sa résistance dans un environnement sulfaté diminuent avec l'augmentation de la teneur en laitier dans le ciment. De même, la détérioration dans l'acide sulfurique et chlorhydrique montre une augmentation de la résistance à l'acide avec l'augmentation du taux de substitution du laitier.
- ✓ Les mortiers de laitier activés par les alcalins sont très stables dans un environnement sulfaté, avec une réduction de l'expansion de plus de 95 % par rapport au mortier de ciment Portland. Les mortiers de laitier activés par l'hydroxyde de sodium et le silicate de sodium présentent la meilleure résistance à l'acide chlorhydrique, avec seulement 14% de perte de masse. En revanche, l'activation du laitier par le carbonate de sodium montre le liant le plus résistant à l'acide sulfurique en termes de perte de masse et de détérioration des échantillons par rapport aux autres activateurs.
- ✓ La détérioration des échantillons de mortier de laitier activé par les alcalins exposés à l'acide sulfurique se traduit par des fissures sur les bords des prismes, contrairement aux échantillons de ciment Portland et de ciment au laitier qui ne présentent pas de fissures, mais dont la section transversale est fortement réduite. Ainsi, l'attaque d'acide sulfurique montre une plus grande agressivité que l'attaque d'acide chlorhydrique en termes de perte de masse. Bien que la perte de masse du mortier lors de l'attaque d'acide chlorhydrique soit faible, elle entraîne une détérioration complète du cœur de l'éprouvette, qui n'a aucune capacité de liaison. Le comportement opposé se produit lors de l'exposition à l'acide sulfurique, qui entraîne une perte de masse élevée mais la présence d'un noyau d'échantillon non endommagé.

Concernant la partie béton, l'étude a été menée en utilisant du ciment Portland, du ciment contenant 30% et 50% de laitier, ainsi que du laitier activé par du silicate de sodium (avec le meilleur dosage). Les résultats montrent que :

- ✓ L'augmentation du taux de substitution du laitier améliore l'ouvrabilité du béton et réduit sa résistance mécanique à court terme. Cependant, à long terme, le béton à base de ciment au laitier présente une amélioration de la résistance qui devient similaire à celle développée par le ciment Portland.
- ✓ Les effets de la substitution du laitier sur le retrait et la perte de masse dans l'acide sulfurique ont été trouvés dans le béton, tout comme dans le mortier, mais avec des valeurs plus faibles dans le béton.
- ✓ Le béton à base de laitier activé par les alcalins présente une ouvrabilité et une résistance à la traction par flexion élevées. Il représente également le meilleur choix en termes de résistance à l'acide sulfurique, avec une perte d'environ 8% après un an d'exposition, soit une réduction de 68% de la perte de masse par rapport au béton de référence. Cependant, il présente des valeurs élevées de retrait, qui sont d'environ 1000 $\mu\text{m}/\text{mm}$ à 12 mois.
- ✓ En ce qui concerne les propriétés d'absorption, la substitution du ciment par du laitier diminue la sorption capillaire mais augmente l'absorption totale et la porosité. Le béton à base de laitier activé par les alcalins présente la sorption capillaire la plus faible, avec une absorption d'eau totale et une porosité élevée. On peut dire que l'avancement en âge diminue la porosité, l'absorption totale et capillaire d'eau pour tous les types de béton.
- ✓ Le mode de cure joue un rôle déterminant dans les propriétés d'absorption du béton. Par exemple, le stockage du béton à l'air libre affecte l'absorption capillaire, entraînant une forte augmentation du coefficient de sorptivité. Ce coefficient est multiplié par 4, 6, 12 et 16 respectivement pour les bétons à base de ciment Portland, ciment de 30% de laitier, ciment de 50% de laitier et laitier activé par les alcalins, par rapport au béton soumis à la cure à l'âge de 28 jours.
- ✓ La vitesse ultrasonique des bétons diminue avec l'âge. Cette variation de la vitesse de propagation dans le béton est en très bon accord avec l'évolution de la résistance mécanique, de la densité et de la porosité. La vitesse de propagation augmente avec l'augmentation de la résistance mécanique et de la densité et avec la diminution de la porosité.
- ✓ Le béton à base de laitier activé par les alcalins présente le même comportement de retrait et de perte de masse dans l'acide sulfurique que les mortiers mais à faible valeur. Cependant, il présente une réduction du retrait et de la perte de masse dans l'acide de plus de 70%. Contrairement au mécanisme de dégradation dans l'acide sulfurique qui ne montre aucune fissure aux bords des éprouvettes de béton à base de laitier activé par les alcalins. Les autres types de béton montrent une faible réduction de la section transversale par rapport au mortier du même type de liant.

Au final, l'utilisation du laitier d'El-Hadjar comme substitution dans le ciment offre de nombreux avantages. Cela améliore la maniabilité et la possibilité de coulage dans les zones sèches en réduisant la chaleur d'hydratation et le retrait au séchage. Cependant, cette substitution entraîne une résistance mécanique plus faible à court terme pour des taux élevés de remplacement du laitier. Pour résoudre ce problème, il est recommandé d'accélérer le mécanisme d'hydratation du ciment à haute teneur en laitier en utilisant des additifs tel que les alcalins pour améliorer ses propriétés et ses caractéristiques à court terme. Ces techniques peuvent aider à augmenter la résistance mécanique du béton tout en conservant les avantages de l'utilisation du laitier d'El-Hadjar. En fin de compte, l'utilisation du laitier d'El-Hadjar dans le ciment peut être bénéfique, mais nécessite une approche réfléchie pour maximiser les avantages tout en minimisant les inconvénients.

Les liants à base de laitier activé par les alcalins constituent une solution écologique et durable. Ils offrent une bonne contribution à la protection de l'environnement ainsi qu'une performance de durabilité satisfaisante, présentant des résultats d'essais encourageant leur utilisation dans des environnements agressifs. Cependant, certaines propriétés telles que le temps de prise et la réduction rapide de la maniabilité doivent être optimisées et améliorées pour les rendre commercialement disponibles.

Des études supplémentaires sont nécessaires pour mieux évaluer les performances des liants aux laitiers activées par les alcalins, on cite l'effet du type et du dosage de l'activateur sur la fatigue, l'adhérence, la corrosion, la carbonatation et la diffusion des ions chlorure et des gaz. Il serait également intéressant d'étudier la possibilité de produire des liants à base de laitiers activées par des alcalins sous forme de poudre sèche, ce qui permettrait de produire un ciment de laitier activé par les alcalins prêt à l'emploi et pouvant être emballé dans des sacs.



Références bibliographiques



Références bibliographiques

- [1] Neville, A. M. (2011). Portland cement, in "properties of concrete". 5th edn., Harlow, England
- [2] Peter, L., Cathleen, H., Erich, R., Jean-Gabriel, H., Kertin, W., & Thomas, S. (2015). Guide pratique du béton: Concevoir et mettre en œuvre des bétons durables.
- [3] Baroghel-Bouny, V. (1994). *Caractérisation microstructurale et hydrique des pâtes de ciment et des bétons ordinaires et à très hautes performances* (Doctoral dissertation, Ecole Nationale des Ponts et Chaussées).
- [4] Taylor, H. F. W. (1990). Portland cement and its major constituent phases. in "Cement chemistry", 1-32.
- [5] Taylor, H. F. W. (1990). Properties of Portland clinker and cement. in "Cement chemistry", 89-112.
- [6] Chen, M., Blanc, D., Gautier, M., Mehu, J., & Gourdon, R. (2013). Environmental and technical assessments of the potential utilization of sewage sludge ashes (SSAs) as secondary raw materials in construction. *Waste management*, 33(5), 1268-1275
- [7] Laakri, M. (2020). *Influence des ajouts locaux sur les propriétés physico-chimique et mécanique de la pâte cimentaire* (Doctoral dissertation).
- [8] Bresson, A. (2006). *Influence de la minéralogie sur le comportement des mortiers de ciment au jeune âge* (Doctoral dissertation, Université Laval).
- [9] Tokyay, M. (2016). Effects of mineral admixtures on hydration of portland cement in "Cement and concrete mineral admixtures" CRC Press 49-78.
- [10] Odler, I., (1988) Hydration, setting and hardening of portland cement, in "Lea's Chemistry of Cement and Concrete" 4th Ed., London: Ed. P.C. Hewlett, 241 - 289
- [11] Vanhamme, G. (2019). *Etude de la réactivité des laitiers de haut-fourneau dans les CEM III*. Éditions universitaires européennes.
- [12] Lothenbach, B., Le Saout, G., Gallucci, E., & Scrivener, K. (2008). Influence of limestone on the hydration of Portland cements. *Cement and Concrete Research*, 38(6), 848-860.
- [13] Aïtcin, P. C., & Flatt, R. J., (2015) Portland cement, in "Science and technology of concrete admixtures", Woodhead publishing, 27-52.
- [14] Planetoscope - Statistiques : Production mondiale de ciment.
<https://www.planetoscope.com/matieres-premieres/1708-production-mondiale-de-ciment.html>
(consulté le 15 mars 2023)
- [15] Principaux pays producteurs de ciment 2014–2021, Statista.
<https://fr.statista.com/statistiques/570415/principaux-pays-producteurs-de-ciment-dans-le-monde/>
(consulté le 15 mars 2023).
- [16] Ali, M. B., Saidur, R., & Hossain, M. S. (2011). A review on emission analysis in cement industries. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 15(5), 2252-2261.

- [17] Deja, J., Uliasz-Bochenczyk, A., & Mokrzycki, E. (2010). CO₂ emissions from Polish cement industry. *International Journal of Greenhouse Gas Control*, 4(4), 583-588.
- [18] Wahl, S. (2018). *Nouvelle technologie de concentration de CO₂ intégrée à la cimenterie: étude d'un nouveau procédé de décarbonatation* (Doctoral dissertation).
- [19] Hoenig, V., Hoppe, H., & Emberger, B. (2007). Carbon capture technology-options and potentials for the cement industry. *PCA R&D Serial*, 3022, 98.
- [20] Habert, G., Miller, S. A., John, V. M., Provis, J. L., Favier, A., Horvath, A., & Scrivener, K. L. (2020). Environmental impacts and decarbonization strategies in the cement and concrete industries. *Nature Reviews Earth & Environment*, 1(11), 559-573.
- [21] Shah, S. P., Hou, P., & Konsta-Gdoutos, M. S. (2016). Nano-modification of cementitious material: Toward a stronger and durable concrete. *Journal of Sustainable Cement-Based Materials*, 5(1-2), 1-22.
- [22] Silvestre, J., Silvestre, N., & De Brito, J. (2016). Review on concrete nanotechnology. *European Journal of Environmental and Civil Engineering*, 20(4), 455-485.
- [23] Wang, D., Shi, C., Farzadnia, N., Shi, Z., & Jia, H. (2018). A review on effects of limestone powder on the properties of concrete. *Construction and building materials*, 192, 153-166.
- [24] Poudyal, L., & Adhikari, K. (2021). Environmental sustainability in cement industry: An integrated approach for green and economical cement production. *Resources, Environment and Sustainability*, 4, 100024.
- [25] Zait, M. Bidaoui, C., (2017). Industrie de ciment. Revue du ministère de l'industrie et des mines.
- [26] Moranville-Regourd, M., (1998). Cements made from blastfurnace slag. in "Lea's Chemistry of Cement and Concrete" Butterworth-Heinemann, 637-678.
- [27] Yuksel, I., (2018). Blast-furnace slag, in "Waste and Supplementary Cementitious Materials in Concrete" Éd. Woodhead Publishing. 361-415
- [28] Thomas, C., Rosales, J., Polanco, J. A., & Agrela, F. (2019). Steel slags. In "New trends in eco-efficient and recycled concrete" Woodhead Publishing, 169-190.
- [29] Hadj Sadok, A., Kenai, S., & Courard, L. (2011). Perméabilité au gaz et aux ions chlore des mortiers à base de laitier de faible hydraulicité. In *Séminaire international Innovation et Valorisation dans le génie civil et les matériaux de construction*.
- [30] Abdelkader, B., El-Hadj, K., & Karim, E. (2010). Efficiency of granulated blast furnace slag replacement of cement according to the equivalent binder concept. *Cement and concrete composites*, 32(3), 226-231.
- [31] Criado, M., Ke, X., Provis, J. L., & Bernal, S. A. (2017). Alternative inorganic binders based on alkali-activated metallurgical slags. In *Sustainable and Nonconventional Construction Materials using Inorganic Bonded Fiber Composites* (pp. 185-220). Woodhead Publishing.
- [32] Lewis, R., Sear, L., Wainwright, P., & Ryle, R., (2003) Cementitious additions. in "Advanced Concrete Technology Set" 3-66.

- [33] Behim, M. (2005). Sous produits industriels et développement durable: réactivité, rôle et durabilité des laitiers d'el hadjar dans les matériaux a matrice cimentaire. *Doctorat université Badji Mokhtar Annaba-Algérie*.
- [34] Houzé, C. (2013). *Étude de la valorisation des laitiers de l'industrie sidérurgique et de production des alliages silico manganèse* (Doctoral dissertation, Paris Est).
- [35] Grubeša, I. N., Barišić, I., Fucic, A., & Bansode, S. S. (2016). Application of blast furnace slag in civil engineering. *Characteristics and Uses of Steel Slag in Building Construction; Elsevier BV: Amsterdam, The Netherlands*, 51-66.
- [36] Naceri, A., & Messaoudene, I. (2006). Effet de l'activation mécanique du laitier de haut fourneau sur le comportement mécanique du mortier. *Lebanese Science Journal*, 7(2), 85-96.
- [37] Benghazi, Z., & Zeghichi, L. (2008). Le ciment au laitier sans clinker: Activation mixte. *Séminaire National de Génie Civil « SNGC08 »*.
- [38] Živica, V. (2007). Effects of type and dosage of alkaline activator and temperature on the properties of alkali-activated slag mixtures. *Construction and Building Materials*, 21(7), 1463-1469.
- [39] Haha, M. B., Lothenbach, B., Le Saout, G., & Winnefeld, F. (2012). Influence of slag chemistry on the hydration of alkali-activated blast-furnace slag—Part II: Effect of Al₂O₃. *Cement and Concrete Research*, 42(1), 74-83.
- [40] Fernández-Jiménez, A., & Puertas, F. (2003). Effect of activator mix on the hydration and strength behaviour of alkali-activated slag cements. *Advances in cement research*, 15(3), 129-136.
- [41] Fernández-Jiménez, A., & Puertas, F. (2001). Setting of alkali-activated slag cement. Influence of activator nature. *Advances in Cement Research*, 13(3), 115-121.
- [42] Zeghichi, L. (2006). *Etude des bétons basiques à base des différents granulats* (Doctoral dissertation, Université Mohamed Khider Biskra).
- [43] Maslehuddin, M., Sharif, A. M., Shameem, M., Ibrahim, M., & Barry, M. S. (2003). Comparison of properties of steel slag and crushed limestone aggregate concretes. *Construction and building materials*, 17(2), 105-112.
- [44] Abdel-Gawwad, H. A., García, S. V., & Hassan, H. S. (2018). Thermal activation of air cooled slag to create one-part alkali activated cement. *Ceramics International*, 44(12), 14935-14939.
- [45] Garcia-Lodeiro, I., Palomo, A., & Fernández-Jiménez, A. (2015). Crucial insights on the mix design of alkali-activated cement-based binders. In *Handbook of alkali-activated cements, mortars and concretes* (pp. 49-73). Woodhead Publishing.
- [46] Palomo, A.; Krivenko, P.; Garcia-Lodeiro, I.; Kavalerova, E.; Maltseva, O.; Fernández-Jiménez, A. (2014) A review on alkaline activation: new analytical perspectives. *Materiales de Construcción*. 64(315), e022
- [47] Krizan, D., & Zivanovic, B. (2002). Effects of dosage and modulus of water glass on early hydration of alkali-slag cements. *Cement and concrete research*, 32(8), 1181-1188.

- [48] Zuo, Y., Nedeljković, M., & Ye, G. (2019). Pore solution composition of alkali-activated slag/fly ash pastes. *Cement and Concrete Research*, 115, 230-250.
- [49] Gebregziabihier, B. S., Thomas, R. J., & Peethamparan, S. (2016). Temperature and activator effect on early-age reaction kinetics of alkali-activated slag binders. *Construction and Building Materials*, 113, 783-793.
- [50] Reddy, K. C., & Subramaniam, K. V. (2020). Blast furnace slag hydration in an alkaline medium: influence of sodium content and sodium hydroxide molarity. *Journal of Materials in Civil Engineering*, 32(12), 04020371.
- [51] Tan, H., Deng, X., He, X., Zhang, J., Zhang, X., Su, Y., & Yang, J. (2019). Compressive strength and hydration process of wet-grinded granulated blast-furnace slag activated by sodium sulfate and sodium carbonate. *Cement and Concrete Composites*, 97, 387-398.
- [52] Shi, C., Krivenko, P. V., & Roy, D. (2006). Hydration and microstructure of alkali-activated slag cements. *Alkali-activated cements and concrete*. Oxford: Taylor and Francis, 66.
- [53] Neto, A. A. M., Cincotto, M. A., & Repette, W. (2010). Mechanical properties, drying and autogenous shrinkage of blast furnace slag activated with hydrated lime and gypsum. *Cement and concrete composites*, 32(4), 312-318.
- [54] Odler, I. (2000). Cements containing ground granulated blast furnace slag in “Special inorganic cements”, Ed. *Library Binding, Great Britain*, 107-125.
- [55] Michel, M. (2008). *Accélération de ciment au laitier par du ciment sulfo-alumineux* (Doctoral dissertation, Lyon, INSA).
- [56] Chang, J. J., Yeih, W., & Hung, C. C. (2005). Effects of gypsum and phosphoric acid on the properties of sodium silicate-based alkali-activated slag pastes. *Cement and Concrete Composites*, 27(1), 85-91.
- [57] Liu, J., Hu, L., Tang, L., Zhang, E. Q., & Ren, J. (2020). Shrinkage behaviour, early hydration and hardened properties of sodium silicate activated slag incorporated with gypsum and cement. *Construction and Building Materials*, 248, 118687.
- [58] Park, C., Sim, J., & Lee, J. (2009). Fundamental property of chloride inhibiting and low heat cement for marine concrete structures. *Journal of Advanced Concrete Technology*, 7(1), 135-142.
- [59] Escalante, J. I., Gomez, L. Y., Johal, K. K., Mendoza, G., Mancha, H., & Mendez, J. (2001). Reactivity of blast-furnace slag in Portland cement blends hydrated under different conditions. *Cement and Concrete Research*, 31(10), 1403-1409.
- [60] Öner, M. (2000). A study of intergrinding and separate grinding of blast furnace slag cement. *Cement and concrete research*, 30(3), 473-480.
- [61] Darquennes, A., Staquet, S., Delplancke-Ogletree, M. P., & Espion, B. (2011). Effect of autogenous deformation on the cracking risk of slag cement concretes. *Cement and Concrete Composites*, 33(3), 368-379.
- [62] Boubekeur, T., Boulekbache, B., Salhi, M., Ezziane, K., & Kadri, E. H. (2020). Beneficial Effect of Incorporation of Slag on the Hydration Heat, Mechanical Properties and Durability of Cement

Containing Limestone Powder. In *MATEC Web of Conferences* (Vol. 330, p. 01047). EDP Sciences.

- [63] Lothenbach, B., Scrivener, K., & Hooton, R. D. (2011). Supplementary cementitious materials. *Cement and concrete research*, 41(12), 1244-1256.
- [64] Caijun, S., & Yinyu, L. (1989). Investigation on some factors affecting the characteristics of alkali-phosphorus slag cement. *Cement and Concrete Research*, 19(4), 527-533.
- [65] Shi, C. Krivenko, P.V. Roy, D., (2006). Alkaline activators. in “*Alkali-Activated Cements and Concretes*” Edition Taylor & Francis, 6-29.
- [66] Jacquemot, F. (2014). *Accélération du durcissement des liants à base de laitier de haut fourneau pour les produits préfabriqués en béton* (Doctoral dissertation, Lille 1).
- [67] Lawrence, C. D. (1998). The production of low-energy cements. in “*Lea’s chemistry of cement and concrete*” Fourth edition. 421-470.
- [68] Adesina, A. D. (2018). Effect of green activators on the properties of alkali activated materials: a review. *RILEM Publications*, 1, 431-436.
- [69] Turner, L. K., & Collins, F. G. (2013). Carbon dioxide equivalent (CO₂-e) emissions: A comparison between geopolymers and OPC cement concrete. *Construction and building materials*, 43, 125-130.
- [70] Palomo, A., Maltseva, O., Garcia-Lodeiro, I., & Fernández-Jiménez, A. (2021). Portland Versus Alkaline Cement: Continuity or Clean Break: “A Key Decision for Global Sustainability”. *Frontiers in Chemistry*, 9, 705475.
- [71] Bai, Y., Collier, N. C., Milestone, N. B., & Yang, C. H. (2011). The potential for using slags activated with near neutral salts as immobilisation matrices for nuclear wastes containing reactive metals. *Journal of nuclear materials*, 413(3), 183-192.
- [72] Shi, C., & Day, R. L. (1995). A calorimetric study of early hydration of alkali-slag cements. *Cement and concrete Research*, 25(6), 1333-1346.
- [73] Atiş, C. D., Bilim, C., Çelik, Ö., & Karahan, O. (2009). Influence of activator on the strength and drying shrinkage of alkali-activated slag mortar. *Construction and building materials*, 23(1), 548-555.
- [74] Shi, C. (1996). Strength, pore structure and permeability of alkali-activated slag mortars. *Cement and concrete research*, 26(12), 1789-1799.
- [75] Wang, S. D., Scrivener, K. L., & Pratt, P. L. (1994). Factors affecting the strength of alkali-activated slag. *Cement and concrete research*, 24(6), 1033-1043.
- [76] Fernández-Jiménez, A., Palomo, J. G., & Puertas, F. (1999). Alkali-activated slag mortars: mechanical strength behaviour. *Cement and concrete research*, 29(8), 1313-1321.
- [77] Bougara, A., Lynsdale, C., & Ezziane, K. (2009). Activation of Algerian slag in mortars. *Construction and Building Materials*, 23(1), 542-547.
- [78] Schwiete, H.E., and Dölbor, F. "The effect of the cooling conditions and the chemical composition on the hydraulic properties of haematitic slags" ; (in German); *Forschungsbericht*

des Landes; 1963. Cited by {Hooton, R. D. (1987). The reactivity and hydration products of blast-furnace slag. In “*Supplementary Cementing Materials for Concrete*”, Ed. Malhotra VM, Canadá, 291-333.}

- [79] Demoulian, E.; Gourdin, P.; Hawthorn, E; and Vernet, C. "Influence of slags chemical composition and texture on their hydraulicity"; (in French); *Proceedings, Seventh International Congress on the Chemistry of Cement* 2(III):89-94; Paris; 1980. Cited by {Hooton, R. D. (1987). The reactivity and hydration products of blast-furnace slag. In “*Supplementary Cementing Materials for Concrete*”, Ed. Malhotra VM, Canadá, 291-333.}
- [80] Pal, S. C., Mukherjee, A., & Pathak, S. R. (2003). Investigation of hydraulic activity of ground granulated blast furnace slag in concrete. *Cement and concrete research*, 33(9), 1481-1486.
- [81] NF P 15-301, Norme française (1994); Liants hydrauliques-Ciments courants: Composition, spécifications et critères de conformité.
- [82] Haha, M. B., Lothenbach, B., Le Saout, G. L., & Winnefeld, F. (2011). Influence of slag chemistry on the hydration of alkali-activated blast-furnace slag—Part I: Effect of MgO. *Cement and Concrete Research*, 41(9), 955-963.
- [83] Tokaya, M., (2016). Blast furnace slag. In “*Cement and concrete mineral admixtures*”, Taylor and Francis Group. 23-28.
- [84] Dubovoy, V. S., Gebler, S. H., Klieger, P., & Whiting, D. A. (1986). *Effects of ground granulated blast-furnace slags on some properties of pastes, mortars, and concretes*. ASTM International.
- [85] Kellouche, Y., & Bougara, A. (2014) Effet de la finesse sur la réactivité du laitier d’El-Hadjar. CMMS14.
- [86] Bakharev, T., Sanjayan, J. G., & Cheng, Y. B. (1999). Effect of elevated temperature curing on properties of alkali-activated slag concrete. *Cement and concrete research*, 29(10), 1619-1625.
- [87] Neville, A. (2004). The confused world of sulfate attack on concrete. *Cement and Concrete research*, 34(8), 1275-1296.
- [88] Alonso, M. C., Menéndez, E., & Criado, M. (2021). Durability of UHPFRC functionalised with nanoadditives due to synergies in the action of sulphate and chloride in cracked and uncracked states. *Mater. Construcc*, 71(344), e264.
- [89] Santillan, L. R., Locati, F., Villagrán Zaccardi, Y. A., & Zega, C. J. (2020). Long-term sulfate attack on recycled aggregate concrete immersed in sodium sulfate solution for 10 years.
- [90] Flatt, R. J., & Scherer, G. W. (2008). Thermodynamics of crystallization stresses in DEF. *Cement and Concrete Research*, 38(3), 325-336.
- [91] Ayub, T., Shafiq, N., Khan, S. U., & Nuruddin, M. (2013). Durability of concrete with different mineral admixtures: a review. *International Journal of Civil, Architectural, Structural and Construction Engineering*, 7(8), 273-284.
- [92] Collepardi, M. (2003). A state-of-the-art review on delayed ettringite attack on concrete. *Cement and concrete Composites*, 25(4-5), 401-407.

- [93] Menéndez, E., Matschei, T., & Glasser, F. P. (2013). Sulfate attack of concrete. *Performance of Cement-Based Materials in Aggressive Aqueous Environments: State-of-the-Art Report, RILEM TC 211-PAE*, 7-74.
- [94] Liu, L., Xie, M., He, Y., Li, Y., Huang, X., Cui, X., & Shi, C. (2020). Expansion behavior and microstructure change of alkali-activated slag grouting material in sulfate environment. *Construction and Building Materials*, 260, 119909.
- [95] Beltrame, N. A. M., da Luz, C. A., Perardt, M., & Hooton, R. D. (2020). Alkali activated cement made from blast furnace slag generated by charcoal: Resistance to attack by sodium and magnesium sulfates. *Construction and Building Materials*, 238, 117710.
- [96] Higgins, D., & Uren, M. (1991). The Effect of GGBS on the Durability of Concrete. *Concrete*, 25(6).
- [97] Pereira, A., Akasaki, J. L., Melges, J. L., Tashima, M. M., Soriano, L., Borrachero, M. V., ... & Payá, J. (2015). Mechanical and durability properties of alkali-activated mortar based on sugarcane bagasse ash and blast furnace slag. *Ceramics International*, 41(10), 13012-13024.
- [98] Allahvedi, A., & Hashemi, H. (2015). Investigating the resistance of alkali-activated slag mortar exposed to magnesium sulfate attack. *International Journal of Civil Engineering*, 13(4), 379-387.
- [99] Li, Q., Li, X., Yang, K., Zhu, X., Gevaudan, J. P., Yang, C., & Basheer, M. (2021). The long-term failure mechanisms of alkali-activated slag mortar exposed to wet-dry cycles of sodium sulphate. *Cement and Concrete Composites*, 116, 103893.
- [100] Aliques-Granero, J., Tognonvi, M. T., & Tagnit-Hamou, A. (2019). Durability study of AAMs: Sulfate attack resistance. *Construction and Building Materials*, 229, 117100.
- [101] Duchesne, J., & Bertron, A. (2013). Leaching of cementitious materials by pure water and strong acids (HCl and HNO₃). *Performance of cement-based materials in aggressive aqueous environments: State-of-the-art report, RILEM TC 211-PAE*, 91-112.
- [102] Beddoe, R. E., & Dorner, H. W. (2005). Modelling acid attack on concrete: Part I. The essential mechanisms. *Cement and concrete research*, 35(12), 2333-2339.
- [103] Zivica, V., & Bajza, A. (2001). Acidic attack of cement based materials—a review.: Part 1. Principle of acidic attack. *Construction and Building materials*, 15(8), 331-340.
- [104] Bakharev, T., Sanjayan, J. G., & Cheng, Y. B. (2003). Resistance of alkali-activated slag concrete to acid attack. *Cement and Concrete research*, 33(10), 1607-1611.
- [105] Zivica, V., & Bajza, A. (2002). Acidic attack of cement-based materials—a review Part 2. Factors of rate of acidic attack and protective measures. *Construction and building materials*, 16(4), 215-222.
- [106] Allahverdi, A., & Škvára, F. R. A. N. T. I. Š. E. K. (2000). Acidic corrosion of hydrated cement based materials. *Ceram. Silikáty*, 44(4), 152-160.
- [107] Siad, H., Mesbah, H. A., Khelafi, H., Kamali-Bernard, S., & Mouli, M. (2010). Effect of mineral admixture on resistance to sulphuric and hydrochloric acid attacks in self-compacting concrete. *Canadian journal of civil engineering*, 37(3), 441-449.

- [108] Thunuguntla, C. S., & Rao, T. G. (2018). Effect of mix design parameters on mechanical and durability properties of alkali activated slag concrete. *Construction and Building Materials*, 193, 173-188.
- [109] Aliques-Granero, J., Tognonvi, T. M., & Tagnit-Hamou, A. (2017). Durability test methods and their application to AAMs: case of sulfuric-acid resistance. *Materials and structures*, 50, 1-14.
- [110] Hu, X., Shi, C., Zhang, Z., & Hu, Z. (2019). Autogenous and drying shrinkage of alkali-activated slag mortars. *Journal of the America*
- [111] Scherer, G. W. (2015). Drying, shrinkage, and cracking of cementitious materials. *Transport in Porous Media*, 110, 311-331.
- [112] Li, J., & Yao, Y. (2001). A study on creep and drying shrinkage of high performance concrete. *Cement and Concrete Research*, 31(8), 1203-1206.
- [113] Courard, L., & Michel, F. (2014). Limestone fillers cement based composites: Effects of blast furnace slags on fresh and hardened properties. *Construction and Building Materials*, 51, 439-445.
- [114] Palacios, M., & Puertas, F. (2007). Effect of shrinkage-reducing admixtures on the properties of alkali-activated slag mortars and pastes. *Cement and concrete research*, 37(5), 691-702.
- [115] Li, Z., Beltran, I. A. F., Chen, Y., Šavija, B., & Ye, G. (2021). Early-age properties of alkali-activated slag and glass wool paste. *Construction and Building Materials*, 291, 123326.
- [116] Aydın, S., & Baradan, B. (2014). Effect of activator type and content on properties of alkali-activated slag mortars. *Composites Part B: Engineering*, 57, 166-172.
- [117] Wang, S. D., & Scrivener, K. L. (1995). Hydration products of alkali activated slag cement. *Cement and Concrete Research*, 25(3), 561-571.
- [118] Wang, S. D., Pu, X. C., Scrivener, K. L., & Pratt, P. L. (1995). Alkali-activated slag cement and concrete: a review of properties and problems. *Advances in cement research*, 7(27), 93-102.
- [119] Hadj-sadok, A., Kenai, S., Courard, L., & Darimont, A. (2011). Microstructure and durability of mortars modified with medium active blast furnace slag. *Construction and Building Materials*, 25(2), 1018-1025.
- [120] Al-Otaibi, S. (2008). Durability of concrete incorporating GGBS activated by water-glass. *Construction and building materials*, 22(10), 2059-2067.
- [121] Tanzer, R. (2010). Dependency of the physical properties of alkali-activated granulated blast furnace slag on the nature of the alkaline activator. In *8th fib PhD Symposium in Kgs, Lyngby, Denmark*.
- [122] Bernal, S. A., de Gutiérrez, R. M., Pedraza, A. L., Provis, J. L., Rodriguez, E. D., & Delvasto, S. (2011). Effect of binder content on the performance of alkali-activated slag concretes. *Cement and concrete research*, 41(1), 1-8.
- [123] Chen, W., & Brouwers, H. J. H. (2007). The hydration of slag, part 1: reaction models for alkali-activated slag. *Journal of materials science*, 42, 428-443.

- [124] “ASTM C 1585-13” American Society for Testing and Materials (2011): Method for Measurement of Rate of Absorption of Water by Hydraulic Cement Concretes
- [125] Palacios, M., Gismara, S., Alonso, M. D. M., de Lacaillerie, J. D. E., Lothenbach, B., Favier, A., ... & Puertas, F. (2021). Early reactivity of sodium silicate-activated slag pastes and its impact on rheological properties. *Cement and Concrete Research*, 140, 106302.
- [126] Criado, M., Fernández-Jiménez, A., Palomo, A., Sobrados, I., & Sanz, J. (2008). Effect of the SiO₂/Na₂O ratio on the alkali activation of fly ash. Part II: ²⁹Si MAS-NMR Survey. *Microporous and Mesoporous Materials*, 109(1-3), 525-534.
- [127] Lu, L., He, Y., & Hu, S. (2009). Binding materials of dehydrated phases of waste hardened cement paste and pozzolanic admixture. *Journal of Wuhan University of Technology-Mater. Sci. Ed.*, 24(1), 140-144.
- [128] Kashani, A., Provis, J. L., Qiao, G. G., & van Deventer, J. S. (2014). The interrelationship between surface chemistry and rheology in alkali activated slag paste. *Construction and Building Materials*, 65, 583-591.
- [129] Awoyera, P., & Adesina, A. (2019). A critical review on application of alkali activated slag as a sustainable composite binder. *Case Studies in Construction Materials*, 11, e00268.
- [130] Yuan, B., Yu, Q. L., & Brouwers, H. J. H. (2017). Time-dependent characterization of Na₂CO₃ activated slag. *Cement and Concrete Composites*, 84, 188-197.
- [131] Kovtun, M., Kearsley, E. P., & Shekhovtsova, J. (2015). Chemical acceleration of a neutral granulated blast-furnace slag activated by sodium carbonate. *Cement and concrete Research*, 72, 1-9.
- [132] Kiiashko, A., Chaouche, M., & Frouin, L. (2021). Effect of phosphonate addition on sodium carbonate activated slag properties. *Cement and Concrete Composites*, 119, 103986.
- [133] Cadore, D. E., da Luz, C. A., & de Medeiros, M. F. (2019). An investigation of the carbonation of alkaline activated cement made from blast furnace slag generated by charcoal. *Construction and Building Materials*, 226, 117-125.
- [134] Lahalle, H., Benavent, V., Trincal, V., Wattez, T., Bucher, R., & Cyr, M. (2021). Robustness to water and temperature, and activation energies of metakaolin-based geopolymer and alkali-activated slag binders. *Construction and Building Materials*, 300, 124066.
- [135] Bernal, S. A., Provis, J. L., Myers, R. J., San Nicolas, R., & van Deventer, J. S. (2015). Role of carbonates in the chemical evolution of sodium carbonate-activated slag binders. *Materials and Structures*, 48, 517-529.
- [136] Collins, F., & Sanjayan, J. G. (2000). Effect of pore size distribution on drying shrinking of alkali-activated slag concrete. *Cement and Concrete Research*, 30(9), 1401-1406.
- [137] Li, J., Yu, Q., Huang, H., & Yin, S. (2019). Difference in the reaction process of slag activated by waterglass solution and NaOH solution. *Structural Concrete*, 20(5), 1528-1540.
- [138] Adesina, A. (2021). Performance and sustainability overview of sodium carbonate activated slag materials cured at ambient temperature. *Resources, Environment and Sustainability*, 3, 100016.

- [139] Komljenović, M., Baščarević, Z., Marjanović, N., & Nikolić, V. (2013). External sulfate attack on alkali-activated slag. *Construction and building materials*, 49, 31-39.
- [140] Vafaei, M., Allahverdi, A., Dong, P., Bassim, N., & Mahinroosta, M. (2021). Resistance of red clay brick waste/phosphorus slag-based geopolymer mortar to acid solutions of mild concentration. *Journal of Building Engineering*, 34, 102066.
- [141] Baščarević, Z. (2015). The resistance of alkali-activated cement-based binders to chemical attack. In “*Handbook of alkali-activated cements”, mortars and concretes* (pp. 373-396). Woodhead Publishing.
- [142] Ye, H., Chen, Z., & Huang, L. (2019). Mechanism of sulfate attack on alkali-activated slag: The role of activator composition. *Cement and Concrete Research*, 125, 105868.
- [143] de Hita, M. J., & Criado, M. (2023). Influence of superplasticizers on the workability and mechanical development of binary and ternary blended cement and alkali-activated cement. *Construction and Building Materials*, 366, 130272.
- [144] Güneyisi, E., & Gesoğlu, M. (2008). A study on durability properties of high-performance concretes incorporating high replacement levels of slag. *Materials and Structures*, 41, 479-493.