



HAL
open science

Etude de la valorisation des laitiers de l'industrie sidérurgique et de production des alliages silicomanganèse

Clément Houze

► **To cite this version:**

Clément Houze. Etude de la valorisation des laitiers de l'industrie sidérurgique et de production des alliages silicomanganèse. Matériaux. UNIVERSITE PARIS-EST, 2013. Français. NNT: . tel-00978351

HAL Id: tel-00978351

<https://theses.hal.science/tel-00978351v1>

Submitted on 14 Apr 2014

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

UNIVERSITÉ —
— PARIS-EST

Thèse présentée pour obtenir le grade de

Docteur de l'Université Paris-Est

Spécialité : Structures et Matériaux

par

Clément Houzé

Ecole Doctorale : SCIENCES, INGENIERIE ET ENVIRONNEMENT

*Etude de la valorisation des laitiers de l'industrie
sidérurgique et de production des alliages
silicomanganèse*

Thèse soutenue le 5 décembre 2013 devant le jury composé de :

Jean Ambroise	<i>Rapporteur</i>
David Bulteel	<i>Rapporteur</i>
André Lecomte	<i>Examineur</i>
François Hanrot	<i>Invité</i>
Nicolas Musikas	<i>Invité</i>
Gilles Nussbaum	<i>Invité</i>
Loïc Divet	<i>Examineur</i>
Thierry Chaussadent	<i>Directeur de thèse</i>
Michel Legret	<i>Co-Directeur de thèse</i>

UNIVERSITÉ
— PARIS-EST



IFSTTAR



Thèse présentée pour obtenir le grade de

Docteur de l'Université Paris-Est

Spécialité : Structures et Matériaux

par

Clément Houzé

Ecole Doctorale : SCIENCES, INGENIERIE ET ENVIRONNEMENT

***Etude de la valorisation des laitiers de l'industrie
sidérurgique et de production des alliages
silicomanganèse***

Thèse soutenue le 5 décembre 2013 devant le jury composé de :

Jean Ambroise	<i>Rapporteur</i>
David Bulteel	<i>Rapporteur</i>
André Lecomte	<i>Examineur</i>
François Hanrot	<i>Invité</i>
Nicolas Musikas	<i>Invité</i>
Gilles Nussbaum	<i>Invité</i>
Loïc Divet	<i>Examineur</i>
Thierry Chaussadent	<i>Directeur de thèse</i>
Michel Legret	<i>Co-Directeur de thèse</i>

Remerciements

Au terme de ce travail, je tiens à exprimer toute ma reconnaissance à celles et ceux qui, de près ou de loin, ont contribué à son élaboration par leurs encouragements et leur aide.

Ce travail a été réalisé au sein de l'Institut Français des Sciences et Technologies des Transports, de l'Aménagement et des Réseaux (Ifsttar) dans le laboratoire Comportement Physico-chimique et Durabilité des Matériaux (CPDM) du Département Matériaux et structures.

Je remercie tout d'abord Thierry Chaussadent, mon directeur de thèse, pour m'avoir encadré et suivi tout au long de cette thèse. Je n'oublierai pas toute l'aide qu'il a pu m'apporter lors de ces années passées à ses côtés, pour sa disponibilité et sa franchise.

Je remercie également Michel Legret, mon co-directeur de thèse pour son aide sur la partie environnementale ainsi que Loïc Divet, directeur du laboratoire CPDM pour m'avoir accueilli au sein du laboratoire et fait découvrir le domaine de la chimie des matériaux de construction. Merci à Stéphane Lavaud pour son aide technique et sa grande disponibilité lors des relectures de ce mémoire. Je vous remercie tous pour vos précieux conseils.

Le support financier de cette thèse CIFRE a été assuré par les sociétés ArcelorMittal, Ecocem et Eramet. Je tiens à remercier François Hanrot, Gilles Franceschini, Delphine Poirier et Jean Marie Delbecq de la société ArcelorMittal, Nicolas Musikas, et Anne-Marie Marion de la société Ecocem ainsi que Gilles Nussbaum, Mathieu Duchamp, Laure Guillot et Henri Jobin de la société Eramet. Je vous remercie tous pour votre présence et votre participation aux nombreuses réunions de suivi, riche de discussions et de conseils qui ont toujours pu, grâce à vous, être des plus constructifs. Je souhaite remercier chaleureusement les personnes qui ont contribué à la rédaction de ce mémoire, notamment Anne-Marie, Delphine et Gilles.

Je remercie les rapporteurs de cette thèse Monsieur Jean Ambroise de l'Insa de Lyon ainsi que Monsieur David Bulteel de l'école des Mines de Douai d'avoir accepté d'examiner mon travail. Je remercie également Monsieur André Lecomte de l'IUT de Nancy d'avoir accepté de présider le jury de ma soutenance de thèse. Je vous en suis très reconnaissant.

Durant ce travail de recherche, j'ai été accueilli dans différentes structures et je tiens à remercier toutes les personnes qui ont contribué à l'avancée des mes travaux, notamment Jonathan Lamboley et Yann Hervé de la société Eramet Trappes, Anne Charlotte Gasser, Casimir Phipps et Damien Surray-Faure du laboratoire du Bourget, ainsi que Dominique

Demare, Nadège Caubrière et Gilles Dormal de l'Ifsttar de Nantes. Merci de m'avoir accueilli pour réaliser mes essais dans le froid pour le broyage des laitiers, au sous sol pour la fabrication des mortiers et dans la campagne nantaise pour les essais de lixiviation.

J'adresse mes remerciements à toutes les personnes qui ont pu m'aider pour les expériences ou les essais au laboratoire de Paris puis de Marne La Vallée : Gérard Platret ainsi que Franck, Bruno, Julien, Béatrice et Arnaud pour les essais de caractérisation, Charlène Castella pour les analyses au MEB et Jean-François Bouteloup pour les essais de malaxage.

J'adresse un grand merci à tout le personnel du laboratoire CPDM qui a participé à mon bien-être au fil des années passées dans cette équipe. Merci à Agnès, Annie, Céline B., Béatrice, Nicolas, Philippe, Dinarzed, Nadia (merci pour des cadeaux des îles!), Sandrine, Issam (bon vent pour la prochaine régates!), Céline M, Florent (felicitaciones!). Merci également à Karim, Philippe B. (bonne retraite !), Fabienne, Marielle, Sandrine, Laetitia, Philippe T.

Je tiens à remercier toutes les personnes présentes tous les matins à la pause café et j'espère qu'elles continueront de s'intéresser aux résultats sportifs de leur club de football Breton favori grâce à Philippe !

Je souhaite remercier chaleureusement tous les doctorants et désormais amis (plus que collègues) pour avoir partagé un moment de vie intense en travail et en bonne humeur ! Merci donc à Hajer, Manuela, Arnaud, Noureddine, Mohamad, Jonathan, Jérémy et bien sûr Jean, Carlota, Fabien et Mathieu.

Je remercie mes amis pour leurs encouragements tout au long de cette thèse, merci notamment à Julien ainsi que Gwénaëlle de m'avoir soutenu dans les moments les plus stressants.

Enfin, mes dernières pensées vont à ma famille, mes parents, mon frère, ma sœur, ma mamie, ainsi qu'à mon papi, à qui je dédie ce mémoire.

Clément.

Sommaire

Remerciements	iii
Sommaire	v
Table des figures	ix
Table des tableaux	xiv
Glossaire.....	xvii

Introduction Générale.....	1
----------------------------	---

Chapitre I - Etude bibliographique.....	7
---	---

Laitiers sidérurgiques et de production d'alliages silicomanganèse, origine et propriétés générales.....	7
--	---

1. Procédés métallurgiques et origine des laitiers	9
--	---

1.1 Présentation des procédés sidérurgiques métallurgiques.....	9
---	---

1.1.1 Acier	9
-------------------	---

1.1.2 Alliage silicomanganèse.....	10
------------------------------------	----

1.2 Origine des laitiers	11
--------------------------------	----

1.2.1 Le laitier de haut fourneau	11
---	----

1.2.2 Le laitier de convertisseur	13
---	----

1.2.3 Le laitier de silicomanganèse	14
---	----

2 Propriétés générales des laitiers de l'étude.....	16
---	----

2.1 Le laitier de haut fourneau.....	16
--------------------------------------	----

2.1.1 Caractéristiques physico-chimiques et minéralogiques	16
--	----

2.1.2 Applications, valorisation.....	18
---------------------------------------	----

2.1.3 Hydratation du laitier de haut fourneau.....	18
--	----

2.1.3.1 Réactivité hydraulique du laitier.....	18
--	----

2.1.3.2 Processus d'hydratation	20
---------------------------------------	----

2.1.3.3 Activation du laitier	21
-------------------------------------	----

2.1.4 Propriétés des ciments au laitier de haut fourneau	23
--	----

2.1.5 Risque d'instabilité volumique.....	24
---	----

2.1.6 Caractéristiques environnementales	24
--	----

2.2 Le laitier de convertisseur.....	25
--------------------------------------	----

2.2.1 Caractéristiques physico-chimiques et minéralogiques	25
--	----

2.2.2 Application, valorisation	29
---------------------------------------	----

2.2.3 Hydratation du laitier de convertisseur	30
---	----

2.2.3.1 Réactivité du laitier de convertisseur.....	30
---	----

2.2.3.2 Processus d'hydratation	31
---------------------------------------	----

2.2.4	Propriétés des ciments au laitier de convertisseur.....	33
2.2.5	Risque d'instabilité volumique.....	34
2.2.6	Caractéristiques environnementales.....	35
2.3	Le laitier de silicomanganèse.....	37
2.3.1	Caractéristiques physico-chimiques et minéralogiques.....	37
2.3.2	Application, valorisation.....	38
2.3.3	Réactivité du laitier de silicomanganèse.....	38
2.3.3.1	Pouvoir hydraulique.....	38
2.3.3.2	Pouvoir pouzzolanique.....	39
2.3.4	Propriétés des ciments au laitier de silicomanganèse.....	40
2.3.5	Risque d'instabilité volumique.....	41
2.3.6	Caractéristiques environnementales.....	41
	Conclusions.....	42
	Références bibliographiques.....	44
	Chapitre II - Matériaux, Matériels et méthodes expérimentales.....	49
1	Matériaux de départ.....	51
1.1	Laitier de haut fourneau.....	51
1.1.1	Laitier granulé de haut fourneau.....	51
1.1.2	Laitier moulu de haut fourneau.....	52
1.2	Laitier d'aciérie de convertisseur.....	53
1.3	Laitier de silicomanganèse.....	54
2	Matériels et techniques expérimentales.....	56
2.1	Techniques de broyage des laitiers.....	56
2.2	Méthode de fabrication des systèmes cimentaires.....	57
2.2.1	Choix des matériaux.....	57
2.2.2	Fabrication des éprouvettes de mortier.....	59
2.3	Méthodes de caractérisation des systèmes cimentaires.....	59
2.3.1	Mesure de la résistance mécanique.....	59
2.3.2	Mesure de la porosité.....	60
2.3.3	Mesure du temps de prise.....	61
2.4	Caractérisation des matériaux.....	62
2.4.1	Caractérisation granulométrique.....	62
2.4.1.1	Séparation des fractions granulométriques au cyclosizer.....	62
2.4.1.2	Granulométrie laser par voie humide.....	63
2.4.1.3	Finesse.....	64
2.4.2	Caractérisation chimique et minéralogique.....	65
2.4.2.1	Préparation des échantillons.....	65
2.4.2.2	Méthodes de dosage utilisées pour les analyses chimiques.....	66

2.4.2.3	Mise en solution sélective des échantillons.....	67
2.4.2.4	Mise en solution totale des échantillons.....	68
2.4.3	Appareils utilisés.....	68
2.4.3.1	Spectroscopie atomique à source plasma.....	68
2.4.3.2	Diffraction des rayons X.....	70
2.4.3.3	Analyse thermique.....	71
2.4.3.4	Microscopie électronique à balayage.....	73
2.5	Etude de la réactivité hydraulique ou pouzzolanique des laitiers.....	75
2.5.1	Tests d'hydraulicité.....	75
2.5.2	Tests de pouzzolanicité.....	75
2.6	Etude environnementale.....	77
2.6.1	Formulation et conservation des pâtes de ciment.....	77
2.6.2	Essais de lixiviation sur les matériaux concassés, inférieurs à 4mm.....	78
2.6.3	Essais de lixiviation sur les matériaux sous forme monolithique.....	78
2.6.4	Analyse des éluas de lixiviation par ICP/OES et ICP/MS.....	79
	Conclusion.....	81
	Références bibliographiques :.....	82
	Chapitre III - Broyabilité des laitiers, caractérisation granulométrique.....	85
1	Etude de la broyabilité des laitiers.....	87
1.1	Méthode expérimentale.....	87
1.2	Mesure du refus en fonction de temps de broyage.....	87
1.3	Suivi de la granulométrie des laitiers en fonction du temps de broyage.....	89
1.4	Suivi de la finesse des laitiers en fonction du temps de broyage.....	95
2	Caractérisation granulométrique des laitiers utilisés lors de la formulation des systèmes cimentaires.....	98
2.1	Choix du temps de broyage des laitiers.....	98
2.2	Observation des grains de laitiers au MEB.....	99
2.3	Caractérisation granulométrique des laitiers broyés utilisés dans les formulations cimentaires.....	100
2.4	Séparation de familles granulométriques.....	104
2.4.1	Fractions obtenues.....	105
2.4.2	Caractérisation granulométrique des fractions de laitier.....	106
2.4.2.1	Laitier de convertisseur broyé Lac.....	106
2.4.2.2	Laitier de silicomanganèse broyé.....	107
	Conclusion.....	110
	Références bibliographiques.....	111

Chapitre IV - Caractérisations physico-chimique et minéralogique des laitiers broyés et étude de leur réactivité	113
1 Caractérisations chimique, minéralogique et microstructurale des laitiers broyés	115
1.1 Caractérisation des laitiers broyés	115
1.1.1 Caractérisation chimique élémentaire	115
1.1.2 Caractérisation minéralogique	117
1.1.3 Caractérisation microstructurale	121
1.1.3.1 Laitier de haut fourneau moulu	121
1.1.3.2 Laitier de silicomanganèse	122
1.1.3.3 Laitier de convertisseur	123
1.2 Caractérisation du résidu insoluble et des fractions granulométriques des laitiers de silicomanganèse et de convertisseur	126
1.2.1 Laitier de silicomanganèse	126
1.2.1.1 Caractérisation du résidu insoluble	126
1.2.1.2 Caractérisation des fractions granulométriques	128
1.2.2 Laitier de convertisseur	129
1.2.2.1 Caractérisation du résidu insoluble	129
1.2.2.2 Caractérisation des fractions granulométriques de grains	130
2 Réactivité des laitiers	133
2.1 Activité pouzzolanique	133
2.2 Hydraulicité	135
Conclusions	138
Références bibliographiques	139
Chapitre V – Etude de l’hydratation de systèmes cimentaires binaires	141
1 Formulation de systèmes cimentaires	143
2 Résistance mécanique à la compression des systèmes cimentaires	145
3 Microstructure et hydratation des systèmes binaires.....	149
3.1 Formulation témoin à base de ciment portland (F1 CEM I).....	150
3.1.1 Microstructure	150
3.1.2 Hydratation du ciment Portland	151
3.1.2.1 Théorie sur l’hydratation du ciment Portland.....	151
3.1.2.2 Hydratation de la formulation F1-CEM I.....	153
3.2 Formulation à base de laitier de haut fourneau (F2 LHF)	157
3.2.1 Microstructure	157
3.2.2 Hydratation de la formulation à base de laitier de haut fourneau	158
3.3 Formulation à base de laitier de convertisseur (F3 Lac)	164
3.3.1 Microstructure	164
3.3.2 Hydratation de la formulation à base de laitier de convertisseur	166

3.4	Formulation à base de laitier de silicomanganèse (F4 LSiMn)	169
3.4.1	Microstructure	169
3.4.2	Hydratation de la formulation à base de laitier de silicomanganèse	171
	Conclusions	174
	Références bibliographiques	176
	Chapitre VI : Etude de systèmes cimentaires ternaires	179
1	Théorie des plans de mélanges, méthodologie	181
1.1	Théorie des plans de mélanges [Sado et al, 1991], Linder [2005]	181
1.2	Application aux mélanges ternaires	184
2	Formulation des éprouvettes ternaires, mesure du temps de prise et essais mécaniques	187
2.1	Fabrication des éprouvettes, mesure du temps de prise initial	187
2.2	Essais de résistances mécaniques à la compression	189
3	Etude des plans de mélanges systèmes ternaires à base de laitier de haut fourneau et à base de laitier de silicomanganèse	191
3.1	Plans de mélanges à 28 et 56 jours pour les systèmes cimentaires à base de laitier de haut fourneau	191
3.2	Plans de mélanges à 28 et 56 jours pour les systèmes à base de laitier de silicomanganèse	192
3.3	Analyse des modèles des deux plans de mélanges	194
4	Influence de la teneur en ciment dans les formulations ternaires, plans d'expériences	196
4.1	Construction du plan d'expérience factoriel	196
4.2	Plan d'expérience pour le système ternaire à base de laitier de haut fourneau	199
4.3	Plan d'expérience pour le système ternaire à base de laitier de silicomanganèse	201
	Conclusions	203
	Références bibliographiques	204
	Chapitre VII : Etude environnementale des laitiers	205
1	Critères d'acceptabilité environnementaux	207
2	Mode opératoire utilisé, fabrication des pâtes de ciment, suivi du vieillissement	211
3	Etude des matériaux anhydres	215
4	Systèmes cimentaires à 28 jours	218
4.1	Lixiviation des systèmes concassés	218
4.2	Lixiviation du système non concassé (sous la forme monolithique)	221
5	Système cimentaire à 9 mois	223
	Conclusion	226
	Références bibliographiques	227
	Conclusions générales et perspectives	229

Annexes	235
Annexe A : Fiche technique du laitier de haut fourneau moulu.....	237
Annexe B : Fiche Technique du sable normalisé conforme à la norme NF EN 196-1	238
Annexe C : Fiche technique du ciment de Martes CEM I 52,5 N CE CP2 NF	239
Annexe D : Suivi de la granulométrie des laitiers :.....	240
Annexe E : Diffractogramme des rayons X	241
Annexe F : Courbes d'analyses thermiques	242
Annexe G : Indéxation des raies du diffractogramme des rayons X du laitier de convertisseur.....	243
Annexe H : Méthode de calcul des phases minéralogiques du laitier de convertisseur.....	244
Annexe I : Analyse élémentaire par ICP/AES des fractions granulométriques	247
Annexe J: Détermination du coefficient γ relatif à la stœchiométrie des $C_{1,7}SH_{\gamma}$ formés à partir de l'hydratation des silicates de calcium du ciment Portland [Waller, 2000] :	248
Annexe K : Courbes ATG/ATD des formulations de mortier	249
Annexe L : Ecart types des mesures de résistance mécanique à la compression pour les formulations du plan de mélange :	253
Annexe M : Données d'acceptabilité du plan de mélange LHF.....	254
Annexe N: Données d'acceptabilité du plan de mélange LSiMn	256
Annexe O : Méthode de transformation de coordonnées réelles en coordonnées en pseudo composant afin de déterminer la résistance mécanique des formules à partir des modèles de prédiction.....	258
Annexe P : Courbes ATG des pâtes de ciment concassées puis conservées à l'air libre et arrosées pendant 9 mois.	259
 Résumé	 262
 Abstract	 263

Table des figures

Figure I-1: Filière de la fabrication de l'acier (source ArcelorMittal).....	9
Figure I-2 : Filière de production d'alliages Ferromanganèse et Silicomanganèse [Olsen <i>et al</i> , 2007].....	10
Figure I-3 : Schéma de principe d'un haut fourneau (source interne ArcelorMittal).....	12
Figure I-4 : schéma de principe d'un convertisseur LD [steeluniversity.org, 2011]	13
Figure I-5: Schéma de coupe de four à arc électrique.....	15
Figure I-6 : Diagramme de Kiel système CaO-SiO ₂ -Al ₂ O ₃	17
Figure I-7 : Evolution de la résistance à la compression de laitiers granulés de haut fourneau en fonction de l'indice de basicité "CaO/SiO ₂ "	19
Figure I-8: Domaine de stabilité du gel d'alumine [Lamberet <i>et al</i> , 2008].....	21
Figure I-9 : Développement des résistances mécaniques pour les ciments CEM I et CEM III [Bellmann <i>et al</i> , 2009].....	23
Figure I-10 : Diagramme de Kiel système CaO-SiO ₂ -Al ₂ O ₃	26
Figure I-11 : Présentation des deux formes de chaux présentes dans un laitier d'aciérie de convertisseur de type LD [Waligora <i>et al</i> , 2009]	28
Figure I-12 : Processus d'hydratation d'un laitier LD (D : flux thermique, h : temps) [Wang G <i>et al</i> , 2010].....	32
Figure I-13 : Développement des résistances mécaniques pour des ciments mélangés avec du laitier de convertisseur [Kourounis <i>et al</i> , 2007]	34
Figure I-14 : Teneur en chaux fixée (mMol/l) en fonction du temps d'hydratation (Jours) [Frias <i>et al</i> , 2006]	39
Figure II-1 : Laitier granulé de haut fourneau (Origine Ecocem Moerdijk).	51
Figure II-2 : Laitier moulu de haut fourneau (origine Ecocem à Moerdijk)	52
Figure II-3 : Granulométrie Laser - Distribution granulométrique cumulée en volume du laitier moulu de haut fourneau (origine Ecocem à Moerdijk).....	52
Figure II-4 : Laitier de convertisseur brut (origine ArcelorMittal à Gent).....	53
Figure II-5 : Granulométrie Laser - Distribution granulométrique cumulée en volume du laitier de convertisseur brut pour la fraction inférieure à 500 µm (origine ArcelorMittal à Gent).....	53
Figure II-6 : Analyse granulométrique par tamisage - Distribution granulométrique cumulée en masse du laitier de convertisseur	54
Figure II-7 : Laitier de silicomanganèse brut (origine Eramet à Gravelines)	54
Figure II-8 : Courbe granulométrique du laitier de silicomanganèse brut pour la fraction inférieure à 500 µm (origine Eramet à Gravelines).....	55

Figure II-9 : Analyse granulométrique par tamisage - Distribution granulométrique cumulée en masse du laitier de silicomanganèse	55
Figure II-10 : Broyeur à boulets Eramet Trappes	56
Figure II-11 : Courbe granulométrique du ciment CEM I 52,5 N CE CP2 NF de Martres	57
Figure II-12 : Courbe granulométrique du Filler Betoflow D-CL de la société Omya.....	58
Figure II-13 : Principe du bâti de résistance en flexion et à la compression (dimensions en millimètres) [NF EN 196-1, 2006]	60
Figure II-14 : Système pour la mesure de la porosité à l'eau (imprégnation d'eau et balance pour pesée hydrostatique).....	61
Figure II-15: Appareil Vicatronic pour la mesure de prise Vicat et échantillon en cours d'essai	61
Figure II-16 : Schéma de principe d'écoulement dans un cyclone et vue d'ensemble du cyclosizer.....	62
Figure II-17 : Blaine-mètre	64
Figure II-18 : Appareil ICP-AES ULTIMA 2000 et ICP/OES VARIAN 720-ES	69
Figure II-19 : Appareillage ICP/MS VARIAN 810-820-MS.....	70
Figure II-20 : Vue d'ensemble des installations de diffraction des rayons X	71
Figure II-21 : Vue d'ensemble et schéma de principe du NETZSCH STA 409E.....	72
Figure II-22 : Exploitation de courbes d'analyse thermique obtenues sur une pâte de ciment	73
Figure II-23 : poire de diffusion des électrons incidents.....	73
Figure II-24 : Montage de l'essai chapelle [NF P 18-513]	76
Figure II-25 : Pâtes de ciment sous forme d'éprouvettes et sous forme concassée (<4mm) avant les essais de lixiviation	77
Figure II-26 : Lixiviation 24 heures puis filtration sous vide à 0,45 µm	78
Figure II-27 : Epreuve de pâte de ciment suspendue et mise dans le lixiviant	79
Figure III-1 : Refus à 500µm des prélèvements de laitiers broyés.....	88
Figure III-2 : Distribution granulométrique des prélèvements de LHF de 15 à 60 minutes de broyage et tamisés à 500 µm	90
Figure III-3 : Distribution granulométrique des prélèvements de LSiMn de 15 à 60 minutes de broyage et tamisés à 500 µm	91
Figure III-4 : Distribution granulométrique des prélèvements de Lac de 0 à 60 minutes de broyage et tamisés à 500 µm	92
Figure III-5 : Cinétique de broyage des laitiers. Diamètre médian d50 des prélèvements de laitier en fonction du temps de broyage	93
Figure III-6 : Distribution granulométrique des 3 laitiers après un broyage de 60 minutes. ...	95
Figure III-7 : Suivi de la surface Blaine des prélèvements de laitiers broyés	96
Figure III-8 : Cliché MEB du laitier de haut fourneau moulu.....	99
Figure III-9 : Cliché MEB du laitier de laitier de silicomanganèse broyé	99

Figure III-10: Cliché MEB du laitier de convertisseur broyé	99
Figure III-11 : Distribution granulométrique cumulée en volume du laitier de haut fourneau moulu.....	102
Figure III-12 : Distribution granulométrique cumulée en volume du laitier de convertisseur broyé.....	102
Figure III-13 : Distribution granulométrique cumulée en volume du laitier de silicomanganèse broyé.....	103
Figure III-14 : Courbes granulométriques des fractions obtenues par Cyclosizer du Lac en prenant en compte le poids des différentes fractions et courbe granulométrique du Lac	106
Figure III-15 : Courbes granulométriques des fractions obtenues par Cyclosizer du LSiMn en prenant en compte le poids des différentes fractions	108
Figure IV-1 : Diffractogramme RX du laitier de convertisseur	118
Figure IV-2 : Courbes d'analyse thermique du laitier de convertisseur.....	119
Figure IV-3 : Cliché MEB du Laitier de haut fourneau moulu et spectre EDX d'un grain de laitier.....	121
Figure IV-4 : Clichés MEB du Laitier de silicomanganèse brut, spectres EDX des phases du laitier.....	122
Figure IV-5 : Cliché MEB du laitier de silicomanganèse broyé et spectre EDX d'un grain de laitier.....	123
Figure IV-6 : Clichés MEB du laitier de convertisseur brut, localisation des phases détectées	124
Figure IV-7 : Spectres EDX des 4 phases identifiées sur le laitier de convertisseur	124
Figure IV-8 : Clichés MEB du laitier de convertisseur broyé à deux grossissements différents	125
Figure IV-9 : Diffractogramme RX du résidu insoluble du laitier de silicomanganèse.....	127
Figure IV-10 : Composition chimique élémentaire des fractions de laitier de silicomanganèse et du laitier dans son intégralité.....	128
Figure IV-11 : Diffractogramme RX du résidu insoluble du laitier de convertisseur.....	130
Figure IV-12 : Composition chimique élémentaire des fractions de laitier de convertisseur et du laitier dans son intégralité	131
Figure IV-13 : Teneur en fer en fonction de la fraction granulométrique pour le laitier de convertisseur.....	131
Figure IV-14 : Domaine de stabilité du gel d'alumine ($\text{Al}(\text{OH})_3$) [Lamberet <i>et al</i> , 2008] et suivi du pH des laitiers de l'étude	135
Figure IV-15 : Photographie des pâtes de laitier ayant prises et durcies, temps de prise.	137
Figure V-1 : Apparence des mortiers sans et avec les différents ajouts de laitiers	144
Figure V-2 : Résistance mécanique à la compression des formules binaires.....	146

Figure V-3 : Fracture fraîche d'un échantillon de mortier F1 100% CEM I à 90 jours observé au MEB	150
Figure V-4 : Surface polie d'un échantillon de mortier de formule F1 100% CEM I à 90 jours observée par MEB et spectre caractéristique d'un grain de clinker anhydre	150
Figure V-5 : Diffractogramme des rayons X de F1 CEM I à 28 jours.....	154
Figure V-6 : Courbes d'analyse thermique de F1 CEM I à 28 jours.....	155
Figure V-7 : Fracture fraîche d'un échantillon de mortier de formule F2 LHF à 90 jours observé au MEB et spectre d'analyse EDX d'un grain de laitier de haut fourneau.....	157
Figure V-8 : Surface polie d'un échantillon de mortier de formule F2 LHF à 90 jours observée par MEB et spectre caractéristique d'un grain de clinker anhydre [1] et d'un grain de laitier de haut fourneau [2]	158
Figure V-9 : Evolution des teneurs en C-S-H et en portlandite pour F1 CEM I et F2 LHF ..	161
Figure V-10 : Fracture fraîche d'un échantillon de mortier de formule F3 Lac à 90 jours observé au MEB	164
Figure V-11 : Surface polie d'un échantillon de mortier de formule F3 Lac à 90 jours observée par MEB et spectres d'analyse EDX.....	165
Figure V-12 : Evolution des teneurs en C-S-H et en portlandite pour F1 CEM I et F3 Lac..	168
Figure V-13 : Fracture fraîche d'un échantillon de mortier de formule F4 LSiMn à 90 jours observé au MEB et spectre d'analyse EDX de la pâte de ciment	169
Figure V-14 : Cristaux hexagonaux de portlandite à la surface d'une vacuole, spectre d'analyse EDX associé.....	169
Figure V-15 : Surface polie d'un échantillon de mortier de formule F4 LSiMn à 90 jours observée par MEB	170
Figure V-16 : Surface polie et spectres EDX d'un grain de laitier de silicomanganèse et d'un grain de clinker.....	170
Figure V-17 : Evolution des teneurs en C-S-H et portlandite pour F1 CEM I et F4 LSiMn .	173
Figure VI-1 : Diagramme ternaire avec six contraintes	183
Figure VI-2 : plans de mélanges en réseaux (gauche), centrés (milieu) et centré augmentés ou cubique réduit (droite).....	184
Figure VI-3 : Contraintes appliquées au diagramme ternaire	185
Figure VI-4 : Domaine expérimental et points de formulation pour le traitement des mélanges ternaires, domaine expérimental réduit avec les points de formulation	186
Figure VI-5 : Temps de prise mesurés pour les formulations ternaires à base de laitier de haut fourneau (LHF) et à base de laitier de silicomanganèse (LSiMn)	188
Figure VI-6 : Contours de surface pour les plans de mélanges LHF à J28 et J56	192
Figure VI-7 : Contours de surface pour les plans de mélanges LSiMn à J28 et J56.....	193
Figure VI-8 : Résistance mécanique en fonction de la teneur en laitier à différents taux de CEM I.....	194

Figure VI-9 : Résistance mécanique pour chaque plan en fonction de la teneur en CEM I ..	195
Figure VI-10 : Résistance mécanique estimée pour le plan LHF en fonction de CEM I et du rapport LHF/Lac (MPa) à 28 jours.....	199
Figure VI-11 : Graphique de Pareto et graphique des effets du plan d'expérience LHF.....	200
Figure VI-12 : Résistance mécanique estimée pour le plan LSiMn en fonction de CEM I et du rapport LHF/Lac (MPa) à 28 jours.....	201
Figure VI-13 : Graphique de Pareto et graphique des effets du plan d'expérience LSiMn...	202
Figure VII-1 : Usage routier de type 3	208
Figure VII-2 : Eprouvettes de pâte de ciment sous forme monolithique (hauteur : 7 cm, diamètre : 3 cm) et concassée (<4mm).....	211
Figure VII-3 : Résultat du test de la phénolphtaléine sur les pâtes de ciment vieilles pendant 9 mois	213
Figure VII-4 : Courbes d'analyse thermogravimétrique d'une pâte de ciment binaire au laitier de haut fourneau à 9 mois	214
Figure VII-5 : Teneurs mesurées en calcium, potassium et sodium sur les pâtes de ciment et dans les éluats de lixiviation.....	220
Figure VII-6 : Relevés du pH et de la conductivité en fonction du temps de lixiviation.....	221

Table des tableaux

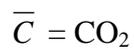
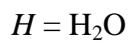
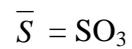
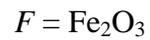
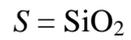
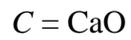
Tableau I-1 : Echelle de composition chimique des laitiers de haut fourneau [Alexandre <i>et al</i> , 1988, Bellman <i>et al</i> , 2009, Regourd <i>et al</i> , 1983]	16
Tableau I-2 : Echelle de composition chimique des laitiers de convertisseur de type LD [Mahieux <i>et al</i> , 2009, Waligora <i>et al</i> , 2009, Kourounis <i>et al</i> , 2007, Kolani <i>et al</i> , 2012, Mahieux <i>et al</i> , 2008]	25
Tableau I-3 : Echelle de composition chimiques d'un laitier de silicomanganèse [Pera <i>et al</i> , 1999, Frias <i>et al</i> , 2006].....	37
Tableau II-1 : Tailles limites <i>de</i> calculées pour les différents cyclones (en μm).....	63
Tableau II-2 : Méthode à utiliser en fonction de l'élément à doser	66
Tableau II-3 : Phases et températures de déshydratation ou de décarbonatation des principales phases des pâtes de ciments hydratés [Méthode d'essais 58, 2002]	72
Tableau II-4: valeurs de limite de détection des éléments analysés par ICP/OES ou par ICP/MS.....	80
Tableau III-1 : Refus à 500 μm des prélèvements de laitiers broyés (en %)	88
Tableau III-2: Diamètre médian d_{50} des prélèvements de laitiers en fonction du temps de broyage	93
Tableau III-3 : Mesures de la surface Blaine des prélèvements de laitiers broyés, valeurs exprimées en cm^2/g	96
Tableau III-4 : Masse volumique et finesse des laitiers de l'étude broyés ou moulus.....	100
Tableau III-5 : Bilan des courbes de granulométrie laser.	103
Tableau III-6 : Résultat des pesées des fractions récoltées après les manipulations au cyclosizer.....	105
Tableau III-7 : Données granulométriques des fractions de laitier de convertisseur	107
Tableau III-8 : Données granulométriques des fractions de laitier de silicomanganèse	108
Tableau IV-1 : Compositions chimiques des laitiers exprimées sous forme d'oxydes à partir d'une dissolution partielle à l'acide nitrique dilué (ND : non détecté)	115
Tableau IV-2 : Répartition du fer pour l'ensemble du laitier de convertisseur broyé	117
Tableau IV-3 : Composés minéralogiques détectés dans le laitier de convertisseur.....	118
Tableau IV-4 : Teneurs en portlandite et en calcite du laitier de convertisseur déterminées par analyse thermique en pourcent	119
Tableau IV-5 : Composition minérale via une dissolution partielle à l'acide nitrique dilué du laitier de convertisseur	120

Tableau IV-6 : Composition chimique élémentaire du résidu insoluble du laitier de silicomanganèse	127
Tableau IV-7 : Composition chimique élémentaire du résidu insoluble du laitier de convertisseur.....	129
Tableau IV-8 : Résultats de l'essai chapelle d'après NF P 18-513 [NF P 18-513, 2010].....	133
Tableau IV-9 : Résultats de l'essai chapelle sur les résidus insolubles du laitier de silicomanganèse et du laitier de convertisseur	134
Tableau IV-10 : Test d'hydratation sur les laitiers dans l'eau.	136
Tableau IV-11 : Test d'hydratation sur les laitiers dans une eau alcalinisée et pour deux mélanges de laitiers.	136
Tableau V-1 : formulations binaires des mortiers normalisés réalisés.....	143
Tableau V-2 : Temps de prise initial des formules binaires sous forme de mortiers normalisés	144
Tableau V-3 : Résistance mécanique à la compression des formules binaires	145
Tableau V-4 : indice d'activité (i_a) des laitiers et du filler étudiés.....	147
Tableau V-5 : Composés minéralogiques détectés pour F1 CEM I à 28 jours	153
Tableau V-6 : Evolution des teneurs en C-S-H et en portlandite de la formule F1 CEM I ...	155
Tableau V-7 : Composés minéralogiques détectés pour F2 LHF à 28 jours.....	159
Tableau V-8 : Evolution des teneurs en C-S-H et en portlandite de la formule F2 LHF.....	160
Tableau V-9 : Teneurs en ciment et en laitier des différents mortiers	162
Tableau V-10 : Composition minérale du ciment anhydre et calcul des différents coefficients pour la mesure du degré d'hydratation par analyse thermique	162
Tableau V-11 : Perte de masse en % relative à l'eau liée aux produits d'hydratation pour F1 et F2 et calcul du degré d'hydratation pour F1 et F2 aux différentes échéances	163
Tableau V-12 : Composés minéralogiques détectés pour F3 Lac à 28 jours	166
Tableau V-13 : Evolution des teneurs en C-S-H et en portlandite de la formule F3 Lac	167
Tableau V-14 : Composés minéralogiques détectés pour F4 LSiMn à 28 jours.....	171
Tableau V-15 : Evolution des teneurs en C-S-H et en portlandite de la formule F4 LSiMn .	173
Tableau VI-1 : Formulation du plan de mélange	186
Tableau VI-2 : Temps de prise de formulation ternaires.....	187
Tableau VI-3 : Mesure de la résistance à la compression pour les formules à base de laitier de haut fourneau à 2, 28 et 56 jours	189
Tableau VI-4 : Mesure de la résistance à la compression pour les formules à base de laitier de silicomanganèse à 2, 28 et 56 jours.....	189
Tableau VI-5 : Exigences mécaniques de conformité au projet de norme sur les liants hydrauliques routiers à durcissement normal [NF EN 13282-2].	190

Tableau VI-6 : Coordonnées des formulations pour les plans d'expériences en réel et en pseudo-composant.....	197
Tableau VI-7 : Plan d'expérience avec résultats mécaniques déterminés par les modèles des plans de mélanges associés du système ternaire LHF à 28 et 56 jours.....	198
Tableau VI-8 : Plan d'expérience avec résultats mécaniques déterminés par les modèles des plans de mélanges associés du système ternaire LSiMn à 28 et 56 jours.....	198
Tableau VII-1 : critères d'acceptabilité de matériaux alternatifs pour une utilisation routière ou de déchets inertes pour une mise en stockage (en mg/kg de matière sèche) Essai de lixiviation NF EN 12457.....	209
Tableau VII-2 : Détermination de la teneur en matière sèche des échantillons à lixivier, masse de la prise d'essai et volume de lixiviant pour un rapport L/S = 10.....	212
Tableau VII-3 : Relevés de la conductivité, du pH et des résidus secs après l'essai de lixiviation des matériaux de l'étude sous leur forme sèche.....	215
Tableau VII-4 : Analyse chimique élémentaire après une attaque totale et analyse chimique élémentaire des éluats de lixiviation du ciment et des laitiers de l'étude sous leurs états secs.....	216
Tableau VII-5 : Relevés de la conductivité, du pH et des résidus secs après l'essai de lixiviation des pâtes de ciment concassés à 28 jours d'hydratation.....	218
Tableau VII-6 : Analyse chimique élémentaire après une attaque totale et analyse chimique élémentaire des pâtes de ciment après 28 jours d'hydratation et de leurs éluats de lixiviation.....	219
Tableau VII-7 : Analyse chimique élémentaire des éluats de lixiviation des pâtes de ciment aux échéances de 24, 48, 72 et 96 heures (valeurs exprimées en mg/kg).....	222
Tableau VII-8 : Relevés de la conductivité, du pH et des résidus secs après l'essai de lixiviation des pâtes de ciment concassées vieilles pendant 9 mois.....	223
Tableau VII-9 : analyse chimique élémentaire des éluats de lixiviation des pâtes de ciment hydratée pendant 28 jours et des pâtes de ciment concassées vieilles pendant 9 mois.....	224

Glossaire

Pour simplifier les écritures des phases solides et des réactions chimiques, il existe une notation cimentaire très largement utilisée. Les éléments majeurs de ce système utilisés dans ce mémoire sont indiqués ci-dessous :



Introduction Générale

Le protocole de Kyoto, établi le 16 Février 2005, donne l'obligation pour les pays signataires de réduire leurs émissions de gaz à effet de serre de 5,2% à l'horizon 2008-2012 (pour l'Europe, l'objectif est de 15%). A terme, en 2050, les émissions de ces gaz devront être réduites de moitié. La production annuelle française de ciment est de 19 Mt en 2011 et la production mondiale est de 3,4 milliards de tonnes pour la même période. On sait qu'une tonne de ciment fabriqué induit près d'une tonne de CO₂ rejetée dans l'atmosphère. L'industrie cimentière est alors responsable de 5% des émissions de gaz à effet de serre liées à l'activité humaine. Les émissions de gaz carbonique sont principalement de deux types, les émissions énergétiques et les émissions de procédés. Les émissions énergétiques sont liées à la production d'énergie thermique nécessaire à la combustion des matières fossiles. La réduction des quantités de combustible a déjà été optimisée et les futures améliorations du processus ne conduiront aujourd'hui qu'à une baisse très limitée du CO₂ rejeté. On doit alors se concentrer sur les émissions de procédés, représentant près de 60% des émissions de CO₂, résultant de la réaction de décarbonatation du calcaire (CaCO₃) en oxyde de calcium (CaO), par la relation :



Pour réduire ces émissions de CO₂ liées à la production du ciment Portland, on peut diminuer la part de clinker dans le ciment ou dans le béton et la remplacer par des additions riches en éléments contenant du calcium et une faible allocation en CO₂. Dans les ciments mélangés, certains laitiers sidérurgiques peuvent remplir ce rôle de substitut comme dans le cas du laitier de haut fourneau. Ce laitier est connu pour ses bonnes performances, lorsqu'il est utilisé dans le domaine des matériaux de construction et permet aux entreprises métallurgiques de valoriser un de leur coproduits majeurs.

Les centres producteurs de métaux et d'alliages génèrent d'importantes quantités de coproduits tels que les laitiers sidérurgiques ou les laitiers issus de l'industrie des alliages riches en manganèse. Sous cette appellation, il existe plusieurs types de laitiers qui ne présentent pas les mêmes caractéristiques et possibilités de valorisation dans le domaine de la construction.

Les laitiers de haut fourneau sont des matériaux à hydraulité latente valorisés dans les ciments ou dans les bétons. En France, la production totale de laitier de haut fourneau est estimée à 2,8 Mt en 2011. 75% de ces laitiers sont valorisés dans les ciments et liants hydrauliques routiers en tant que laitier vitrifié, 14% de ces laitiers sont valorisés dans les granulats en tant que laitier cristallisé, 9% de ces laitiers sont valorisés dans le domaine des bétons prêts à l'emploi, dans les bétons préfabriqués ou dans d'autres domaines. En 2011 seulement 2% de la production annuelle a été stockée.

D'après le CTPL (centre technique et de promotion des laitiers sidérurgiques), près de 1,1 Mt de laitier d'aciérie de convertisseur ont été produites en France en 2011. 52 % de ces laitiers sont valorisés dans les travaux publics (matériau de remblai, ...), 8% sont recyclés en interne, 34% sont stockés et 6% sont valorisés dans d'autres domaines. En 2011, le stock estimé de laitier de convertisseur en France est de 13,8 Mt. Ce laitier est plus difficile à valoriser du fait de son hétérogénéité chimique, de possibles réactions de gonflement (dus à la présence de chaux libre ou de magnésie) et de la présence éventuelle de polluants (traces de métaux lourds) dont on ne connaît pas le comportement à long terme.

Les laitiers de silicomanganèse (jusqu'à 10% de teneur en manganèse) sont issus de l'industrie des alliages ferromanganèse et silicomanganèse. La seule usine de production de laitier silicomanganèse en France se trouve à Gravelines et produit 60000 tonnes par an. Ce type de laitier est valorisé localement comme remblai pour le laitier de silicomanganèse produit dans l'usine d'Eramet Comilog de Gravelines mais il n'existe actuellement pas suffisamment de données dans la littérature sur ces laitiers pour envisager une valorisation à l'échelle industrielle dans le secteur de la construction.

L'industrie sidérurgique se trouve face à plusieurs défis vis-à-vis de la législation pour la mise en place de réglementation permettant de ne plus considérer la famille des laitiers comme de simples déchets. La publication par le SETRA, en octobre 2012, du guide d'application « Acceptabilité environnementale des matériaux alternatifs en technique routière pour les laitiers sidérurgiques » impose des conditions techniques de commercialisation et d'utilisation des laitiers en technique routière, en particulier pour le laitier de convertisseur. La démarche de réglementation vise à promouvoir l'emploi des laitiers sidérurgiques dans plusieurs domaines du génie civil, et ainsi arrêter la mise en stock, voire réduire les stocks accumulés qui sont aujourd'hui répartis dans les régions du nord, de l'est et du sud de la France. La hausse du prix de l'énergie implique également que les entreprises métallurgiques doivent valoriser au maximum tous les produits obtenus lors de la filière de production des aciers ou des alliages. Les enjeux de la valorisation des laitiers sont donc à la fois économiques et environnementaux.

Le travail que nous avons entrepris porte sur l'étude de la valorisation d'un laitier de convertisseur issu de l'industrie sidérurgique et d'un laitier de silicomanganèse issu de la filière de production des alliages riches en manganèse et a pour objectif d'étudier, sous différents aspects, leur possible valorisation dans le domaine des matériaux cimentaires. Dans ce travail, un laitier valorisé aujourd'hui à grande échelle dans le domaine des matériaux cimentaire a été utilisé à titre de comparaison ; il s'agit d'un laitier de haut fourneau granulé. Cette étude vise à explorer trois domaines : l'étude de la réactivité des laitiers, de leurs mécanismes d'hydratation sous la forme de systèmes laitier/ciment et l'étude sur leur impact

environnemental. Les résultats de cette étude sont rassemblés dans ce manuscrit structuré en sept chapitres.

Dans le premier chapitre, nous exposerons un état de l'art sur les laitiers utilisés dans notre étude. L'origine de la formation des laitiers est traitée ainsi que leurs propriétés générales telles que leurs caractéristiques physico-chimiques et minéralogiques, leurs réactivités, les risques consécutifs à leur utilisation dans le domaine des matériaux cimentaires liés à leurs caractéristiques environnementales.

Le chapitre 2 présente les matériaux de départ, obtenus après un prélèvement sur leur site de production ainsi que les méthodes expérimentales utilisées dans le cadre de cette thèse pour la caractérisation complète des matériaux, la formulation des systèmes cimentaires ainsi que pour leur suivi.

Le chapitre 3 traite des travaux portant sur l'aspect granulométrie des laitiers de l'étude. Les travaux de broyage des laitiers de convertisseur et de silicomanganèse sont présentés, ainsi que les résultats de la caractérisation granulométrique et les travaux de fractionnement des laitiers.

La caractérisation chimique, minéralogique et microstructurale des laitiers broyés ainsi que des fractions ciblées des laitiers comme le résidu insoluble ou des fractions granulométriques font l'objet du chapitre 4. Ce chapitre traite également de l'étude de la réactivité des trois laitiers afin d'estimer leur contribution au développement des résistances mécaniques lors de leur utilisation en tant qu'addition cimentaire.

Le chapitre 5 présente une étude portant sur l'élaboration de systèmes cimentaires binaires à base de laitier. Dans ce chapitre, les résultats des tests mécaniques réalisés sur éprouvettes de mortiers binaires (liant composé d'un mélange ciment et laitier) sont présentés ainsi que l'étude de leur hydratation.

Les résultats décrits dans le chapitre 6 portent sur l'étude de deux systèmes cimentaires ternaires à base de laitier de haut fourneau ou de laitier de silicomanganèse, comportant chacun une base ciment portland / laitier de convertisseur. Les résultats de cette étude ont été obtenus à l'aide de la réalisation de plans de mélanges permettant de modéliser les performances mécaniques et de mesurer les effets des composants sur la résistance mécaniques.

Le chapitre 7 traite des résultats d'une étude environnementale réalisée sur les matériaux utilisés lors de l'élaboration des systèmes cimentaires. Des essais de lixiviation ont ainsi été

réalisés sur les matériaux anhydres ainsi que sur des pâtes de ciment après 28 jours de conservation en milieu humide (concassés et monolithiques) et après 9 mois de conservation à l'air libre pour simuler l'impact de la carbonatation.

Enfin, dans la conclusion, nous ferons un bilan des acquis de ce travail, nous présenterons des pistes de valorisation des laitiers et nous proposerons quelques perspectives qui pourraient compléter cette étude afin développer et de mieux comprendre le comportement des laitiers étudiés lors de leur utilisation dans l'élaboration de systèmes cimentaires.

Chapitre I - Etude bibliographique.

Laitiers sidérurgiques et de production d'alliages silicomanganèse, origine et propriétés générales

L'étude bibliographique comprend dans une première partie une présentation des procédés métallurgiques utilisés lors de la fabrication d'aciers et d'alliages silicomanganèse. La deuxième partie du chapitre présente les trois types de laitiers qui sont étudiés dans le cadre de cette thèse. Les caractéristiques physico-chimiques et minéralogiques de ces matériaux, les mécanismes d'hydratation, les risques éventuels concernant leur utilisation et leurs caractéristiques environnementales sont ainsi traités afin de mieux évaluer les besoins en recherche.

1. Procédés métallurgiques et origine des laitiers

Avant d'étudier les laitiers sidérurgiques, il est important de connaître les différents procédés sidérurgiques utilisés lors de la fabrication de l'acier ou des alliages silicomanganèse. Nous pourrions ainsi mieux connaître comment les laitiers sont produits et quelle est leur origine lors des processus métallurgiques. Deux procédés sidérurgiques sont présentés dans cette partie : celui de la production d'acier et celui de la production d'alliage silicomanganèse.

1.1 Présentation des procédés sidérurgiques métallurgiques

1.1.1 Acier

L'acier est un alliage à base de fer comportant un faible pourcentage de carbone (de 0,008 à environ 2,14 % en masse). Il est utilisé dans tous les domaines du quotidien, aussi bien dans la construction que dans les secteurs automobile ou du packaging (boîtes de conserves, canettes...). Compte tenu du besoin en propriétés très diverses, il existe plus de 3000 nuances d'aciers répertoriées. L'acier peut s'élaborer suivant deux processus : la filière « fonte », où du minerai de fer et de coke sont combinés pour produire de la fonte, qui sera ensuite transformée en acier dans un convertisseur, et la filière « électrique » où des aciers et des ferrailles de récupération sont fondus dans un four électrique, puis remis à nuances. Les schémas de la Figure I-1 présentent la filière de fabrication de l'acier. Dans le cadre de cette thèse, nous nous intéresserons aux laitiers issus de la filière « fonte » d'où sont issus les laitiers de haut fourneau « LHF » et les laitiers de convertisseur « LD (ou Lac) ».

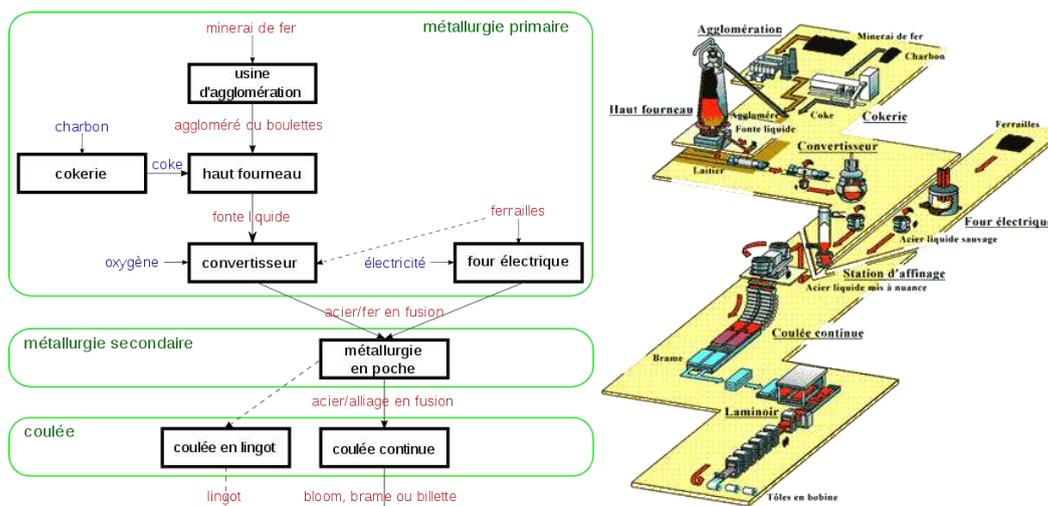


Figure I-1: Filière de la fabrication de l'acier (source ArcelorMittal)

1.1.2 Alliage silicomanganèse

L'alliage silicomanganèse est un alliage silicium-manganèse avec des teneurs en manganèse allant jusqu'à 70%. La teneur en silicium varie de 16 à 30%. Les autres éléments d'alliage sont le fer et le carbone. Le manganèse est principalement utilisé comme ajout dans les étapes finales de production d'aciers ou d'alliages afin de leur apporter des propriétés particulières (augmentation de la dureté, de la résistance, utilisation en tant qu'agent désoxydant). L'oxyde de manganèse est utilisé dans le domaine des cellules de batteries et comme agent désinfectant dans la médecine ou la chimie (permanganate de potassium). L'alliage silicomanganèse est aujourd'hui exclusivement produit par réduction carbothermique dans un four à arc électrique de type SAF (Submerged Arc Furnace). Nous nous intéresserons au laitier issu de cette filière de production de silicomanganèse, présentée à droite de la Figure I-2.

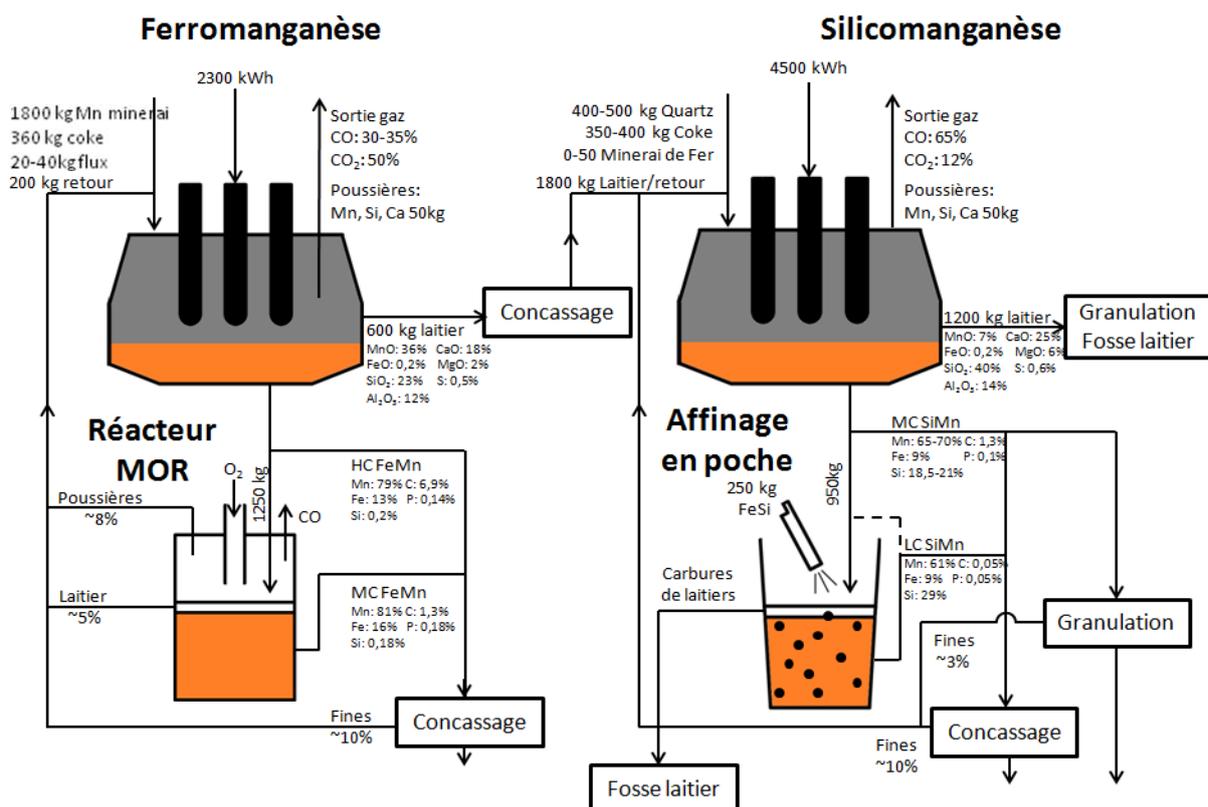


Figure I-2 : Filière de production d'alliages Ferromanganèse et Silicomanganèse [Olsen *et al*, 2007]

1.2 Origine des laitiers

Lors de la fabrication d'acier ou d'alliage silicium-manganèse, il se forme des coproduits tels que les laitiers. Chaque laitier peut être considéré comme un produit unique car il résulte du type d'acier ou de l'alliage que l'on a voulu fabriquer. Pendant la fabrication de l'acier par haut fourneau et convertisseur, on obtient deux types de laitiers : les laitiers de haut fourneau et les laitiers d'aciérie de conversion. Pour la fabrication d'alliages silicomanganèse par voie électrique, on obtient le laitier de silicomanganèse. En sidérurgie, les laitiers purifient l'acier en absorbant les impuretés issues des minerais de fer. Dans cette partie, nous définirons l'origine de ces laitiers dans les différents procédés métallurgiques en reprenant les filières présentées précédemment.

1.2.1 Le laitier de haut fourneau

Pour fabriquer de l'acier industriel, le minerai de fer aggloméré est chargé dans la partie supérieure du haut fourneau en couches alternées avec du coke, un combustible puissant proche du carbone pur fabriqué à partir de charbon. On insuffle de l'air chaud et du charbon pulvérisé dans le bas du haut fourneau à une température proche de 1200°C. Ceci provoque la combustion du coke qui entraîne la fusion du minerai, ainsi que la formation d'un gaz réducteur qui transforme les oxydes de fer du minerai en métal, formant ainsi du CO et du CO₂. On recueille alors la fonte liquide à 1500°C (environ 96% Fe et 4% C) et le laitier dans le bas du haut fourneau (Cf. Figure I-3).

Les constituants non-métalliques et/ou non absorbés par la fonte et non gazeux constituent le laitier de haut fourneau, qui est à l'état liquide. Il surnage car sa densité d'environ 3, est inférieure à celle de la fonte qui est de 7. La séparation de la fonte et du laitier se fait par un dispositif de siphonage. On parle de laitiers de fraîche production lorsqu'ils entrent, dès leur élaboration, dans la filière de valorisation par opposition aux laitiers de stock ou de crassiers, qui sont issus de productions non valorisées constituées au fil des décennies.

On peut obtenir deux types de laitiers de haut fourneau suivant le processus de refroidissement :

- Le laitier de haut fourneau est cristallisé lorsqu'il est dirigé par une rigole vers des fosses où il refroidit et se cristallise lentement à l'air sous forme de roche dure. Après le début de la solidification, ce laitier est arrosé afin d'en abaisser la température puis fragmenté, concassé et criblé.

- Le laitier de haut fourneau est dit vitrifié, ou granulé, s'il est dirigé vers un dispositif dans lequel il subit une trempe (arrosage violent et abondant d'eau sous haute pression). L'énergie calorifique contenue dans le laitier en fusion provoque son explosion et forme instantanément de fines particules d'un produit vitreux désordonné. Il possède ainsi une énergie interne plus élevée qu'à l'état cristallin, ce qui le rend plus réactif chimiquement [Divet *et al*, 2006]. Lors de son hydratation, le laitier évoluera sous une forme cristalline stable pouvant être mise à profit pour les formulations de ciments ou de bétons.

On distingue deux types de laitiers vitrifiés :

- le laitier vitrifié granulé, pour lequel le refroidissement se fait en bassin ou par jet d'eau sous pression. Le principe de la granulation est d'extraire le plus possible de chaleur d'une quantité de laitier fondu, en un minimum de temps.
- le laitier vitrifié bouleté soumis à deux types d'actions, un jet d'eau et une action mécanique. Le laitier liquide se déverse sur un tambour tournant cannelé qui comporte des trous en périphérie, alimentés en eau sous pression. Les particules de laitiers sont alors projetées à plusieurs mètres du tambour, ce qui permet une trempe à l'air pendant la durée du trajet des particules.

Le schéma de principe d'un haut fourneau est présenté dans la Figure I-3.

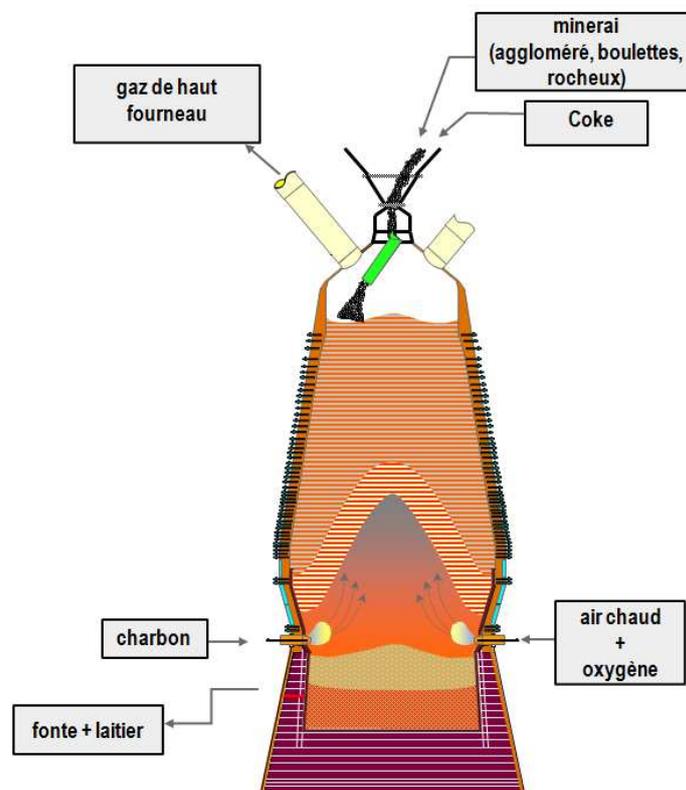


Figure I-3 : Schéma de principe d'un haut fourneau (source interne ArcelorMittal)

1.2.2 Le laitier de convertisseur

La fonte liquide obtenue dans le haut fourneau est versée sur un lit de ferrailles dans un convertisseur. On y insuffle de l'oxygène pour brûler la plus grande partie du carbone et oxyder les impuretés contenues dans la fonte. Ces réactions sont favorisées par l'action combinée du brassage du bain par le jet d'oxygène et de la température (température du bain supérieure à 1650°C en fin d'élaboration). L'affinage par l'oxygène transforme la fonte liquide en acier liquide en assurant simultanément l'élimination du carbone, et le transfert du silicium, du manganèse et du phosphore vers le laitier. Lors de cette opération, de la chaux est introduite dans le convertisseur, elle y joue un rôle très important dans la rétention des composés issus de l'oxydation. En effet, les « poisons » (C, Si, Mn, P, S) ont une affinité plus ou moins marquée pour l'oxygène. La chaux fixe dans le laitier les éléments poisons pour l'acier, pour obtenir un acier plus pur. La chaux permet de baisser le point de fusion du laitier. Elle permet également de protéger les briques réfractaires constituées de magnésie présentes dans le convertisseur car à cause de l'acidité du laitier venant de la silice, ces briques s'érodent : la magnésie est consommée et se retrouve dans le laitier [Ofrir, 2006]. De la chaux magnésienne est injectée dans le convertisseur, pour atteindre la saturation en chaux et/ou magnésie du laitier, et ainsi éviter la dissolution de la magnésie des réfractaires. L'acier sauvage est ainsi obtenu, mais sa composition finale est obtenue après la station d'affinage qui suit le convertisseur, où l'on injecte les composés chimiques permettant la mise à nuance de l'acier commandé (Mn, Si, Cr, Ni...). Il est encore possible à ce stade de retirer des impuretés (oxygène dissout, carbone, soufre). Le produit fini sera obtenu après refroidissement par coulage. Le schéma de principe d'un convertisseur est présenté dans la Figure I-4.

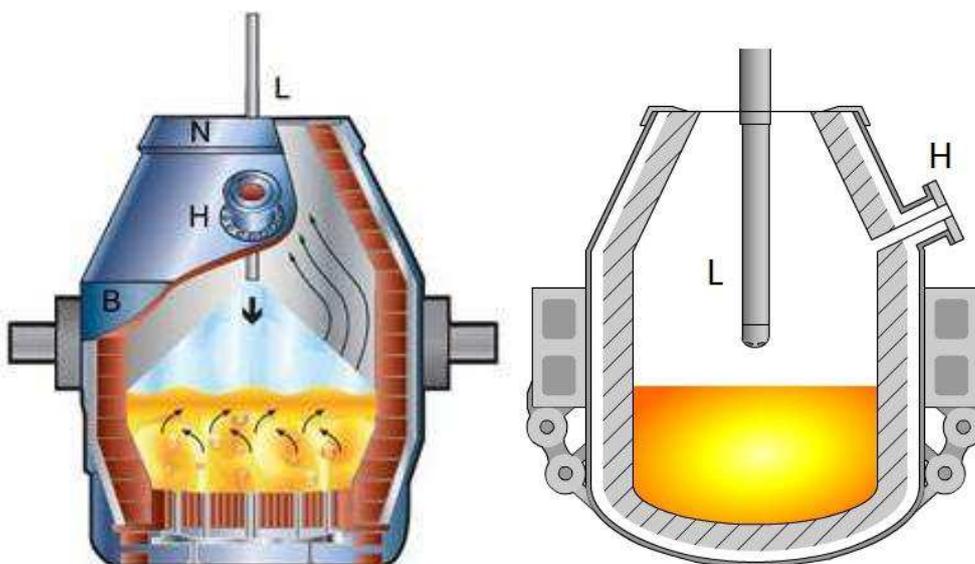


Figure I-4 : schéma de principe d'un convertisseur LD [steeluniversity.org, 2011]

Lorsque l'opération de conversion est terminée, le laitier surnage au-dessus de l'acier dans le convertisseur. Après coulée de l'acier dans une poche, le laitier est coulé dans un cuvier dédié et transporté jusqu'à la zone de traitement où il est vidé dans des fosses. Le refroidissement se poursuit jusqu'à solidification. Pour accélérer le refroidissement, le laitier est aspergé d'eau. Le concassage et le criblage du laitier permettent de récupérer la plupart du fer métallique contenu dans le laitier par séparation magnétique ; il peut alors être valorisé ou réinjecté pour partie directement dans la filière d'élaboration. On observe dans la Figure I-4 une coupe d'un convertisseur où l'on distingue la lance à oxygène (L) et le trou de coulée (H).

Selon le type de convertisseur, on parle de laitier :

- BOF (Basic Oxygene Furnace) recouvrant sous ce terme les laitiers LD (Linz-Donawitz) avec injection d'oxygène par le haut du convertisseur,
- LWS (Loire Wendel-Sprunck), OBM (Oxygen Boden Maxhütte) avec injection d'oxygène (et de chaux) par le bas du convertisseur,
- Il existe des variantes qui combinent l'injection par le haut et par le bas.

Dans les usines, la composition chimique du laitier de convertisseur est très variable du fait de l'étendue de la gamme d'aciers existant et des différentes techniques de conversion mises en œuvre.

1.2.3 Le laitier de silicomanganèse

La production de silicomanganèse est intégrée dans la fabrication de ferromanganèse où le laitier provenant de la production de ferromanganèse est réutilisé dans la production de silicomanganèse (Cf. Figure I-2). Grâce à ce processus, de forts rendements en affinage de manganèse sont atteints. A la fin de la filière, seulement 5% du manganèse du minerai se retrouve dans le laitier. L'alliage silicomanganèse est obtenu à l'aide d'une réduction simultanée de silice et d'oxydes de manganèse dans un mélange de laitier de ferromanganèse contenant près de 40 % de manganèse, de minerai de manganèse, de quartz et de coke. Cette opération a lieu dans un four à arc électrique (SAF, Submerged Arc Furnace) à trois électrodes. La chaleur requise est apportée par un arc électrique et le coke, agent réducteur du minerai. Les températures atteintes à l'intérieur du four avoisinent 1650°C, température permettant au silicium de se combiner avec le manganèse pour former l'alliage silicomanganèse et d'avoir le maximum d'impuretés dans le laitier. A la fin de l'opération, le laitier surnage au-dessus de l'alliage et la récolte des deux matériaux en fusion peut s'effectuer par le même trou ou par deux trous séparés. Le laitier de silicomanganèse récolté est refroidi à l'air ou granulé à l'eau.

La Figure I-5 représente un schéma de coupe d'un four à arc électrique avec les électrodes en haut du four. Le laitier se forme à la surface du métal ou de l'alliage en fusion.

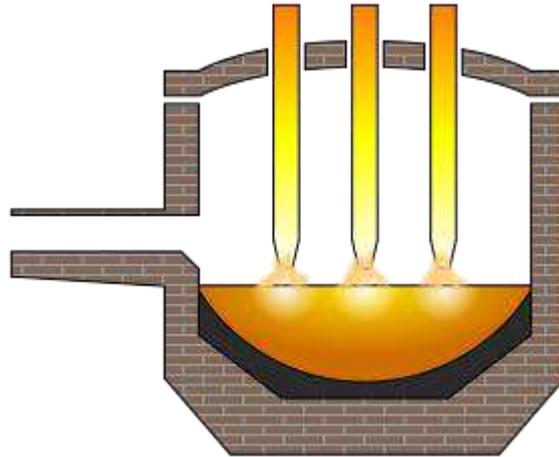


Figure I-5: Schéma de coupe de four à arc électrique

2 Propriétés générales des laitiers de l'étude

La deuxième partie du rapport bibliographique traite des propriétés générales des trois laitiers qui seront utilisés lors de la thèse. Les caractéristiques physico-chimiques, minéralogiques, les risques éventuels lors de l'utilisation de ces matériaux et l'hydratation des laitiers seuls ou en présence d'activateur seront traités.

2.1 Le laitier de haut fourneau

2.1.1 Caractéristiques physico-chimiques et minéralogiques

Les principaux composants chimiques de ce type de laitier sont la chaux, la silice, l'alumine et la magnésie qui représentent 95 à 97% de la composition totale du laitier. Le Tableau I-1 nous montre les constituants majeurs sous forme d'oxydes et les teneurs pouvant être rencontrés dans ce type de laitier. Le laitier de haut fourneau est un produit dont la composition chimique est stable dans une même usine, mais peut varier entre usines.

Tableau I-1 : Echelle de composition chimique des laitiers de haut fourneau [Alexandre *et al*, 1988, Bellman *et al*, 2009, Regourd *et al*, 1983]

<i>Constituant</i>	<i>Teneur en %</i>
CaO	35-48
SiO ₂	32-41
Al ₂ O ₃	9-18
MgO	1-9
MnO	0,4-0,7
Fe	0,2-3
S	0,4-1,5

Des traces de TiO₂, Na₂O, K₂O, SO₃ sont également détectées dans ce type de laitier.

Le laitier de haut fourneau cristallisé est typiquement gris et poreux. Le laitier de haut fourneau vitrifié se présente sous forme d'un sable de couleur claire. L'origine des deux types de laitiers est la même, la différence entre ces deux matériaux réside seulement dans leurs microstructures et minéralogie.

La vitrification des laitiers leur confère des propriétés hydrauliques. Pour être réactif, le laitier doit être vitreux : un laitier de haut fourneau granulé doit avoir au minimum deux tiers de sa masse en laitier vitreux [NF P 98-107, 2009] et [NF EN 15167-1, 2006] mais compte généralement plus de 90% de phase vitreuse. Le laitier se présente sous la forme d'un liquide surfondu qui conserve, du fait de la trempe, une énergie de cristallisation non dissipée qui lui permet d'être hydraulique. L'hydraulicité du laitier doit être stimulée par un activant basique pour être efficace rapidement (le laitier seul mélangé à l'eau durcit mais la cinétique de développement des résistances mécaniques est très lente), alors que celle du ciment Portland intervient par simple addition d'eau. Cette prise hydraulique, exothermique, se produit de façon très progressive et permet la formation de produits d'hydratation solides qui constituent la prise et le durcissement du laitier et s'accompagne d'un développement progressif des résistances mécaniques. Le diagramme de Kiel, diagramme ternaire représentant le système chaux-silice-alumine, situe le laitier de haut fourneau par rapport à d'autres liants couramment utilisés. Ce diagramme présenté dans la Figure I-6 indique que ce laitier (zone 4) a une composition relativement proche de celle du clinker du ciment Portland (zone 5), même si celui-ci ne nécessite qu'un apport d'eau pour déclencher son hydratation.

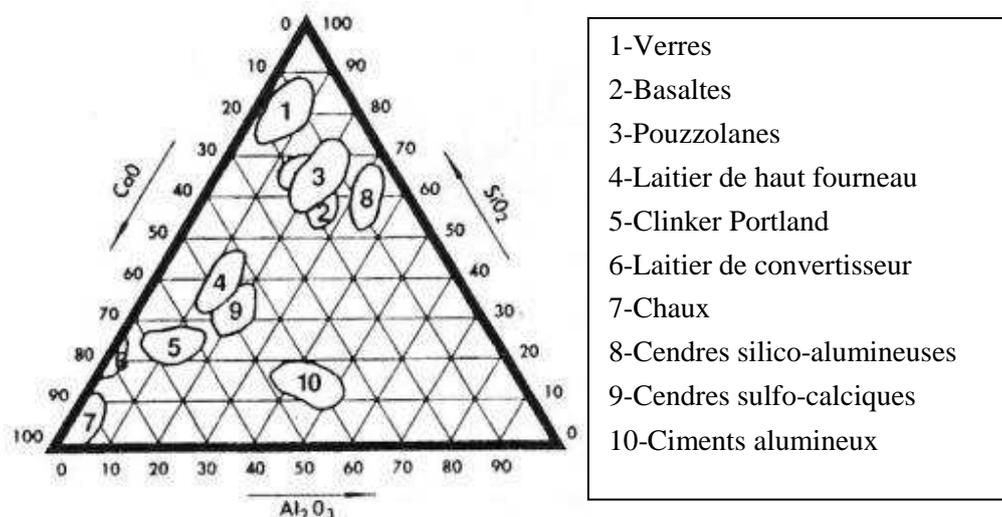


Figure I-6 : Diagramme de Kiel système $\text{CaO-SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$

D'un point de vue minéralogique, le laitier est caractérisé par une phase amorphe très majoritaire, de l'ordre de 90%. Pour les 10% restant, on parle alors de germes de cristallisation. Ces germes minéralogiques sont essentiellement des silicates ou des silico-aluminates de chaux (merwinite et mélilite) [Alexandre *et al*, 1998].

2.1.2 Applications, valorisation

Le laitier de haut fourneau cristallisé peut être valorisé en tant que granulats pour bétons ou enrobés bitumineux suivant les normes européennes pour les granulats (EN 13 043, EN 13 242, EN 12 620). Il peut également être employé comme matière première pour la laine de roche.

Le laitier de haut fourneau vitrifié moulu, qui est utilisé dans notre étude, est principalement valorisé comme addition pour liants hydrauliques conforme à la norme [NF EN 15167-1, 2006] ou dans la fabrication de bétons, mortiers ou coulis selon la norme [NF EN 206-1]. Le laitier de haut fourneau granulé est également utilisé dans la production de ciment courant de type CEM III (jusqu'à 95% de laitier de haut fourneau) selon la norme [NF EN 197-1, 2001]. Le laitier vitrifié peut être valorisé comme addition minérale selon la norme [NF P 98-107, 2009] pour une application d'assise de chaussées. Il est utilisé aussi comme sable ou encore dans l'industrie du verre comme source d'alumine et de silice.

2.1.3 Hydratation du laitier de haut fourneau

De nombreuses études sur l'hydratation du laitier de haut fourneau ont déjà été menées et ont permis de proposer des mécanismes d'hydratation et différents modes d'activation, qui seront décrits dans cette partie.

2.1.3.1 Réactivité hydraulique du laitier

Il faut tenir compte de plusieurs paramètres pour pouvoir évaluer la réactivité du laitier de haut fourneau. La composition chimique a un rôle important sur la réactivité du laitier. La réactivité augmente avec la teneur en chaux et en magnésie (jusqu'à 15%), mais diminue avec la teneur en silice et en oxyde de manganèse [Divet *et al*, 2006]. Les calculs d'indices de basicité permettent d'évaluer le caractère hydraulique des laitiers. Ils correspondent à la somme des constituants basiques du laitier sur la somme de ses constituants acides. Pour une bonne activité hydraulique, l'indice de basicité CaO/SiO_2 doit être proche de 1,3 comme illustré dans la Figure I-7 [Divet *et al*, 2006]).

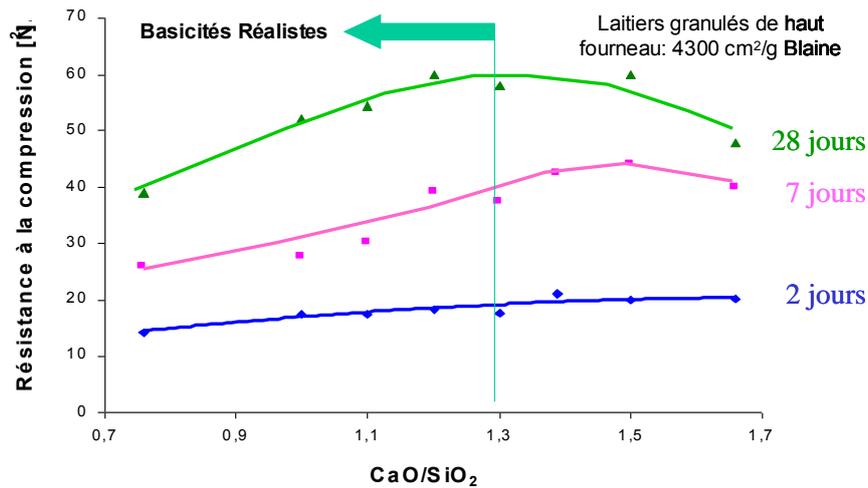


Figure I-7 : Evolution de la résistance à la compression de laitiers granulés de haut fourneau en fonction de l'indice de basicité "CaO/SiO₂"

D'un point de vue granulométrique, plus le laitier est fin, plus la réactivité hydraulique et les résistances mécaniques sont élevées. En effet la surface de contact entre les phases vitreuses du laitier, l'agent activateur et l'eau se trouve augmentée. Un des critères les plus importants reste la connaissance de la minéralogie du laitier. En effet, la détermination du taux de vitrification est très importante car sa structure vitreuse est riche en énergie qui n'a pas été dissipée, et n'a pas atteint son niveau d'énergie le plus bas correspondant à l'état cristallin. L'hydraulicité du laitier vitrifié est définie par sa faculté à évoluer, sous l'effet d'une activation basique ou autre, vers son plus bas niveau énergétique en formant des produits d'hydratation solides. Le laitier vitrifié est ainsi un matériau hydraulique latent (cette particularité est explicitée dans la partie 2.1.3.3).

L'hydraulicité du laitier dépend donc de sa teneur en verre ainsi que de sa structure. De nos jours, la teneur en verre des laitiers de haut fourneau utilisés comme constituants des ciments dépasse largement 90% de la masse initiale, mais on pense que de faibles proportions de matériaux cristallins peuvent avoir un effet bénéfique sur l'hydraulicité [Demoulian, 2003].

D'autres facteurs influent sur l'activité d'un laitier de haut fourneau et sur son hydratation. On peut citer la concentration en ions alcalins dans le milieu et la température durant les premières phases du processus d'hydratation [Van Rompaey, 2006]

2.1.3.2 Processus d'hydratation

Contrairement au ciment qui s'hydrate par simple addition d'eau, le laitier de haut fourneau vitrifié n'est rapidement soluble que dans une eau alcalinisée et a donc besoin, pour développer une cinétique d'hydratation satisfaisant l'objectif recherché (performances conformes aux ciments [NF EN 197-1, 2001]), d'un agent d'addition appelé activant. Le processus d'hydratation du laitier est ensuite semblable à celui du ciment Portland tel qu'il fut expliqué par Le Chatelier [Divet *et al*, 2006].

Le processus d'hydratation peut être vu comme une répétition de cycles dissolution – concentration – précipitation, qui se prolonge pendant des années jusqu'à hydratation maximum des grains de laitier (quand les grains de laitier ne sont plus accessibles par la solution alcalinisée). Cette hydratation est responsable de la prise et le durcissement du laitier vitrifié. L'hydratation débute par la dissolution du laitier dans l'eau de gâchage basique. Cette dissolution, qualifiée d'hydroxylique par Van Rompaey [Van Rompaey, 2006] aboutit à une solution basique concentrée, d'où résulte une précipitation de composés hydratés. La dissolution n'est possible que lorsque le pH du milieu dépasse une valeur de l'ordre de 12, pH fixé par l'équilibre de dissolution – précipitation de l'hydroxyde de calcium ($\text{pH} = 12,5 - 12,6$). Cette précipitation fait à son tour chuter la concentration des éléments dans la solution, ce qui permet la solubilisation d'une nouvelle quantité de produit jusqu'à une concentration entraînant une nouvelle précipitation de composés hydratés. Les cristaux formés peuvent apparaître sur les grains de laitier ou sur les granulats. Il y a dans un premier temps une augmentation du frottement interne du squelette, puis formation de ponts cristallins qui se rejoignent en formant un maillage qui entoure les granulats, constituant un ensemble cohérent. La fixation du maillage sur les granulats, qui dépend de leur état de surface, est facilitée sur les surfaces rugueuses et anfractueuses (pourvues de cavités profondes et sinueuses). Ensuite, la précipitation des hydrates formés et leur arrangement cristallin conduisent à un développement des résistances mécaniques dans le temps, au fur et à mesure que se poursuit le phénomène. Les grains de laitiers étant plus lisses que les grains de clinker, les hydrates ont plus de mal à se développer sur ces grains et le développement des résistances mécaniques se trouve plus lent pour des ciments au laitier par rapport à des ciments Portland.

Il est important de prendre en compte l'activateur dans la réaction d'hydratation. En effet, la quantité et le choix de l'activant influent sur le gain de résistance et la nature des hydrates formés. Van Rompaey prétend que les réactions d'hydratation du laitier de haut fourneau forment des silicates de calcium hydratés ($\text{C}_x\text{S}_y\text{H}_z$), des aluminates de calcium hydratés (C_4AH_{13}) ainsi que des sulfo-aluminates de calcium hydratés ($3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{CaSO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$) et de l'ettringite ($\text{C}_3\text{A} \cdot 3\text{CaSO}_4 \cdot 32\text{H}_2\text{O}$). [Van Rompaey, 2006].

2.1.3.3 Activation du laitier

Lors du contact entre le laitier et l'eau, il se produirait une première réaction. Le calcium et l'alumine passent en solution et forme un gel d'alumine $Al(OH)_3$. Ce gel se forme entre un pH de 4 et jusqu'à un pH compris entre 8,5 et 10 comme indiqué sur la Figure I-8. Ce gel bloque la poursuite de la dissolution du laitier et donc de son hydratation. Ce phénomène définit le laitier de haut fourneau comme étant un matériau hydraulique latent. Il est nécessaire qu'un activateur engage la dissolution de ce gel, afin de permettre la poursuite de l'hydratation.

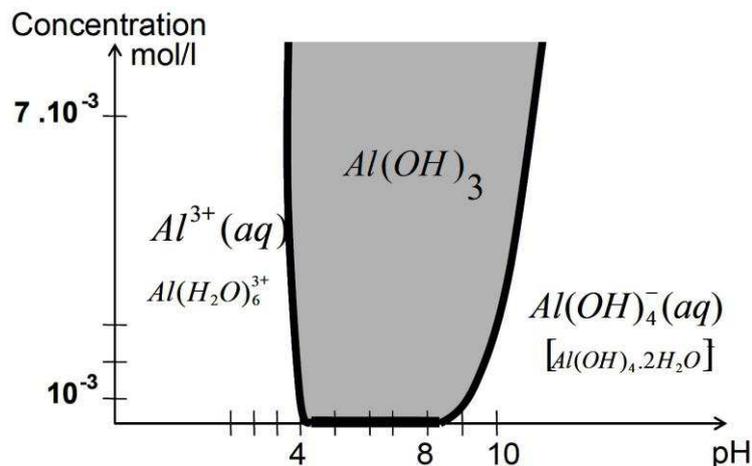


Figure I-8: Domaine de stabilité du gel d'alumine [Lamberet *et al*, 2008]

On caractérise l'activation par le mode d'action chimique qu'elle met en jeu [Divet *et al*, 2006], [NF P 98-107, 2009]. L'activant peut jouer le rôle de catalyseur ou de réactif : l'activant catalyseur active la réaction de dissolution/précipitation et n'entre pas dans la structure de l'hydrate, tandis que l'activant réactif active la réaction de dissolution/précipitation, et est consommé lors de la réaction d'hydratation et rentre donc dans la structure de l'hydrate. Il existe trois modes d'activation : l'activation alcaline par la soude ou la chaux, l'activation sulfatique par les sulfates, ou l'activation sulfato-calcique (ou sodosulfatique) qui est une combinaison des deux premières activations. La soude agit comme un catalyseur tandis que la chaux et les sulfates agissent comme des réactifs. Les activateurs les plus connus sont : le clinker Portland, les hydroxydes de calcium, les sulfates de calcium, les sulfates alcalins, la soude, les silicates et carbonates de soude et les chlorures de calcium.

Lors d'une activation alcaline, l'activant peut être la soude, la potasse ou la chaux. Le pouvoir dissolvant de l'eau est modifié par une élévation du pH, ce qui assure le passage en solution de l'alumine du laitier, de la silice et de la chaux ainsi que la formation d'hydrates de natures différentes en fonction du choix de l'activant. Lors de l'ajout de soude ou de potasse, il se forme trois hydrates : les C-S-H (moins denses que ceux formés lors de l'hydratation d'un

ciment Portland), l'aluminat tétracalcique hydraté (C_4AH_{13}) et la gehlénite hydratée (C_2ASH_8). L'activant se limite à un rôle de catalyseur. Pour l'activation calcique, la gehlénite hydratée n'apparaît pas en présence de chaux hydratée. En effet, toute l'alumine du laitier se retrouve dans l'aluminat tétracalcique hydraté. Ce composé est nettement plus riche en chaux, d'où une consommation de l'activant (CaO), comparé à l'activation par la soude. Les grains de silice dissoute se trouvent dans les phases hydratées sous la forme de silicate de calcium hydraté.

L'activation sulfatique peut concerner les ciments sursulfatés. Le gypse ($CaSO_4 \cdot 2H_2O$) (ou anhydrite $CaSO_4$) est un véritable réactif qui se solubilise dans l'eau et se combine avec les éléments du laitier, pour donner naissance à l'ettringite ($C_6AS_3H_{32}$, trisulfoaluminat de calcium hydraté en forme d'aiguilles). Il se forme aussi des gels de C-S-H autour des grains de laitier. Ici, il y a plus d'ettringite que dans un ciment Portland pur. Le gypse, l'anhydrite ou le phosphogypse peuvent être utilisés comme activants sulfatiques.

Pour l'activation sulfato-calcique (en présence de gypse et de chaux), la chaux présente avec le gypse permet d'accélérer la cinétique d'hydratation du laitier par rapport à une activation uniquement à base de sulfate de calcium. L'activation sulfato-calcique est rencontrée dans les ciments au laitier de haut fourneau (type CEM III). Le gypse et la chaux libérée par l'hydratation des silicates du clinker participent au mécanisme d'hydratation de ces ciments. Ce mécanisme d'activation peut être aussi utilisé dans les ciments sursulfatés susceptibles de contenir jusqu'à 5% de constituants secondaires (clinker par exemple). L'évolution des résistances mécaniques des bétons au laitier est liée à la formation de nombreuses aiguilles d'ettringite dans la pâte durcie. Au jeune âge, ces résistances sont inférieures à un ciment Portland à 28 jours, mais les résistances à âge avancé (90 jours) peuvent être équivalentes, voire plus élevées pour un ciment au laitier, dans certains cas, selon le taux de remplacement. On peut voir dans la Figure I-9 des courbes de résistance de mortiers à base de ciment CEM I (au minimum 95% de clinker Portland), CEM III/B (72% de laitier de haut fourneau et 28% de clinker Portland), CEMII/B-S (27% de laitier de haut fourneau et 73% de clinker Portland) et un ciment SSC sursulfaté.

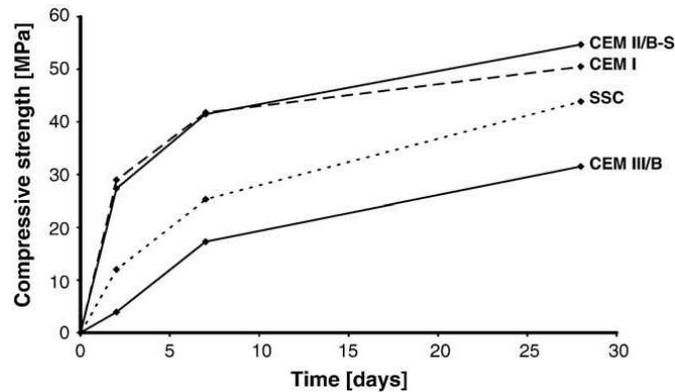


Figure I-9 : Développement des résistances mécaniques pour les ciments CEM I et CEM III [Bellmann *et al*, 2009]

Pour l'activation sodo-sulfatique, la soude joue un rôle de catalyseur tandis que la chaux et le gypse entrent dans la réaction d'hydratation. Cette activation utilise cinq fois plus d'activant que l'activation calcique, mais la quantité d'hydrates formée est deux fois plus importante [Divet *et al*, 2006].

2.1.4 Propriétés des ciments au laitier de haut fourneau

L'ajout de laitier de haut fourneau dans des mortiers ou bétons modifie ses propriétés, et donc permet d'améliorer certains aspects du comportement du matériau, mais il peut aussi réduire la cinétique de développement des résistances. Ainsi, les résistances mécaniques au jeune âge (2 jours par exemple) des ciments au laitier sont en général inférieures aux ciments Portland, mais au-delà de 28 jours, la pente des courbes de résistance est plus forte que celle des ciments Portland et les résistances mécaniques obtenues à long terme peuvent être supérieures [Alexandre *et al*, 1998]. Ce niveau faible des résistances au jeune âge peut être un inconvénient dans le cas de constructions minces. Par ailleurs, les ciments au laitier de haut fourneau présentent une faible chaleur d'hydratation [Alexandre *et al*, 1998]. Cette propriété est intéressante car elle permet de réduire le risque de fissuration lors du retrait thermique et améliore par ce biais la durabilité vis-à-vis des agents agressifs. Les bétons au laitier offrent une imperméabilité croissante avec la teneur en laitier. La pâte de ciment au laitier développe plus de C-S-H microporeux et une porosité capillaire plus faible qu'une pâte de ciment Portland classique. En effet, on observe une diminution du nombre de pores et de ses rayons moyens [Alexandre *et al*, 1998]. Les bétons aux laitiers ont une résistance élevée à la diffusion des chlorures ainsi qu'une meilleure résistance aux milieux agressifs (eau de mer...) car ils présentent moins de portlandite qu'un ciment Portland. L'eau de mer agit sur la portlandite ($\text{Ca}(\text{OH})_2$) et la dissout ce qui en augmente ainsi la porosité et diminue les résistances mécaniques. Par contre, les bétons au laitier sont plus sensibles à la carbonatation accélérée par rapport à des bétons à base de ciment Portland.

2.1.5 Risque d'instabilité volumique

Tout risque de gonflement du laitier est en principe écarté car le matériau ne contient ni chaux libre ni magnésie libre, qui sont les premiers responsables d'instabilités dimensionnelles. Toutefois, dans certains cas exceptionnels, [Alexandre *et al*, 1998], le laitier cristallisé peut ne pas être stable. Il se désagrège alors après solidification et se transforme en une poudre grossière. Un tel laitier est dit « fusant ». Ce phénomène est dû à la présence de C_2S (silicates bi-calcique) dont le passage de la forme β à la forme γ lors du refroidissement peut s'accompagner d'une augmentation du volume. Cette expansion provoque une réduction du produit en poussière. « L'effusement » reste cependant un phénomène très exceptionnel qui a tendance à disparaître avec la diminution de la basicité des laitiers actuels et avec des limites en termes de composition déterminées par les usines pour éviter de former des laitiers de haut fourneau cristallisé de type fusant. Le laitier vitrifié ne présente pas de risque d'instabilité volumique.

2.1.6 Caractéristiques environnementales

D'après l'association américaine « Slag Cement », les pays valorisant jusqu'à 80% du laitier de haut fourneau en remplaçant le ciment Portland par l'introduction de laitier dans le béton permet de réduire jusqu'à 59% les émissions de CO_2 et de 42% l'énergie intrinsèque nécessaire à la fabrication de bétons et de leurs éléments constitutifs [Worldsteel, 2010]. Ces réductions concernent seulement les bétons au laitier par rapport aux bétons classiques.

La valorisation des laitiers de haut fourneau ne fait pas pour l'instant l'objet de réglementation nationale en matière de protection de l'environnement. Cette situation découle en partie de la longue expérience concernant l'utilisation de ces laitiers en technique routière sous la forme de liant hydraulique routier, utilisation qui n'a pas, à ce jour, révélé d'impact préjudiciable sur les eaux souterraines [Ofrir, 2006].

2.2 *Le laitier de convertisseur*

2.2.1 Caractéristiques physico-chimiques et minéralogiques

Le laitier d'aciérie de convertisseur de type LD est de couleur marron/gris. Les principaux composants chimiques des laitiers d'aciérie de convertisseur sont des oxydes de fer, de calcium, de silicium, de magnésium et dans une moindre mesure d'aluminium et de manganèse. Le Tableau I-2 présente les valeurs caractéristiques et les teneurs des constituants majeurs sous forme d'oxydes du laitier de convertisseur de type LD.

Tableau I-2 : Echelle de composition chimique des laitiers de convertisseur de type LD [Mahieux *et al*, 2009, Waligora *et al*, 2009, Kourounis *et al*, 2007, Kolani *et al*, 2012, Mahieux *et al*, 2008]

<i>Constituant</i>	<i>Teneur en %</i>
CaO	40-55
SiO ₂	10-15
Fe tot (Fe ₂ O ₃ + FeO + fer métal)	15-30
MnO	3-7
MgO	2-8
P ₂ O ₅	1-3
Al ₂ O ₃	1-2

Selon les qualités de minerais utilisés au haut fourneau et de la qualité des ferrailles rajoutées dans le convertisseur, des éléments traces métalliques comme le chrome et le vanadium peuvent être présents dans les laitiers. Ils sont présents en quantités suffisantes, de l'ordre du millier de ppm, pour être suivis avec attention au niveau du relargage dans l'environnement (voir la partie caractéristiques environnementales).

Le diagramme de Kiel (Figure I-10) montre la zone des laitiers de convertisseur (zone 6, à gauche de la zone 5, relative au clinker Portland).

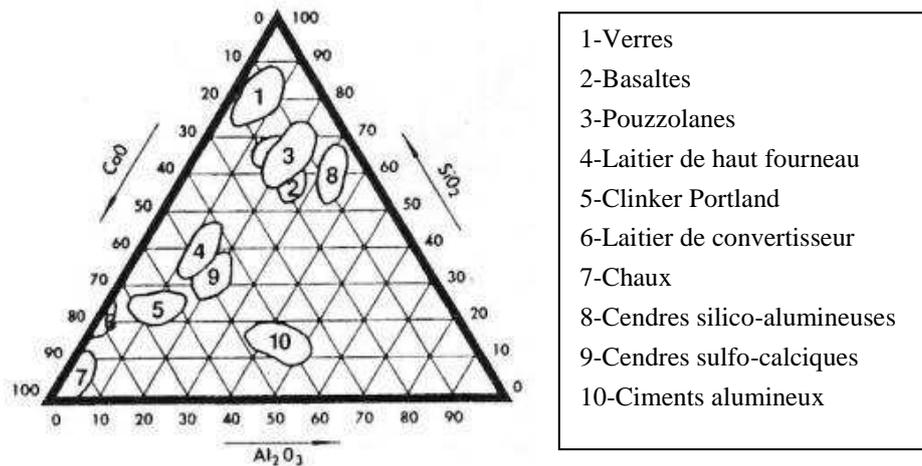


Figure I-10 : Diagramme de Kiel système CaO-SiO₂-Al₂O₃

Pour certains usages particuliers, la composition chimique du laitier LD peut être modifiée et ajustée dans le cuvier pour garantir sa mise en conformité avec les normes en vigueur. La masse volumique du laitier LD est proche de 3,7 g/cm³ [Gumieri, 2004]; cette valeur est élevée du fait de la présence de phases riches en oxydes de fer. La structure et la composition minéralogique du laitier de convertisseur sont assez hétérogènes suivant les procédés utilisés lors de l'élaboration de l'acier. Cependant, la variabilité des phases minérales obtenues est limitée à quelques espèces [Ofrir, 2006, Waligora *et al*, 2009, Beladj *et al*, 2011]. Les spectres de diffraction des rayons X montrent que le laitier de convertisseur est très fortement cristallin. Les principales espèces minérales présentes dans ce type de laitier sont:

- la bélite (C₂S) ou larnite sous sa forme bêta (βC₂S) ainsi que des silicates de calcium hétérogènes avec micro-inclusion de chaux. La larnite est le principal composé actif du laitier de convertisseur. Il peut se transformer en γC₂S en dessous de 675°C, mais cette transformation est rare du fait de la présence de composés ferriques Fe_(1-x)O de P₂O₅ et des impuretés environnantes qui bloquent la transformation [Beladj *et al*, 2011]. La larnite représente 40 à 50% des phases minérales.
- les ferrites de calcium, principalement (Ca₂(Fe,Al)₂O₅), ou C₂F en notation cimentaire, sont très stables et contiennent sous la forme de solution solide de l'aluminium. Le fer est présent sous sa forme Fe^{III}. Le C₂F est présent dans des quantités proches de 25% des phases minérales.
- les solutions solides à base d'oxydes de type (Fe_(1-x)O, MnO). Le fer présent dans ce type de composé est sous la forme Fe^{II} et représente près de 10% des phases minérales.
- du fer sous la forme métallique qui n'a pas été extrait peut être élevé dans le laitier de convertisseur (1 à 2%).

- la chaux, présente car l'ajout de chaux est toujours excédentaire lors de l'affinage afin d'assurer, en totalité, la fixation des impuretés remontant à la surface du bain métallique [Mahieux, 2008]. Elle se présente sous différentes formes qui sont les suivantes :

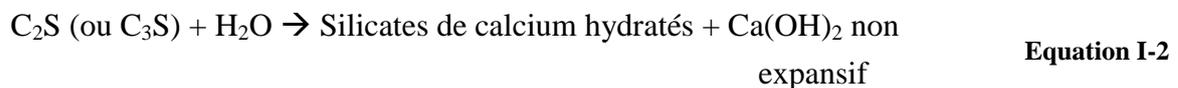
- l'oxyde de calcium (CaO) combiné dans les silicates, alumino-ferrites et ferrites de calcium

- la chaux vive, non combinée. Ce composé, dispersé en inclusions de 1 à 10 μm dans le laitier LD, correspond à la forme expansive [Waligora *et al*, 2009, Mahieux *et al*, 2008]. L'expansion se produit lors de l'hydratation de ce composé suivant l'équation :



La transformation de CaO en Ca(OH)_2 génère une modification de la structure cristalline, la masse molaire passe de 56 g/mol pour CaO à 74 g/mol pour Ca(OH)_2 , tandis que la masse volumique réelle passe de 3,35 g/cm³ pour le CaO à 2,3 g/cm³ pour le Ca(OH)_2 . De ce fait, le volume de Ca(OH)_2 est 1,92 fois plus important que celui de CaO.

- l'hydroxyde de calcium résultant surtout de l'hydratation du CaO libre ou de l'hydrolyse du silicate bicalcique C_2S et du silicate tricalcique C_3S (réaction non expansive) suivant l'équation simplifiée :



L'hydratation commence à se produire lorsque le laitier vient en contact avec l'eau au cours de sa mise en fosse. La teneur en chaux libre présente dans les laitiers de convertisseur peut atteindre 15% voire 20 % dans certains cas [Ofrir, 2006].

- Le carbonate de calcium (CaCO_3 ou calcite) résultant de la carbonatation de Ca(OH)_2 et des silicates de calcium hydratés provenant respectivement de l'hydratation de CaO libre et de l'hydrolyse des silicates de calcium anhydres. Le composé, très peu soluble, est pratiquement inerte.

Dans l'industrie cimentaire, la dénomination « chaux libre » se rapporte généralement à la somme de l'oxyde de calcium libre proprement dit et de l'hydroxyde de calcium. Mais il est essentiel de faire la distinction entre ces deux formes dont les propriétés sont différentes.

Lors de la réaction d'hydratation et de carbonatation, la quantité de chaux libre diminue et la réactivité du laitier de convertisseur peut avoir tendance à baisser [Beladj *et al*, 2011]. Nous pouvons observer deux formes de chaux [Waligora *et al*, 2009] dans le laitier de convertisseur dans la Figure I-11. La première, sous forme de nodules présents directement dans la matrice du laitier, est de taille avoisinant les 20 à 100 μm et peut contenir des inclusions de fer. La seconde forme se présente sous la forme de micros inclusions de chaux insérées dans la phase de silicate de calcium hétérogène de taille inférieure à 3 μm . Les images au microscope électronique à balayage (Figure I-11) permettent d'observer ces deux formes de chaux.

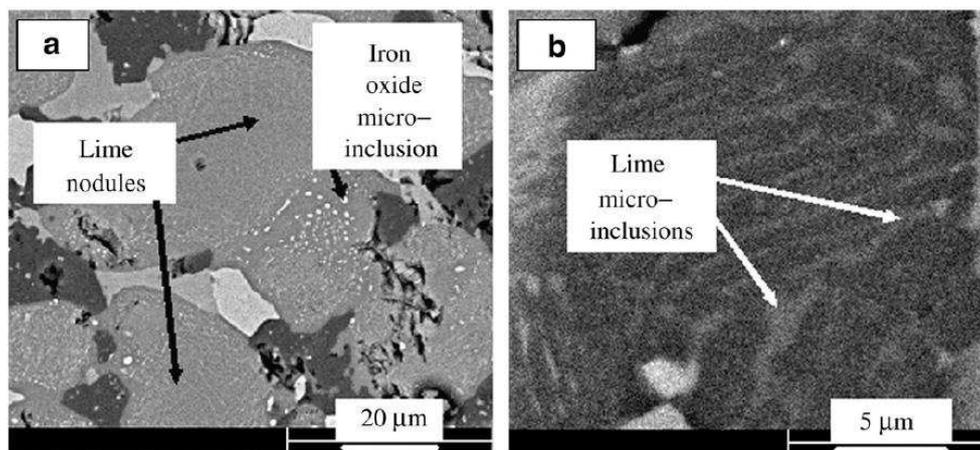


Figure I-11 : Présentation des deux formes de chaux présentes dans un laitier d'aciérie de convertisseur de type LD [Waligora *et al*, 2009]

D'autres phases minérales sont présentes dans le laitier de convertisseur, en moins grande quantité que les précédents composés cités mais elles peuvent avoir un effet sur la réactivité du laitier :

- l'oxyde de magnésium sous forme de périclase (MgO), donnant sur les laitiers vieillis de la brucite [$\text{Mg}(\text{OH})_2$] susceptible de se carbonater en magnésite (MgCO_3) ou de se combiner avec FeO .
- des auteurs mentionnent la présence de C_4AF [Kourounis *et al*, 2007, Murphy *et al*, 1997]. Cette présence nous indique que le fer trivalent est capable de se combiner avec la chaux et l'alumine pour produire la phase ferrite lors du refroidissement du laitier.
- ces auteurs mentionnent également la présence d'alite (C_3S) qui peut être présente suivant les conditions de refroidissement et la composition initiale du laitier [Waligora *et al*, 2009]. L'alite est particulièrement présente dans le laitier de convertisseur lorsque le rapport d'alcalinité $R = \text{CaO}/\text{SiO}_2$ est supérieur à 2,7.

2.2.2 Application, valorisation

Dans le secteur des travaux publics, ce type de laitier est surtout employé sous la forme de granulats comme matériau de remblai, en couches de forme. Il sert également de matériau de confortement d'ouvrages hydrauliques mais son utilisation est encore limitée du fait des seuils réglementaires de gonflement.

Le laitier de convertisseur, de granulométrie fine, peut être utilisé comme liant hydraulique routier. Pour cette application, on peut notamment citer le Sidmix, développé et commercialisé par la société SGA, qui est un liant hydraulique à usage routier conforme à la norme [NF P 98-115, 2009]. Il s'agit d'un mélange prêt à l'emploi de laitier granulé de haut fourneau ($50\pm 5\%$) et de laitier d'aciérie ($40\pm 5\%$) moulus séparément, et d'un activant de prise, du sulfate de calcium ($5\pm 1\%$). Il est destiné à la fabrication des matériaux d'assises traitées, graves et sables de toutes natures et au traitement des sols. Mahieux présente une étude de la valorisation de laitiers de convertisseur pour cette même utilisation [Mahieux, 2008].

Un ciment au laitier d'aciérie de convertisseur a été développé par Bian [Bian, 2011]. Il s'agit d'un mélange de laitier de convertisseur (40%), de laitier de haut fourneau (45%) et de ciment Portland (15%) qui a été testé et qui a montré des valeurs de résistance à la compression de 45 MPa à 28 jours contre 41 MPa pour le ciment seul. L'étude a porté sur l'économie d'énergie pouvant être produite en fabriquant ce type de ciment. La production d'une tonne de ce ciment consommera 0,7 à 1,5 GJ en énergie de production contre 5GJ pour la fabrication d'une tonne de clinker. La consommation de matières premières vierges sera de 0,2 à 0,5 tonne contre 1,4 tonne pour fabriquer une tonne de clinker Portland. En conclusion, la fabrication de ce type de ciment mélangé permettra de diminuer de 70 à 85% l'énergie de fabrication, le besoin en ressources naturelles vierges et les émissions de gaz à effet de serre.

Par ailleurs, le laitier de convertisseur peut être utilisé comme fertilisant en agriculture, directement ou en mélange avec des engrais phosphatés et des engrais potassiques compatibles. Cette valorisation tend cependant à disparaître en Europe.

2.2.3 Hydratation du laitier de convertisseur

L'association du laitier de convertisseur avec du ciment a déjà été traitée dans de nombreuses études. De par son fort indice de basicité (CaO/SiO_2 2,6 à 5) et de la présence de C_2S , les laitiers de convertisseur peuvent présenter des propriétés hydrauliques [Verma, 1995]. La valorisation du laitier de convertisseur comme substituant au clinker Portland dans la formulation de liants hydraulique routiers peut être une solution pour diminuer les stocks accumulés [Belhadj *et al*, 2011, Gumieri, 2004] si l'on parvient à obtenir un laitier de convertisseur stable du point de vue chimique et physique, ce qui aujourd'hui est difficile à garantir.

2.2.3.1 Réactivité du laitier de convertisseur

Le paramètre important à prendre en compte pour évaluer la réactivité du laitier de convertisseur est le taux de cristallisation du produit. Kourounis met en évidence qu'un laitier de convertisseur refroidi lentement à l'air libre ne pourra pas s'hydrater et réagir avec l'eau et le ciment. Tandis qu'un laitier de convertisseur refroidi plus rapidement, sans pour autant subir une trempe, présentera des propriétés d'hydrauliques [Kourounis *et al*, 2007]. Comme pour le laitier de haut fourneau, la finesse joue un rôle important dans la réactivité du coproduit. D'après Wang, lorsque la surface spécifique du laitier de convertisseur est proche, ou inférieure à celle d'un ciment, le laitier de convertisseur peut être utilisé comme addition dans la production de ciments mélangés au même titre que les cendres volantes le laitier de haut fourneau [Wang Q *et al*, 2010].

La connaissance de la composition chimique exacte du laitier est importante car elle permet de déterminer l'indice d'alcalinité (ou de basicité) $A = \text{CaO}/(\text{SiO}_2 + \text{P}_2\text{O}_5)$ (calcul de Mason) [Wang G *et al*, 2010] pour évaluer l'activité hydraulique. Si $A > 1,8$, le laitier peut être considéré comme un matériau cimentaire. Il existe d'autres méthodes de calcul de la basicité, mais qui aboutissent à cette formule. Les études sur l'association du laitier de convertisseur refroidi rapidement (mais sans subir de trempe) avec du ciment de type Portland montrent des résultats encourageants avec un développement de résistances mécaniques satisfaisantes, bien qu'inférieures à celles d'un ciment CEM I. Des ciments mélangés avec 30% de laitier de convertisseur refroidi rapidement (mais sans subir de trempe) selon Kourounis respectent les exigences de résistances mécaniques de 42,5 MPa à 28 jours selon la norme EN 197-1. Une formulation à 45% de laitier donne, elle, des résistances mécaniques de 32,5 MPa [Kourounis *et al*, 2007]. On note que la surface Blaine du laitier utilisé par Kourounis est de 3000 cm^2/g , ce qui est légèrement plus faible que les ciments usuels (4000 cm^2/g). Reddy a mis en évidence le fait que la qualité des phases minérales du laitier joue un rôle très

important dans la réactivité du laitier et l'hydratation du système cimentaire, en mettant l'accent sur la cristallisation efficace du C_2S sous sa forme bêta lors du refroidissement du laitier [Reddy *et al*, 2006]. Il est important de noter que la réactivité d'un laitier de convertisseur peut être très variable suivant sa teneur en silicate de calcium et en chaux libre [Mahieux, 2008]. La mauvaise qualité des cristaux de C_2S dans les laitiers de convertisseur peuvent induire une moins bonne hydratation du matériau cimentaire et donc un moins bon développement de ses résistances mécaniques. La présence de magnésie MgO , d'oxyde de phosphore P_2O_5 ou de manganèse MnO_2 comme traces dans des ciments mélangés peut retarder le processus d'hydratation du clinker au jeune âge [Hu *et al*, 2007].

Des travaux sur l'activation d'un laitier de convertisseur ont été effectués par Belhadj [Belhadj *et al*, 2011]. Elle a démontré l'effet positif de l'addition de chlorure de calcium lors de l'hydratation au jeune âge. L'addition de 2% de $CaCl_2$ double les résistances mécaniques de pâtes de ciment (9 MPa à 7 jours pour une pâte de ciment au laitier de convertisseur et 16 MPa à 7 jours pour le mélange avec activateur). On note que le laitier utilisé présente un d_{50} de 6 μm et une surface Blaine de 3800 cm^2/g . Lors de l'hydratation de la pâte de ciment au laitier, il se forme deux premiers composés hydratés : $Ca_3AlFe(SiO_4)(OH)_8$ ainsi que $Ca_2FeAl_2Si_3O_{12}(OH)$. Le $CaCl_2$ améliore la formation du deuxième composé. Belhadj émet l'hypothèse que le $CaCl_2$ et la portlandite peuvent former un complexe qui pourrait être responsable de l'accélération du processus d'hydratation. Néanmoins, la présence de chlorures dans les matériaux cimentaires sera un problème vis-à-vis de l'utilisation de ce liant avec des aciers car il risque d'induire des problèmes de corrosion.

La finesse a un impact sur la réactivité du laitier de convertisseur. Mahieux utilise, pour la formulation de mortiers mélangés, un laitier de convertisseur avec un diamètre d_{50} de 80 μm et une finesse de 2000 Blaine. Pour un mélange à 50% de laitier de convertisseur (le reste étant un ciment Portland), il obtient une résistance à la compression à 28 jours de 20 MPa [Mahieux *et al*, 2009]. Kourounis présente un mélange similaire avec 45% de laitier de convertisseur d'une finesse 3000 Blaine et une résistance à la compression de 32,5 MPa à 28 jours. Les résistances mécaniques seront meilleures pour des mélanges à base de laitier de convertisseur plus fins. Cependant la finesse n'est pas le seul paramètre à prendre en compte.

2.2.3.2 Processus d'hydratation

Des travaux portants sur l'hydratation du laitier de convertisseur ont été réalisés par Wang [Wang G *et al*, 2010]. Le processus d'hydratation se produit en un cycle comprenant 5 étapes proches du processus d'hydratation de dissolution – concentration – précipitation rencontré dans l'hydratation du laitier de haut fourneau et des ciments classiques. Ce processus proposé

par Wang est schématisé dans la Figure I-12 représentant le flux thermique en fonction du temps lors de l'hydratation du laitier de convertisseur selon un rapport eau/ laitier LD de 0,3.

- 1) Pic exothermique dès le mélange de l'eau avec le laitier (ratio eau/laitier=0.3) dû à la libération des énergies de surfaces des particules de laitier,
- 2) Phase dormante, période durant laquelle on atteint la saturation des ions calcium Ca^{2+} ,
- 3) 2^{ème} pic exothermique correspondant à l'hydratation des C_2S et C_3S (si présent),
- 4) Période de décélération,
- 5) Lorsqu'on est à la fin de la pente, période stable jusqu'à la reprise d'un cycle nouveau.

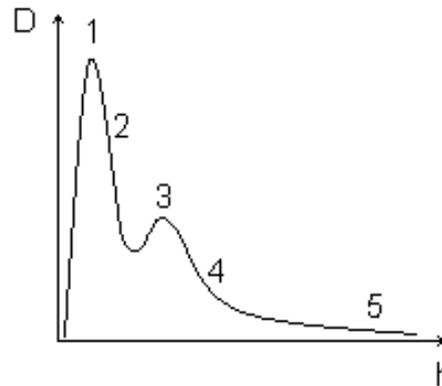


Figure I-12 : Processus d'hydratation d'un laitier LD (D : flux thermique, h : temps) [Wang G *et al*, 2010]

A partir de ces travaux, on peut voir que le processus d'hydratation des laitiers LD est très proche que celui du ciment. Les composés C_2S et C_3S (si présent) sont les principaux composants actifs du laitier LD, mais leur activité est plus faible car ils cristallisent dans un processus de refroidissement lent. De plus, leurs teneurs dans le matériau est beaucoup plus faible que celles du ciment. Ainsi, le taux d'hydratation du laitier de convertisseur est plus faible que celle du ciment et les laitiers LD peuvent être considérés comme un matériau cimentaire à faible activité.

La connaissance de la minéralogie du laitier anhydre indique si l'hydratation peut avoir lieu. Le C_2S et le C_3S (si présent) sont responsables du développement des résistances mécaniques à long terme [Wang G *et al*, 2010]. Les produits issus de l'hydratation du laitier de convertisseur dans la formulation de systèmes ciment/laitier de convertisseur sont semblables à ceux de l'hydratation du laitier de haut fourneau ou du ciment. Il se forme des C-S-H, de la Portlandite ($\text{Ca}(\text{OH})_2$) et de l'ettringite ($\text{Ca}_6\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 32\text{H}_2\text{O}$). Par contre, il se forme, en même temps que l'ettringite, deux phases non observées avec les ciments courants, à savoir de la Wüstite hydratée ($\text{FeO}(\text{OH})$), ainsi que du $\text{Ca}_6\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 32\text{H}_2\text{O}$. Il existe des composés anhydres principalement du C_2S et C_3S (sous forme de traces) dont la concentration diminue après 90 jours [Kourounis *et al*, 2007]. Belhadj indique que la présence de silicates de calcium hydratés contenant du fer et de l'aluminium ($\text{Ca}_3\text{AlFe}(\text{SiO}_4)(\text{OH})_8$) peut être responsable d'une

tenue mécanique du laitier hydraté [Belhadj *et al*, 2013]. La morphologie du matériau hydraté peut être vue comme un gel entourant les grains de laitier et de ciments anhydre. Le gel de C-S-H forme un réseau dense et mécaniquement résistant après deux jours. Des observations par micrographie ont mis en évidence des petites quantités d'ettringite cristallisée dans les pores. Les concentrations locales de ciment et laitier hydratés indiquent qu'il y a bien présence de matière anhydre mais aussi que la progression de l'hydratation continue après 90 jours [Kourounis *et al*, 2007]. Le retard d'hydratation est dû en partie à la taille des cristaux trop importante et de la structure du C₂S contenus dans le laitier. Ces silicates de calcium présentent, dans l'étude de Kourounis une taille de 70 µm avec des phases en inclusions ou en aiguilles.

2.2.4 Propriétés des ciments au laitier de convertisseur

Lors de la formulation de systèmes cimentaires à base de laitier de convertisseur, la demande en eau est moins importante que dans la formulation de systèmes cimentaires classiques [Kourounis *et al*, 2007]. Cette demande d'eau plus faible peut être attribuée à un pouvoir hydraulique plus faible pour le laitier de convertisseur. Un ciment mélangé à base de laitier de convertisseur présente un temps de prise plus long qu'un ciment Portland. Kourounis enregistre un temps initial de prise de 220 minutes pour un mélange laitier/ciment Portland de 45/55 contre 155 minutes pour un ciment de type CEMI à finesse comparable (3500 Blaine). Ce retard de prise a été mis en relation avec la faible teneur en alumine et/ou les fortes teneurs en MgO et MnO du laitier de convertisseur [Kourounis *et al*, 2007]. L'hydratation lente du laitier peut présenter certains avantages. Elle présente une faible chaleur d'hydratation [Kourounis *et al*, 2007], ce qui est un avantage non négligeable pour des applications comme la fabrication de pièces massives ou pour éviter certaines pathologies de bétons comme la réaction sulfatique interne (phénomène d'expansion généralisée en relation avec la formation différée d'ettringite) qui se produit à de fortes températures d'hydratation. Un autre avantage de la réactivité moyenne du matériau est qu'il permet de former moins d'ettringite au jeune âge, ce qui rend le matériau plus maniable lors de son élaboration [Kourounis *et al*, 2007]. La Figure I-13 montre un exemple de développement des résistances mécaniques rencontrées pour un ciment mélangé avec du laitier de convertisseur à finesses proches (3850 Blaine pour la référence, du ciment Portland et 3500 à 3700 Blaine pour les mélanges avec du laitier de convertisseur).

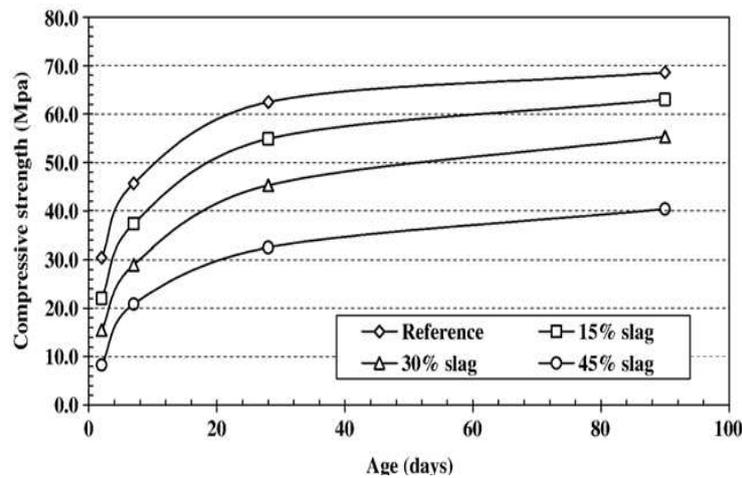


Figure I-13 : Développement des résistances mécaniques pour des ciments mélangés avec du laitier de convertisseur [Kourounis *et al*, 2007]

2.2.5 Risque d'instabilité volumique

Le laitier de convertisseur contient de la chaux libre et de la magnésie libre, ce qui peut induire, durant le processus de vieillissement, des réactions d'hydratation et de carbonatation qui génèrent une expansion volumique. [Manuel basique de la construction routière, 2007]. Cette instabilité volumique induit deux phénomènes : l'éclatement de certains grains et/ou le gonflement du laitier en masse.

La chaux peut se présenter sous différentes formes d'oxydes de calcium non combinés (chaux libre). Ce dernier composé, dispersé en inclusion de 20 à 100 μm dans le laitier, correspond à la forme expansive. L'expansion se produit lors de l'hydratation de ce composé suivant la formule :



Ce phénomène s'explique par une modification de la structure cristalline. La chaux libre, dont la densité est de 3,34, peut réagir avec l'eau et produire Ca(OH)_2 , dont la densité est de 2,23, ce qui induit une augmentation du volume [Wang G *et al*, 2010]. On rappelle que les laitiers de convertisseur peuvent contenir des quantités variables de chaux libre dépendant du processus d'élaboration et de la qualité de la chaux introduite au départ. En ce qui concerne les laitiers de convertisseur à oxygène, la teneur en chaux libre peut parfois atteindre les 15% [Ofrir, 2006].

L'oxyde de magnésium présent dans les laitiers se trouve sous la forme de Wüstite $\text{Fe}(\text{Mn},\text{Mg})\text{O}$, dans l'état vitreux ou en solution solide principalement avec FeO et MnO . La Périclase est la forme libre de MgO , seule cette phase est instable d'un point de vue volumique lorsqu'elle s'hydrate. Cette augmentation de volume est plus importante pour MgO que pour CaO si elle se produit. L'état fortement basique du laitier oblige le MgO à former uniquement de la Wüstite, qui n'est pas expansive. C'est la raison pour laquelle la principale contribution de l'expansion volumique des laitiers d'aciérie est due à la présence de chaux libre.

Il existe des méthodes pour diminuer cette instabilité volumique. Pour une utilisation du laitier en structure routière [Ofrir, 2006], on prépare le « granulats de laitier LD » par concassage et criblage puis on le laisse vieillir à l'air ambiant, ce qui favorise l'hydratation et la carbonatation des éléments instables. On utilise aussi des techniques de vieillissement artificiel ou de neutralisation de la chaux par des sels acides ou on intervient directement sur le laitier chaud. La granulation à l'air du laitier de fraîche production peut aussi réduire l'expansion. Le MgO se combine avec le FeO et le MnO pour former une solution solide, mais qui est instable [Gumieri, 2004]. Cependant, on ne peut pas encore être sûr de l'efficacité de ces techniques pour assurer une stabilisation dimensionnelle du matériau qui doit être très forte pour une utilisation dans des structures.

2.2.6 Caractéristiques environnementales

Plusieurs études traitant du comportement environnemental des laitiers d'aciérie et de la lixiviation des polluants en laboratoire ou sur lysimètre sont recensées, telles que le programme ECLAIR (Evaluation environnementale du Comportement d'un LAitier LD utilisé en Infrastructure Routière) [Legret, 2011].

Le projet ECLAIR, projet ANR coordonné par l'IFSTTAR, traite des risques environnementaux sur le long terme lors de l'utilisation des laitiers LD en construction (pollution des eaux et des sols). Les mécanismes de relargage potentiel et l'impact des polluants ont été traités, plus particulièrement pour le vanadium et le chrome, dans un laitier de convertisseur de type LD utilisé dans une structure de génie civil (dépôt de laitier sur une plateforme industrielle) à l'aide d'une approche pluri disciplinaire et multi échelle. Le suivi de la qualité des eaux de percolation a été réalisé sur une plate forme expérimentale, sur un lysimètre et sur des tests de lixiviation et de relargage en laboratoire. Il a permis d'évaluer le relargage d'éléments polluants présentant un potentiel toxique. Les concentrations de chrome et de vanadium mesurées n'excèdent pas respectivement 20 et 30 $\mu\text{g/L}$. La valeur limite pour les eaux destinées à la consommation humaine est de 50 $\mu\text{g/L}$ pour le chrome selon la

directive européenne de 2008 et 100 µg/L pour le vanadium [Rodier *et al*, 2005]. Les teneurs initiales en chrome et en vanadium dans ce matériau brut sont respectivement de 910 et 740 mg/kg et peut varier entre 400 et 1700 pour le vanadium 400 et 2500 mg/kg pour le chrome [Proctor *et al*, 2000], [Chaurand *et al*, 2007]. L'évaluation éco-toxicologique des eaux de percolation a été effectuée. Les effets liés à la modification de l'habitat (pH, salinité) apparaissent faibles et peu significatifs et aucun effet toxique n'a été mis en évidence. Le transfert des métaux dans les sols sous-jacents d'un ouvrage a été également étudié. Un lixiviat de laitier a alimenté trois colonnes de matériaux différents (sable de fontainebleau, sablé mélangé avec 5% de kaolinite et sol limoneux). Une rétention du chrome a été observée pour les trois milieux, mais une partie du chrome (VI) et du vanadium semblent pouvoir être transférées dans les eaux souterraines. Le chrome serait présent et bloqué dans les phases minérales de wustite ($\text{Fe}(\text{Mg},\text{Mn})\text{O}$) et, dans une moindre mesure dans les silicates de calcium. Le vanadium, lui, est présent dans les ferrites et les silicates de calcium. Ces deux éléments sont donc principalement associés à des phases minérales stables riches en fer ou dans une moindre mesure à des phases silicatées plus réactives, en particulier sous l'effet de la carbonatation qui favorise le relargage de cet élément. Par conséquent, le risque de pollution semble faible compte tenu des flux mobilisés. Le risque de contamination des sols par le chrome et le vanadium du laitier LD semble finalement limité.

Ceci nous permet de connaître le comportement du chrome et du vanadium du laitier brut. Elle ne prend pas en compte le comportement dans des mélanges de ciments à base de laitiers.

2.3 *Le laitier de silicomanganèse*

2.3.1 Caractéristiques physico-chimiques et minéralogiques

Ce type de laitier, de couleur claire, est composé principalement de silice, de chaux, d'alumine, d'oxyde de manganèse et de magnésium. La somme de ces cinq composants représente près de 90% de sa composition chimique. Le Tableau I-3 nous présente les constituants majeurs sous forme d'oxydes et les teneurs rencontrées dans ce laitier.

Tableau I-3 : Echelle de composition chimiques d'un laitier de silicomanganèse [Pera *et al*, 1999, Frias *et al*, 2006]

<i>Constituants</i>	<i>Teneur en %</i>
SiO ₂	38-44
CaO	20-35
Al ₂ O ₃	10-25
MnO	6-12
MgO	5-15

Le laitier de silicomanganèse est caractérisé par sa grande quantité de manganèse. Sa teneur est supérieure aux autres types de laitiers présentés précédemment. De même, la silice est présente en plus grande quantité. On peut rencontrer des traces de fer, K₂O, Na₂O, TiO₂, SO₃, BaO, Co, P, Zn, Cu et Cr dans ces laitiers avec des quantités allant du pourcent à la centaine de ppm (mg/kg).

Le laitier de silicomanganèse présente une structure minéralogique fortement vitreuse, conséquence de la méthode de refroidissement du laitier et de sa forte teneur en SiO₂. Le spectre de diffraction des rayons X du laitier montre une large bande vitreuse entre 20° à 40° (2θ) centrée à 30° [Frias *et al*, 2006]. Dans certains cas, le laitier de silicomanganèse peut présenter quelques phases cristallines dont le composant majeur est l'akermanite, un silicate de calcium magnésien Ca₂MgSi₂O₇. On note la présence d'alumino silicates de calcium, de silicates de potassium et de magnésium, d'oxyde de manganèse, de larnite, de quartz et de sulfures de manganèse. D'autres composants tels que du titane et des oxydes de fer peuvent être présents dans ce laitier mais leur identification par diffraction des rayons X n'est pas validée dans toutes les études en raison du chevauchement de leurs pics caractéristiques avec des oxydes de manganèse et de la forte teneur vitreuse du matériau. La teneur en impureté de ce laitier dépend fortement des matières premières utilisées dans le four SiMn, donc de l'origine des minerais, mais aussi de la proportion de chacune des sources de manganèse. En particulier, le laitier riche issu de la production du ferromanganèse est un produit déjà épuré,

dont une partie des impuretés ont été supprimées par son passage en four électrique (Na, P,...).

2.3.2 Application, valorisation

Aujourd'hui, il n'y a pas encore de filières de valorisation du laitier de silicomanganèse dans le domaine du génie civil car il existe encore trop peu de données scientifiques sur le sujet du fait de la faible quantité de laitiers de silicomanganèse stockés par rapport aux autres laitiers métallurgiques. Cependant, des études ont été réalisées par les industriels ou des laboratoires. Une étude portant sur l'intérêt d'introduire ce matériau en substitution de la fumée de silice dans la formulation de BFUP (Bétons Fibrés Ultra hautes Performances) réalisée par le CERIB (pour ERAMET) [Eramet Cerib, 2007] a montré une meilleure mise en place du béton avec substitution des fumées de silice par un laitier de silicomanganèse (5%) ainsi que des résultats de résistance mécanique équivalents (résistance à la compression de 140MPa à 28 jours). La valorisation du laitier de silicomanganèse exige une connaissance plus approfondie de ses propriétés. Selon les premiers résultats obtenus dans ces études, une valorisation dans le secteur de la construction comme addition dans les ciments mélangés apparaît prometteuse.

2.3.3 Réactivité du laitier de silicomanganèse

2.3.3.1 Pouvoir hydraulique

La norme NF EN 15167-1 permet de définir l'activité hydraulique d'un laitier de haut fourneau. Elle est déterminée par le calcul de l'indice d'activité h , qui est le rapport, à un âge donné, de la résistance en compression d'un mortier dont la partie liante est composée en masse de 50% de laitier et de 50% de ciment Portland témoin, à celle obtenue au même âge sur un mortier témoin à partir du même ciment [NF EN 15167-1, 2006]. Un laitier de haut fourneau peut être utilisé comme addition pour béton si son indice d'activité n'est pas inférieur à 45% à 7 jours et à 70% à 28 jours. Des études internes effectuées par Eramet ont appliqué cette méthode d'évaluation de l'activité hydraulique sur le laitier de silicomanganèse. A 28 jours de cure, le laitier de silicomanganèse a un indice d'activité de 90% pour un taux de remplacement de 50% (Source Interne Eramet). Le laitier de silicomanganèse présenterait donc un potentiel hydraulique fort et semblable à celui du laitier de haut fourneau.

L'hydratation du laitier de silicomanganèse en association avec du ciment a déjà été évoquée lors de différentes études, notamment par Frias et Kumar. Les produits d'hydratation ont été caractérisés par diffraction des rayons X. Il a été confirmé la présence de gels de C-S-H avec la présence de manganèse à l'intérieur de ce gel, d'hydrotalcite ($Mg_6Al_2CO_3(OH)_{16}$), de

startlingite (C_2ASH_8), de tobermite $(CaO,MgO)_4AH_{13}$ [Frias *et al*, 2008, Kumar *et al*, 2012]. La forte teneur en manganèse peut être responsable d'une perte d'activité hydraulique ou de retard de prise. Cette hypothèse n'est cependant pas validée par tous les chercheurs [Frias *et al*, 2006].

2.3.3.2 Pouvoir pouzzolanique

On parle autant de pouzzolanité que d'hydraulicité pour ce type de laitier dans la littérature. Un matériau pouzzolanique est un matériau qui contient de la silice réactive (amorphe) qui réagit avec la portlandite ($Ca(OH)_2$) en présence d'eau pour former des C-S-H mécaniquement résistants. La prise pouzzolanique est plus lente qu'une prise hydraulique car il faut suffisamment de portlandite pour débiter la réaction.

Les résultats issus d'une étude portant sur la pouzzolanité de laitiers de silicomanganèse, des cendres volantes et des fumées de silice sont présentés dans la **Erreur ! Source du renvoi introuvable.** L'essai consiste à déterminer la quantité de chaux fixée par le matériau à différents âges. Le matériau est mis en contact avec une solution saturée en chaux à 40°C. Ces résultats nous indiquent que le laitier de silicomanganèse a une activité pouzzolanique comprise entre celle des cendres volantes et celle des fumées de silice durant les 28 premiers jours. Après 28 jours, la consommation de chaux pour le laitier de silicomanganèse n'est pas significative [Frias *et al*, 2006].

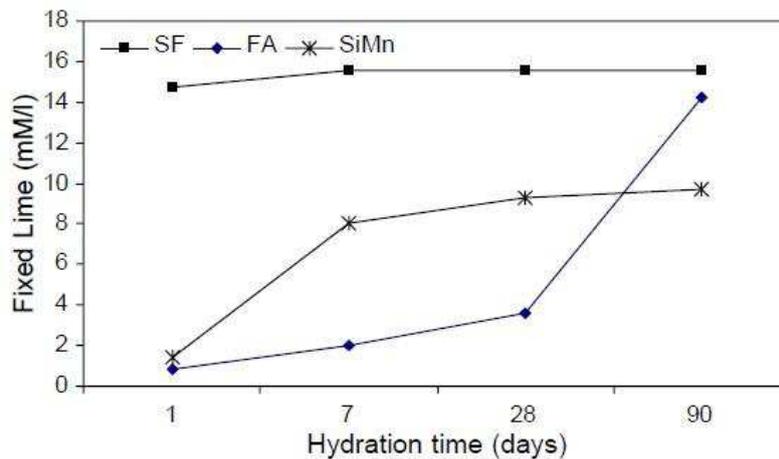


Figure I-14 : Teneur en chaux fixée (mMol/l) en fonction du temps d'hydratation (Jours) [Frias *et al*, 2006]

2.3.4 Propriétés des ciments au laitier de silicomanganèse

Plusieurs études ont démontré que plus le taux de substitution de ciment par du laitier de silicomanganèse est important, plus l'écart de résistance est fort. Mais cet écart a tendance à diminuer avec le temps. Un mortier à base de ciment Portland avec 15% de laitier de silicomanganèse présente une perte de résistance à la compression de 13% à 7 jours et de 3% à 90 jours par rapport à un mortier à 100% de ciment CEM I. Ce ciment mélangé présente une résistance à la compression de 45 MPa à 28 jours [Frias *et al*, 2006]. Une étude sur les constituants d'un BFUP (béton fibré ultra performant) démontre qu'il n'y a pas de différences sur les résistances à la compression lorsqu'on remplace les fumées de silice par du laitier de silicomanganèse, la proportion de fumées de silice ou de laitier de silicomanganèse étant de 180 Kg/m³ pour 1255 kg de liant [ErametCerib, 2007].

Frias a enregistré un temps de prise de 132 minutes pour un ciment mélangé à 15% de laitier de silicomanganèse, contre 155 minutes pour un ciment de type CEM I [Frias *et al*, 2006], [Gumieri, 2004]. Les laitiers de silicomanganèse utilisés dans les différentes études présentent une finesse allant de 3000 [Pera *et al*, 1999] à 4500 Blaine [Frias *et al*, 2006]. Ces valeurs sont du même ordre de grandeur que les finesses utilisées pour un ciment Portland.

Le rôle du manganèse sur l'activité du laitier de silicomanganèse a fait l'objet de plusieurs études. Pera montre que le manganèse inhiberait la réaction d'hydratation ou de pouzzolanité au jeune âge. En effet, la résistance mécanique chute lorsque la teneur en manganèse augmente dans le laitier au jeune âge [Pera *et al*, 1999]. La résistance à la compression d'un mortier à 8% de laitier de silicomanganèse (à 5% en MnO) étant de 11 MPa à 7 jours et de 2 MPa pour un mortier à 8% de laitier (à 21% en MnO). Cette tendance s'inverse à 28 jours (14 MPa pour le mortier à base de laitier à 5% de MnO et 25 MPa pour le laitier à 21% de MnO). Les fortes teneurs en MnO n'ont donc pas d'influence négative sur les propriétés mécaniques à long terme. Des résultats contradictoires ont été obtenus dans d'autres études. Des travaux sur l'hydratation de systèmes $2\text{CaO}.\text{SiO}_2-x\text{Mn}_2\text{O}_3$ ont été effectués par le biais d'analyses thermogravimétriques et par diffraction des rayons X. Dans ce type de système, le dopage par du Mn_2O_3 , de 0,5% à 1,0% améliore l'hydraulicité et accélère la réaction. Mais à partir d'un dopage à 5% de Mn_2O_3 la situation est inversée. Le manganèse agit alors comme retardateur [Parkash *et al*, 2004]. Enfin, le manganèse pouvant se coordonner six fois, il a tendance à stabiliser la phase vitreuse en captant les éléments voisins et ainsi réduire l'activité hydraulique du laitier de silicomanganèse.

2.3.5 Risque d'instabilité volumique

Le laitier de silicomanganèse ne présente pas, a priori, de risques d'instabilité volumique. Frias a présenté un test basé sur la méthode de Le Chatelier (norme des ciments EN 196-3) et montre que l'expansion est de 1 mm pour une pâte de ciment avec 5% de laitier de silicomanganèse et de 0 mm pour une pâte de ciment avec 15% de laitier de silicomanganèse. La norme précise que l'expansion doit être inférieure à 10 mm [Frias *et al*, 2006]. D'autres tests d'expansions sur des mortiers à 50% de laitier nous indiquent un retrait de 600µm/m à 28 jours sous air et un gonflement de 155 µm/m sous eau (Source Interne Eramet).

2.3.6 Caractéristiques environnementales

Il n'existe pas de textes normatifs ou de publications qui démontrent que la valorisation du laitier de silicomanganèse ne présente pas de risque d'un point de vue environnemental. Cependant, la caractérisation du laitier de silicomanganèse a permis de détecter des composés pouvant présenter un danger pour l'environnement. Des traces de Zn, Cu, Ni, Ti (200 à 300 mg/kg) ainsi que du Co (2000 mg/kg) et du Cr (20 mg/kg) ont été détectés lors d'une caractérisation d'un laitier de silicomanganèse provenant de l'usine d'Eramet Comilog à Dunkerque (source interne Eramet). L'impact environnemental ne dépend pas seulement de la présence des éléments traces ; des tests de relargage ou de lixiviation permettent de mettre en avant le risque de pollution par le laitier. Aujourd'hui, on ne dispose pas d'assez d'éléments permettant de conclure sur l'impact environnemental potentiel du laitier de silicomanganèse.

Conclusions

Dans cette étude bibliographique, les laitiers de haut fourneau, de convertisseur et de silicomanganèse ont été présentés ainsi que leur origine et leurs principales propriétés. Cette étude nous a permis de connaître leurs principaux atouts et défauts lors de leur utilisation en tant que matériau cimentaire.

Le laitier de haut fourneau est un coproduit de la fabrication de la fonte dont la composition chimique et minérale est stable dans le temps. Sa teneur en phase vitreuse proche de 100% et sa forte teneur en oxyde de calcium de l'ordre de 40% nous indiquent son fort potentiel hydraulique (défini comme latent). Sa capacité à remplacer une partie du ciment lors de la fabrication de mortiers ou bétons est déjà largement utilisée dans le domaine de la construction (ciment de type CEM III) et la longue expérience concernant cette utilisation n'a pas révélé d'impact préjudiciable pour l'environnement et pour la durabilité des matériaux cimentaires (expansion). Le laitier de haut fourneau est donc un matériau qui est très bien connu et dont la valorisation est optimisée.

Le laitier de convertisseur (LD) est un coproduit de la fabrication d'aciers qui peut être très hétérogène du point de vue de sa composition chimique et minéralogique en fonction du lieu où il a été élaboré, de la technique utilisée et la nuance visée. Ce laitier cristallisé a un faible pouvoir hydraulique mais présente l'avantage de posséder des teneurs en calcium très importantes (jusqu'à 55%) qui pourraient jouer le rôle d'activateur dans des ciments mélangés. Il possède des phases à caractère hydraulique telle que la larnite ($\beta\text{C}_2\text{S}$) qui est également un composé présent dans le clinker Portland. Aujourd'hui, ce laitier est principalement valorisé sous forme de granulats pour la construction routière. Il est également utilisé comme liant hydraulique à usage routier à partir d'un mélange à base de laitier de haut fourneau (50%), de laitier de convertisseur (40%) et de gypse (5%). Le laitier de convertisseur peut présenter des risques d'expansion car il contient de la chaux vive. Au cours du temps, des réactions d'hydratation ou de carbonatation peuvent générer une expansion volumique et peuvent provoquer, si le laitier n'est pas traité pendant son stockage (vieillesse artificiel...), de l'éclatement et/ou du gonflement. Dans les laitiers de convertisseur, on peut également détecter des traces d'éléments polluants et potentiellement toxiques tels que le chrome ou le vanadium. Cependant, il semblerait que ces éléments soient piégés dans les phases minérales du laitier riches en fer et dans les phases silicatées. Les concentrations de ces éléments libérés après des tests de lixiviation ne dépassent pas les valeurs limites de la norme ou de la législation. Le laitier de convertisseur est un matériau qui pourrait être utilisé comme activateur d'un autre laitier pour la fabrication d'un liant hydraulique à forte teneur en laitiers « mixtes ». Mais, il reste encore des questions quant au comportement du laitier LD ou

d'un mortier à base de ce laitier dans le temps (activité hydraulique et performances mécaniques, expansion, risque environnemental).

Le laitier de silicomanganèse est un laitier issu de la fabrication d'alliages silicomanganèse. C'est une filière différente de la filière dont sont issus les deux premiers laitiers présentés. Le laitier de silicomanganèse semble proche du laitier de haut fourneau. Sa forte teneur en phase vitreuse proche de 100% et sa teneur en silice (35%) sont proches de celles du laitier de haut fourneau. Mais il se différencie par sa plus faible teneur en oxyde de calcium (20%) et par sa forte teneur en oxyde de manganèse (jusqu'à 15%). Ce laitier posséderait un potentiel pouzzolanique (réaction entre la silice amorphe, la chaux et l'eau pour former des C-S-H mécaniquement résistants) proche des cendres volantes. Aujourd'hui, il n'existe pas de filières de valorisation à l'échelle industrielle du laitier de silicomanganèse (mis à part la vente du laitier comme sable). Des études montrent que ce laitier présente une capacité à se substituer au ciment Portland dans des mortiers ou bétons sans causer un impact néfaste dans le développement de leurs résistances mécaniques (jusqu'à 15% d'addition de laitier de silicomanganèse). La forte teneur en manganèse (jusqu'à 12% en MnO dans le laitier) peut avoir un impact négatif sur ces mélanges (ciment Portland/laitier de silicomanganèse) en formant des hydroxydes de manganèse réduisant ainsi son activité hydraulique. Des traces de polluants ont été observées dans ce laitier mais aujourd'hui, il n'existe pas de données sur le relargage et l'impact de ces polluants dans l'environnement. L'utilisation du laitier de silicomanganèse comme ajout pour la fabrication d'un liant hydraulique ou un matériau pouzzolanique est donc envisageable. Mais on ne dispose pas d'assez de données sur les mécanismes d'hydratation de ce laitier et sur le comportement à long terme de mortiers ou bétons formulés avec ce type de laitier pour envisager aujourd'hui une utilisation courante.

Références bibliographiques

Alexandre. J, Sebileau. J.L, (1998), Le laitier de haut fourneau, Livre C.T.P.L.

Belhadj. E, Diliberto. C, Lecomte. A, (2011), Characterisation and activation of Basic Oxygen Furnace Slag, Cement and Concrete Composites, n°34, p.34-40.

Belhadj. E, Diliberto. C, Lecomte. A, (2013), Properties of hydraulic paste of basic oxygen furnace slag, Cement & Concrete Composites, n45, p.14-21.

Bellmann. F, Stark. J, (2009), Activation of Blast Furnace Slag by a new method, Cement and Concrete Research, n°39, p.644-650.

Bian. Q. (2011), Steel slag : a cementitious material and basis for energy-saving cement.

Chaurand P., Rose J., Briois V., Salome M., Proux O., Nassif V., Hazemann J.L., Olivi L., Susini J., Bottero J.Y. (2007), New methodological approach for the Vanadium K-edge XANES interpretation: Application to the speciation of Vanadium in oxide phases from steel slag. Journal of Physical Chemistry B, n°111, 5101-5110.

CTPL, (2009), Centre Technique de Production des Laitiers, Chiffres 2009, www.ctpl.info.

Demoulian. (2003), Vers une nouvelle approche de conception des structures en béton armé et précontraint vis-à-vis de la durabilité, CSTC – CRIC.

Divet L, Le Roy. R, Van Rompaey. G, (2006), Hydratation des laitiers de haut fourneau, Rapport LCPC.

Eramet. (2010), Eramet Source interne.

Eramet Cerib. (2007), Intérêt d'un matériau finement divisé issu de la fabrication de métaux à base de silicomanganèse pour la réalisation de BFUP, Eramet Comilog Dunkerque / Cerib.

Frias. M, Rodriguez. C, (2008), Effect of incorporating ferroalloy industry wastes as complementary cementing materials on the properties of blended cement matrices, Cement and Concrete Research, n°30, p.212-219.

Frias. M, Sanchez de Rojas. I, Santamaria. J, Rodriguez. C, (2006), Recycling of silicomanganese slag as pozzolanic material in Portland cements : Basic and engineering properties, Cement and Concrete Research, n°36, p.487-491.

Gumieri. (2004), Utilizacao de scoria de aciaria do processo Linz-Donawitz como adicao em cimentos, Ravista ABM, n°1, p.69-74.

Hu. S, Hongxi. W, Gaozhan. Qingjun. D, Bonding and abrasion resistance of geopolymeric repair material made with steel slag, Cement and Concrete Composites, n°30, p.239-244.

Kolani. B, Buffo-Lacarrière. L, Sellier. A, Escadeillas. G, Boutillon. L, Linger. L, (2012), Hydration of slag-blended cements, Cement and Concrete Composites, p.1009-1018.

Kourounis. S, Tsvilis. S, Tsakiridis. P.E, Papadimitriou. G.D, Tsibouki. Z, (2007), Properties and hydration of blended cements with steelmaking slag, Cement and Concrete Research, n°37, p.815-822.

Kumar. S, Garcia-Trinanes. P, Teixeira-Pinto. A, Bao. M, (2012), Development of alkali activated cement from mechanically activated silicomanganèse (SiMn) slag, Cement and Concrete Composites, n°40, p.7-13.

Lamberet. S, Guinot. D, Lempereur. E, Talley. J, (2008), Field investigations of high performance calcium aluminate mortar for wastewater applications – Calcium aluminate Cements, proceedings of the centenary Conference, Avignon, 30 June – 2 July 2008. Fentiman CH, Mangabhai RJ and Scrivener KL. (editors). IHS BRE Press, 2008, EP94. ISBN 978-1-84806-045-6.

Legret. (2011), Evaluation environnementale du Comportement d'un Laitier LD utilisé en Infrastructure Routière, Rapport ERLPC CR57, ed IFSTTAR, Paris.

Mahieux. P.Y, (2008), valorisation du laitier LD de Dunkerque dans les liants hydrauliques routiers, Univ. de Toulouse, Laboratoire Matériaux et Durabilité des Constructions, Thèse.

Mahieux. P.Y, Aubert. J.E, Escadeillas. G, (2009), Utilization of weathered basic oxygen furnace slag in the production of hydraulic road binders, Construction and Building Materials, n°23, p.742-747.

Manuel Basique de la construction routière. (2007), Manuel basique de la construction routière utilisant du laitier LD pour les couches de base et de fondation et du béton bitumineux à chaud.

Murphy. J.N, Meadowcroft. T.R, Barr. P.V, (1997), Enhancement of the cementious properties of steelmaking slag, Can Metall Quart, n°36, P.315.

NF EN 12 620. (2008), Granulats pour béton, Norme.

NF EN 13 043. (2003), Granulats pour mélanges hydrocarbonés et pour enduits superficiels utilisés dans la construction des chaussées, aérodromes et autres zones de circulation, Norme.

NF EN 13 242. (2008), Granulats pour matériaux traités aux liants hydrauliques et matériaux non traités utilisés pour les travaux de génie civil et pour la construction des chaussées, Norme.

NF EN 15167-1. (2006), Laitier granulé de haut fourneau moulu pour utilisation dans le béton, mortier et coulis – partie 1 : définition, exigences et critères de conformité, Norme.

NF EN 196-3+A1. (2009), Méthodes d'essais des ciments – Partie 3 : Détermination du temps de prise et de la stabilité.

NF EN 197-1. (2001), Ciment, composition, spécifications et critères de conformité des ciments courants, Norme.

NF EN 206-1. (2004), Bétons, Partie 1 : Spécifications, performance, production et conformité, Norme.

NF P 98-107. (2009), Assises de chaussées, Activation du laitier vitrifié, Norme.

NF P 98-115. (2009), Assise de chaussées – Exécution des corps de chaussées – constituants – Composition des mélanges et formulation – exécution et contrôle, Norme.

Ofrir. (2006), Observatoire Français Du Recyclage dans les Infrastructures Routières, ofrir.lcpc.fr.

Olsen. S.E, Tangstad. M, Lindstad. T, (2007), Production of manganese ferroalloys, Tapis Academic Press.

Parkash. R, Mehta. S.K, Dixit. S, Ahluwalia. S.C, Sharma. J.M, (2004), Kinetics of hydration of $2\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2\text{-xMn}_2\text{O}_3$ system, *Termochimica acta*, n°424, p.37-42.

Pera. J, Ambroise. J, Chabanet. M, (1999), Properties of blast furnace slags containing high amounts of manganese, *Cement and concrete research*, n°29, p.171-177.

Proctor D.M. et Al, (2000) Physical and Chemical Characteristics of Blast Furnace, Basic Oxygen Furnace, and Electric Arc Furnace Steel Industry Slags. *Environmental Science & Technology*, n°34, 1576-1582.

Reddy. A.S, Pradhan. R.K, Chandra. S, (2006), Utilization of Basic Oxygen Furnace (BOF) slag in the production of a hydraulic cement binder, *International journal of mineral processing*, n°79, p.98-105.

Regourd. M, Thomassin. J.H, Baillif. P, Touray. J.C, (1983), Blast furnace slag hydration, surface analysis, *Cement and Concrete Research*, n°13, p. 549-556.

Rodier. J, Legube. B, Merlet. N, (2005), *L'analyse de l'eau*, Ed. Dunot.

Steeluniversity.org. (2011), www.steeluniversity.org, e-learning, Worldsteel association.

Van Rompaey G. (2006) Etude de la réactivité des ciments riches en laitier, à basse température et à temps court, sans ajout chloruré, Thèse de doctorat, Université libre de Bruxelles, Belgique.

Verma. R, (1995), Steel slag cement, *Seisi Quarterly*, n°24, p.77-83.

Waligora. J, Buldeel. D, P. Degrugilliers, Damidot. D, Potdevin. J.L, Measson. M, (2009), Chemical and mineralogical characterizations of LD converter steel slags : A multi-analytical techniques approach, *Materials characterization*, n°61, p.39-48.

Wang. Q, Peiyu. Y, (2010), Hydration properties of basic oxygen furnace steel slag, *Construction and building materials*, n°24, p.1134-1140.

Wang. G, Wang, Y, Gao. Z, (2010), Use of steel slag as granular material: Volume expansion prediction and usability criteria, *Journal of hazardous materials*, n°184, p.555-560.

Worldsteel. (2010), Worldsteel association, Achieving the goal of zero-waste, worldsteel.org.

Chapitre II - Matériaux, Matériels et méthodes expérimentales

Ce chapitre est consacré à la présentation des matériaux utilisés dans le cadre de cette thèse. La méthodologie de préparation des laitiers en vue de leur utilisation pour la formulation de systèmes cimentaires est ensuite détaillée. Les différentes techniques expérimentales utilisées pour les caractérisations granulométrique, chimique et environnementale des matériaux ainsi que des systèmes cimentaires sont présentées dans la dernière partie de ce chapitre.

1 Matériaux de départ

Différents laitiers ont été étudiés lors de cette thèse. Ces laitiers ont été fournis par les sociétés partenaires de cette étude. Une fois obtenus, les laitiers ont été conservés dans des fûts hermétiques et à l'abri de l'humidité.

1.1 Laitier de haut fourneau

1.1.1 Laitier granulé de haut fourneau

Le laitier granulé de haut fourneau a été fourni par l'usine Orcem d'Ecocem à Moerdijk (Pays-Bas). Ce laitier présente une granulométrie grossière. Le prélèvement de laitier a été effectué directement sur les stocks de laitier granulé entreposés à l'extérieur de l'usine. La Figure II-1 présente le laitier granulé de haut fourneau. Ce laitier est de couleur beige et est facilement friable. On distingue à l'œil nu les porosités dues à la granulation du laitier et ses grains peuvent se situer à une granulométrie entre 0 et 5 mm. Celui-ci n'a été utilisé que pour l'étude sur la broyabilité des laitiers.



Figure II-1 : Laitier granulé de haut fourneau (Origine Ecocem Moerdijk).

1.1.2 Laitier moulu de haut fourneau

Le laitier moulu de haut fourneau a été fourni comme le laitier granulé par l'usine Orcem d'Ecocem à Moerdijk (Pays-Bas). La fiche technique de ce laitier est présentée dans l'annexe A. Il est issu du broyage du laitier granulé au moulin de l'usine. Le prélèvement a été effectué directement sur les stocks de laitiers moulus prêts pour l'expédition. La Figure II-2 présente l'aspect usuel du laitier moulu de haut fourneau. C'est une poudre blanche très fine et régulière.

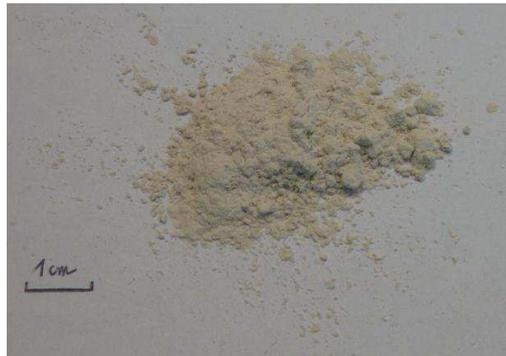


Figure II-2 : Laitier moulu de haut fourneau (origine Ecocem à Moerdijk)

Ce laitier de haut fourneau est commercialisé en tant qu'addition minérale de type II (« réactive » en matrice cimentaire). Il peut donc être utilisé directement pour la formulation de liants hydrauliques. La distribution granulométrique du laitier moulu de haut fourneau est présentée dans la Figure II-3.

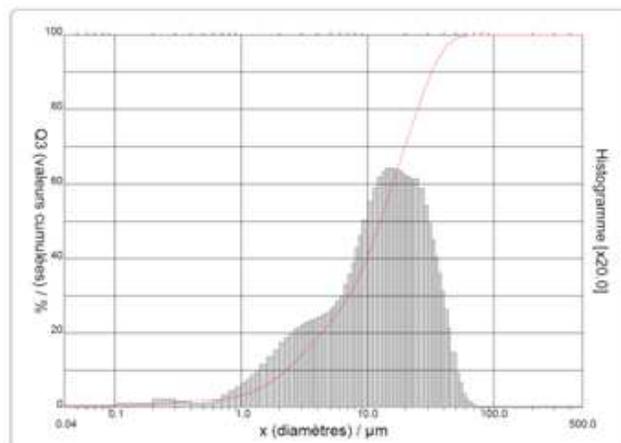


Figure II-3 : Granulométrie Laser - Distribution granulométrique cumulée en volume du laitier moulu de haut fourneau (origine Ecocem à Moerdijk)

Le laitier moulu de haut fourneau présente un diamètre médian (d_{50}) de 12 μm et une surface Blaine de 4400 cm^2/g . La distribution granulométrique du laitier est bi-modale avec un mode

principal à 15 μm et un mode secondaire à 2,5 μm . Dans le cadre de cette étude, le laitier moulu de haut fourneau a été utilisé en l'état lors de la formulation des systèmes cimentaires.

1.2 Laitier d'aciérie de convertisseur

Le laitier de convertisseur utilisé provient de l'usine ArcelorMittal de Gent (Belgique). Le laitier de convertisseur, refroidi en fosse à l'air libre, est issu d'un lot de laitier criblé entre 0 et 3 mm de diamètre. La Figure II-4 présente l'aspect usuel du laitier de convertisseur dit « brut ». Ce laitier, de couleur marron, est composé d'un mélange de grains fins et grossiers.



Figure II-4 : Laitier de convertisseur brut (origine ArcelorMittal à Gent)

La Figure II-5 donne la distribution granulométrique cumulée de la fraction inférieure à 500 μm du laitier de convertisseur déterminée par granulométrie laser. Les particules fines, comprises entre 10 et 100 μm sont peu nombreuses par rapport au reste des grains de laitier.

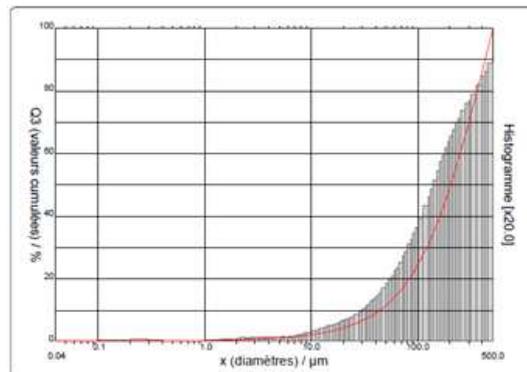


Figure II-5 : Granulométrie Laser - Distribution granulométrique cumulée en volume du laitier de convertisseur brut pour la fraction inférieure à 500 μm (origine ArcelorMittal à Gent)

La Figure II-6 présente la distribution granulométrique effectuée par tamisage (taille de tamis maximum de 1 mm). Nous pouvons en déduire que la masse de laitier supérieure à 500 μm représente 57% du laitier de convertisseur. Ce laitier ne peut pas être utilisé comme tel et il doit être broyé pour la formulation de systèmes cimentaires.

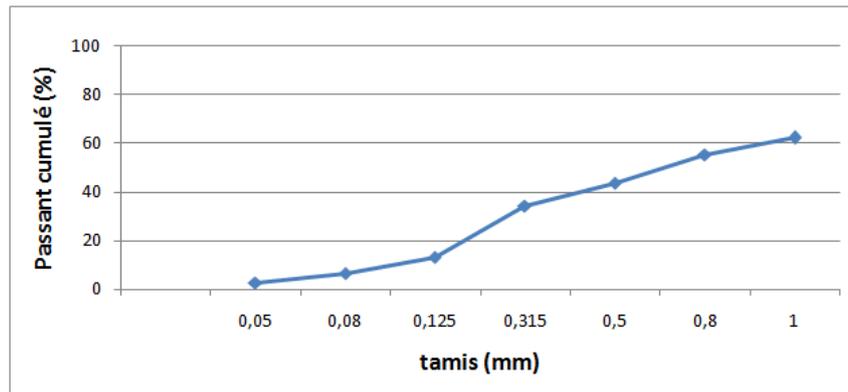


Figure II-6 : Analyse granulométrique par tamisage - Distribution granulométrique cumulée en masse du laitier de convertisseur

1.3 Laitier de silicomanganèse

Le laitier de silicomanganèse provient de l'usine Comilog Dunkerque d'Eramet à Gravelines en France. Le prélèvement a été effectué dans les stocks de laitier de silicomanganèse granulé. La Figure II-7 présente l'aspect usuel du laitier de silicomanganèse brut. Le laitier, de couleur beige est grossier et facilement friable. On distingue à l'œil nu les porosités dues à la granulation du laitier.



Figure II-7 : Laitier de silicomanganèse brut (origine Eramet à Gravelines)

La Figure II-8 donne la distribution granulométrique cumulée de la fraction inférieure à 500 μm du laitier brut déterminée par granulométrie laser. Les particules les plus fines, comprises entre 10 et 100 μm sont très peu nombreuses par rapport au reste des grains de laitier. La distribution granulométrique obtenue par tamisage (taille de tamis maximum de 1mm) est présentée sur la Figure II-9. La quantité supérieure à 500 μm représentant plus de 80% en poids du laitier de silicomanganèse, ce laitier ne peut pas être utilisé comme tel dans la formulation de liant. Il a donc été préalablement broyé avant son utilisation dans la formulation des systèmes cimentaires.

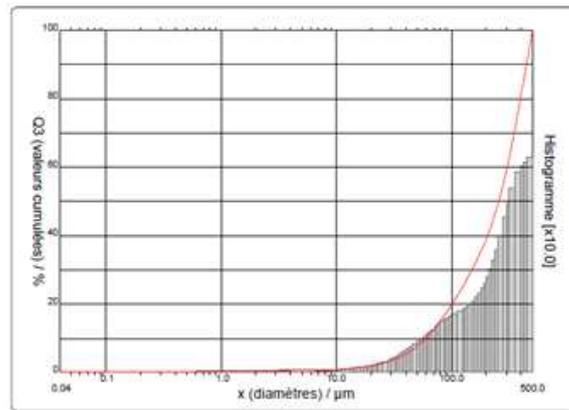


Figure II-8 : Courbe granulométrique du laitier de silicomanganèse brut pour la fraction inférieure à 500 μm (origine Eramet à Gravelines)

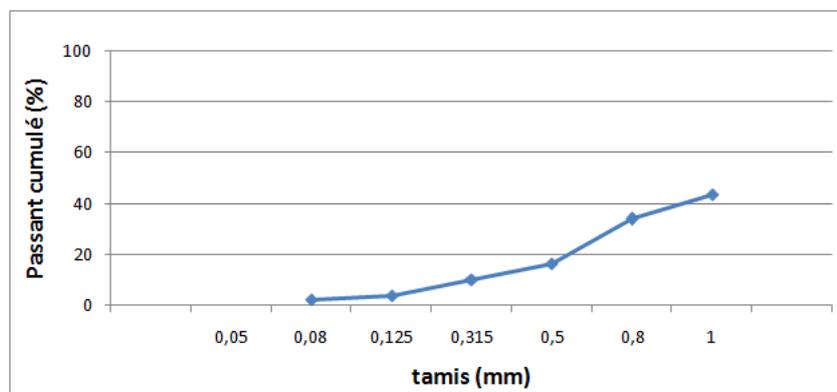


Figure II-9 : Analyse granulométrique par tamisage - Distribution granulométrique cumulée en masse du laitier de silicomanganèse

2 Matériels et techniques expérimentales

2.1 *Techniques de broyage des laitiers*

Le broyeur à boulet utilisé est constitué d'un tambour cylindrique à axe horizontal. Le tambour est rempli environ au tiers de son volume par une charge broyante qui est constituée de boulets d'acier ou de fonte. Le tambour tourne autour de son axe à une vitesse de rotation précise. Si elle est trop lente, les boulets roulent les uns sur les autres en fond de l'appareil. Si elle est trop rapide, les boulets restent collés à la paroi sous l'action de la force centrifuge. Les boulets ont une taille variant de 2 à 20 cm, fonction de la finesse de broyage désirée. Les opérations de broyage ont été réalisées sur un broyeur à boulets d'une capacité maximale de 200 kg mis à disposition par la société Eramet sur leur site de Trappes. Avant chaque opération de broyage de laitier, le broyeur à boulets a été nettoyé au sable siliceux. Une charge de 50 kg de laitier est broyée à une vitesse de 30 tr/min. Deux campagnes de broyage ont été réalisées sur ce broyeur, une première campagne visant à évaluer la broyabilité des laitiers et une deuxième campagne visant à broyer les laitiers en vue de leur utilisation pour la formulation des systèmes cimentaires. La Figure II-10 présente le broyeur à boulets utilisé.



Figure II-10 : Broyeur à boulets Eramet Trappes

Etude de la broyabilité des laitiers

L'étude de la broyabilité a été effectuée sur les trois laitiers présentés précédemment : le laitier de convertisseur brut dont la granulométrie est comprise entre 0 et 3 mm, le laitier de silicomanganèse brut granulé et le laitier granulé de haut fourneau. L'objectif de l'étude est d'évaluer la broyabilité de chaque laitier pris séparément en suivant leurs caractéristiques granulométriques en fonction du temps de broyage. Le suivi a été effectué pour chaque laitier entre 15 minutes et 60 minutes de broyage. Un prélèvement de laitier broyé est réalisé toutes les 15 minutes et est caractérisé par granulométrie laser et mesure de la surface Blaine.

Broyage des laitiers en vue de la formulation de systèmes cimentaires

Le laitier de haut fourneau qui est utilisé pour les campagnes de formulations de systèmes cimentaire est le laitier moulu de haut fourneau (noté LHF). Ce laitier est donc prêt à l'emploi. Seuls le laitier de convertisseur et le laitier de silicomanganèse ont besoin d'être broyés en vue de la formulation de systèmes cimentaires. Pour ces deux laitiers, les temps de broyage nécessaires à l'obtention d'un diamètre médian inférieur à 10 μm et d'une finesse 4000 cm^2/g sont déterminés en fonction des résultats issus de l'étude de la broyabilité ou de travaux antérieurs réalisés par Eramet.

2.2 Méthode de fabrication des systèmes cimentaires

La quasi-totalité des études a été réalisée sur des échantillons de mortiers dont la méthodologie de fabrication et d'analyse de leurs propriétés est présentée dans cette partie. Dans quelques cas, notamment l'étude environnementale, des pâtes de ciment ont été fabriquées.

2.2.1 Choix des matériaux

Le sable utilisé pour réaliser les essais est un sable purement siliceux (Leucate) conforme à la norme NF EN 196-1 [NF EN 196-1, 2006] dont la fiche produit est présentée dans l'annexe B. Ce sable possède une granulométrie comprise entre 0 et 2 mm.

Le ciment choisi est un ciment Portland CEM I 52,5 N CE CP2 NF de l'usine LAFARGE de Martres. Il possède une surface Blaine de 3679 cm^2/g et un diamètre médian de 14,5 μm . La courbe granulométrique du ciment est présentée dans la Figure II-11. La fiche technique du ciment est présentée dans l'annexe C.

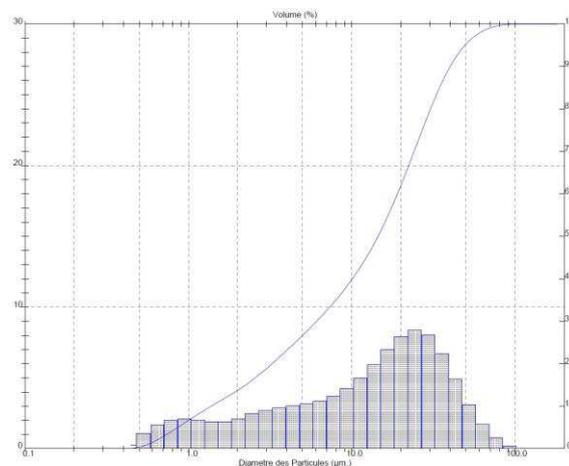


Figure II-11 : Courbe granulométrique du ciment CEM I 52,5 N CE CP2 NF de Martres

La fiche technique du ciment présente une composition minéralogique habituellement rencontrées dans les ciments de type CEM I. Il est composé principalement de :

- C_3S : 58,09 %
- C_3A : 11,82 %
- C_2S : 10 %
- C_4AF : 7,47 %
- Calcaire : 3,4 %
- Filler : 0,6 %
- Gypse : 3 %

Les laitiers utilisés pour les formulations de systèmes cimentaires (mortiers et pâtes de ciment) sont :

- le laitier moulu de haut fourneau, fourni par Ecocem, noté LHF dans la suite de la thèse,
- le laitier de convertisseur, fourni par ArcelorMittal, broyé sur le broyeur à boulets d'Eramet Trappes, noté Lac,
- le laitier de silicomanganèse, fourni par Eramet Comilog Dunkerque, broyé sur le broyeur à boulets d'Eramet Trappes, noté LSiMn.

Le filler calcaire utilisé est un filler Betoflow D-CL fourni par la société Omya composé à 97,5 % de $CaCO_3$ avec un diamètre médian de 4 μm et une surface spécifique réelle (mesurée par BET) de 22000 cm^2/g . La courbe granulométrique du filler est présentée Figure II-12.

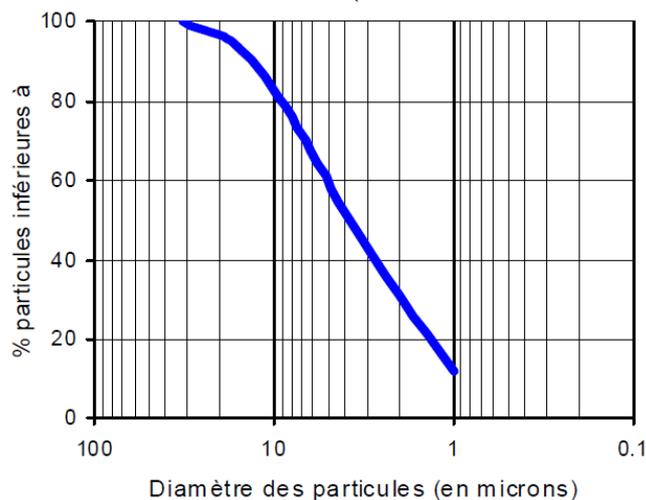


Figure II-12 : Courbe granulométrique du Filler Betoflow D-CL de la société Omya

L'eau utilisée pour la fabrication des éprouvettes de mortier est de l'eau du robinet à la température du laboratoire (20 °C).

2.2.2 Fabrication des éprouvettes de mortier

Tous les mortiers ont été fabriqués suivant la norme NF EN 196-1 [NF EN 196-1, 2006]. Les proportions en masse des différents constituants sont les suivantes : une part de liant (450 g), trois parts de sable normalisé (1350 g) et une demi-part d'eau (225 g, rapport Eau/Ciment = 0,5). Dans notre cas le liant sera composé de ciment seul, d'un mélange ciment/laitier(s) ou encore d'un mélange ciment/filler. Le liant est préalablement préparé à partir des matières premières sèches par un mélange manuel. La procédure de fabrication des éprouvettes de mortier est la suivante : le liant et l'eau sont introduits dans le malaxeur réglé à une vitesse de 140 ± 5 tours/min. Après 30 secondes, le sable normalisé est introduit régulièrement pendant 30 secondes puis le malaxage se poursuit à une vitesse de 285 ± 10 tours/min pendant 30 secondes supplémentaires. Après raclage du mélange pendant 30 secondes et 60 secondes sans agitation, le malaxage est repris à 285 ± 10 tours/min pendant 60 secondes. Le mélange est ensuite introduit en deux couches dans un moule (prismes $4 \times 4 \times 16 \text{ cm}^3$) et compacté à chaque couche à l'aide d'une table à chocs pendant 60 chocs. Une gachée permet de réaliser trois éprouvettes de mortier. Les éprouvettes réalisées sont conservées dans leurs moules sous atmosphère humide à $20 \pm 2^\circ\text{C}$ pendant 24 heures pour les formules binaires et pendant 48 heures pour les formules ternaires à faibles teneur en ciment.

2.3 Méthodes de caractérisation des systèmes cimentaires

2.3.1 Mesure de la résistance mécanique

L'activité des laitiers dans la formulation de systèmes cimentaires peut être évaluée grâce à des essais de résistance mécaniques sur mortier. Les mesures de la résistance en compression de mortiers ont été effectuées à partir de la norme NF EN 196-1 [NF EN 196-1, 2006]. Après le démoulage, l'ensemble des éprouvettes est conservé dans un environnement humide (à 90% d'humidité relative au minimum) afin de favoriser l'hydratation des systèmes cimentaires. Avant de réaliser l'essai de résistance en compression, l'éprouvette est soumise à un essai de flexion jusqu'à la rupture qui nous permet d'obtenir deux demi-éprouvettes. Pour cela, l'appareil utilisé (schématisé dans la Figure II-13), est constitué de deux rouleaux d'appui en acier de 10 mm de diamètre distants de 100 mm et d'un rouleau de mise en charge, également en acier, de même diamètre et équidistant des deux premiers. Les demi-éprouvettes obtenues sont ensuite soumises à l'essai de résistance en compression. Le dispositif utilisé est présenté dans la Figure II-13. La vitesse de charge est de $2400 \pm 200 \text{ N/s}$. La mise en place de l'éprouvette est réalisée de sorte que la compression se fasse sur la section $4 \times 4 \text{ cm}^2$.

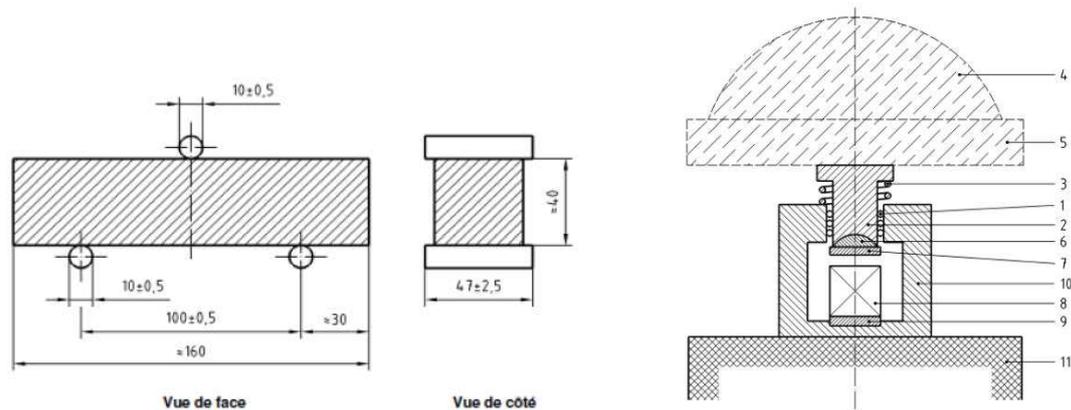


Figure II-13 : Principe du bâti de résistance en flexion et à la compression (dimensions en millimètres) [NF EN 196-1, 2006]

La force obtenue est notée F_c . Elle permet de remonter à la résistance en compression de l'éprouvette, par la relation :

$$R_c = \frac{F_c}{1600} \quad \text{Equation II-1}$$

où R_c est la résistance à la compression, en MPa, F_c la charge maximale à la rupture en N et 1600 l'aire des plateaux de compression ou des plaques auxiliaires (40 mm x 40 mm), en mm². Chaque demi-éprouvette des trois éprouvettes étant testée en résistance à la compression, la résistance obtenue est une moyenne sur six éprouvettes. Les essais de résistances mécaniques ont été réalisés à 2, 7, 28 et 90 jours pour les formules cimentaires binaires et à 2, 28 et 56 jours pour les formules ternaires.

2.3.2 Mesure de la porosité

La mesure de la porosité accessible à l'eau permet d'évaluer rapidement la quantité de pores présents dans un échantillon. Cette connaissance permet de connaître la compacité d'un mortier et d'évaluer la résistance qu'aura ce matériau vis-à-vis d'attaques extérieures. Les déterminations de la porosité à l'eau de mortiers ont été réalisées suivant la norme NF P18-459 [NF P18-459, 2008]. Cet essai repose sur des pesées de l'échantillon saturé dans l'eau, puis dans l'air (Figure II-14) ainsi que sur des pesées à échéances régulières de l'échantillon en cours de séchage jusqu'à la stabilisation de sa masse.



Figure II-14 : Système pour la mesure de la porosité à l'eau (imprégnation d'eau et balance pour pesée hydrostatique)

Les essais sont réalisés sur une éprouvette prismatique de mortier $4 \times 4 \times 16 \text{ cm}^3$ sciée en trois parties. Le séchage des échantillons est réalisé à 105°C .

2.3.3 Mesure du temps de prise

La mesure du temps de prise permet d'évaluer le temps que le mélange liquide commence à s'apparenter à un solide. Cette prise permet d'évaluer l'activité d'un liant aux premières heures. Le temps de début de prise a été déterminé à l'aide d'un prisomètre Vicat (Figure II-15) suivant la procédure expérimentale décrite dans la norme NF EN 196-3 [NF EN 196-3+A1, 2009]. Le temps de début de prise correspond à un enfoncement de l'aiguille limité à une distance de $6 \pm 3 \text{ mm}$ de la plaque de base. Le temps de fin de prise correspond à une pénétration de l'aiguille inférieure à $0,5 \text{ mm}$ à la surface de l'échantillon.



Figure II-15: Appareil Vicatronic pour la mesure de prise Vicat et échantillon en cours d'essai

2.4 Caractérisation des matériaux

2.4.1 Caractérisation granulométrique

La caractérisation granulométrique nous permet, d'une part de suivre le broyage des laitiers et d'autre part de comparer les matériaux de l'étude entre eux et entre d'autres études dans le domaine de la granulométrie, la finesse d'un matériau ayant une grande influence sur les propriétés.

2.4.1.1 Séparation des fractions granulométriques au cyclosizer

Le cyclosizer est un appareil qui permet de séparer des matériaux fins (inférieurs à $74 \mu\text{m}$), en différentes fractions granulométriques. Il est composé d'une série de six hydrocyclones avec des points de coupures granulométriques décroissantes. Chaque hydrocyclone utilise la force centrifuge pour accélérer la sédimentation des particules les plus grosses. Il se compose d'un cylindre à base tronconique qui reçoit tangentiellement la suspension (mélange d'un solide fin et d'eau). Les grosses particules, qui sont plus lourdes que les fines particules, se déplacent vers la paroi du cylindre, où la vitesse est moins élevée, puis descendent dans la partie inférieure de l'appareil. Les particules plus petites et moins lourdes se déplacent vers la partie supérieure. Les particules sont récupérées par l'intermédiaire de souverses pour être analysées. La Figure II-16 présente un schéma d'un cyclone et une vue d'ensemble du cyclosizer.

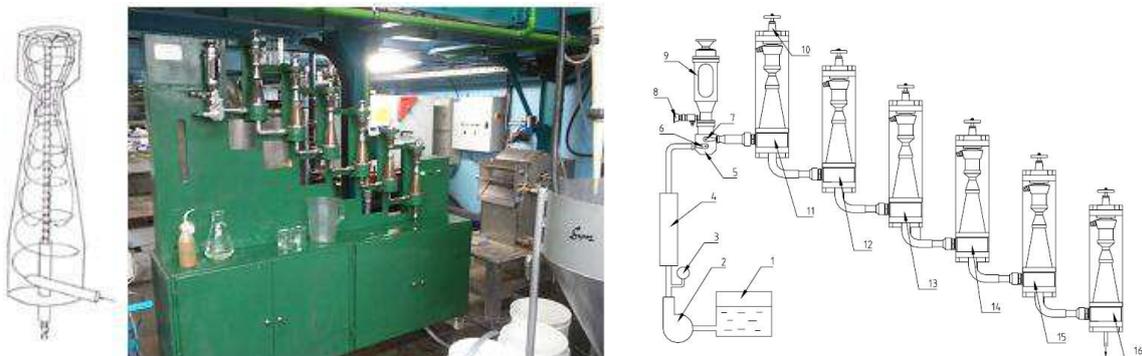


Figure II-16 : Schéma de principe d'écoulement dans un cyclone et vue d'ensemble du cyclosizer

Les valeurs des tailles limites de séparation dans chaque cyclone sont déterminées par la formule :

$$de = di * f1 * f2 * f3 * f4 \quad \text{Equation II-2}$$

di avec la fraction limite calculée pour du quartz et $f1$, $f2$, $f3$ et $f4$ des facteurs de correction correspondant respectivement à la température de l'eau, la densité du matériau à séparer, le débit d'eau et le temps de la manipulation. Ces facteurs sont déterminés à l'aide d'abaques fournis avec l'appareil.

La prise d'essai est de 100 g de matériau préalablement tamisé à 500 μm . Les manipulations sont réalisées avec une température de l'eau de 23°C, un débit de 720 L/h et un temps de manipulation de 10 minutes pour chacun des matériaux. Pour le calcul des facteurs de correction, seule la densité est différente (3,16 et 2,67 respectivement pour les laitiers Lac1 et LSiMn). Les calculs de de (valeurs inférieures des fractions théoriques) sont présentés dans le Tableau II-1. Une fois la manipulation effectuée, les fractions récupérées sont filtrées, séchées à 105°C puis pesées. Une analyse par granulométrie laser permettra de vérifier les coupes granulométriques.

Tableau II-1 : Tailles limites de calculées pour les différents cyclones (en μm)

<i>Cyclones / Fraction</i>	<i>Lac1</i>	<i>LSiMn</i>
1	42,4	49,8
2	32,6	38,2
3	23,5	27,6
4	15,9	18,7
5	7,9	9,3
6	6,1	7,1

2.4.1.2 Granulométrie laser par voie humide

La connaissance de la granulométrie est utile pour évaluer la réactivité d'un matériau. La granulométrie laser par voie humide permet de définir rapidement la distribution granulométrique d'un mélange fin. Un rayon laser, focalisé au micron, traverse le liquide et les particules présentes dans la zone sensible créent une extinction et une rétrodiffusion caractéristiques de leur taille et leur nombre. Dans cette technique, on considère les particules comme sphériques, non poreuses et opaques.

La caractérisation granulométrique des laitiers broyés a été effectuée par granulométrie laser au sein de la société Eramet à Trappes. Le granulometre utilisé est un *Particle Size Analyser 1064* de chez CILAS. Dans un premier temps, le liquide porteur choisi a été l'éthanol, compte tenu d'une possible réaction entre l'eau et le matériau à analyser (la chaux contenue dans les laitiers de convertisseur peut notamment réagir fortement avec l'eau et provoquer la précipitation de portlandite $\text{Ca}(\text{OH})_2$ et ainsi modifier la distribution granulométrique du matériau). Un essai avec de l'eau distillée comme liquide porteur a été réalisé en parallèle. Lorsque l'analyse est effectuée rapidement, il n'y a pas de modification de la distribution granulométrique et nous avons choisi de réaliser les déterminations avec l'eau distillée. Deux essais par granulométrie laser ont été effectués sur chaque échantillon de laitier broyé, préalablement quarté dans un souci de représentativité.

2.4.1.3 Finesse

Surface Blaine

La méthode de Blaine est utilisée pour déterminer la finesse de ciments ou sa surface spécifique exprimée en cm^2/g . Cette surface est calculée en mesurant le temps mis par une quantité fixée d'air pour traverser un lit de ciment compact à une porosité spécifique. Plus la surface massique de cette poudre est importante et plus le temps t mis par l'air pour traverser la poudre est long. La méthode de Blaine est plus comparative qu'absolue ; c'est pourquoi un échantillon de référence de surface massique connue est nécessaire pour calibrer l'appareil. La détermination de la surface Blaine a été réalisée au sein de la société Eramet à Trappes à partir d'une méthode d'essai définie par Eramet [Note technique, 1998]. Un pycnomètre a été utilisé pour déterminer la masse volumique des laitiers, donnée essentielle pour le calcul de la détermination de la surface Blaine. La Figure II-17 présente le Blaine-mètre utilisé.



Figure II-17 : Blaine-mètre

Surface spécifique et micro porosité

La surface spécifique BET permet de mesurer la surface spécifique réelle d'un échantillon. Cette mesure prend plus de temps que la méthode de Blaine mais prend en compte la porosité et la géométrie des grains. La détermination de la surface spécifique BET a été réalisée d'après un mode opératoire interne à l'IFSTTAR [Méthode BET, 2012] et à l'aide d'un analyseur de surface micromeritics modèle ASAP 2010. La méthode repose sur le principe d'adsorption/désorption de gaz à la surface d'un échantillon. Elle permet de déterminer l'aire spécifique du solide (surface totale du produit accessible aux atomes ou aux molécules d'un adsorbat, dans notre cas l'azote). Les échantillons ont préalablement subi un dégazage lent pendant 4 jours à une température de 60°C jusqu'à une stabilisation du vide à 5 mbar, afin de désorber les substances étrangères physiquement adsorbées (H₂O, CO₂, etc). La surface BET est exprimée en cm²/g. Lorsqu'il s'agit de particules dont la surface présente une rugosité importante, comme pour le ciment, on trouve une surface BET systématiquement plus forte que la surface Blaine.

La méthode BJH [Méthode BET, 2012] permet d'estimer la taille et le volume des micropores présents dans l'échantillon. Le calcul est basé sur l'analyse itérative de la branche de désorption de gaz.

2.4.2 Caractérisation chimique et minéralogique

2.4.2.1 Préparation des échantillons

Les laitiers bruts, les éprouvettes de mortier ou les pâtes de ciment, doivent subir une préparation avant d'être analysés par diffraction des rayons X, spectrométrie d'émission atomique et analyse thermogravimétrique. La préparation consiste à réduire les échantillons à l'état de poudre et à bloquer l'hydratation de la partie liante des mortiers ou des pâtes de ciment lorsque c'est nécessaire en les plaçant au réfrigérateur.

La poudre est obtenue par concassage puis broyage jusqu'à une finesse inférieure à 80 µm du matériau préalablement séché. La température de séchage est de 40 °C pour éviter la décomposition de certains hydrates lors du séchage tels que l'ettringite. Le broyage du matériau concassé est réalisé lorsque les conditions de séchage n'induisent plus de perte de masse.

2.4.2.2 Méthodes de dosage utilisées pour les analyses chimiques

Au cours de ce travail de recherche, différents éléments ont été dosés, que ce soit dans les laitiers ou dans les mortiers. La méthode de dosage a été choisie en fonction de l'élément à doser. Le Tableau II-2 regroupe les méthodes utilisées et les éléments dosés. Les éluas de lixiviation sont analysés par ICP/AES. Le détail de ces analyses est décrit dans la partie 2.4.3 de ce chapitre. On note que les éléments peuvent être dosés individuellement ou sous forme d'oxydes.

Tableau II-2 : Méthode à utiliser en fonction de l'élément à doser

<i>Elément</i>		<i>Méthode</i>
Silicium soluble	SiO ₂	Gravimétrie / ICP-AES
Oxyde d'aluminium	Al ₂ O ₃	ICP-AES
Oxyde de titane	TiO ₂	ICP-AES
Oxyde de fer	Fe ₂ O ₃	ICP-AES
Oxyde de calcium	CaO	ICP-AES
Oxyde de magnésium	MgO	ICP-AES
Oxyde de sodium	Na ₂ O	ICP-AES
Oxyde de potassium	K ₂ O	ICP-AES
Anhydrite sulfurique	SO ₃	Gravimétrie / ICP-AES
Chlorure	Cl	Potentiométrie
Soufre des sulfures	S	Potentiométrie
Résidu insoluble	RI	Voie chimique
Perte au feu à 1150°C	PAF	Analyse thermique
Oxyde de manganèse	MnO	ICP-AES
Oxyde de phosphore	P ₂ O ₅	ICP-AES

Le dosage par gravimétrie s'obtient par la formation d'un précipité par la quinoléine pour la silice suivant les modes opératoires M3 et M5 du laboratoire CPDM de l'IFSTTAR [Mode opératoire M3] et par le chlorure de baryum pour l'anhydrite sulfurique [Mode opératoire M5].

Le dosage par potentiométrie est utilisé pour les chlorures en titrant la solution par du nitrate d'argent dont l'équivalence est obtenue par brusque variation du potentiel [Mode opératoire M7]. Pour l'analyse du soufre des sulfures, le soufre est précipité sous forme de sulfure d'argent et l'excès de nitrate d'argent est titré par une solution d'acide chlorhydrique [Mode opératoire M8].

La perte au feu est déterminée par pesée après calcination à 1000°C [Mode opératoire M1].

La chaux libre est un composé expansif et peut induire un gonflement de la matrice cimentaire lors de son vieillissement. La détermination de cette teneur en chaux libre est donc importante. Pour cela, la méthode de Leduc est utilisée. Le laitier est complexé par une solution de saccharose pur pendant 30 minutes, puis dosé par de l'acide chlorhydrique. Cette méthode permet de déterminer la teneur en chaux libre exprimée en CaO équivalent ($\text{CaO}_{\text{vive}} + \text{Ca}(\text{OH})_2$). Le taux de portlandite $\text{Ca}(\text{OH})_2$ déterminé par analyse thermogravimétrique nous permet de déterminer la teneur en CaO vive.

Les trois états du fer (ferreux, ferrique et métalliques) ont été caractérisés. La séparation du fer à l'état de fer métallique est réalisée par dissolution sélective dans un mélange brome-méthanol anhydre. Le résidu de cette attaque est mis en solution par l'acide chlorhydrique sous atmosphère neutre : cette solution sert au dosage du fer divalent. Le filtrat contenant le brome-méthanol sert au dosage du fer métallique. Le dosage du fer total est réalisé sur une prise d'essai séparée. Le fer trivalent est obtenu par différence.

2.4.2.3 Mise en solution sélective des échantillons

Dès 1968, Voinovitch [Voinovitch *et al*, 1968] et Deloye [Deloye, 1979] ont étudié et mis au point une méthode rapide d'analyse des ciments dans laquelle la mise en solution est effectuée par une attaque à l'acide chlorhydrique dilué au cinquantième. Le choix de cette dilution a été dicté par la volonté de dissoudre sélectivement la partie hydraulique d'un ciment en laissant sous la forme d'insoluble la partie pouzzolanique et inerte. Cette méthode peut également s'appliquer aux différents composés du ciment, tels que le clinker, le gypse ou encore le laitier de haut fourneau. En raison de possibles interférences en absorption atomique, il est possible de remplacer l'acide chlorhydrique par de l'acide nitrique. Dans notre étude, la mise en solution partielle des échantillons a été effectuée par une attaque à l'acide nitrique dilué au 1/50ème suivant le Mode Opératoire M1 du Laboratoire CPDM de l'IFSTTAR. Le résidu insoluble est déterminé par pesée après l'attaque acide sélective.

2.4.2.4 Mise en solution totale des échantillons

Pour l'analyse chimique élémentaire des laitiers ou des matériaux cimentaires, les échantillons subissent une attaque totale à l'acide fluorhydrique selon le mode opératoire de la norme NF X 31-147 [NF X 31-147, 1996]. Lors de cette manipulation, l'échantillon est calciné à 450°C pendant 3 heures puis mis en solution avec un mélange de 5 ml d'acide fluorhydrique et de 1,5 ml d'acide perchlorique.

2.4.3 Appareils utilisés

Pour caractériser les matériaux de l'étude ou suivre l'évolution des systèmes cimentaires, plusieurs appareils ont été utilisés. La spectrométrie atomique permet de caractériser chimiquement les laitiers de l'étude, les mortiers fabriqués ainsi que les éluats de lixiviation. La minéralogie des laitiers et des mortiers est caractérisée par les appareillages de diffractométrie des rayons X et le dispositif d'analyse thermique. Enfin, la microscopie électronique à balayage permet d'observer les laitiers et les matrices cimentaires à une échelle micrométrique.

2.4.3.1 Spectroscopie atomique à source plasma

La spectrométrie d'émission atomique (ICP-AES ou ICP/OES) est basée sur l'excitation d'un plasma par haute fréquence. Un atome possède un grand nombre de niveaux d'énergie possibles. Une raie spectrale résulte de la transition électronique entre certains de ces niveaux. De ce fait, lorsqu'un atome est excité, il quitte l'état fondamental pour passer à un niveau électronique supérieur. Cette forme étant instable, l'atome revient à son niveau fondamental en réémettant un rayonnement à des longueurs d'ondes caractéristiques, parfaitement connues et répertoriées. L'intensité des rayonnements étant proportionnelle à la quantité d'éléments à doser, une comparaison des rayonnements émis, analysés par un dispositif optique et traités par informatique, avec ceux obtenus lors de l'étalonnage de l'appareil permet de caractériser chaque élément qualitativement et quantitativement. Le plasma de gaz est partiellement ionisé et électriquement neutre. A l'intérieur de celui-ci, les températures atteintes (de l'ordre de 5000 à 6000°C), permettent d'analyser une grande partie du tableau périodique comme la silice, l'aluminium, le fer, le magnésium, le manganèse, le titane, le calcium, le sodium et le potassium. Les résultats sont généralement exprimés pour ces éléments sous forme d'oxydes. La différence entre un appareil ICP/AES (Inductively Coupled Plasma / Atomic Emission

Spectrometry) et un appareil ICP/OES (Inductively Coupled Plasma / Optical Emission Spectrometry) réside seulement dans le mode de détection des photons de l'appareil.

Le spectromètre d'émission atomique ICP/AES utilisé pour la caractérisation chimique des matériaux de l'étude (laitiers, ciment, mortiers) est un ULTIMA 2000 de Jobin-Yvon (Figure II-18). L'échantillon sous forme de solution aqueuse est introduit par un gaz d'argon dans le plasma sous forme d'aérosol. Il subit successivement une désolvation, une atomisation, une ionisation et une excitation. Les particules excitées se désexcitent spontanément, en émettant un rayonnement électromagnétique qui est analysé par le dispositif optique appelé réseau holographique, puis traité par le système informatique.

Le spectromètre d'émission atomique ICP/OES utilisé pour la caractérisation chimique des éluats de lixiviation est un ICP VARIAN 720-ES (Figure II-18). Le choix de l'utilisation de cet autre appareil est dicté par une raison pratique. Les essais de lixiviation se déroulant sur un autre site.



Figure II-18 : Appareil ICP-AES ULTIMA 2000 et ICP/OES VARIAN 720-ES

Les éluats de lixiviation contiennent des éléments traces métalliques pouvant être inférieurs à la limite de détection des appareils ICP/AES ou ICP/OES. Afin de quantifier ces éléments un appareil d'ICP/MS (Inductively Coupled Plasma / Mass Spectrometry) de type VARIAN 810-820-MS (présenté dans la Figure II-19) est utilisé. Cette analyse permet de quantifier les différents éléments traces métalliques avec une précision très fine jusqu'au $\mu\text{g/L}$ (As, Cd, Cu, Cr, Ni, Pb, Zn principalement). Cette technique utilise le fait que des ions peuvent être séparés les uns des autres par applications de champs électromagnétiques, en fonction de leur masse atomique, de leur charge électrique et de leur vitesse.



Figure II-19 : Appareillage ICP/MS VARIAN 810-820-MS

2.4.3.2 Diffraction des rayons X

Les composés cristallins et la vitrification de matériaux peut être mise en évidence par la technique de diffractométrie des rayons X. Cette technique permet de caractériser qualitativement et semi quantitativement des composés hydratés cristallins de systèmes cimentaires

La diffraction des rayons X consiste à bombarder l'échantillon avec des rayons X et à regarder l'intensité des rayons X qui sont diffusés selon l'orientation de l'espace. Les rayons X provoquent un déplacement du nuage électronique par rapport au noyau dans les atomes. Ces oscillations induites entraînent une réémission d'ondes électromagnétiques de même fréquence. La longueur d'onde des rayons X étant de l'ordre de grandeur des distances interatomiques, les interférences des rayons diffusés vont être alternativement constructives ou destructives. Selon la direction de l'espace, il y a un flux important de photons X ou au contraire très faible. Ces variations selon les directions forment le phénomène de diffraction des rayons X. Les directions dans lesquelles les interférences sont constructives, appelées « pics de diffraction », peuvent être déterminées par la loi de Bragg :

$$n \cdot \lambda = 2d_{hkl} \cdot \sin \theta \quad \text{Equation II-3}$$

où n est le nombre entier désignant l'ordre de réflexion, λ la longueur d'onde du rayonnement X, d_{hkl} la distance entre les plans réticulaires d'une même famille désignée conventionnellement par les indices de Miller (h , k , l) et θ l'angle de diffraction. Cette méthode permet de détecter les phases cristallines présentes dans l'échantillon, comme par exemple le quartz ou la portlandite. Chaque espèce cristallisée présente un diagramme de diffraction caractéristique.

Les analyses diffractométriques ont été effectuées sur un diffractomètre PHILIPS PW 3830 (Figure II-20) avec un rayonnement K_{α} du cobalt (40 KV et 30 mA) et au moyen d'un compteur proportionnel. Le diagramme est enregistré entre 4 et 76° /2 θ avec un pas de 0.02° /2 θ et un temps de comptage de 2 secondes.



Figure II-20 : Vue d'ensemble des installations de diffraction des rayons X

2.4.3.3 Analyse thermique

L'analyse thermique se compose de deux types d'analyse. L'analyse thermique différentielle (notée ATD) et l'analyse thermogravimétrique (notée ATG), réalisées simultanément.

L'ATD permet de suivre les variations de température entre l'échantillon et un matériau témoin inerte, dans notre cas du Kaolin calciné. L'ATD s'appuie sur la mesure de la chaleur libérée ou adsorbée par la matière au cours des transformations physico-chimiques. La courbe se caractérise par une suite de pics exothermiques ou endothermiques.

L'ATG consiste à suivre la variation de masse d'un échantillon soumis à des conditions évolutives : température, atmosphère réactionnelle (milieu oxydant ou réducteur). Lors des analyses effectuées, seule la température évolue et l'atmosphère est l'azote, afin de ne pas oxyder les éléments métalliques et les sulfures. Chaque perte de masse est attribuée à une réaction chimique dans le système, comme une déshydratation ou une décomposition de la portlandite par exemple. L'interprétation des résultats est facilitée par une courbe dérivée de celle de l'ATG, notée DTG, permettant de mieux distinguer les différentes étapes des pertes enregistrées par la courbe ATG.

Les analyses thermogravimétriques et les analyses thermiques différentielles ont été effectuées avec un analyseur thermique simultané NETZSCH STA 409E (Figure II-21) avec les conditions suivantes :

- chauffage de 25°C à 1150°C à une vitesse de 10°C/min sous balayage d'azote (80 ml/min),
- prise d'essai de l'ordre de 170 mg placée dans un creuset en platine.



Figure II-21 : Vue d'ensemble et schéma de principe du NETZSCH STA 409E

La Figure II-22 présente les courbes obtenues pour une analyse thermique sur une pâte de ciment. La courbe ATG est présentée en rouge, la courbe DTG, dérivée de l'ATG en vert et la courbe ATD en bleu. Les phases principales présentes dans les ciments, laitiers, pâtes de ciment, mortiers ou bétons se déshydratent dans des gammes de températures propres à chaque phase. Le Tableau II-3 présente les températures de déshydratation de différentes phases [Méthode d'essais 58, 2002] habituellement rencontrées dans des pâtes de ciment hydratées. L'observation et l'évolution de ces phases permet d'évaluer l'hydratation ou la carbonatation des systèmes cimentaires. On note que les pertes relatives aux zones dites « hautes températures sur la Figure II-22 correspondent à des pertes relatives au sable (plagioclases, muscovite...) et à des gels alcali-silice pour les pertes se situant avant la zone de décomposition de la portlandite et à des pertes d'OH⁻ de structures relatif aux C-S-H pour les pertes se situant après les zones de décomposition de la portlandite ou de la calcite.

Tableau II-3 : Phases et températures de déshydratation ou de décarbonatation des principales phases des pâtes de ciments hydratés [Méthode d'essais 58, 2002]

<i>Phase</i>	<i>Température (°C)</i>
C-S-H et ettringite	110 – 130
portlandite	460 – 510
calcite de carbonatation	650 – 750
Calcite naturelle	850 – 920

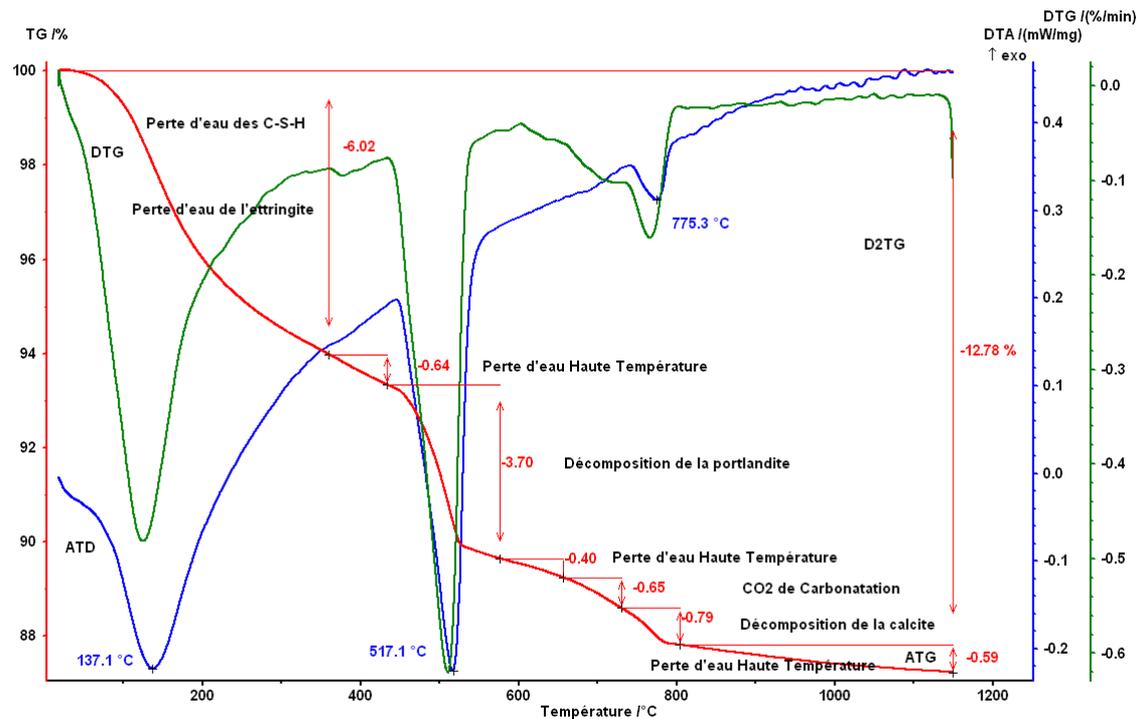


Figure II-22 : Exploitation de courbes d'analyse thermique obtenues sur une pâte de ciment

2.4.3.4 Microscopie électronique à balayage

Les analyses par microscopie électronique à balayage sont réalisées soit sur des fractures fraîches de l'échantillon, soit sur des surfaces polies de ce même échantillon.

Le principe de la microscopie électronique à balayage repose sur l'interaction électron – matière. L'électron incident va interagir avec le noyau, les électrons les plus liés de la matière et les électrons des couches externes. En retour, des électrons vont être émis. Ils seront de plusieurs types selon la profondeur de pénétration des électrons incidents : les électrons secondaires, les électrons rétrodiffusés, les électrons Auger et les photons X (Figure II-23).

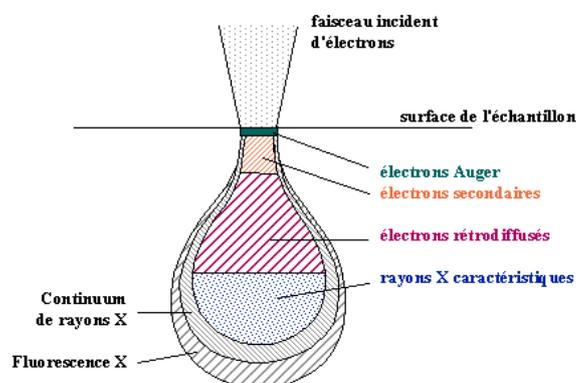


Figure II-23 : poire de diffusion des électrons incidents

Les électrons secondaires résultent d'une interaction inélastique des électrons incidents avec le matériau. Ils proviennent d'une profondeur entre 3 et 20 nm et sont facilement détectés. Provenant des couches superficielles de l'échantillon, les électrons secondaires sont très sensibles aux variations de la surface, car chaque variation va modifier la quantité d'électrons collectés. Ces électrons nous donnent donc un renseignement topographique de l'échantillon analysé.

Les électrons rétrodiffusés sont des électrons résultant de l'interaction des électrons du faisceau primaire avec des noyaux d'atomes de l'échantillon. Ces électrons fortement énergétiques peuvent pénétrer jusqu'à 450 nm et être réémis par la matière. Ils sont sensibles au numéro atomique des atomes constituant l'échantillon. Les atomes les plus lourds réémettront plus d'électrons que les atomes légers car ils ont une quantité plus importante de protons. Ainsi, les zones claires correspondent aux atomes lourds et les zones sombres aux atomes plus légers.

Les photons X résultent d'une interaction entre les électrons primaires à haute énergie et la couche externe de l'atome. L'analyse de ces rayons permet de connaître la nature chimique de l'atome. De ce fait, les photons X serviront à identifier la composition élémentaire des phases. Les électrons Auger sont des électrons de faible énergie et caractéristiques de l'élément émetteur.

Les observations sont réalisées à l'aide d'un microscope PHILIPS XL 30 équipé d'une microsonde EDAX DX 4i pour l'analyse en sélection d'énergie du spectre émis (photon X). La tension d'accélération appliquée au filament est de 20 KeV.

Dans le but de caractériser la microstructure de grains de laitier ou de systèmes cimentaires (mortier), les observations ont été effectuées sur deux types de préparation :

- Des fractures fraîches des échantillons, obtenues au marteau et burin, puis collées sur plot, afin de préserver l'apparence et l'agencement des minéraux constitutifs du matériau. L'échantillon est ensuite métallisé au carbone, dans ce cas, les électrons utilisés sont les électrons secondaires.
- Des surfaces polies, résultant de fragments d'échantillons prélevés par fracture au marteau et burin, imprégnés de résine et polis jusqu'au micromètre (surfaces polies). La surface est métallisée au carbone avant d'être observée au microscope électronique à balayage. Les électrons exploités ici sont les électrons rétrodiffusés.

2.5 Etude de la réactivité hydraulique ou pouzzolanique des laitiers

Deux types de réactivité peuvent être rencontrés dans les matériaux utilisés pour la formulation de liant cimentaires. Le premier type de réactivité est l'hydraulicité, qui met en relation des matériaux hydrauliques avec de l'eau, qui forme des hydrates mécaniquement résistants. Le deuxième type de réactivité est la pouzzolanité, qui met en relation le matériau pouzzolanique avec de la portlandite, qui forme également des produits mécaniquement résistants.

2.5.1 Tests d'hydraulicité

Le potentiel hydraulique des laitiers a été évalué par des tests d'hydraulicité réalisés sur des mélanges laitier/eau ou laitier/eau alcalinisée. Les mélanges, de proportion 50/50 en masse, sont conservés hermétiquement à 20°C jusqu'à une semaine. Si le matériau est hydraulique, on observe un durcissement de la pâte au cours du temps. Si le matériau présente un caractère hydraulique latent le mélange, sous un milieu basique, durcit. La basicité de la solution est obtenue par l'ajout de potasse (4g de KOH pour 20g d'eau) le pH de la solution est ainsi très basique (proche de 13) dans chacun des mélanges. Si le mélange durcit alors qu'il n'a pas réagi suite au test d'hydraulicité, le matériau est dit hydraulique latent.

2.5.2 Tests de pouzzolanité

D'après Largent, un matériau pouzzolanique doit satisfaire à trois conditions [Largent, 1978] :

- Il doit être acide, c'est-à-dire contenir une forte proportion de silice et éventuellement d'alumine,
- Il doit contenir une proportion importante de phase vitreuse,
- Il doit présenter une grande surface spécifique.

Lors de la réaction pouzzolanique, la silice vitreuse réagit avec la portlandite pour former des C-S-H mécaniquement résistants. La fraction pouzzolanique, acide par nature, et contrairement aux autres constituants du ciment qui ont un caractère basique très prononcé, peut être séparée par une attaque acide mise au point pour ne dissoudre que les constituants basiques [Largent, 1978]. Cette fraction pouzzolanique se retrouve alors dans les résidus insolubles obtenus lors de l'attaque acide sélective à l'acide nitrique dilué au cinquième.

La détermination du pouvoir pouzzolanique des matériaux étudiés a été réalisée à l'aide de l'essai Chapelle modifié selon la norme NF P 18-513 [NF P 18-513, 2010]. L'essai consiste à déterminer la quantité d'hydroxyde de calcium fixé par le matériau. Pour cela, on fait réagir pendant 16h à 90°C 1 g de matériau avec 2 g de CaO dans 250 ml d'eau. La chaux non combinée est ensuite dosée. On en déduit une quantité de Ca(OH)_2 fixée exprimée en mg de Ca(OH)_2 par gramme de matériau. Un essai à blanc sans matériau est conduit parallèlement pour servir de référence. Le matériau à étudier doit être broyé à 315 μm . La Figure II-24 présente le montage de l'essai Chapelle. Le pouvoir pouzzolanique du matériau sera prouvé si de la chaux disparaît du milieu réactionnel. La quantité de chaux dosée pour l'essai avec le matériau étudié doit être alors inférieure à la quantité de chaux dosée pour l'essai à blanc.

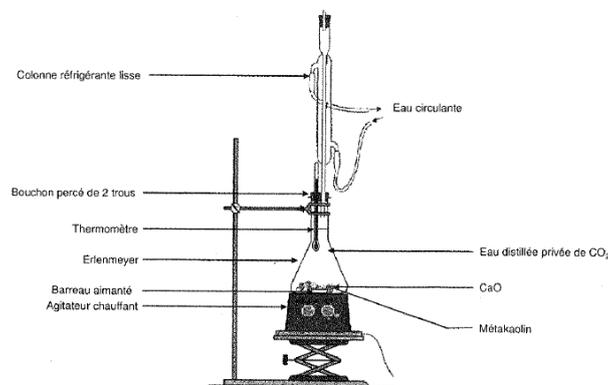
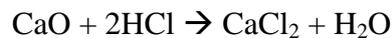


Figure II-24 : Montage de l'essai chapelle [NF P 18-513]

La teneur en Ca(OH)_2 fixée par le matériau est déterminée à partir des volumes V_1 et V_2 . V_1 représente le volume de HCl 0,1N nécessaire au dosage de 25 ml de la solution finale obtenue dans l'essai à blanc et V_2 représente le volume de HCl 0,1N nécessaire au dosage de 25 ml de la solution finale obtenue dans l'essai avec matériau. La réaction de dosage s'écrit :



La teneur en Ca(OH)_2 est déterminée par le calcul suivant:

$$\text{Teneur en } \text{Ca(OH)}_2 \text{ fixés} = 2 \times (V_1 - V_2) / V_1 \times 74/56 \times 1000 \quad \text{Equation II-6}$$

2.6 Etude environnementale

L'étude environnementale de matériaux permet d'évaluer l'impact d'une lixiviation que peut avoir un matériau sur le relargage d'éléments, pouvant être polluants. Des tests de lixiviation ont été réalisés sur différents type de support.

2.6.1 Formulation et conservation des pâtes de ciment

Des pâtes de ciment binaires ont été fabriquées avec un mélange Laitier/Ciment à 50/50 et avec un rapport E/C de 0,5. Les pâtes sont coulées dans des moules en plastique (7 cm de hauteur pour une base de 3 cm de diamètre) et conservées pendant un mois dans un dessiccateur humide. Une fois les flacons ouverts, les éprouvettes sont soit concassées à une granularité inférieure à 4 mm pour être utilisées pour des tests de lixiviation et pour l'attaque totale préalable à la caractérisation chimique élémentaire, soit conservées intactes et utilisées pour les tests de lixiviation sur monolithes. La Figure II-25 présente les 4 formulations de pâtes de ciment à 100% de ciment CEM I ou pâtes de ciment binaires (Ciment/Laitier à 50/50 en proportion) notées « pdc » sous forme non concassée et sous forme concassée à 4 mm. On constate les différentes teintes des pâtes de ciment dues aux ajouts de laitiers.

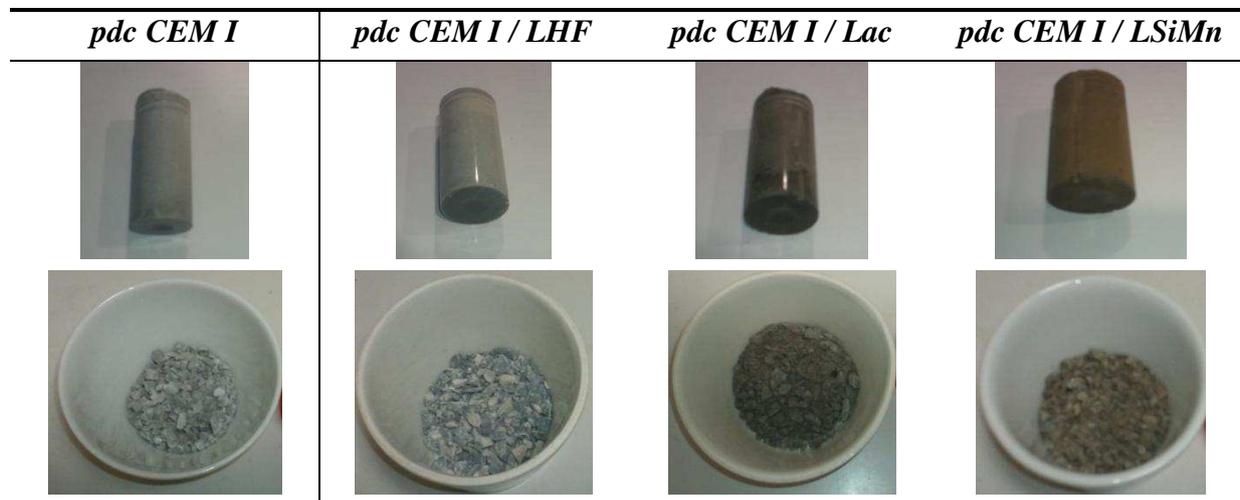


Figure II-25 : Pâtes de ciment sous forme d'éprouvettes et sous forme concassée (<4mm) avant les essais de lixiviation

2.6.2 Essais de lixiviation sur les matériaux concassés, inférieurs à 4mm

Les essais de lixiviation sur les matériaux étudiés ont été réalisés suivant l'essai de conformité pour la lixiviation des déchets fragmentés et des boues selon la norme NF EN 12457-2 caractérisation des déchets [NF EN 12457-2, 2001]. Cet essai est prévu pour des matériaux possédant une granularité inférieure à 4 mm (avec ou sans réduction de la granularité) et un rapport liquide/solide de 10 L/kg. Une détermination du taux de matière sèche par séchage à 105°C est réalisée dans un premier temps afin d'ajuster au mieux le rapport L/S de 10.

Le matériau à étudier et le lixiviant (eau ultra pure) sont agités par renversement à 10 tours par minutes pendant 24 heures. Trois répliques ont été utilisées pour chaque matériau à analyser. Un essai à blanc (sans matériau) a également été réalisé pour s'assurer de la pureté de l'eau déminéralisée utilisée pour le lixiviant. Après 24 heures, le milieu est filtré à 0,45 µm pour être analysé par ICP/OES et ICP/MS. La Figure II-26 présente l'appareil de lixiviation et un poste de filtration à 0,45 µm.

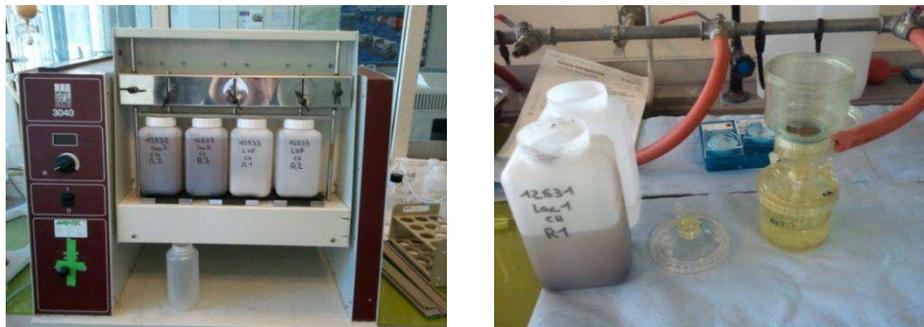


Figure II-26 : Lixiviation 24 heures puis filtration sous vide à 0,45 µm

2.6.3 Essais de lixiviation sur les matériaux sous forme monolithique

Des tests de lixiviation sur les matériaux non concassés ont également été réalisés afin d'évaluer le relargage d'éventuels éléments polluants par la surface des éprouvettes de pâtes de ciment contenant des laitiers. L'objectif est de se placer dans les conditions de terrain où la lixiviation peut agir sur la surface du système cimentaire par ruissellement. Ces essais ont été réalisés à partir de l'essai de conformité de lixiviation pour des monolithes (échantillons de pâtes de ciment durcies) selon la norme XP CEN/TS 15862 [XP CEN/TS 15862, 2012]. Le rapport liquide/surface spécifié par la norme est de 12 (cm³/cm²). Chaque éprouvette est

suspendue dans le lixiviant par un fil en nylon. L'agitation de l'eau déminéralisée est réalisée à l'aide d'un agitateur magnétique. La Figure II-27 présente une éprouvette de pâte de ciment suspendue par un fil en nylon et plongée dans le lixiviant. Les tests de lixiviation ont été réalisés sur une seule éprouvette de chaque formulation. Après 24 heures de lixiviation, la totalité de l'éluat est filtrée à 0,45 μm puis analysée par ICP/OES et ICP/MS. Un deuxième test de lixiviation est réalisé à nouveau sur la même éprouvette et avec une nouvelle quantité de lixiviant pendant 24 h, donnant un résultat de lixiviation à 48 h. Cette opération est renouvelée jusqu'à 96 h de lixiviation.

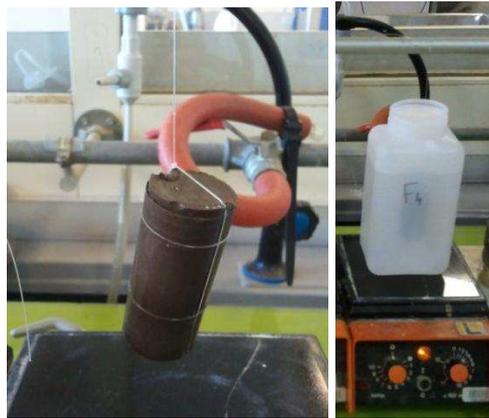


Figure II-27 : Epreuve de lixiviation

2.6.4 Analyse des éluas de lixiviation par ICP/OES et ICP/MS

Les matériaux de l'étude et les éluas de lixiviation ont été analysés par ICP/OES ou ICP/MS suivant la méthodologie décrite dans le paragraphe 2.4.3. Cette analyse permet de quantifier les différents éléments traces métalliques (As, Cd, Cu, Cr, Ni, Pb, Zn principalement) et majeurs (Ca, K, Mg, Na, Al, Fe, Si) avec une précision très fine. Le Tableau II-4 présente les valeurs de limite de détection des éléments analysés par ICP/OES ou par ICP/MS.

Tableau II-4: valeurs de limite de détection des éléments analysés par ICP/OES ou par ICP/MS

<i>Element</i>	<i>limite de quantification (µg/l)</i>	<i>Appareil</i>
Ca	100	ICP / OES
Al	100	ICP / OES
Mg	10	ICP / OES
Mn	1	ICP / OES
Fe	5	ICP / OES
Na	100	ICP / OES
K	100	ICP / OES
Sr	5	ICP / OES
Ti	2	ICP / OES
V	2	ICP / OES
P	100	ICP / OES
As	5	ICP / MS
Ba	5	ICP / OES
Cd	0,1	ICP / MS
Cr	0,1	ICP / MS
Cu	0,2	ICP / MS
Mo	2	ICP / OES
Ni	0,1	ICP / MS
Pb	0,1	ICP / MS
Sb	10	ICP / OES
Zn	0,3	ICP / MS

Conclusion

De nombreuses techniques de caractérisation et de suivi ont été employées que ce soit pour préparer les matériaux à leur emploi en tant que matériaux cimentaires tels que le broyage et les techniques de caractérisation granulométrique, ou pour établir leurs caractéristiques chimique, minéralogique ou microstructurale (ICP/OES (ou AES), ICP/MS, DRX, ATG ou MEB) ou encore pour suivre le comportement lors de l'hydratation des systèmes cimentaires tels que la caractérisation mécanique, le suivi par DRX, ATG ou MEB. L'ensemble des résultats obtenus par ces différents essais ou ces différentes techniques font l'objet des chapitres suivants.

Références bibliographiques :

Deloye. (1979), Analyse des bétons durcis à partir d'une attaque à l'acide nitrique, Bulletin de liaison des ponts et chaussées, n° 104.

Largent. (1978), Estimation de l'activité pouzzolanique, recherche d'un essai, Bulletin de liaison des ponts et chaussées, n° 93.

Méthodes d'essais des LPC n°58 (2002). – Caractéristiques microstructurales et propriétés relatives à la durabilité des bétons, 2002.

Méthode BET (2012). IFSTTAR – Détermination de la surface spécifique d'un matériau.

Mode opératoire M1. Mode opératoire du LCPC – Mise en solution acide du produit – Détermination du résidu insoluble, 5p.

Mode opératoire M3. Mode opératoire du LCPC – Dosage gravimétrique de la silice par la quinoléine, 6p.

Mode opératoire M5. Mode opératoire du LCPC – Dosage gravimétrique de l'anhydrite sulfurique, 5p.

Mode opératoire M7. Mode opératoire du LCPC – Dosage des chlorures par potentiométrie, 5p.

Mode opératoire M8. Mode opératoire du LCPC – Dosage du soufre des sulfures par potentiométrie, 5p.

NF EN 196-1. (2006), Méthodes d'essais des ciments – Partie 1 : détermination des résistances mécaniques.

NF EN 196-3+A1. (2009), Méthodes d'essais des ciments – Partie 3 : Détermination du temps de prise et de la stabilité.

NF EN 12457-2. (2001), Caractérisation des déchets – lixiviation – Essai de lixiviation de conformité pour les déchets granulaires et les boues – Partie 2 : essai en bûchée simple à un ratio liquide sur solide égal à 10 l/kg avec une granularité inférieure à 10 mm (sans ou avec réduction granulométrique).

NF P 18-459. (2008), Essais pour béton durci – Essai de porosité et de masse volumiques.

NF P 18-513. (2010), Metakaolin, addition pouzzolanique pour bétons – Définition, spécification, critères de conformité.

NF X31-147. (1996), Qualité des sols, sédiments – Mise en solution totale par attaque acide.

Note technique ERAMET minéralurgie. (1998), Détermination des surfaces spécifiques Blaine de ciments ou de produits finement broyés.

Voinovitch. I et Al. (1968), Analyse rapide des ciments. Chem Anal, Vol 50, p. 334-349.

XP CEN/TS 15862. (2012), Caractérisation des déchets - Essai de lixiviation de conformité - Essai de lixiviation en bûchée unique pour des monolithes avec un rapport liquide/surface (L/A) fixe, pour des prises d'essai de dimensions minimales fixes.

Chapitre III - Broyabilité des laitiers, caractérisation granulométrique

Deux des trois laitiers utilisés dans le cadre de cette thèse ne sont pas disponibles sous une forme directement utilisable dans la formulation de systèmes cimentaires. Le laitier de silicomanganèse est prélevé directement sur le site de stockage d'une usine de production d'alliages riches en manganèse. Sa granulométrie est grossière et n'est pas adaptée en l'état à une utilisation en tant que matériau cimentaire. Le laitier de convertisseur est également prélevé directement sur le site de stockage d'une usine. Ce prélèvement a été réalisé sur un lot dont la granulométrie est calibrée entre 0 et 3 mm. Ce laitier n'est, lui non plus, pas utilisable en l'état pour les applications envisagées. Quant au laitier de haut fourneau, déjà utilisé en tant qu'addition cimentaire dans les bétons ou mortiers, il peut être disponible sous une forme granulée ou granulée et moulue industriellement et dans ce dernier cas peut être utilisable directement pour la formulation de systèmes cimentaires.

Il est donc indispensable de broyer le laitier de convertisseur et le laitier de silicomanganèse afin de les utiliser dans la formulation de liants hydrauliques. Ce broyage vise à augmenter la réactivité et à rendre accessibles des éléments ou composants de laitier présents à l'intérieur de ces grains.

Pour obtenir des laitiers avec une finesse et une granulométrie optimale, pour un usage spécifique il nous faut évaluer la capacité de chaque laitier à se broyer et déterminer ensuite leurs cinétiques de broyage. Cette connaissance est particulièrement importante pour les producteurs de laitiers souhaitant valoriser leurs produits dans le domaine des matériaux

cimentaires. Une étude de la broyabilité des laitiers, y compris du laitier de haut fourneau, est présentée dans ce chapitre. Cette étude porte, d'une part, sur les comportements au broyage de chaque laitier par le suivi des paramètres granulométriques (diamètre médian et finesse Blaine) et, d'autre part, sur l'optimisation du temps de broyage des laitiers de convertisseur et de silicomanganèse pour qu'ils soient les plus réactifs possibles au sein de systèmes cimentaires. Pour cela, l'objectif est d'obtenir des laitiers qui présentent un diamètre médian de 10 μm maximum et une surface Blaine de 4000 cm^2/g minimum.

Les caractérisations des poudres ont porté sur une observation des grains de laitier au microscope électronique à balayage ainsi qu'une caractérisation de la finesse et de la granulométrie par granulométrie laser. Un travail de séparation de famille de grains a été réalisé dans le but de caractériser chimiquement les différentes familles de grains observées lors des analyses granulométriques. Ce chapitre traite toutefois uniquement de la granulométrie des laitiers. Les analyses chimiques réalisées sur les laitiers ou les fractions de laitiers seront présentées dans le chapitre IV.

1 Etude de la broyabilité des laitiers

Les laitiers, granulés à la sortie du four de fabrication (laitier de haut fourneau ou de silicomanganèse), ou refroidis naturellement dans une fosse (laitier de convertisseur) doivent être broyés finement afin d'être utilisés en tant que matériau cimentaire. Ces trois laitiers sont différents, de par leur origine qui conditionne leur minéralogie, et peuvent présenter des cinétiques de broyage différentes. Une étude de la cinétique de broyage de chaque laitier a été réalisée. Les paramètres analysés en fonction du temps de broyage sont le refus à 500 μm , la granulométrie et la finesse Blaine. Ces différents paramètres nous permettront d'évaluer les temps de broyage nécessaires à chaque laitier pour atteindre des finesses similaires aux matériaux cimentaires. L'étude de la broyabilité des laitiers individuellement nous permettra d'envisager des essais de co-broyage des laitiers qui sont également présentés.

1.1 Méthode expérimentale

L'étude de la broyabilité a été réalisée sur les trois laitiers : le laitier de convertisseur, le laitier de silicomanganèse granulé et le laitier de haut fourneau granulé. La granulométrie de ces trois laitiers est présentée dans le chapitre II. Le broyeur utilisé pour les essais et les paramètres de broyage ont été présentés dans le chapitre 2. L'essai de broyage a été réalisé pendant une durée de 60 minutes. Un prélèvement de laitier broyé est réalisé toutes les 15 minutes. Ce prélèvement est tamisé à 500 μm , le passant est ensuite caractérisé par granulométrie laser et par une mesure de sa surface Blaine.

1.2 Mesure du refus en fonction de temps de broyage

Le taux de particules supérieures à 500 μm (noté ensuite refus) entre 0 minutes et 60 minutes de broyage est présenté sur la Figure III-1 et dans le Tableau III-1. Ce refus est déterminé par la mesure de la masse des particules de laitier ne passant pas le tamis à 500 μm par rapport à la masse de l'échantillon analysé. L'analyse par granulométrie laser ne peut s'effectuer que sur un échantillon inférieur à 500 μm . C'est pourquoi, le choix de la mesure à 500 μm a été effectué.

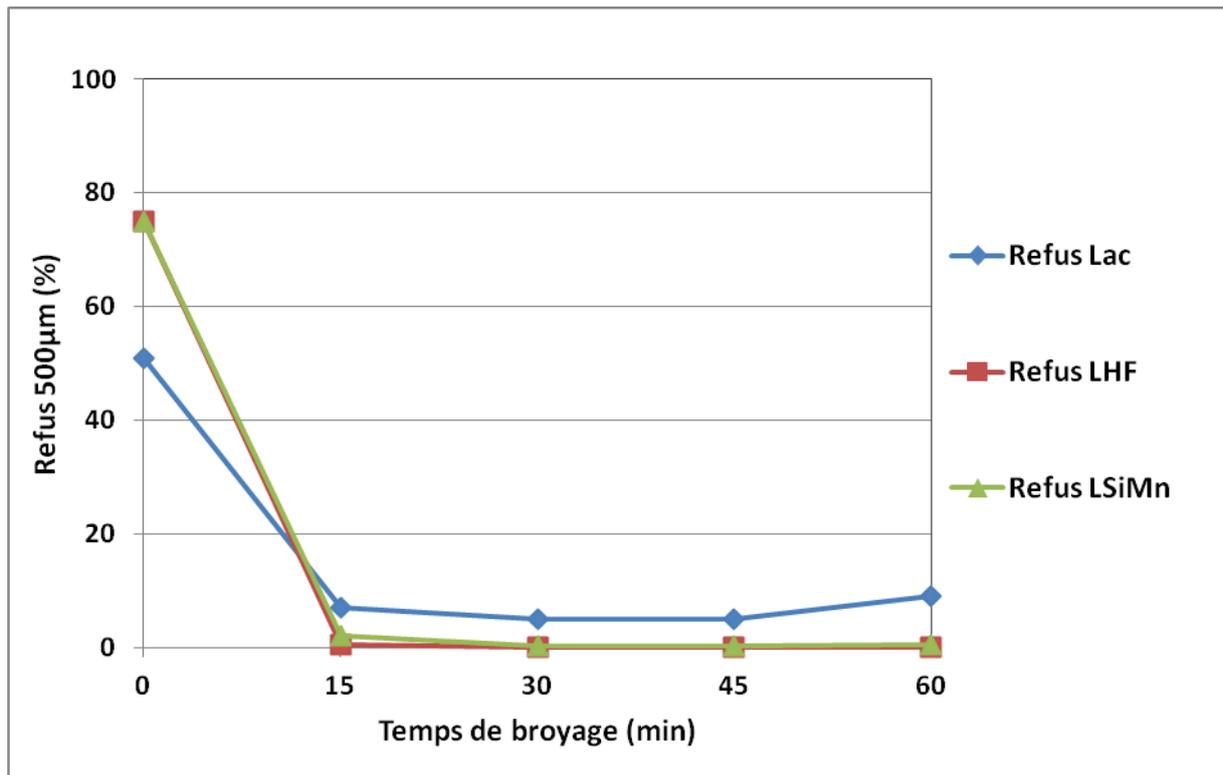


Figure III-1 : Refus à 500µm des prélèvements de laitiers broyés

Tableau III-1 : Refus à 500 µm des prélèvements de laitiers broyés (en %)

<i>Temps de broyage (min)</i>	<i>0</i>	<i>15</i>	<i>30</i>	<i>45</i>	<i>60</i>
Refus 500 µm Lac (%)	51	7	5	5	9
Refus 500 µm LHF (%)	75	0,5	0,1	0,05	0,1
Refus 500 µm LSiMn (%)	75	2	0,2	0,3	0,5

Les laitiers, sous leur forme brute, contiennent une forte proportion de refus à 500 µm, notamment les deux laitiers granulés LHF et LSiMn, qui contiennent chacun 75% de particules supérieures à 500 µm. L'étape de granulation des laitiers de haut fourneau et de silicomanganèse a pour but de refroidir le laitier sortant des fours et d'empêcher la cristallisation du produit, afin de permettre au laitier d'être réactif. Cette étape implique la formation de grains de laitiers grossiers. Ces grains sont toutefois très poreux et facilement friables à la main. Le laitier de convertisseur, refroidi en fosse à l'air libre, est issu d'un lot de laitier criblé entre 0 et 3 mm de diamètre. 50% de grains sont supérieurs à 500 µm.

Lors du broyage, le taux de refus à 500 µm diminue très rapidement (moins de 15 minutes) et tend à être nul pour les laitiers de haut fourneau et de silicomanganèse. Si l'on mesure un refus inférieur à 1% pour ces deux laitiers, le refus à 500 µm pour le laitier de convertisseur varie encore de 5% à 9% entre 15 minutes et une heure de broyage, cette augmentation peut

être due à l'échantillonnage. Certains grains du laitier de convertisseur ne se broient pas. Les différentes études de caractérisation de ce type de laitier réalisées dans la littérature notent la présence de fer sous forme métallique ou d'oxydes [Waligora *et al*, 2009]. Ces phases contenant du fer sont vraisemblablement les constituants les plus difficiles à broyer de ce type de laitier. Une caractérisation chimique élémentaire de ce refus a été réalisée et les résultats sont donnés dans le chapitre 4.

1.3 Suivi de la granulométrie des laitiers en fonction du temps de broyage

Les prélèvements de laitier broyés ont été tamisés à 500 μm et sont caractérisés à l'aide d'un granulomètre laser. Cette analyse permet de visualiser la taille et la distribution des particules fines de poudres entre 0 et 500 μm . Cette analyse nous permet également de suivre les cinétiques de broyage des différents laitiers. Les résultats des analyses sont présentés dans les Figure III-2 à Figure III-4. Ces figures représentent les courbes de distribution granulométrique des prélèvements de laitiers entre 15 et 60 minutes de broyage pour le laitier de haut fourneau ainsi que le laitier de silicomanganèse et entre 0 et 60 minutes pour le laitier de convertisseur.

Lors des manipulations de broyage, le prélèvement de laitier peut durer jusqu'à 5 minutes. Il consiste à réaliser une rotation lente (5 tr/min) du broyeur, grille d'extraction ouverte, afin de vidanger une faible quantité de matière, le prélèvement est réalisé sur la matière sortie du broyeur lors de l'opération. Durant cette période, le laitier peut continuer à être broyé par le poids des boulets présents dans le broyeur. Afin de vérifier que la vidange n'influe pas sur le broyage du matériau, deux prélèvements de laitier de haut fourneau ont été réalisés après 30 minutes de broyage, l'un au début de l'opération de prélèvement, le deuxième à la fin de l'opération. Dans la Figure III-3, les courbes granulométriques des deux prélèvements LHFt30 et LHFt30bis se superposent, ainsi que leurs diamètres médians (13,80 μm et 13,74 μm). On en déduit donc que l'opération de prélèvement n'influe pas sur la granulométrie du laitier. Le temps de prélèvement n'entre donc pas dans le temps de broyage du laitier.

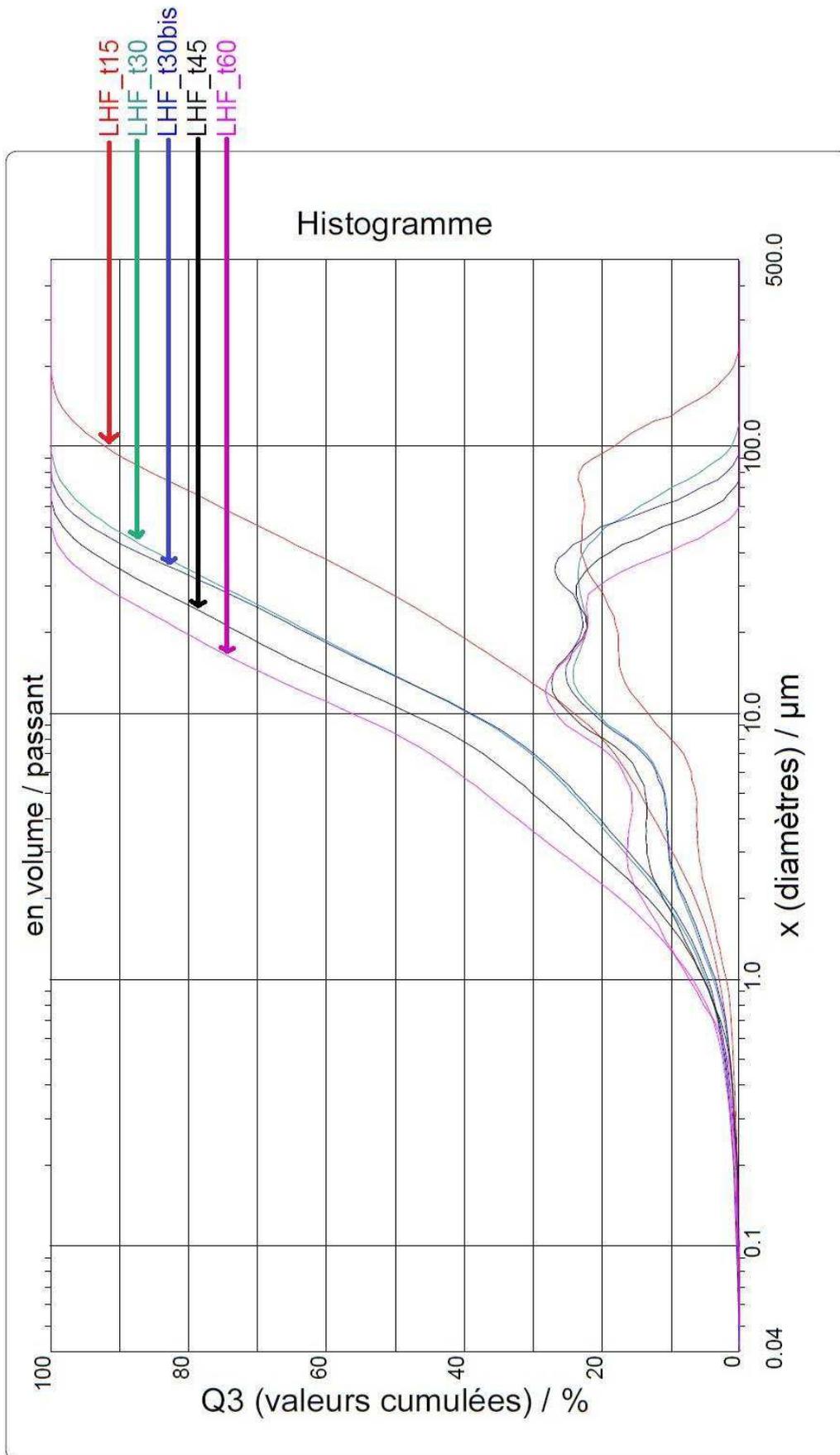


Figure III-2 : Distribution granulométrique des prélèvements de LHF de 15 à 60 minutes de broyage et tamisés à 500 μm

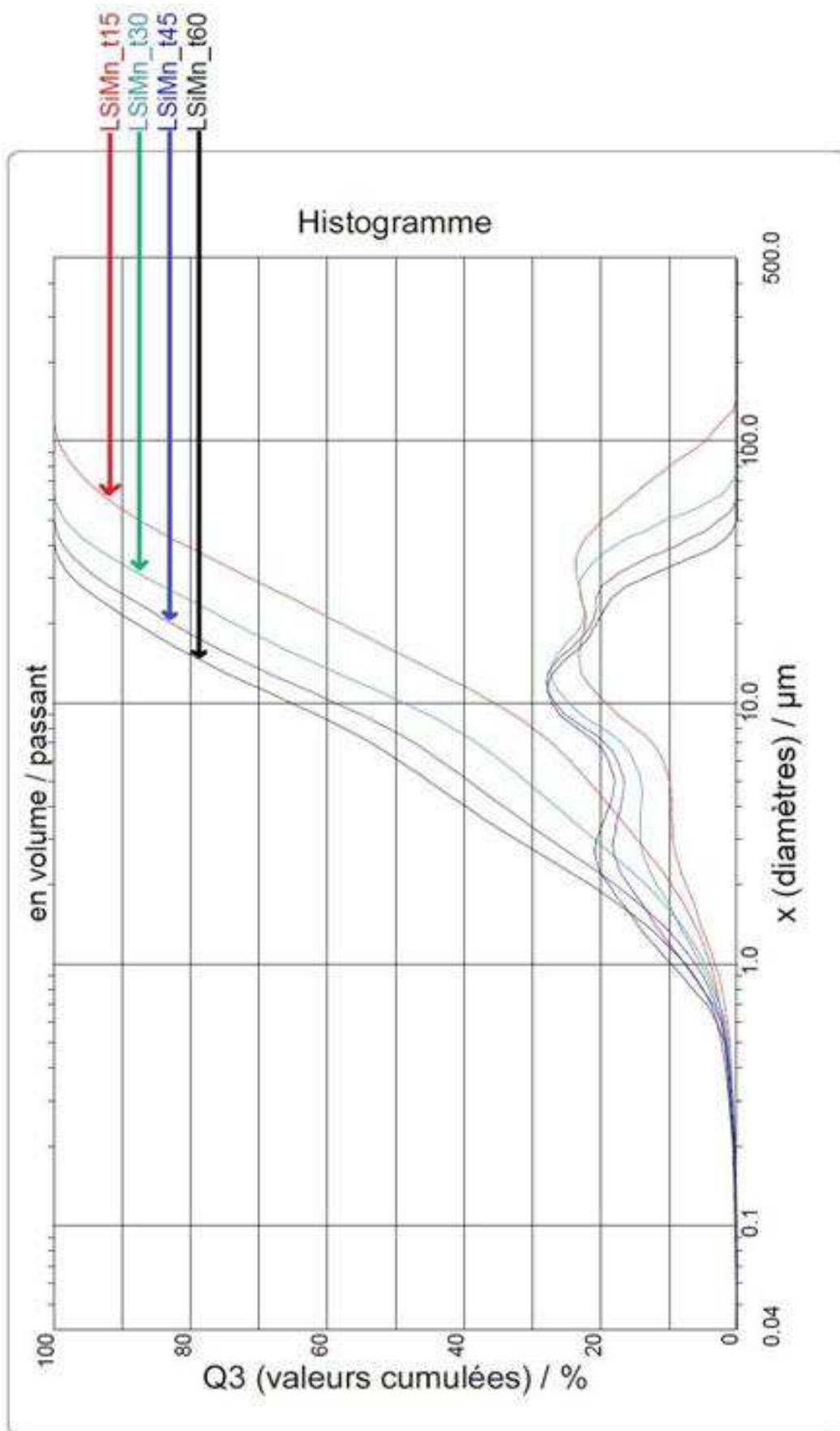


Figure III-3 : Distribution granulométrique des prélèvements de LSiMn de 15 à 60 minutes de broyage et tamisés à 500 µm

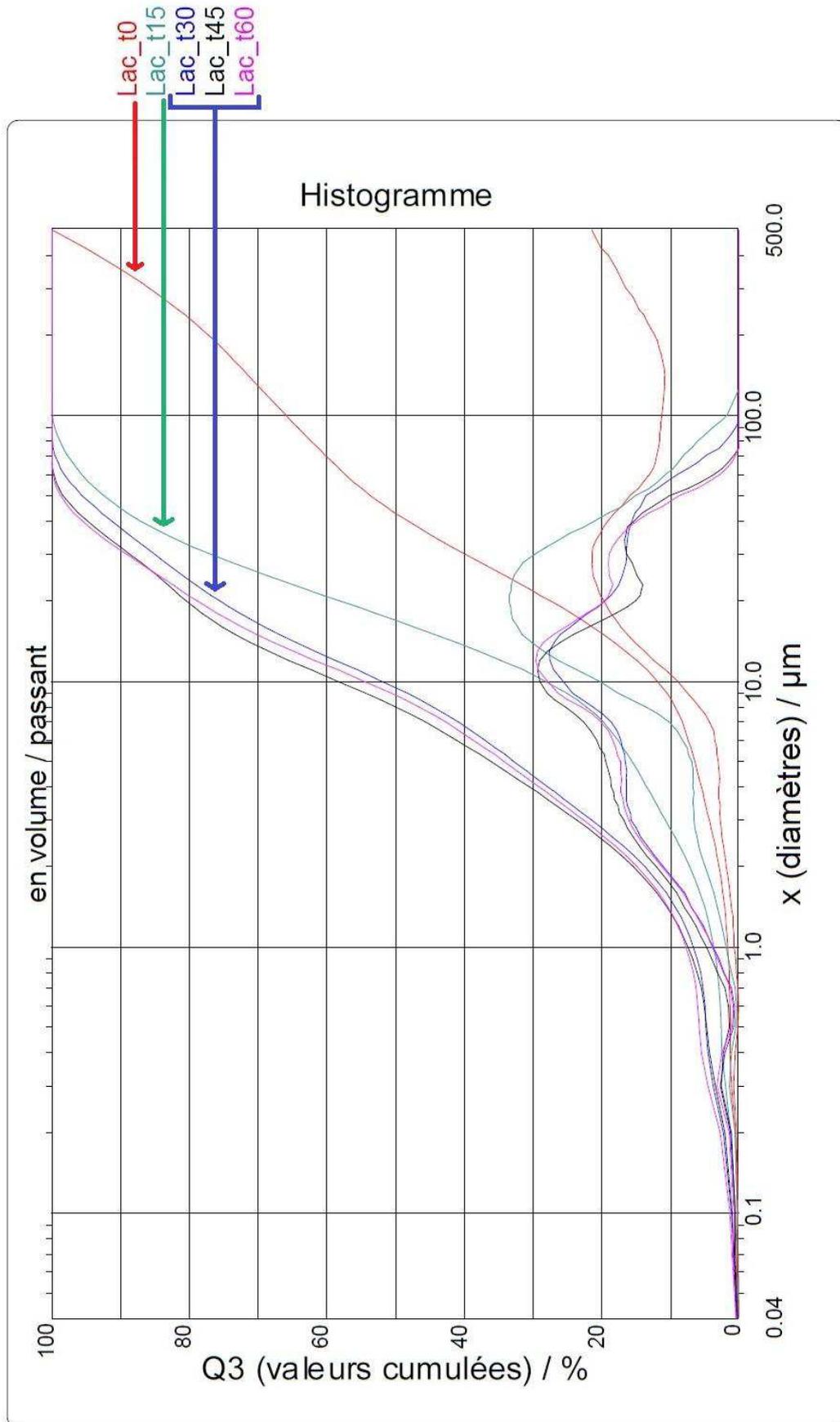


Figure III-4 : Distribution granulométrique des prélèvements de Lac de 0 à 60 minutes de broyage et tamisés à 500 μm

La Figure III-5 et le Tableau III-2 présentent le relevé des diamètres médians « d50 » mesurés pour chaque prélèvement de laitier effectué toutes les 15 minutes pendant 1 heure. Ces courbes représentent la cinétique de broyage des laitiers LHF, Lac et LSiMn pour la fraction inférieure à 500 μm . Les courbes de suivi du d90, du d10 et du diamètre moyen en fonction du temps de broyage sont présentées dans l'annexe D.

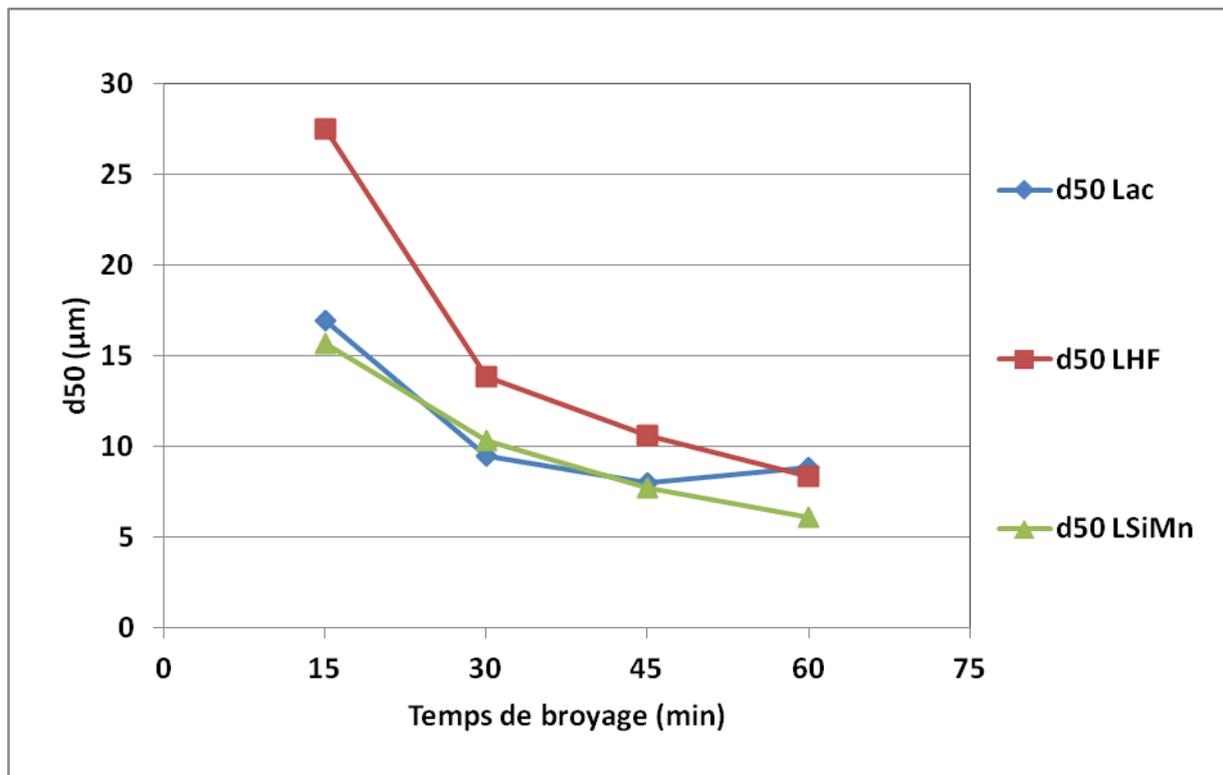


Figure III-5 : Cinétique de broyage des laitiers. Diamètre médian d50 des prélèvements de laitier en fonction du temps de broyage

Tableau III-2: Diamètre médian d50 des prélèvements de laitiers en fonction du temps de broyage

Temps de broyage (min)	0	15	30	45	60
d50 Lac (μm)	42,8	16,9	9,5	8	8,8
d50 LHF (μm)	298,2	27,5	13,8	10,6	8,3
d50 LSiMn (μm)	240,3	15,6	10,3	7,7	6,1

L'analyse des courbes granulométriques des prélèvements de laitier de haut fourneau granulé broyés à différents temps et de la courbe de suivi du diamètre médian en fonction du temps de broyage nous permet d'évaluer sa broyabilité. Le laitier est broyé continuellement entre 15 minutes et 60 minutes sans que l'on atteigne un palier de broyage. On parle de palier de broyage lorsque la granulométrie du laitier n'évolue plus pendant une certaine période. Par rapport aux autres laitiers broyés, la granulométrie du laitier de haut fourneau broyé pendant 15 minutes est plus grossière. Cependant, après 60 minutes, le laitier de haut fourneau se trouve dans le même domaine granulométrique, au niveau du diamètre médian que les autres laitiers. L'évolution des courbes de distribution granulométrique nous indique que la partie la plus grossière du laitier de haut fourneau, située entre 20 μm et 100 μm , diminue fortement avec le temps de broyage au profit des grains les plus fins situés entre 2 et 5 μm .

Le comportement du laitier de silicomanganèse lors du broyage est similaire à celui du laitier de haut fourneau. La granulométrie du laitier de silicomanganèse s'affine continuellement entre 15 minutes et 60 minutes de broyage. On observe distinctement le déplacement vers la gauche des courbes granulométriques du laitier de silicomanganèse en fonction du temps de broyage. A partir des courbes de distribution granulométrique des prélèvements, on observe une forte diminution des grains les plus grossiers, situés entre 20 μm et 100 μm , au profit des grains les plus fins, situés entre 1 μm et 5 μm . La différence avec le laitier de haut fourneau réside dans le fait que le laitier, après 15 minutes de broyage est déjà très fin et reste plus fin que le laitier de haut fourneau au long du broyage. Le laitier de silicomanganèse, après sa granulation, est plus fragile que le laitier de haut fourneau. En effet, le laitier de silicomanganèse est aisément friable à la main.

Le comportement du laitier de convertisseur lors du broyage est différent de ceux des deux autres laitiers. A partir de 30 minutes de broyage, la granulométrie du laitier n'évolue plus. On observe sur la Figure III-4 une stabilisation des courbes de distribution granulométriques et des diamètres médians entre 30 et 60 minutes de broyage. Un palier de broyage est atteint à partir de 30 minutes de broyage. Nous pouvons en conclure que broyer le laitier plus de 30 minutes n'aura pas d'effet majeur sur sa granulométrie.

A partir de l'ensemble des cinétiques de broyage des laitiers, nous observons une diminution rapide des granulométries des laitiers qui atteignent des valeurs de diamètres médians très faibles. Après 60 minutes de broyage, et dès 30 minutes de broyage pour le laitier de convertisseur, tous les laitiers présentent un d_{50} inférieur à 10 μm pour la partie tamisée à 500 μm . Ce diamètre est couramment observé pour les ciments. Grâce aux résultats de cette étude, on peut penser que, si l'on souhaite broyer simultanément deux laitiers afin d'obtenir un mélange pouvant être utilisé comme matériau cimentaire, un temps de broyage de 60 minutes devrait permettre d'obtenir un mélange présentant des caractéristiques

granulométriques adaptées aux matériaux cimentaires. Afin d'illustrer cette possibilité, la Figure III-6 présente les courbes de distribution granulométrique des trois laitiers de l'étude après 60 minutes de broyage. Ces trois laitiers se trouvent bien dans le même domaine granulométrique, autant pour les courbes granulométriques que pour les courbes de distribution de grains. D'un point de vue industriel, un temps de broyage de 60 minutes pour un laitier ou un mélange de laitier ne pose pas de problèmes. On note que le laitier de haut fourneau moulu et utilisé dans les ciments est actuellement broyé pendant une durée approchant les 180 minutes où le broyeur utilisé est différent, par sa taille et sa vitesse de rotation.

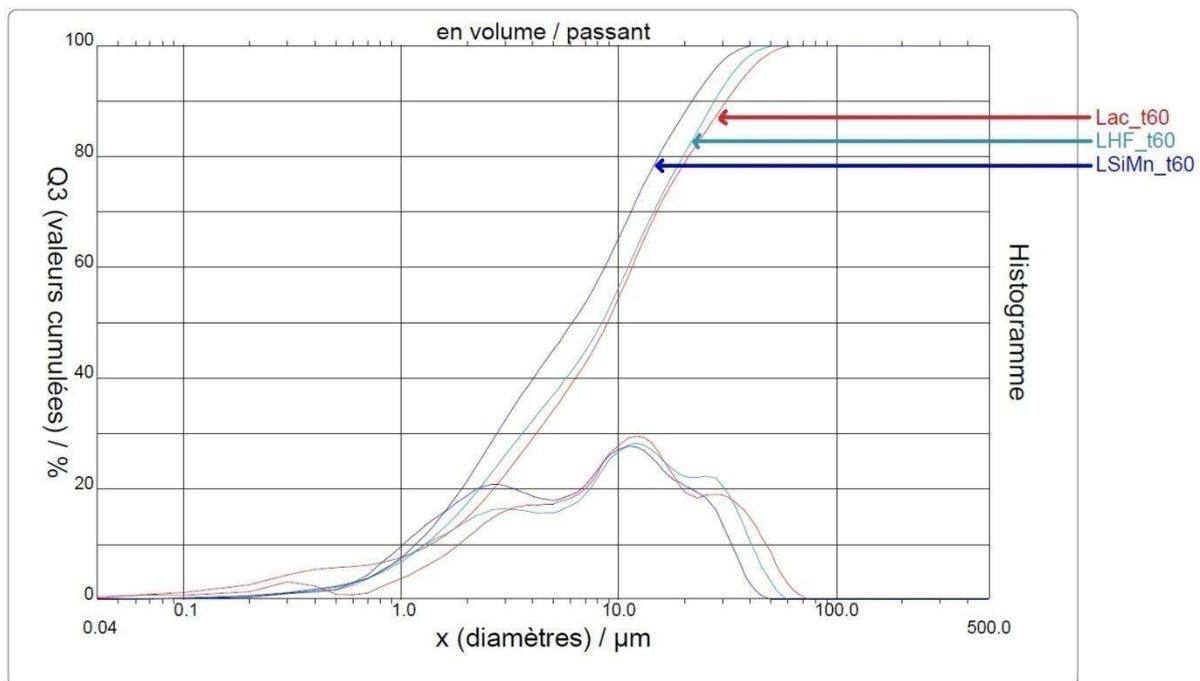


Figure III-6 : Distribution granulométrique des 3 laitiers après un broyage de 60 minutes.

1.4 *Suivi de la finesse des laitiers en fonction du temps de broyage*

La finesse Blaine et la surface spécifique sont des paramètres qui nous permettent d'observer le comportement des laitiers de l'étude vis-à-vis du broyage. On peut mesurer plusieurs types de surfaces :

- La surface spécifique réelle, obtenue par la méthode BET, correspond à la surface du grain, en prenant en compte sa rugosité et sa porosité.
- La surface dite de Blaine est une autre surface mesurée. Dans ce cas, la rugosité de la surface des grains est masquée par la couche-limite qui se forme au cours de

l'écoulement de l'air, de sorte que la surface obtenue est celle de grains lisses de même dimension. Cette surface Blaine ne correspond donc pas à la surface réelle du grain mais peut être utile si on la considère comme une valeur relative. La mesure de la surface Blaine est, à la différence de la méthode BET, très rapide et nécessite un appareillage simple. Nous avons donc décidé de suivre la finesse des laitiers par la méthode de Blaine.

Les mesures de la surface Blaine ont été réalisées sur les prélèvements de laitiers broyés entre 15 et 60 minutes et tamisés à 500 μm . La Figure III-7 présente le suivi de la finesse Blaine des trois laitiers en fonction du temps de broyage. Le Tableau III-3 donne les valeurs numériques des mesures Blaine. Les écart-types des mesures de la surface Blaine sont de l'ordre de 10 cm^2/g

Tableau III-3 : Mesures de la surface Blaine des prélèvements de laitiers broyés, valeurs exprimées en cm^2/g .

<i>Temps de broyage (min)</i>	15	30	45	60
Blaine Lac	7156	8397	9018	8574
Blaine LHF	2497	3475	4180	5018
Blaine LSiMn	3221	4541	5573	6456

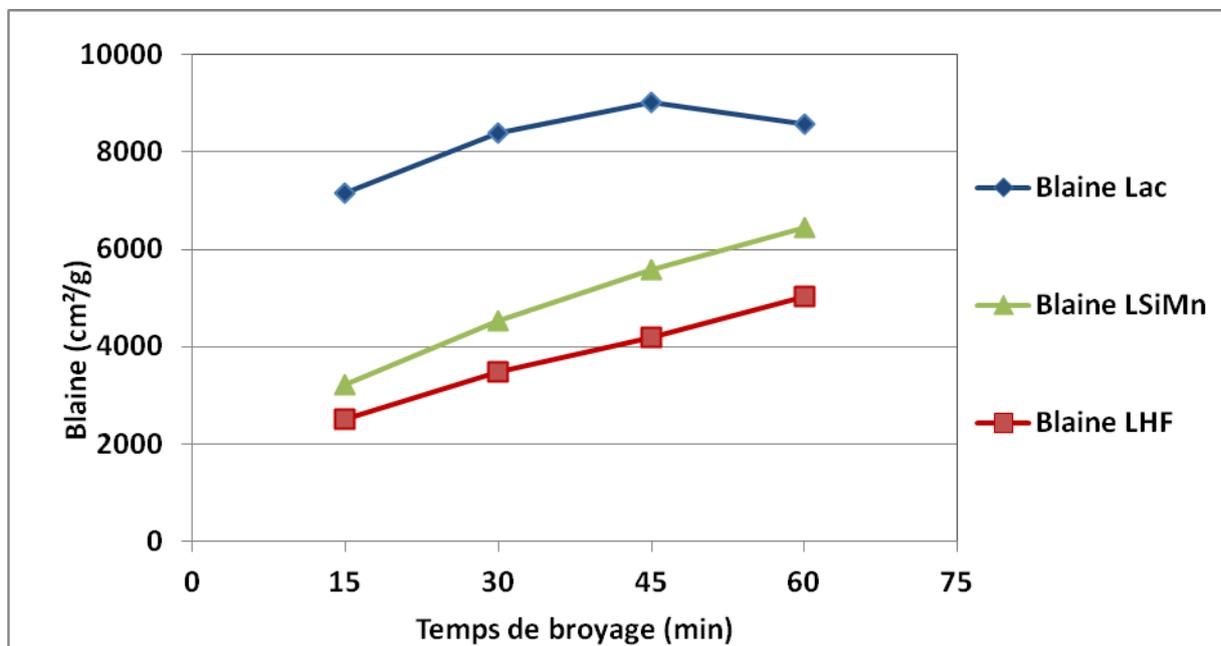


Figure III-7 : Suivi de la surface Blaine des prélèvements de laitiers broyés

L'évolution de la finesse en fonction du temps de broyage du laitier de haut fourneau est similaire à celle de la finesse du laitier de silicomanganèse. Les finesses augmentent continuellement avec le temps de broyage. Les finesses atteintes à partir de 30 minutes de

broyage se trouvent dans le domaine des ciments courants ou dans le domaine des laitiers cités dans la bibliographie. Le ciment utilisé dans notre étude présente une finesse Blaine de 3670 Blaine. Le laitier de haut fourneau moulu utilisé lors de la formulation de bétons ou mortiers possède une surface Blaine proche de 4200 Blaine, les laitiers de silicomanganèse étudiés dans la littérature possèdent des surfaces Blaine comprises entre 3000 et 6000 Blaine [Pera *et al*, 1999, Frias *et al*, 2006]. Nous notons, comme dans le cas du suivi de la granulométrie, que l'évolution de la finesse Blaine ne s'est pas stabilisée à 60 minutes de broyage. Ces deux types de laitier peuvent donc se broyer plus finement si l'on continue de les broyer après 60 minutes.

Le broyage du laitier de convertisseur est très rapide. En effet, après 15 minutes, la finesse du laitier de convertisseur est très grande. Ensuite, la finesse Blaine du laitier broyé tend à se stabiliser après 30 minutes de broyage. La stabilisation de ses caractéristiques granulométriques a également été observée lors du suivi de la granulométrie du laitier dans le paragraphe 1.3. Nous pouvons penser que le laitier est à son broyage maximum, que toutes les particules du laitier, y compris les particules métalliques, sont à leur granulométrie la plus fine possible. Il est à noter que la réactivité d'un laitier dépend en partie de sa finesse. Dans le cas du laitier de convertisseur, cette grande finesse peut être un atout lors de son hydratation.

A la différence du suivi du diamètre moyen, les trois laitiers ne se trouvent pas dans le même domaine de finesse après 60 minutes de broyage. Si les laitiers de haut fourneau et de silicomanganèse se trouvent dans des domaines de finesse rencontrés habituellement pour les ciments utilisés dans la formulation de liants hydrauliques, le laitier de convertisseur est beaucoup plus fin que les deux autres laitiers de l'étude.

A partir de l'étude de la broyabilité des laitiers, le comportement de chaque laitier soumis à un broyage est désormais mieux appréhendé. Le suivi de la granulométrie des laitiers a montré qu'après 60 minutes de broyage, les trois laitiers se trouvent dans un même domaine granulométrique avec un diamètre médian proche de 10 μm pour les laitiers tamisés à 500 μm .

2 Caractérisation granulométrique des laitiers utilisés lors de la formulation des systèmes cimentaires

Dans cette partie, nous présentons, une caractérisation granulométrique des laitiers que nous allons utiliser pour la formulation des systèmes cimentaires. Cette partie est indépendante de l'étude de la broyabilité des laitiers.

2.1 *Choix du temps de broyage des laitiers*

Les matériaux utilisés habituellement en tant que constituants de liants hydrauliques possèdent une granulométrie fine. Dans l'usage ou dans la littérature, la granulométrie de ces matériaux varie autour d'un diamètre médian de 10 μm avec une finesse de 4000 Blaine. Les laitiers que nous utiliserons dans le cadre de cette étude doivent donc se trouver au minimum dans cette gamme granulométrique afin d'être le plus réactif possible lors de leurs utilisations. Cependant, les laitiers que nous souhaitons valoriser sont trop grossiers, sous leurs formes brutes, pour être utilisés dans cet état en tant que matériaux cimentaires.

Pour le laitier de convertisseur, nous avons observé lors de l'étude de sa broyabilité un palier de broyage à partir de 30 minutes avec une stabilisation des caractéristiques granulométriques. Ce laitier a donc été broyé pendant une durée de 30 minutes.

En ce qui concerne le laitier de silicomanganèse, après un temps de broyage de 60 minutes, sa granulométrie se trouve dans le même domaine granulométrique que les matériaux utilisés dans la formulation de systèmes cimentaires. Cependant, un broyage plus long pourrait permettre d'affiner le laitier, compte tenu que la courbe de broyabilité de ce laitier n'est pas stabilisée à 60 minutes, et ainsi d'augmenter théoriquement sa réactivité. Nous avons eu la possibilité technique de broyer ce laitier plus longtemps, donc nous l'avons broyé pendant une durée de 2h45 (165 minutes).

Enfin, le laitier de haut fourneau est un matériau qui est déjà utilisé dans la fabrication de ciments et comme addition de type II dans les bétons. Le laitier utilisé dans ce cas se présente sous une forme moulue obtenue par le broyage industriel du laitier granulé pendant un temps de broyage d'environ 180 minutes dans un moulin industriel différent de par sa taille, son chargement et sa vitesse de rotation du broyeur utilisé dans notre étude. Ce laitier moulu, produit et fourni par Ecocem, a été utilisé tel que lors de la fabrication des systèmes cimentaires.

2.2 Observation des grains de laitiers au MEB

Les Figure III-8, Figure III-9, Figure III-10 présentent des clichés réalisés au microscope électronique à balayage du laitier de haut fourneau moulu, du laitier de convertisseur broyé et du laitier de silicomanganèse broyé. Les laitiers ont été disposés sur un adhésif puis métallisés au carbone.

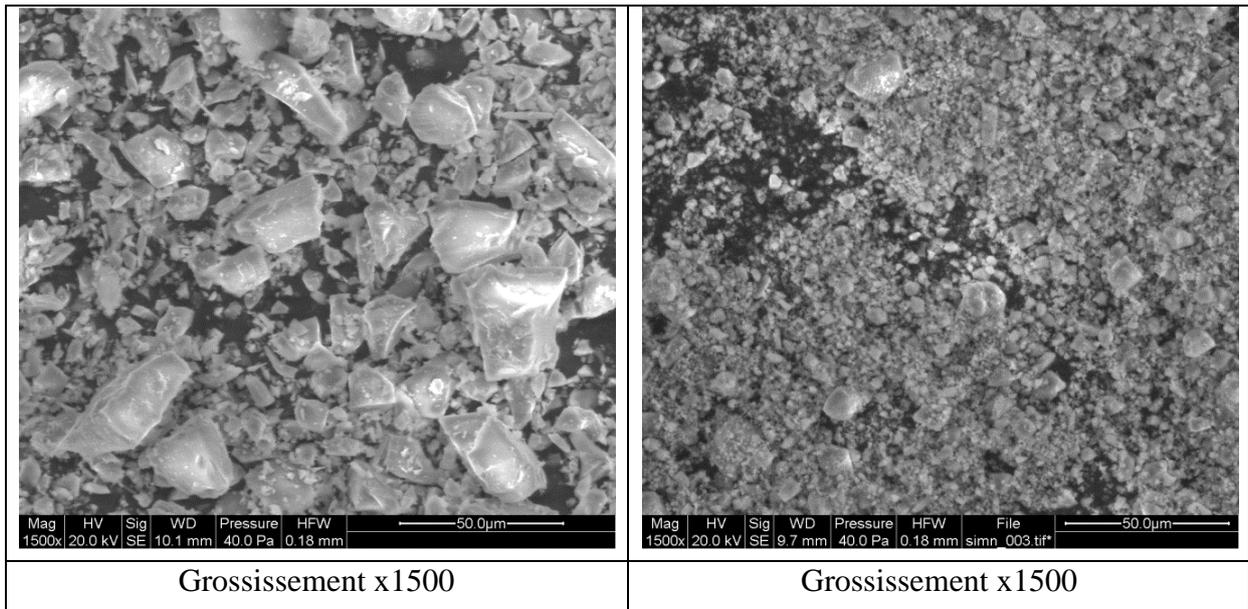


Figure III-8 : Cliché MEB du laitier de haut fourneau moulu

Figure III-9 : Cliché MEB du laitier de laitier de silicomanganèse broyé

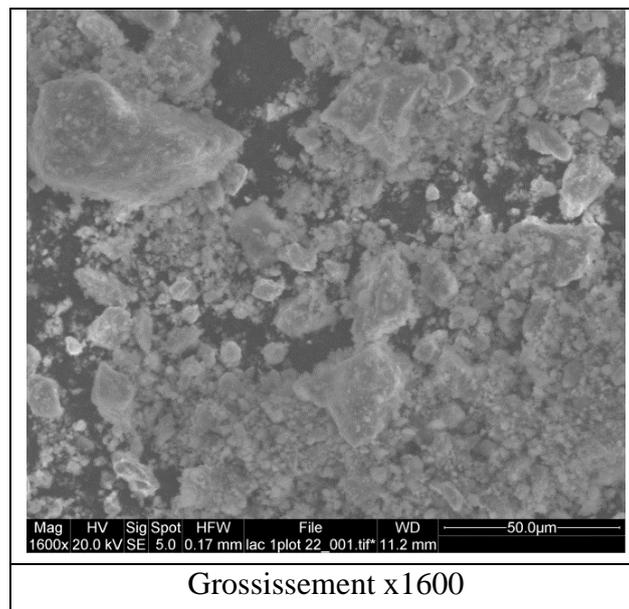


Figure III-10: Cliché MEB du laitier de convertisseur broyé

Les grains de laitier de haut fourneau sont de forme conchoïdale. On aperçoit les surfaces lisses et les arrêtes des grains de laitier. D'après ce cliché, le laitier de haut fourneau possède une distribution granulométrique large. On peut observer des grains de tailles de l'ordre du micromètre jusqu'à des grains proche de la trentaine de micromètre.

Les grains du laitier de silicomanganèse ont une distribution de grains plus homogène et sont plus arrondis que ceux du laitier de haut fourneau. Les conditions de broyage, différentes par le type de broyeur et la violence du broyage pour le laitier de silicomanganèse peuvent expliquer la forme arrondie des grains de laitier.

Nous observons une forte disparité sur la taille des grains de laitier de convertisseur, allant de grains de l'ordre du micromètre à des grains de l'ordre de 50 micromètres. La littérature fait état de nodules de chaux de taille maximum de 100 μm pour des laitiers non broyés [Waligora *et al*, 2009]. Le broyage du laitier de convertisseur nous permet d'augmenter la part théorique de chaux accessible lors de sa mise en contact avec l'eau.

2.3 Caractérisation granulométrique des laitiers broyés utilisés dans les formulations cimentaires

La caractérisation granulométrique des laitiers est nécessaire afin de s'assurer du bon broyage des laitiers. Cette caractérisation vise à situer les laitiers par rapport à des matériaux tels que les ciments. Cette caractérisation permet également de visualiser l'accessibilité du maximum de chaux présente dans le laitier de convertisseur, afin de conférer au laitier un pouvoir activateur basique. Les deux paramètres granulométriques étudiés sont la finesse et la distribution granulométrique.

La finesse Blaine et la surface spécifique, mesurée par la technique BET, sont présentées pour les trois laitiers de l'étude dans le Tableau III-4. Les valeurs de la masse volumique des laitiers déterminées à l'aide d'un pycnomètre à eau, nécessaires pour la détermination de la surface Blaine, sont également présentées.

Tableau III-4 : Masse volumique et finesse des laitiers de l'étude broyés ou moulus.

	<i>Laitier de convertisseur</i>	<i>Laitier de silicomanganèse</i>	<i>Laitier de haut fourneau moulu</i>
ρ (g/cm ³)	3,16	2,66	2,63
Surface Blaine (cm ² /g)	8325	6685	4289
Surface BET (cm ² /g)	78600	60500	22000

Le laitier de silicomanganèse présente une surface Blaine de 6685 cm²/g. Ce laitier se trouve dans un domaine plus fin que les laitiers présentés dans d'autres études telles que celles de Pera ou Frias, qui ont utilisé des laitiers de silicomanganèse présentant des surfaces Blaine de 3000 cm²/g [Pera *et al*, 1999] ou 4500 cm²/g [Frias *et al*, 2006]. Le laitier utilisé ici est plus fin par rapport aux autres études, ce qui pourra améliorer sa réactivité. On note que le laitier de silicomanganèse broyé pendant 165 minutes ne présente pas une finesse Blaine plus grande que le laitier broyé pendant 60 minutes lors de l'étude de la broyabilité du laitier. Le temps de broyage supplémentaire ne semble pas avoir eu d'effet sur la finesse de ce laitier.

Le laitier de haut fourneau présente des données caractéristiques granulométriques et surfaciques de l'ordre de grandeur inscrit sur la fiche technique du laitier moulu de haut fourneau de Moerdijk présentée dans l'annexe A avec notamment une masse volumique de 2,88 g/cm³ et une surface Blaine de 4400 cm²/g.

Le laitier de convertisseur présente des surfaces Blaine et BET plus grandes que celles des autres laitiers. Sa réactivité devrait donc être théoriquement plus forte, si on ne tient compte que des données granulométriques. Dans la littérature, les laitiers de convertisseur présentent des surfaces Blaine inférieures, 2000 Blaine [Mahieux *et al*, 2009] à 5000 Blaine [Hu *et al*, 2006] à celui que nous avons étudié et un diamètre médian de 80 µm pour le laitier utilisé par Mahieux, les autres auteurs ne donnent pas le diamètre médian de leurs laitiers.

On ne dispose pas d'éléments de comparaison dans la littérature en ce qui concerne les surfaces BET mesurées. On note cependant que les laitiers de l'étude issus du broyage présentent une surface BET trois fois supérieure à celle du laitier de haut fourneau.

Le deuxième paramètre étudié lors de la caractérisation granulométrique des laitiers est l'étude de la répartition des grains de laitiers. Les courbes granulométriques du laitier de convertisseur broyé (noté Lac), du laitier de silicomanganèse broyé (noté LSiMn) et du laitier moulu de haut fourneau sont présentées respectivement dans la Figure III-11, la Figure III-12 et la Figure III-13.

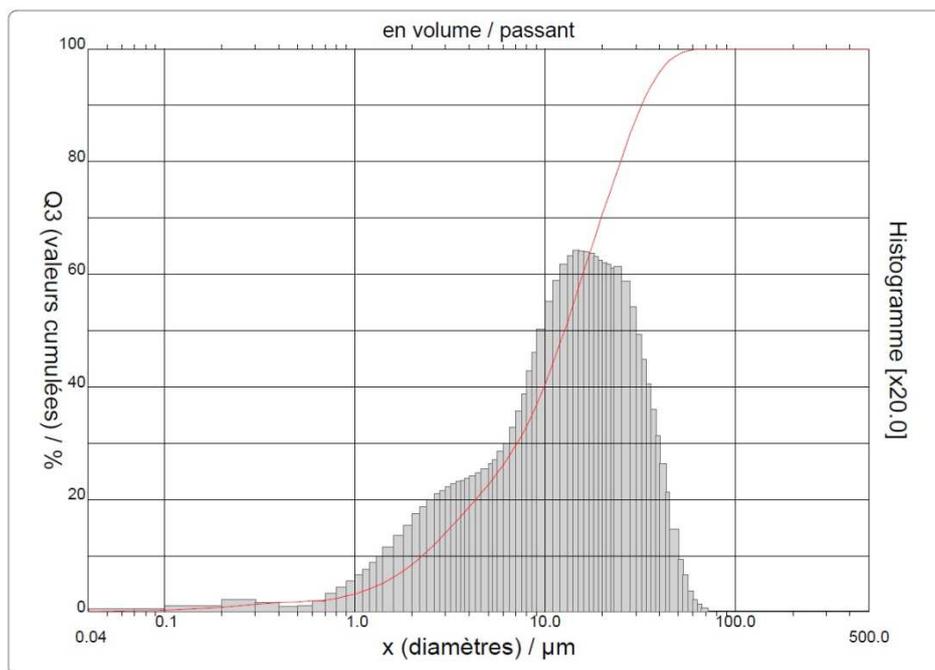


Figure III-11 : Distribution granulométrique cumulée en volume du laitier de haut fourneau moulu

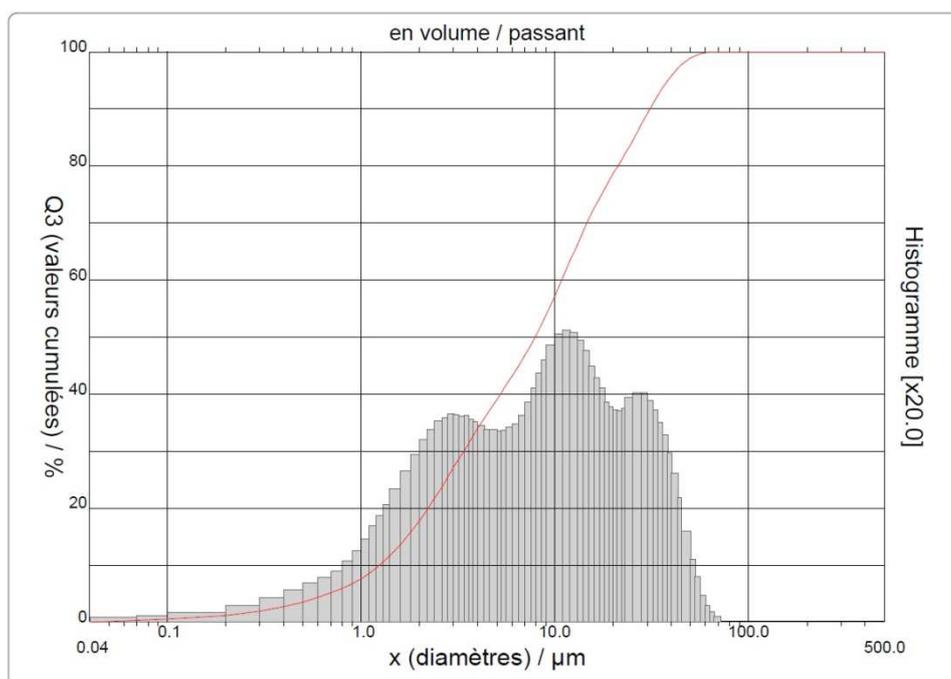


Figure III-12 : Distribution granulométrique cumulée en volume du laitier de convertisseur broyé

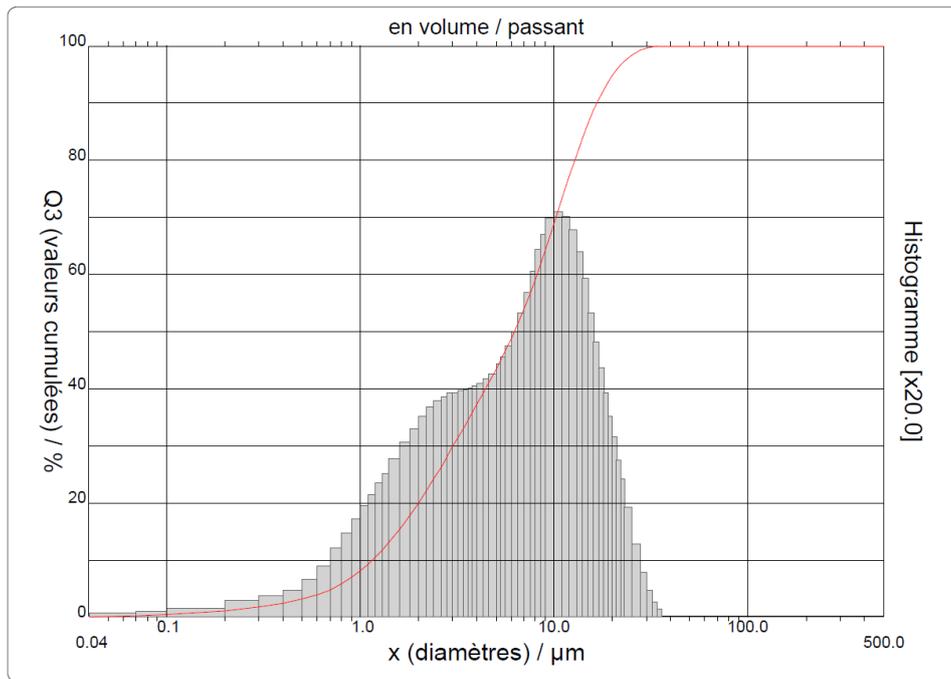


Figure III-13 : Distribution granulométrique cumulée en volume du laitier de silicomanganèse broyé

Le Tableau III-5 présente les valeurs numériques du d10, dmédian (d50), dmoyen et d90 pour les trois laitiers.

Tableau III-5 : Bilan des courbes de granulométrie laser.

	<i>LHF</i>	<i>Lac</i>	<i>LSiMn</i>
d10 (µm)	2,2	1,2	1,1
d50 (µm)	12,6	7,9	6,2
Dmoyen (µm)	15,2	12,1	7,7
d90 (µm)	32,1	31	16,6

Le laitier de convertisseur présente, une fois broyé, un d90 égal à 30 µm (90% des grains, en volume, ont un diamètre inférieur ou égal à 30 µm). D'après la littérature, les grains de chaux présentent des diamètres de l'ordre de 1 µm à 10 µm (inclusions) et de 20 à 200 µm (nodules) [Waligora *et al*, 2009]. La chaux présente dans les nodules doit alors être rendue accessible grâce à l'opération de broyage, ainsi probablement qu'une partie de la chaux présente en tant que micro-inclusion. Ce point sera développé dans la partie « Caractérisation microstructurale des laitiers » dans le chapitre IV. Le laitier de silicomanganèse broyé présente un diamètre médian d50 inférieur à 10 µm. On note, comme pour la finesse, que le plus long broyage de ce laitier n'as pas eu d'influence sur sa granulométrie. Les caractéristiques granulométriques

des trois laitiers de l'étude se trouvent toutes, au moins dans le domaine granulométrique rencontré pour les ciments.

Les laitiers que nous avons étudiés partagent tous une même particularité. Les courbes de distribution granulaire correspondent à une distribution de type multimodale. En effet, sur les diagrammes de distribution de grains on peut observer plusieurs populations de grains pour les trois laitiers.

- Le laitier de haut fourneau possède une population majoritaire de grains dont les diamètres se situent autour de 11 μm et une plus petite population de grains plus fins entre 1 et 6 μm .
- Le laitier de convertisseur est composé de trois populations de grains : la première est une famille de grains dont le diamètre est compris entre 2 et 3 μm , la deuxième population, la plus importante, est centrée autour de 10 μm et la troisième population est composée des grains dont le diamètre se situe autour de 30 μm . (on note que la famille de grains majoritaire ne semble pas évoluer au cours du temps cf. Figure III-4).
- Le laitier de silicomanganèse comporte deux populations de grains : la première avec des diamètres de l'ordre de 2,5 μm et la seconde autour de 10 μm . L'augmentation du temps de broyage (par rapport à l'étude de la broyabilité du laitier), a supprimé la troisième population de grains, de taille supérieure.

Devant le constat de l'existence de familles de grains, nous ne savons pas quelles peuvent être les conséquences de la présence de différentes populations de grains au sein des laitiers. Afin d'expliquer la présence de ces différentes familles granulométriques au sein de chaque laitier, une caractérisation chimique des grains provenant de chaque population est réalisée et présentée dans le chapitre 4. Cette caractérisation pourra indiquer s'il peut y avoir une influence sur la réactivité des laitiers. Une séparation de grains a donc été effectuée sur les laitiers de convertisseur et de silicomanganèse qui seront utilisés lors de la formulation des systèmes cimentaires (le laitier de haut fourneau n'a pas été étudié dans ce travail de séparation de grains).

2.4 Séparation de familles granulométriques

Les résultats de séparations de grains sont présentés dans cette partie. Les analyses ont également été réalisées par granulométrie laser sur les fractions obtenues pour le laitier de convertisseur et le laitier de silicomanganèse. Ces deux points sont nécessaires pour s'assurer du résultat des opérations de séparation de famille granulométriques. Les résultats des analyses chimiques élémentaires des fractions granulométriques obtenues seront présentés dans le chapitre IV.

2.4.1 Fractions obtenues

Le principe de l'appareillage utilisé pour les manipulations de séparation de grains est présenté dans le chapitre 2 de la thèse. Dans cette partie sont présentés les résultats des essais de séparation réalisés sur le cyclosizer.

Les fractions récoltées à l'issue des essais réalisés sur le cyclosizer ont été filtrées puis séchées à 105°C. Elles ont ensuite été pesées (cf. résultats présentés dans le Tableau III-6). Pour un essai de séparation de grains, la prise d'essai de laitier broyé est de 100 g. La fraction 7 est récoltée à la sortie du cyclosizer. Le débit d'eau circulant dans le cyclosizer étant très important, il n'a pas été possible de récolter toutes les particules de la fraction 7, ces particules étant diluées dans plusieurs dizaines de litres d'eau. La valeur *de* représente le diamètre maximum théorique des grains présents dans l'échantillonnage. A titre d'exemple, dans le Tableau III-6, la fraction 2 du laitier de convertisseur représente théoriquement la fraction granulométrique comprise entre 32,6 µm et 42,4 µm.

Tableau III-6 : Résultat des pesées des fractions récoltées après les manipulations au cyclosizer
*récupération incomplète de cette fraction

Fraction	Laitier de convertisseur		Laitier de silicomanganèse	
	<i>de</i> (µm)	masse récoltée (g)	<i>de</i> (µm)	masse récoltée (g)
1	42,4	7,7	49,8	2,6
2	32,6	14,4	38,2	9,6
3	23,5	14,4	27,6	1,9
4	15,9	10,6	18,7	4,6
5	7,9	6,4	9,3	4,0
6	6,1	2,3	7,1	1,0
7	inf à 6,1	36,8*	inf à 7,1	66,0*
total		92,6		89,7

La fraction granulométrique la plus importante récoltée pour le laitier de convertisseur est la fraction 7. Cette fraction correspond aux particules les plus fines du laitier. Elle représente au minimum 35 % du laitier. Les autres fractions de laitier sont essentiellement contenues dans les fractions 2, 3 et 4. La différence entre les deux laitiers est également visible à l'issue des pesées des fractions obtenues pour le laitier de silicomanganèse. Les fractions 1 à 6 sont composées de moins de laitier de silicomanganèse par rapport aux mêmes fractions de laitier de convertisseur. La fraction 7 issue des manipulations de séparation du laitier de silicomanganèse représente au moins 66% du laitier. Ce résultat est en accord avec les résultats de caractérisation du laitier de silicomanganèse où il avait été observé que ce laitier, très fin, présentait un diamètre moyen de 7,7 µm.

2.4.2 Caractérisation granulométrique des fractions de laitier

Les fractions de laitiers ont ensuite été caractérisées par granulométrie laser. Chaque diagramme de distribution de grains est pondéré avec la masse de chaque fraction. Cela permet de visualiser graphiquement la séparation granulométrique des différentes fractions de laitier sur un même graphique en tenant compte du poids de chaque fraction sur l'échantillon de laitier total. L'analyse chimique élémentaire des fractions de laitiers sera traitée dans le chapitre 4.

2.4.2.1 Laitier de convertisseur broyé Lac

La Figure III-14 présente les courbes de distribution granulométrique des fractions de laitier de convertisseur. Ces courbes prennent en compte le poids de chaque fraction par rapport au laitier entier, c'est-à-dire pris sans fractionnement. Dans cette figure on peut également voir la courbe de distribution de grain du laitier sans fractionnement réalisé (en rouge) sur le même appareil. Le Tableau III-7 présente les données granulométriques obtenues (diamètre médian d_{50} et d_{90}) pour toutes les fractions de laitier de convertisseur.

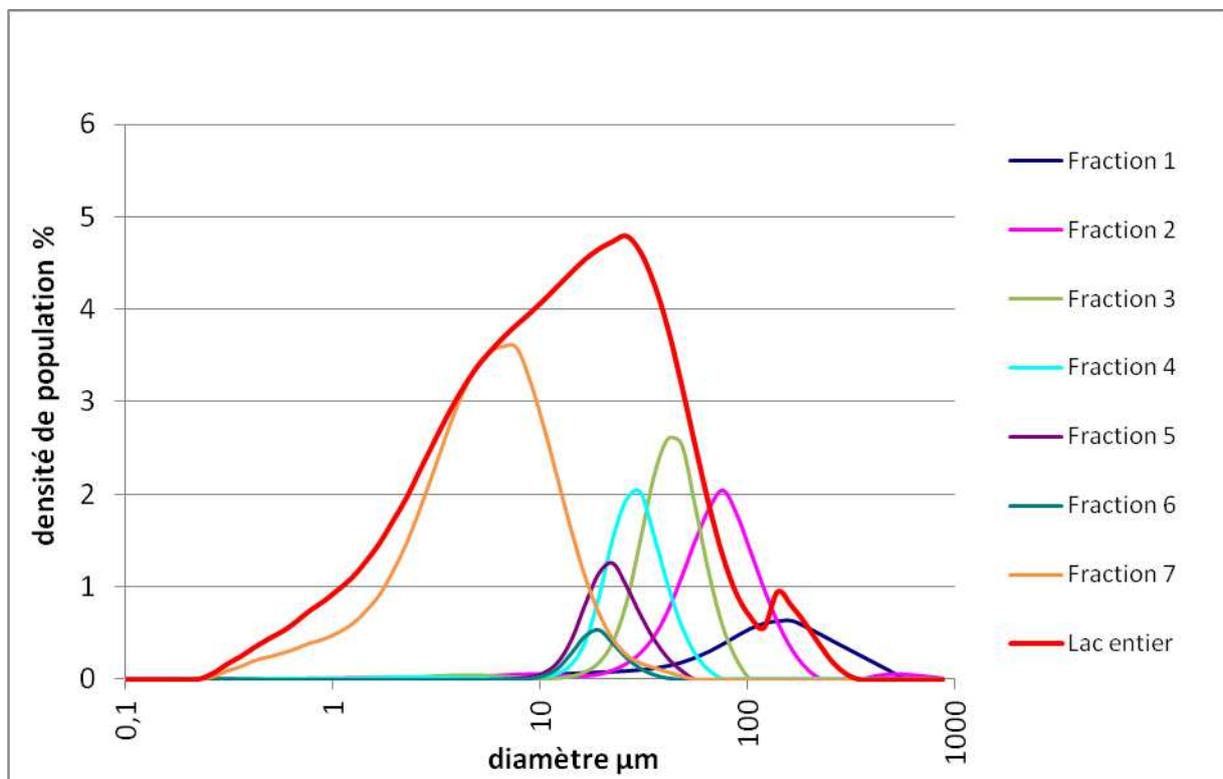


Figure III-14 : Courbes granulométriques des fractions obtenues par Cyclosizer du Lac en prenant en compte le poids des différentes fractions et courbe granulométrique du Lac

Tableau III-7 : Données granulométriques des fractions de laitier de convertisseur

<i>Fraction</i>	<i>Laitier de convertisseur</i>		
	<i>d50 (μm)</i>	<i>d90 (μm)</i>	<i>de théorique (μm)</i>
1	115	274	42,4
2	67	117	32,6
3	39	59	23,5
4	26	40	15,9
5	20	31	7,9
6	17	27	6,1
7	5	12	<6,1

Nous avons constaté un décalage des courbes de distribution de grains vers les plus grands diamètres par rapport au diagramme de distribution de grains du laitier de convertisseur réalisés dans la partie traitant de la caractérisation granulométrique du laitier présenté dans la Figure III-12. Ce décalage peut être dû à l'appareil de caractérisation granulométrique différent du premier et à la présence d'impuretés dans les cyclones. Ces impuretés proviennent des précédents passages d'autres matières au sein du cyclosizer et n'ont pas pu être retirées, malgré de nombreuses vidanges. Cependant, une séparation granulométrique du laitier de convertisseur est bien constatée. En effet, chaque fraction de laitier présente une courbe de distribution granulométrique distincte. Cette observation est particulièrement visible pour la fraction 7 par rapport aux fractions 2, 3 et 4. Le laitier de convertisseur peut être décomposé en plusieurs parties. La première partie est représentée par la fraction 7 du laitier, très importante en termes de poids comme nous l'avons observé dans le Tableau III-6, qui est composée des grains de laitiers les plus fins. La deuxième partie est représentée par les autres fractions, dont les grains sont plus gros que ceux de la fraction 7 et dont les courbes de distribution granulométrique représentent chacune une population de grains (les caractéristiques granulométriques de ces fractions sont présentées dans le Tableau III-7). L'opération de séparation de grains a bien été réalisée même si les trois familles de grains observées lors de la caractérisation granulométrique du laitier ne sont pas totalement isolées.

2.4.2.2 Laitier de silicomanganèse broyé

La Figure III-15 présente les courbes de distribution granulométrique des fractions de laitier de silicomanganèse. Ces courbes prennent en compte le poids de chaque fraction par rapport au laitier entier, c'est-à-dire pris sans fractionnement. Dans cette figure on peut également voir la courbe de distribution de grain du laitier sans fractionnement réalisé (en rouge) sur le même appareil. Le Tableau III-8 présente les données granulométriques obtenues (diamètres médian d50 et d90) pour toutes les fractions de laitier de silicomanganèse.

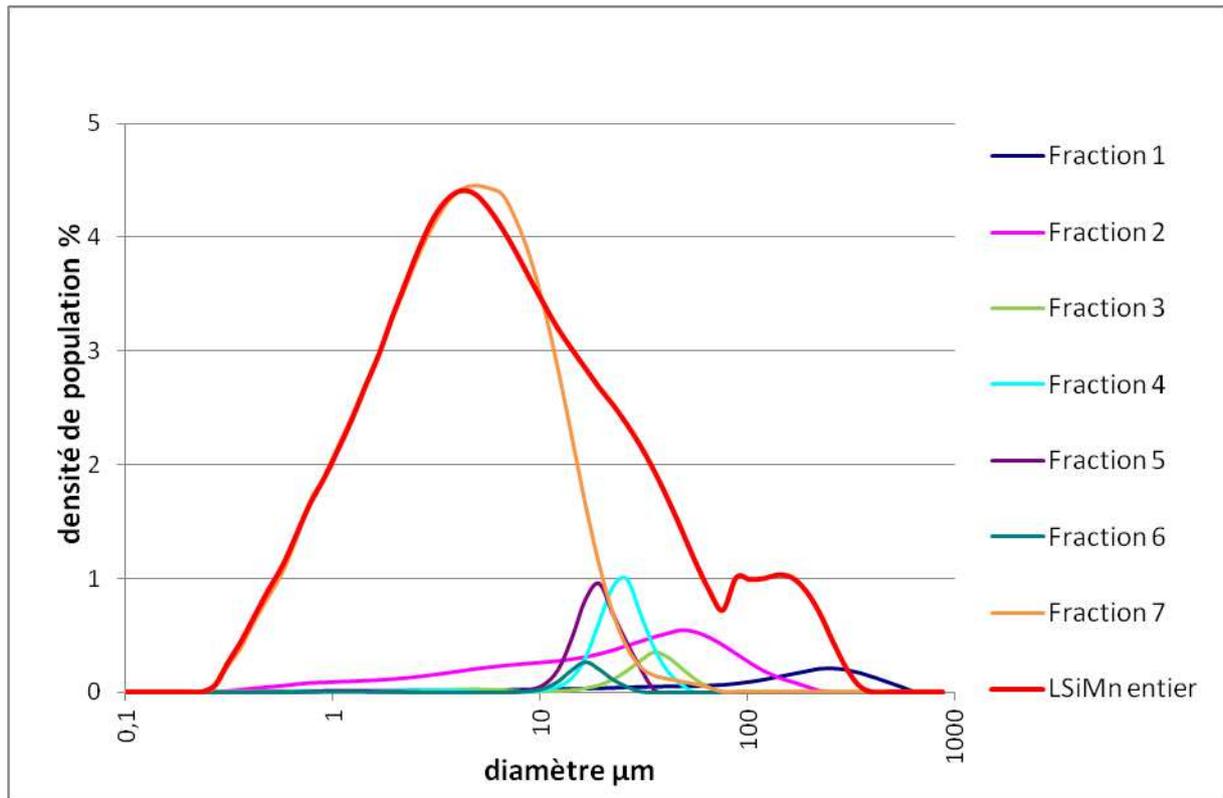


Figure III-15 : Courbes granulométriques des fractions obtenues par CycloSizer du LSiMn en prenant en compte le poids des différentes fractions

Tableau III-8 : Données granulométriques des fractions de laitier de silicomanganèse

Fraction	Laitier de silicomanganèse		
	<i>d</i> 50 (μm)	<i>d</i> 90 (μm)	<i>de</i> théorique
1	152	350	49,8
2	23	79	38,2
3	31	46	27,6
4	22	32	18,7
5	17	24	9,3
6	15	21	7,1
7	3	11	<7,1

Comme pour le laitier de convertisseur, nous observons un décalage des courbes de distribution de grains vers les diamètres les plus grands par rapport aux diagrammes du laitier de silicomanganèse présenté à la Figure III-13. Pour le laitier de silicomanganèse, la séparation des grains de laitier est moins évidente. La fraction 7 du laitier représente une part très importante et il est plus difficile d'observer les autres fractions. De plus, le laitier de silicomanganèse est le laitier dont l'étendue granulométrique est la plus étroite et dont les deux populations de grains sont très proches. Mais, grâce aux données granulométriques des laitiers présentées dans le Tableau III-8, une évolution du *d*50 et du *d*90 entre les fractions 1 et

6 est mise en évidence avec, cependant, des fractions très proches d'un point de vue granulométrique, notamment entre la fraction 5 et 6. Nous pouvons dire cependant qu'il y a bien globalement séparation granulométrique à l'issue de l'opération d'hydrocyclonage. Les différentes fractions pourront être caractérisées chimiquement. Ce travail sera présenté dans le chapitre IV.

Conclusion

Tous les laitiers de l'étude ne sont pas disponibles sous une forme qui leur permet d'être utilisés directement dans la formulation de systèmes cimentaires. L'étude de la broyabilité des laitiers, à l'aide d'un suivi de la granulométrie en fonction du temps de broyage, nous a permis d'identifier le comportement au broyage et de définir les temps de broyage nécessaires pour que les laitiers soient suffisamment fins pour être utilisés en tant que composant dans un système cimentaire.

Les cinétiques de broyage dans le broyeur à boulet utilisé dans notre étude sont proches pour le laitier de haut fourneau granulé et le laitier de silicomanganèse. Leurs granulométries diminuent continuellement entre 15 et 60 minutes de broyage, pour atteindre, à 60 minutes, une granulométrie et une finesse adaptées à leur utilisation en tant que matériau cimentaire.

Le laitier de convertisseur a un comportement différent vis-à-vis du broyage. La granulométrie diminue très rapidement au cours du broyage, et sa finesse est très importante dès les premières 15 minutes de broyage. Le suivi de la granulométrie montre un palier de broyage pour le laitier de convertisseur après 15 minutes de broyage et la présence d'un refus à 500 μm qui reste présent jusqu'à 60 minutes de broyage.

Les trois laitiers étudiés se trouvent dans un même domaine granulométrique à 60 minutes de broyage. Cependant, au niveau de la finesse, nous observons une différence entre le laitier de convertisseur, qui possède une finesse plus importante et les des deux autres laitiers.

Le laitier de haut fourneau moulu par le fournisseur de laitier et les laitiers de convertisseur et de silicomanganèse broyés destinés à être utilisés lors de la formulation des systèmes cimentaires ont été caractérisés granulométriquement. Les trois laitiers possèdent une surface spécifique et une granulométrie adaptées aux matériaux cimentaires. Les courbes de distribution de grains ont révélé la présence de familles de taille de grains distinctes. Cette observation peut avoir une influence sur la réactivité des laitiers. Une opération de séparation granulométrique du laitier de silicomanganèse et du laitier de convertisseur a été réalisée afin de caractériser chimiquement les grains de laitier de taille différente.

Références bibliographiques

Frias. M, Sanchez de Rojas. I, Santamaria. J, Rodriguez. C, (2006), Recycling of silicomanganese slag as pozzolanic material in Portland cements : Basic and engineering properties, Cement and Concrete Research, n°36, p.487-491

Hu. S, Hongxi. W, Gaozhan. Qingjun. D, Bonding and abrasion resistance of geopolymeric repair material made with steel slag, Cement and Concrete Composites, n°30, p.239-244.

Mahieux. P.Y, Aubert. J.E, Escadeillas. G, (2009), Utilization of weathered basic oxygen furnace slag in the production of hydraulic road binders, Construction and Building Materials, n°23, p.742-747.

Pera. J, Ambroise. J, Chabanet. M, (1999), Properties of blast furnace slags containing high amounts of manganese, Cement and concrete research, n°29, p.171-177.

Waligora. J, Bulteel. D, P. Degrugilliers, Damidot. D, Potdevin. J.L, Measson. M, (2009), Chemical and mineralogical characterizations of LD converter steel slags : A multi-analytical techniques approach, Materials characterization, n°61, p.39-48.

Chapitre IV - Caractérisations physico-chimique et minéralogique des laitiers broyés et étude de leur réactivité

La caractérisation granulométrique des laitiers broyés a permis de mettre en avant les bonnes dispositions des laitiers étudiés pour leur valorisation en tant que matériaux pouvant être utilisés dans des matrices cimentaires du point de vue de leurs tailles de grains et de leurs états de surface.

Afin de mieux connaître la réactivité des laitiers étudiés, des caractérisations chimiques, minéralogiques et microstructurales ont été réalisées sur les trois laitiers broyés qui sont susceptibles d'être utilisés pour formuler des matériaux cimentaires. Une caractérisation de différentes fractions a été effectuée pour les laitiers de silicomanganèse et de convertisseur ainsi que leurs résidus insolubles.

La réactivité des différents laitiers a été évaluée par des tests de pouzzolanité et d'hydratation. Ces tests permettent de définir dans quelle mesure chaque laitier pourra être bénéfique dans la formulation de systèmes cimentaires et comment il pourra participer à la formation d'hydrates.

1 Caractérisations chimique, minéralogique et microstructurale des laitiers broyés

Dans cette partie, des caractérisations chimiques, minéralogiques et microstructurales des différents laitiers sont présentées. Ces caractérisations complètes ont été réalisées sur les laitiers dans leur intégralité, puis sur des fractions de laitiers, notamment sur leurs résidus insolubles et sur les différentes fractions granulométriques obtenues après les opérations de séparation de grains. La première partie traite de la caractérisation des laitiers pris dans leurs intégralités.

1.1 Caractérisation des laitiers broyés

1.1.1 Caractérisation chimique élémentaire

La méthode de dissolution chimique des laitiers utilisée préalablement à la détermination de la chimie élémentaire est présentée dans le chapitre II. Cette méthode est utilisée usuellement sur des ciments ou bétons. L'attaque sélective à l'acide nitrique dilué au cinquantième dissout les composés hydrauliques du matériau et isole, sous forme d'un résidu insoluble, la partie acide du matériau, correspondant à la partie inerte ou pouzzolanique. Le Tableau IV-1 présente les résultats des analyses chimiques élémentaires des laitiers.

Tableau IV-1 : Compositions chimiques des laitiers exprimées sous forme d'oxydes à partir d'une dissolution partielle à l'acide nitrique dilué (ND : non détecté)

<i>Analyse élémentaire (%massique)</i>	<i>Laitier de haut fourneau</i>	<i>Laitier de silicomanganèse</i>	<i>Laitier de convertisseur</i>
CaO	38,48	16,57	34,79
SiO ₂	32,46	34,78	10,10
Al ₂ O ₃	13,03	13,02	1,98
Fe ₂ O ₃	0,31	1,04	13,23
MgO	9,71	9,03	1,87
MnO	0,49	9,58	2,21
Na ₂ O	0,36	0,10	0,01
K ₂ O	0,29	0,58	0,07
TiO ₂	0,96	0,10	0,23
SO ₃	0,29	0,49	0,20
Cl	0,00	0,11	0,39
S	1,44	ND	ND
P ₂ O ₅	0,05	0,04	1,34
Perte au feu à 1150°C	0,96	4,24	9,30
Résidu insoluble	0,68	9,89	23,59
Total des éléments dosés	99,51	99,57	99,31

Les valeurs ci-dessus ont été obtenues par analyse de la partie soluble des produits mais sont ramenés à la totalité de la masse de l'échantillon. Elles diffèrent parfois des valeurs présentées dans les chapitres précédents, parce que nous avons choisi d'isoler le résidu insoluble et de l'analyser séparément (Cf. partie 1.2 de ce chapitre).

Les principaux constituants du laitier de haut fourneau sont les oxydes de calcium, de silicium, d'aluminium et de magnésium. Les teneurs en oxydes du laitier de haut fourneau de notre étude sont du même ordre de grandeur que celles des laitiers de haut fourneau présentés dans la bibliographie. La très faible teneur en résidu insoluble ainsi que les fortes teneurs en oxydes de calcium et de silicium du laitier moulu de haut fourneau peuvent constituer des indicateurs d'un matériau à fort potentiel réactif.

Le laitier de silicomanganèse est également riche en oxydes de silicium, d'aluminium, de calcium et de magnésium. Il se différencie du laitier de haut fourneau, par une plus forte teneur en oxyde de manganèse où l'on mesure près de 10% de manganèse dans le laitier de silicomanganèse contre près de 0,5% dans le cas du laitier de haut fourneau. D'après Frias [Frias *et al*, 2006], la présence de manganèse dans le laitier peut être un frein pour son hydratation en formant des hydroxydes de manganèse ou en captant les oxydes environnants. Le laitier de silicomanganèse se différencie également du laitier de haut fourneau par la présence d'un résidu insoluble de l'ordre de 10% pour lequel il serait nécessaire de connaître le caractère pouzzolanique ou inerte. Une analyse chimique élémentaire et minéralogique du résidu insoluble est présentée dans le paragraphe 1.2.1.1 de ce chapitre. Les teneurs en oxydes de silicium et de calcium du laitier sont moins importantes que celles rencontrées dans la bibliographie pour ce type de laitier. En effet, Frias a déterminé jusqu'à 42% de SiO₂ et 25% de CaO et l'absence de résidu insoluble [Frias *et al*, 2008]. La méthode d'attaque du laitier n'est pas indiquée dans l'étude de Frias et la forte proportion de résidu insoluble (10%) obtenue dans notre cas peut être la cause de ces différences.

Le laitier de convertisseur est principalement composé d'oxydes de calcium, de silicium et de fer, ces trois constituants représentant plus de la moitié de la composition du laitier. On note une forte proportion de résidu insoluble (23%) dont les analyses chimique élémentaire et microstructurale sont présentées dans le paragraphe 1.2.2.1 de ce chapitre. Les oxydes détectés sont tous dans des quantités inférieures aux compositions rencontrées dans la bibliographie, où le laitier est dissout par une attaque totale. Le laitier de convertisseur possède une forte quantité de fer, présente sous les formes ferreuse, ferrique et métallique. Le Tableau IV-2 donne les résultats du dosage de ces éléments pour l'ensemble du laitier après une attaque totale du laitier.

Tableau IV-2 : Répartition du fer pour l'ensemble du laitier de convertisseur broyé

<i>Composition</i>	<i>Teneur (%)</i>
Fe ⁰	2,45
Fe ²⁺	4,35
Fe ³⁺	10,30
Fe total	17,10

1.1.2 Caractérisation minéralogique

L'étude minéralogique des laitiers par diffractométrie des rayons X (DRX) et par analyse thermique (ATG/ATD) a été réalisée avec les méthodes expérimentales et les appareils présentés dans le chapitre II. Les analyses minéralogiques par DRX du laitier de haut fourneau et du laitier de silicomanganèse sont présentées dans l'annexe E. Elles révèlent la présence d'un important anneau de diffusion vitreuse centré à 35° (2 θ). Ces diagrammes sont caractéristiques d'un matériau vitreux, cette vitrification ayant lieu lors de leur granulation. Le laitier de haut fourneau est parfaitement vitrifié. Le laitier de silicomanganèse présente quelques raies de diffraction en plus de son anneau vitreux, lui aussi évalué à 95±5%. L'analyse des raies de diffraction a permis de mettre en évidence la présence de silice, de dolomite et d'oxydes de fer (Wustite FeO et Ringwoodite $(Mg,Fe)SiO_4$). Ces composés minéraux sont présents en très faibles quantités et peuvent provenir du broyeur utilisé lors de l'opération de broyage du laitier ou lors de la fabrication de l'alliage où de la dolomie est ajoutée dans le four pour augmenter la basicité du laitier. Du fer peut être également présent dans la matière première, et donc dans l'alliage SiMn et dans le laitier. D'après la littérature, l'akermanite est un composé minéral (silicate de calcium magnésien $Ca_2MgSi_2O_7$) rencontré dans certains laitiers de silicomanganèse [Frias *et al*, 2006]. Ce composé n'a pas été mis en évidence dans notre cas. Il n'est pas précisé la méthode de refroidissement des laitiers présentés dans la littérature. Les analyses thermiques des laitiers de haut fourneau et de silicomanganèse, présentés dans l'annexe F, confirment l'absence de composés cristallisés tels que la portlandite et la calcite par l'absence de perte d'eau ou de CO_2 aux températures caractéristiques. Les courbes d'analyses thermiques confirment la présence de dolomite dans le laitier de silicomanganèse (pics ATD centrés à 586 et 770 °C). Les pics exothermiques DTA à 883°C pour le laitier de haut fourneau et à 867 et 925°C pour le laitier de silicomanganèse correspondent aux pics de recristallisation des laitiers. On note que le laitier de silicomanganèse est composé de deux formes cristallisées.

La Figure IV-1 présente le diagramme de diffraction des rayons X du laitier de convertisseur. Ce diagramme montre le caractère cristallin du laitier, obtenu lors du refroidissement naturel du laitier. Les phases cristallines présentes dans le laitier de convertisseur et déterminées à

partir du diagramme des rayons X sont présentés dans le Tableau IV-3. L'indexation des raies de ce diffractogramme est présentée dans l'annexe G.

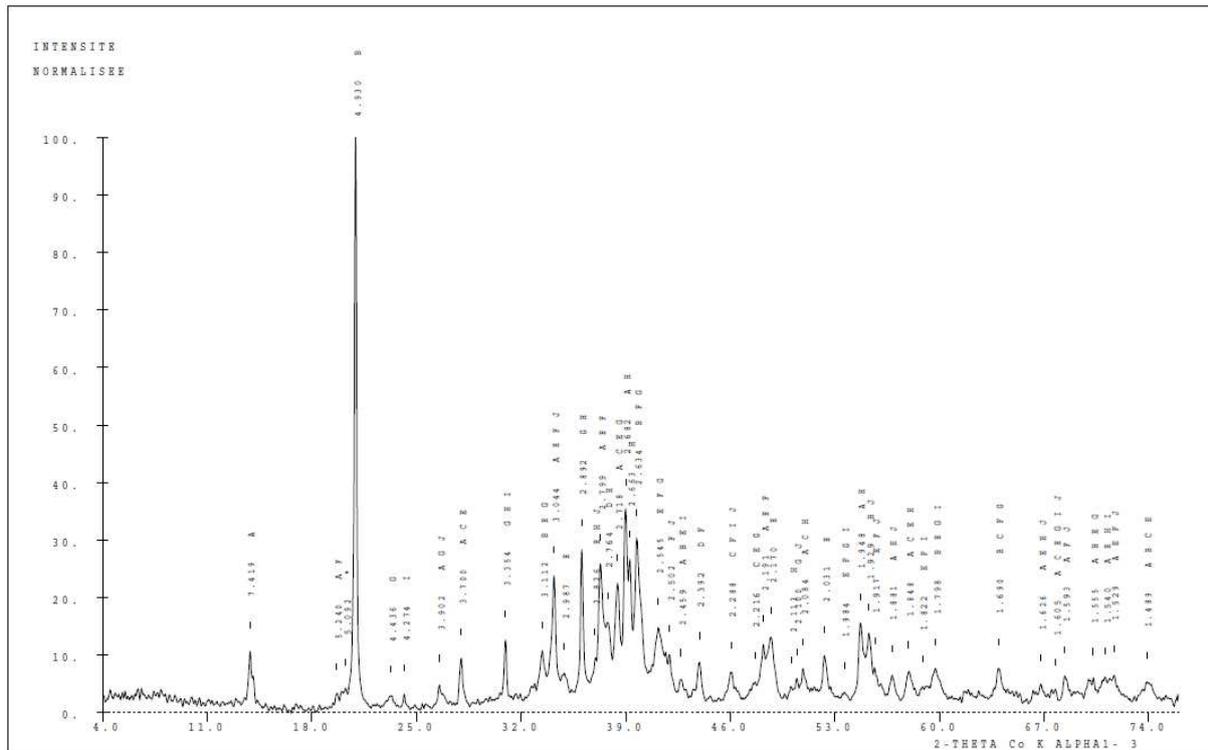


Figure IV-1 : Diffractogramme RX du laitier de convertisseur

Tableau IV-3 : Composés minéralogiques détectés dans le laitier de convertisseur

Convention : ++++ : très forte quantité, + : faible quantité, Tr : traces

<i>Phase minérale</i>	<i>Formule</i>	<i>Teneur (Semi quantitatif)</i>
- Portlandite	$Ca(OH)_2$	++++
- Calcite	$CaCO_3$	+
- Srébrodolskite	$2CaO,Fe_2O_3$	+
- Chaux	CaO	+
- Silicate de calcium	$2CaO,SiO_2$	+
- Oxyde de fer	Fe_2O_3	Tr
- Fayalite	$(Mg,Fe)_2SiO_4$	Tr
- Quartz	SiO_2	Tr

Le laitier de convertisseur est un matériau principalement cristallin. Un faible anneau de diffusion vitreuse centré autour de 39° (2θ) est observé. La phase cristallisée majoritaire présente dans ce laitier est la portlandite, dont le pic principal se situe à 4,930 Å. Nous observons la présence d'autres phases minérales riches en chaux tel que la calcite, la chaux

libre et des silicates de calcium. D'autres phases minérales contiennent du calcium ou des composés ferriques (Fe_2O_3 , C_2F), ferromagnésiens $(\text{Mg,Fe})_2\text{SiO}_4$ et siliceux (SiO_2).

La Figure IV-2 présente les courbes d'analyse thermique du laitier de convertisseur. Les quantités de portlandite et de calcite présentes dans le laitier ont été déterminées à partir des pertes d'eau ou de CO_2 consécutives à leur décomposition suivant les formules :

$$\% \text{Ca(OH)}_2 = \% \text{H}_2\text{O} * \frac{M_{\text{Ca(OH)}_2}}{M_{\text{H}_2\text{O}}} = \% \text{H}_2\text{O} * 4,11 \quad \text{Équation IV-1}$$

et

$$\% \text{CaCO}_3 = \% \text{CO}_2 * \frac{M_{\text{CaCO}_3}}{M_{\text{CO}_2}} = \% \text{CO}_2 * 2,27 \quad \text{Équation IV-2}$$

La plage de température de déshydratation de la portlandite se situe entre 460°C et 510°C et la plage de température de décarbonatation de la calcite (de carbonatation ou naturelle) se situe entre 650°C et 920°C [Méthodes LPC, 2002]. Ces températures n'indiquent que des zones de pertes d'eau ou de CO_2 . Ces plages peuvent varier selon les échantillons analysés ou selon la vitesse de chauffe de l'appareil. Le Tableau IV-4 présente les résultats des teneurs en portlandite et en calcite.

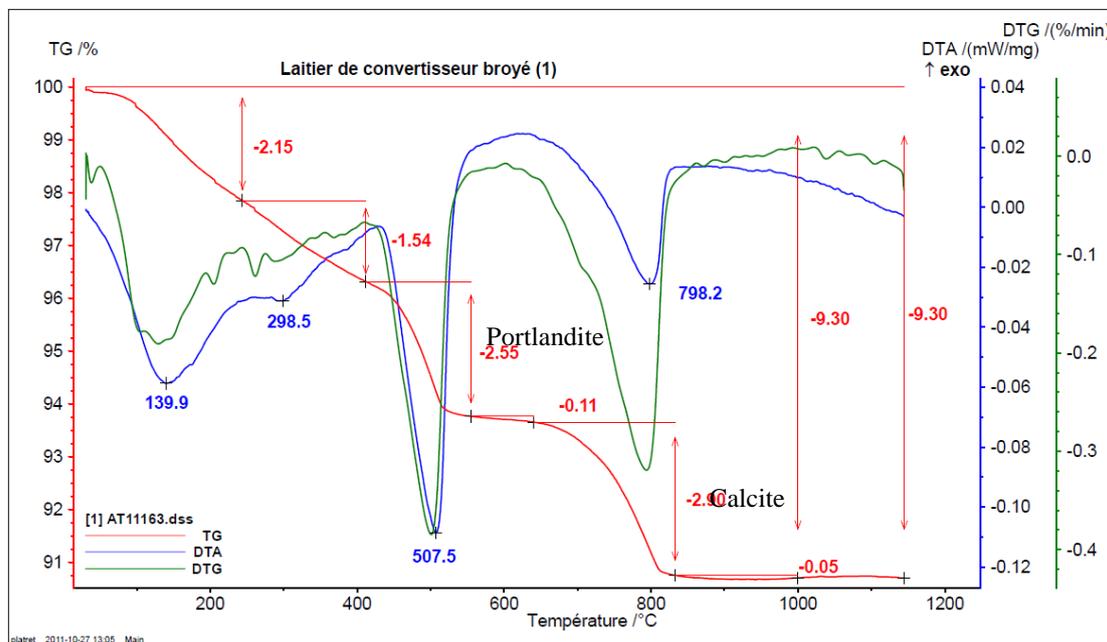


Figure IV-2 : Courbes d'analyse thermique du laitier de convertisseur

Tableau IV-4 : Teneurs en portlandite et en calcite du laitier de convertisseur déterminées par analyse thermique en pourcent

	Plage de température mesurée ($^\circ\text{C}$)	Teneur (%)
Portlandite Ca(OH)_2	412-555	10,5
Calcite CaCO_3	640-833	6,6

La teneur en portlandite mesurée pour le laitier de convertisseur est plus forte que celle des laitiers présentés dans l'étude bibliographique où les teneurs en portlandite se situent autour de 7% [Mahieux *et al*, 2009]. Le choix initial du laitier explique cette différence. Le laitier de convertisseur prélevé a été stocké pendant une durée de trois ans sur le site de production et est composé des grains les plus fins possible (entre 0 et 3 mm). Ceci permet au laitier, lors de son stockage, de favoriser la formation de portlandite à partir des grains de chaux grâce à l'humidité de l'air ambiant. Le stockage du laitier à l'air libre favorise également la formation de calcite. Un des principaux risques de l'utilisation du laitier de convertisseur en tant que matériaux cimentaire est l'expansion de la chaux à l'intérieur d'une matrice cimentaire. Le vieillissement du laitier à l'air libre et la transformation de la chaux en portlandite ou calcite permet de minimiser ce risque. Le laitier de convertisseur présente une teneur en chaux libre de 14,1 % (Portlandite + CaO vive) déterminée par la méthode Leduc. Ce laitier présente une forte teneur en Portlandite (voir ATG), due à sa conservation sur site durant une grande durée et au contact direct de l'humidité. A partir de la caractérisation chimique élémentaire complète du laitier, de son analyse minéralogique et des informations publiées dans la bibliographie sur la nature des phases minéralogiques des laitiers de convertisseur, il est possible de calculer la composition minéralogique du laitier de convertisseur. Le Tableau IV-5 donne cette composition. La méthode employée pour déterminer la teneur de ces différentes phases minéralogiques est présentée dans l'annexe H.

Tableau IV-5 : Composition minérale via une dissolution partielle à l'acide nitrique dilué du laitier de convertisseur

<i>Phase minérale</i>	<i>Teneur (%)</i>
C ₂ S	29
Ca(OH) ₂	10,5
CaCO ₃	6,6
CaO vive	3,6
Fer « Fe ₂ O ₃ »	13,3
Autres	8,3
Perte au feu	3,85
Résidu Insoluble	23,6
Total	98,75

Cette composition minéralogique permet d'évaluer le potentiel réactif du laitier de convertisseur. Ce laitier présente une quantité de silicates de calcium importante (environ 20%). La cristallisation de ces silicates de calcium est moins bonne que celle de la portlandite, c'est pourquoi les silicates de calcium apparaît en moins grande quantité dans le diffractogramme des rayons X (Figure IV-1). Ces silicates de calcium peuvent s'hydrater et former des composés hydratés tels que les C-S-H responsables du développement de

résistances mécaniques dans le domaine des matériaux cimentaires. De plus, le laitier de convertisseur présente une quantité de chaux (libre ou hydratée) importante. Par contre, le laitier de convertisseur possède aussi une quantité importante de composants minéralogiques qui ne seront pas réactifs. Ces composants sont les composés ferriques tels que le C_2F ou le FeO (inclus dans la catégorie « autres »), détectés lors de l'analyse minéralogique et éventuellement le résidu insoluble, ce qui représente près de la moitié du laitier. La calcite peut réagir avec l'aluminium présent dans le laitier de convertisseur en formant des carboaluminates de calcium, ce phénomène est utilisé pour les ciments composant de la calcite fine à la place de gypse pour ralentir la prise du C_3A des ciments.

1.1.3 Caractérisation microstructurale

La caractérisation microstructurale par microscopie électronique à balayage des laitiers a été réalisée dans le but d'évaluer l'impact du broyage sur les laitiers de silicomanganèse et de convertisseur, d'observer l'aspect des grains du laitier de haut fourneau et d'identifier les phases minérales propres à chaque laitier. Les clichés ont été réalisés sur des échantillons de grains de laitiers coulés dans une résine puis polis et métallisés. Une analyse qualitative par EDX a également été réalisée sur les grains de laitiers. Cette analyse permet de connaître ponctuellement la nature des éléments présents dans une zone d'un grain de laitier, mais n'apporte pas d'informations quantitatives. Tous les clichés présentés dans cette partie ont été obtenus à partir de l'imagerie par électrons rétrodiffusés.

1.1.3.1 Laitier de haut fourneau moulu

La Figure IV-3 présente un cliché réalisé au microscope électronique à balayage pour le laitier de haut fourneau.

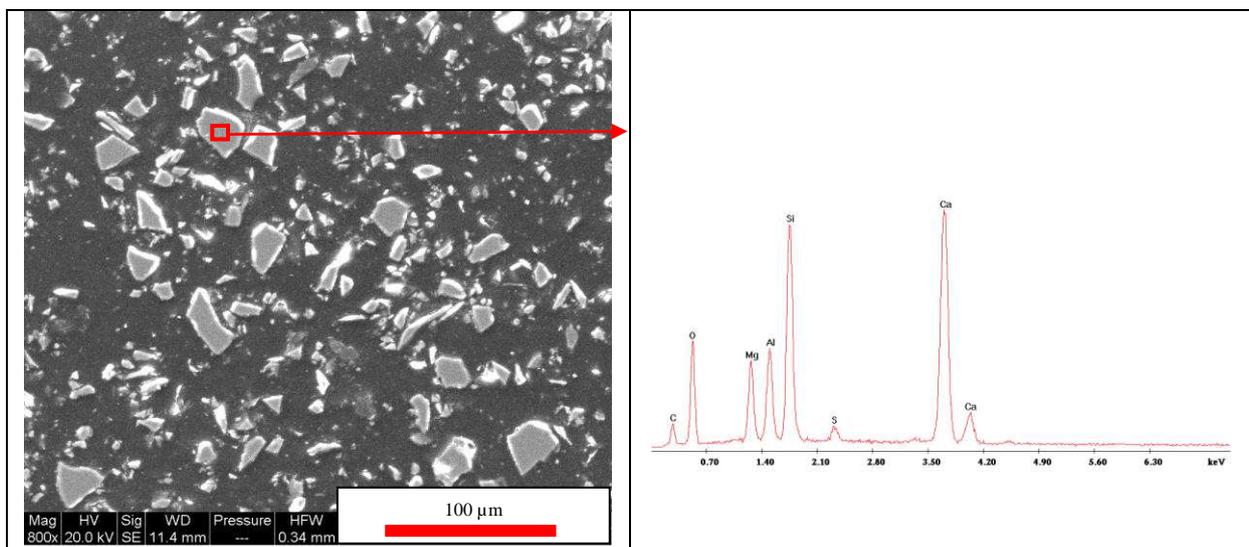


Figure IV-3 : Cliché MEB du Laitier de haut fourneau moulu et spectre EDX d'un grain de laitier

Tous les grains présentent un rayon inférieur à 30 μm comme il a été déterminé par analyse granulométrique. Le spectre EDX global de ces grains est présenté dans la Figure IV-3 et donne une information sur la composition élémentaire des grains de laitier. On retrouve principalement des oxydes de silicium, de calcium, d'aluminium, de magnésium et de faibles proportions de soufre.

1.1.3.2 Laitier de silicomanganèse

La Figure IV-4 présente deux clichés réalisés au microscope électronique à balayage pour le laitier de silicomanganèse, avant broyage, nommé ici laitier brut.

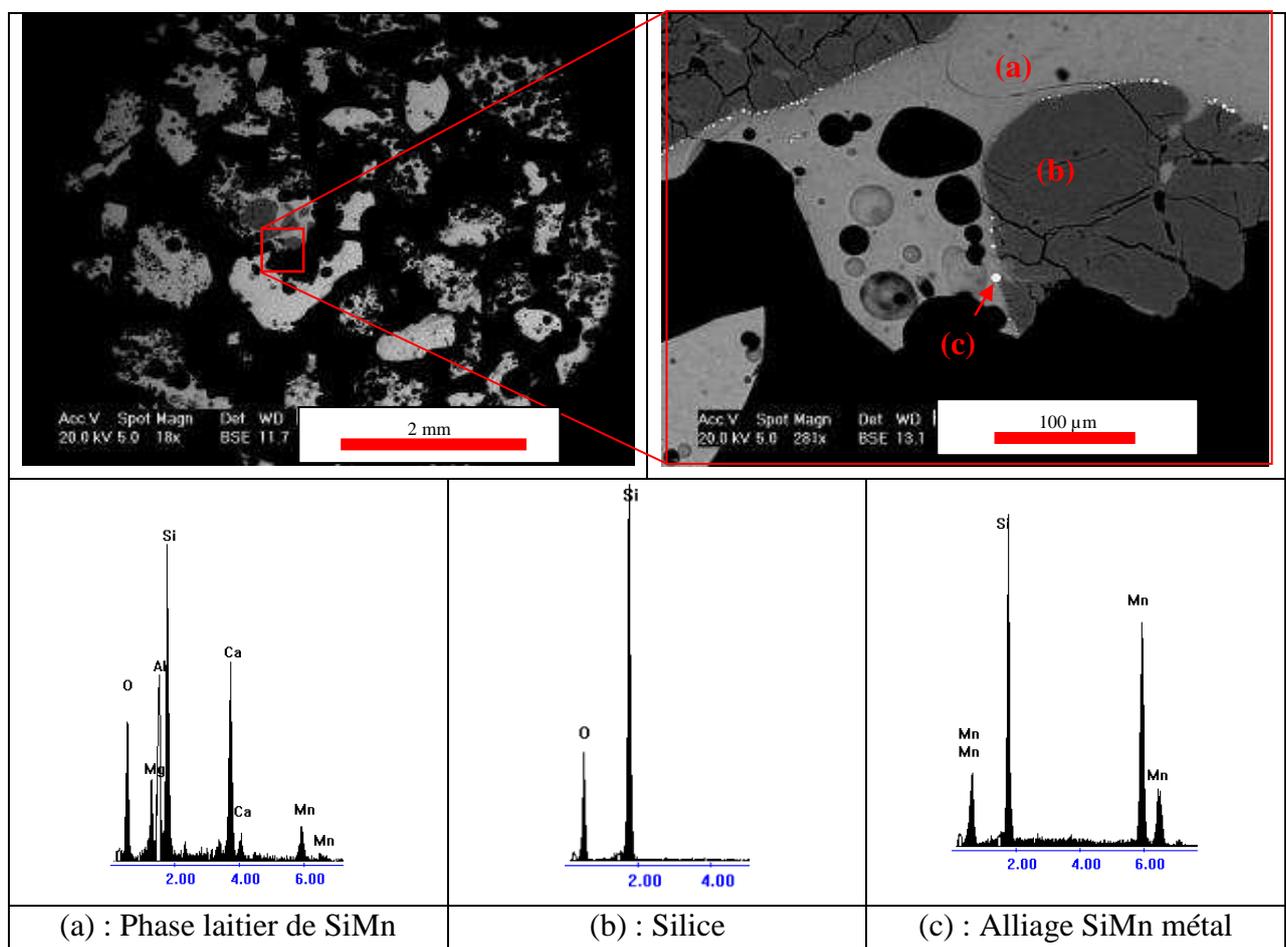


Figure IV-4 : Clichés MEB du Laitier de silicomanganèse brut, spectres EDX des phases du laitier

Le laitier de silicomanganèse brut est très poreux ; cette porosité se forme lors de la granulation du laitier. Par ailleurs, les grains de laitier apparaissent constitués de trois phases distinctes. La phase majoritaire, notée phase (a) dans la Figure IV-4, est la plus claire. Elle correspond au laitier de silicomanganèse. Son spectre EDX, donné dans la Figure IV-4, révèle la présence d'oxydes de silicium, de calcium, d'aluminium, de magnésium et de faibles proportions de soufre.

La deuxième phase, notée (b), est composée, d'après le spectre EDX, exclusivement de silice. Enfin, la troisième phase, notée (c), est présente à l'interface entre la phase laitier et la phase silice. Cette phase est composée de silicium et de manganèse exclusivement. La couleur blanche sur les clichés et l'absence d'oxygène sur le spectre EDX permet de caractériser cette phase comme étant un alliage métallique de silicomanganèse qui n'a pas été extrait du laitier. La Figure IV-5 présente un cliché global du laitier de silicomanganèse broyé ainsi qu'un spectre EDX d'un grain de laitier.

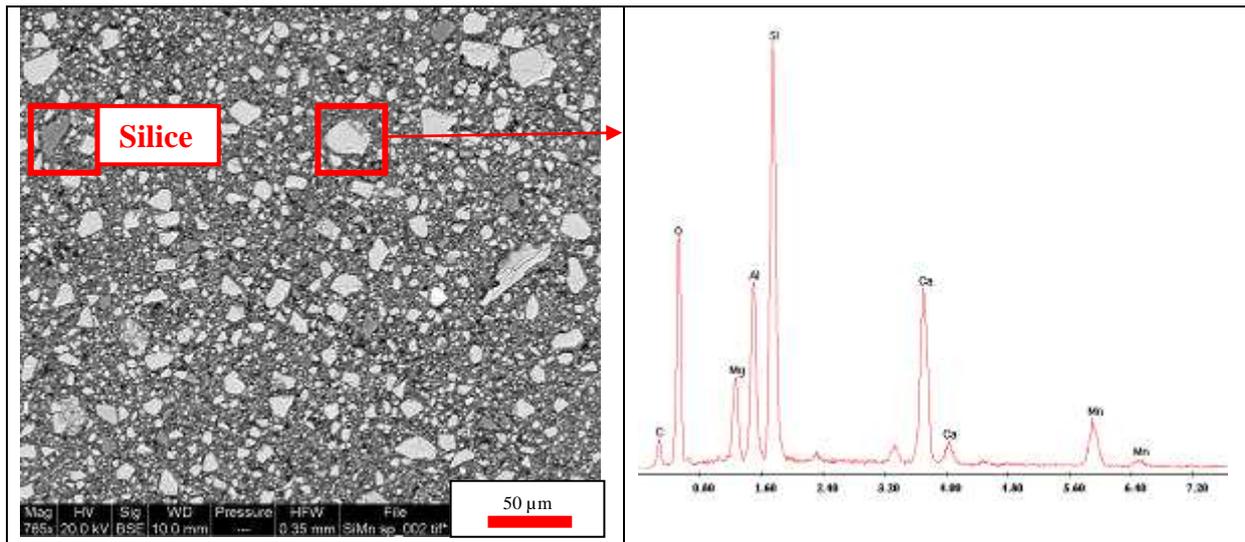


Figure IV-5 : Cliché MEB du laitier de silicomanganèse broyé et spectre EDX d'un grain de laitier

Les grains de laitier de silicomanganèse broyé sont très fins et majoritairement composés des mêmes éléments chimiques que ceux rencontrés pour le laitier de haut fourneau. La présence de manganèse sur le spectre EDX permet de différencier le laitier de silicomanganèse du laitier de haut fourneau. Des grains de silice sont également présents, notamment en rouge à gauche sur le cliché MEB. La présence de ces grains explique le diagramme DRX du laitier, le quartz étant un des composés cristallisés du laitier.

1.1.3.3 Laitier de convertisseur

La Figure IV-6 présente deux clichés réalisés au microscope électronique à balayage à deux grossissements différents du laitier de convertisseur avant son broyage, nommé laitier brut. La dispersion des tailles de grains de laitier de convertisseur brut est grande. En effet, la taille de ces grains de laitier est très variable (entre 2 μm et 2 mm dans le cas de ce cliché). Le laitier, lors de son refroidissement naturel, s'est cristallisé pour former quatre phases minérales distinctes observables à l'intérieur des grains. Elles ont été identifiées par analyse EDX et à l'aide de la caractérisation minéralogique. L'analyse est effectuée ponctuellement à l'intérieur des phases, avec une précision de l'analyse ponctuelle de 1 μm^2 . Les spectres EDX

correspondant aux quatre phases du laitier de convertisseur sont présentés dans la Figure IV-7. Ces quatre phases ont été identifiées à l'aide d'analyses EDX et de la caractérisation minéralogique du laitier et ces résultats confirment les caractérisations réalisées par Deneele [Eclair *et al*, 2010] ou Waligora [Waligora *et al*, 2009].

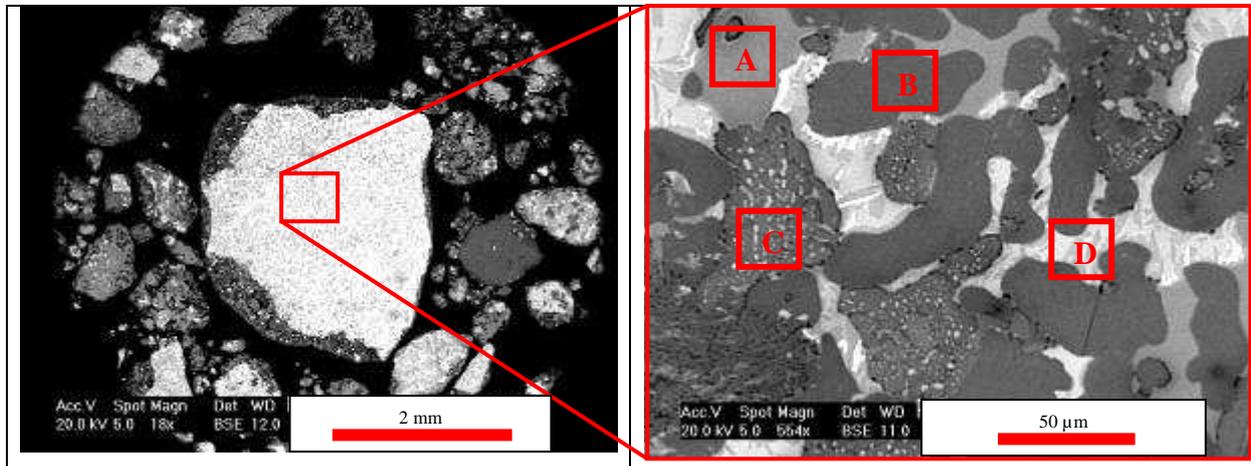


Figure IV-6 : Clichés MEB du laitier de convertisseur brut, localisation des phases détectées

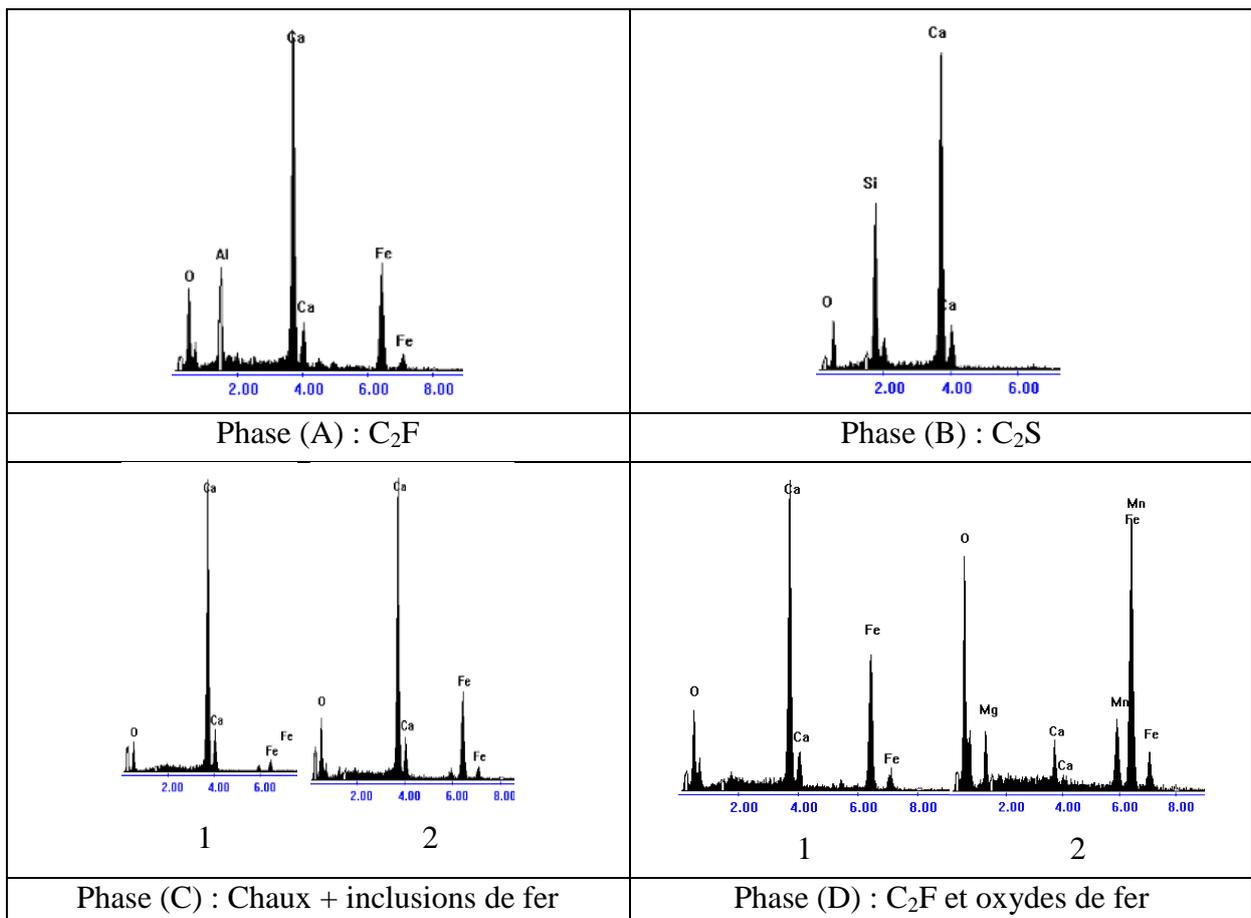


Figure IV-7 : Spectres EDX des 4 phases identifiées sur le laitier de convertisseur

La phase A, composée d'oxydes de calcium et de fer, ainsi que d'oxydes d'aluminium dans une moindre mesure, correspond à de la ferrite de calcium (C_2F). Cette phase présente une taille de l'ordre de 50 μm . Le spectre EDX de la phase B révèle la présence d'oxydes de calcium et de silicium. Cette phase correspond à du silicate de calcium C_2S avec des grains de tailles variant entre 50 μm et 100 μm . La phase C, correspond à une phase de chaux (grains de couleur gris foncé) présentant des inclusions d'oxydes de fer (en blanc). Ces grains de chaux ne sont pas répartis uniformément dans le grain de laitier. Leurs tailles varient autour de 50 μm . La présence de ces grains a déjà été décrite dans la littérature [Mahieux *et al*, 2009]. Les inclusions de fer sont très petites par rapport à la chaux. La phase D est une phase qui s'est formée entre la phase de C_2S et la phase de C_2F . Elle est composée de deux phases (blanche et grise) sous la forme de « lamelles » dont les spectres EDX sont présentés dans la Figure IV-7. La phase grise correspond à du C_2F (spectre 1 phase D) et la phase blanche, plus complexe, correspond à une phase d'oxydes de fer présentant des traces d'oxydes de magnésium et de manganèse (Spectre 2 phase D). La Figure IV-8 présente deux clichés réalisés au MEB du laitier de convertisseur broyé à deux grossissements différents.

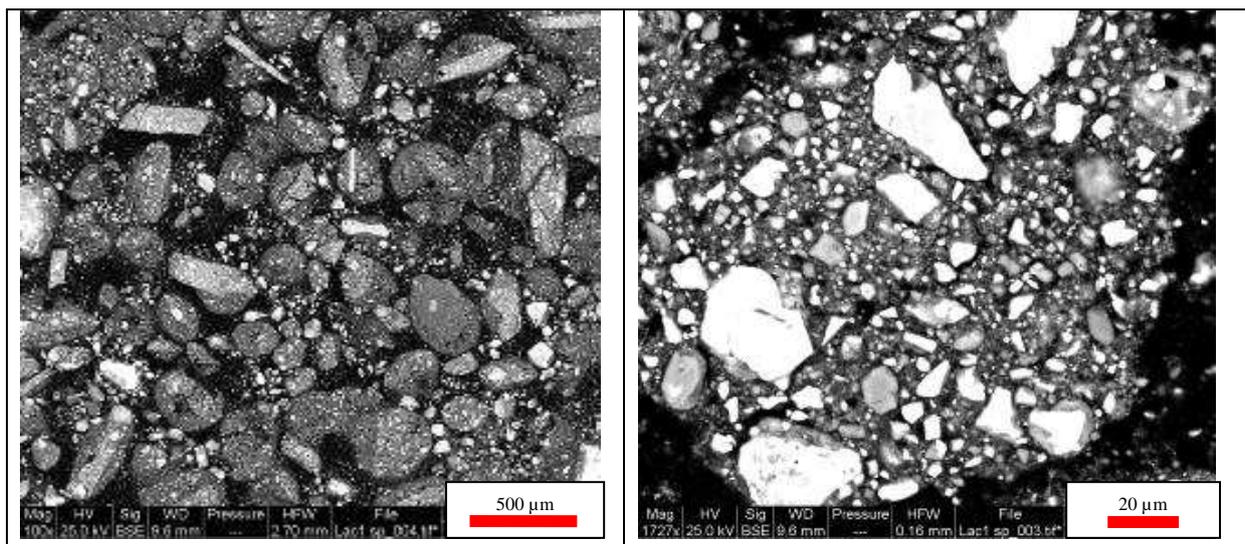


Figure IV-8 : Clichés MEB du laitier de convertisseur broyé à deux grossissements différents

Les grains de laitier de convertisseur broyés s'agglomèrent lors de la mise en résine. La cause de cette agglomération, que l'on n'observe pas pour le laitier de haut fourneau et de silicomanganèse s'explique par la présence de fer magnétique au sein des grains de laitier de convertisseur. Ces grains s'aimantent les uns aux autres pour former ces amas. Les grains de laitier de convertisseur broyé présentent tous un diamètre inférieur à 30 μm . Le broyage a eu pour conséquence de séparer les phases présentes dans les grains de laitiers bruts. A partir de ces clichés, nous pouvons dire que la chaux contenue dans le laitier ainsi que les silicates de calcium, seront accessibles lors de l'hydratation du laitier ce qui peut être bénéfique pour la formulation de systèmes cimentaires.

1.2 Caractérisation du résidu insoluble et des fractions granulométriques des laitiers de silicomanganèse et de convertisseur

Dans cette partie, nous nous intéresserons à des phases spécifiques des laitiers de convertisseur et de silicomanganèse, c'est-à-dire à leurs résidus insolubles obtenus après des attaques acides sélectives ainsi que les différentes fractions granulométriques obtenues lors de leurs séparations granulométriques présentées dans le chapitre 3. Les caractérisations chimiques élémentaires ont été réalisées sur le résidu dans le but de déterminer le caractère pouzzolanique ou inerte du résidu insoluble. Les caractérisations chimiques ont été réalisées sur les fractions granulométriques des laitiers afin d'identifier la nature des différentes populations de grains observées lors de l'analyse granulométriques des laitiers après broyage.

1.2.1 Laitier de silicomanganèse

Le laitier de silicomanganèse présente un taux de résidu insoluble de 10%. Il est important de connaître la nature de ce résidu, et notamment sa réactivité. La caractérisation granulométrique du laitier de silicomanganèse a révélé l'existence d'une répartition bimodale des grains de laitier. Afin d'expliquer cette répartition, une séparation granulométrique du laitier par cyclosizer a été réalisée dans le but d'isoler le laitier par familles granulométriques et de déterminer leurs compositions chimiques élémentaires.

1.2.1.1 Caractérisation du résidu insoluble

Le résidu insoluble correspond à la partie acide du laitier. L'attaque acide sélective dissout la partie basique responsable de l'hydraulicité du laitier. Le résidu insoluble ne peut donc être que pouzzolanique ou inerte. La caractérisation chimique du résidu a été réalisée à l'aide d'une attaque totale du résidu par de l'acide fluorhydrique (HF) puis par une analyse ICP/AES du composé dissout. Le Tableau IV-6 présente la composition chimique élémentaire de ce résidu. La teneur en fer notée sous la forme « Fe » représente tout le fer analysé sous toutes ses formes.

Tableau IV-6 : Composition chimique élémentaire du résidu insoluble du laitier de silicomanganèse

<i>Composant</i>	<i>RI LSiMn (%)</i>
CaO	19,42
SiO ₂	42,49
Al ₂ O ₃	16,54
Fe	0,84
MgO	9,10
MnO	10,27
TiO ₂	0,14
S	0,40
Total	99,20

Le résidu insoluble du laitier de silicomanganèse est constitué essentiellement de silicium, de calcium, d'aluminium, de manganèse et de magnésium. La composition chimique du résidu insoluble du laitier de silicomanganèse est semblable à la composition chimique du laitier pris dans son intégralité. On note toutefois une augmentation de la teneur en oxydes de silicium (+14%), de calcium (+16%), et une diminution de la teneur en oxydes de manganèse (-5%) par rapport au laitier analysé après l'attaque acide sélective. Le spectre de diffraction des rayons X, présenté dans la Figure IV-9, est également proche du spectre obtenu sur le laitier dans son intégralité. Il est caractéristique d'un matériau amorphe, des traces de quartz (silice) ayant été détectées. Ce résidu peut correspondre à du quartz et du matériau mis dans le four qui n'as pas été transformé. La réactivité de ce résidu sera évaluée et présentée dans la partie 2 de ce chapitre.

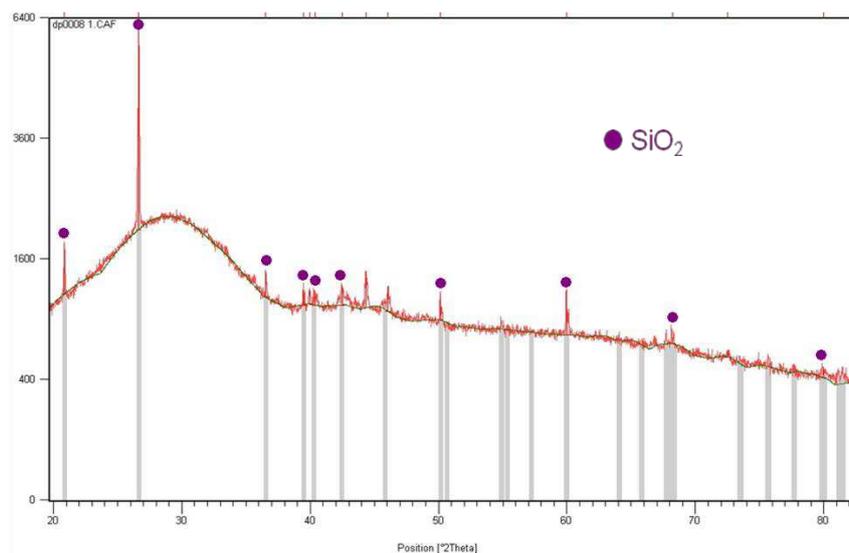


Figure IV-9 : Diffractogramme RX du résidu insoluble du laitier de silicomanganèse

1.2.1.2 Caractérisation des fractions granulométriques

Les caractérisations chimiques élémentaires des 7 fractions granulométriques du laitier de silicomanganèse ont été réalisées par ICP/AES après une attaque totale à l'acide fluorhydrique. La Figure IV-10 présente la composition chimique des fractions de laitier (points), notamment les oxydes majeurs, la teneur en fer ainsi que la composition du laitier pris intégralement (pointillés). Les valeurs numériques des analyses sont présentées dans l'annexe I.

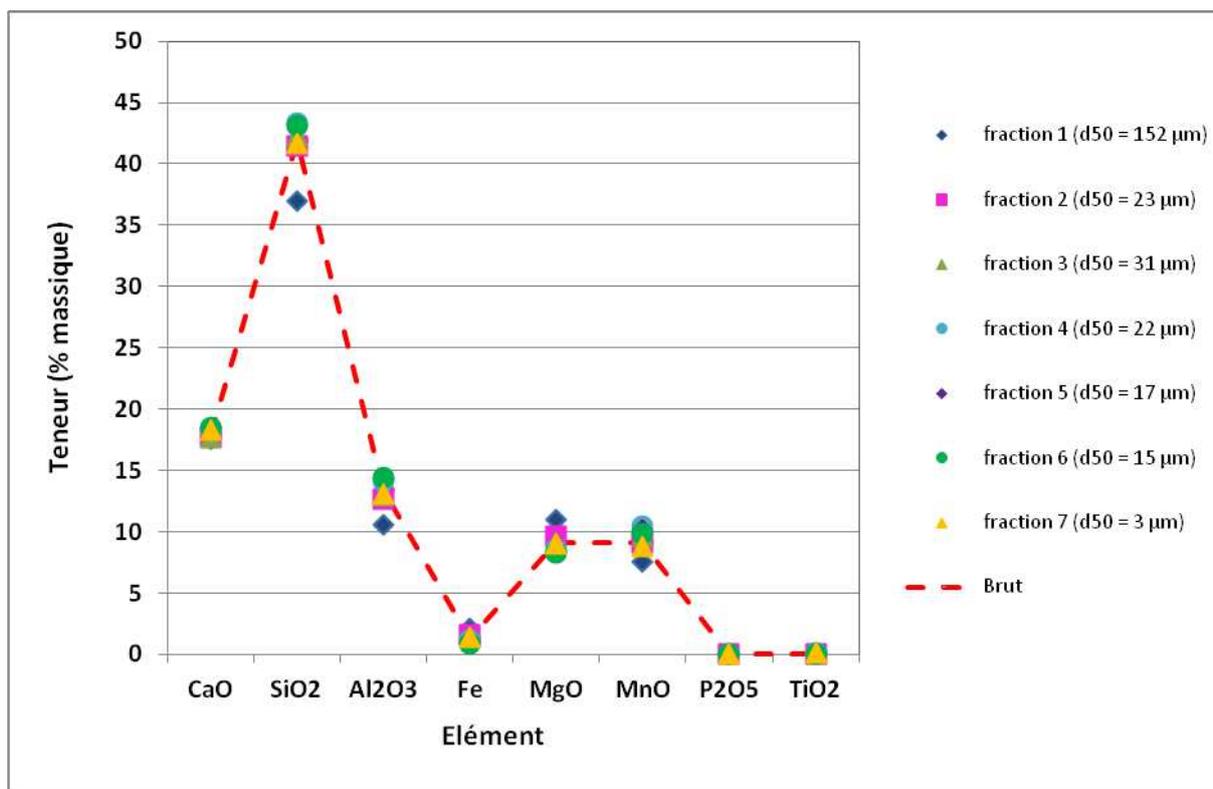


Figure IV-10 : Composition chimique élémentaire des fractions de laitier de silicomanganèse et du laitier dans son intégralité

L'analyse de ces fractions granulométriques révèle qu'elles présentent toute la même composition chimique que le laitier entier. La fraction 1 représentant la plus grande classe granulométrique, présente une composition légèrement différente du fait de la présence d'impuretés au sein des cyclones de séparation (traces de boues). La chimie n'est donc pas responsable de la présence de familles de grains.

1.2.2 Laitier de convertisseur

Le laitier de convertisseur contient 23% de résidu insoluble obtenu après attaque acide sélective. Une caractérisation chimique élémentaire de ce résidu a été réalisée afin d'en connaître sa nature. Par ailleurs, l'analyse granulométrique du laitier de convertisseur a révélé une distribution tri-modale du laitier. La partie la plus grossière n'évolue plus à partir de 30 minutes de broyage. La cause de la stabilisation de la granulométrie après broyage peut être mise en relation avec la nature des fractions granulométriques obtenues à partir des travaux de séparation de grains.

1.2.2.1 Caractérisation du résidu insoluble

Le Tableau IV-7 présente la composition chimique élémentaire du résidu insoluble du laitier de convertisseur. La dissolution de ce résidu insoluble a été réalisée par une attaque totale à l'acide fluorhydrique. La Figure IV-11 présente le spectre de diffraction des rayons X du résidu insoluble.

Tableau IV-7 : Composition chimique élémentaire du résidu insoluble du laitier de convertisseur

<i>Composant (%)</i>	<i>RI Lac</i>
CaO	28,03
SiO ₂	3,48
Al ₂ O ₃	2,50
Fe ₂ O ₃	58,00
MgO	2,15
MnO	4,04
TiO ₂	1,13
P ₂ O ₅	0,19
Cr ₂ O ₃	0,50
S	0,03
Total	100,05

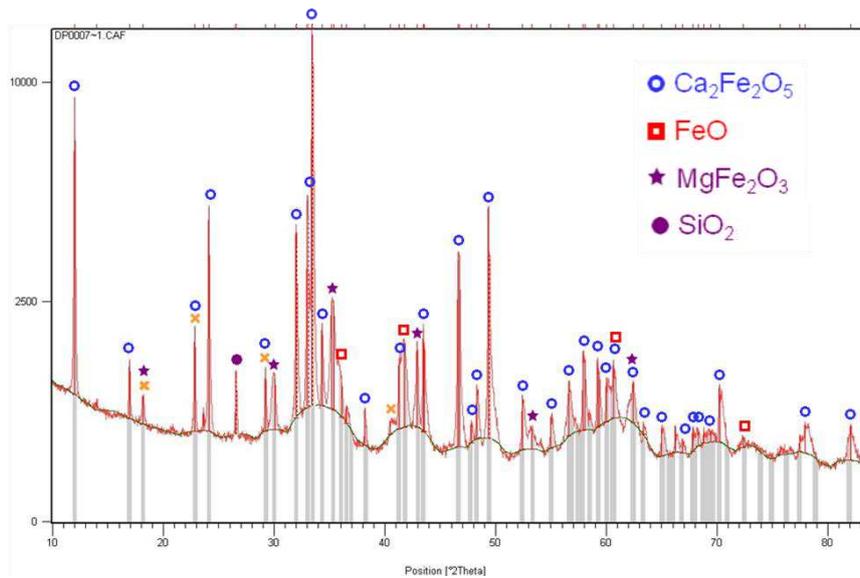


Figure IV-11 : Diffractogramme RX du résidu insoluble du laitier de convertisseur

Le résidu insoluble du laitier de convertisseur est essentiellement constitué d'oxydes de fer et de calcium. Le spectre DRX du résidu insoluble du laitier de convertisseur nous indique que les principales phases cristallines sont ferriques, la forme majoritaire étant composée principalement de C_2F ($Ca_2Fe_2O_5$). On vérifie ainsi l'hypothèse émise lors du calcul de la composition minéralogique du laitier de convertisseur (Tableau IV-5 et Annexe H), i.e. que le C_2F détecté par diffractométrie des rayons X sur le laitier de convertisseur se trouve uniquement dans le résidu insoluble. Les composés ferriques présents dans le résidu insoluble ne sont pas réactifs.

1.2.2.2 Caractérisation des fractions granulométriques de grains

Les caractérisations chimiques élémentaires des 7 fractions granulométriques du laitier de silicomanganèse ont été réalisées par FX. La Figure IV-12 présente la composition chimique des fractions de laitier (points), notamment les oxydes majeurs, la teneur en fer ainsi que la composition du laitier pris intégralement (pointillés). Les valeurs numériques des analyses sont présentées dans l'annexe I.

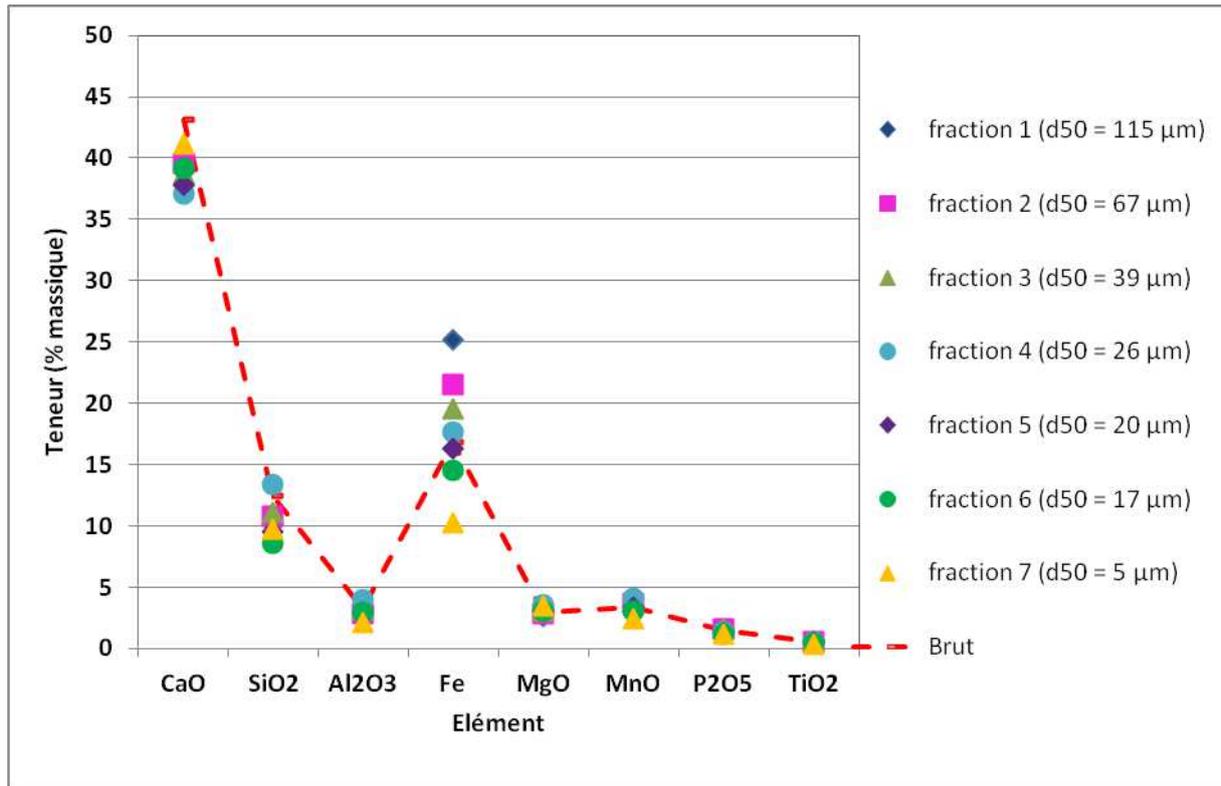


Figure IV-12 : Composition chimique élémentaire des fractions de laitier de convertisseur et du laitier dans son intégralité

On observe une différence de composition chimique en fer entre toutes les fractions de laitier. La variation de la teneur en fer pour les 7 fractions du laitier de convertisseur est reportée dans la Figure IV-13.

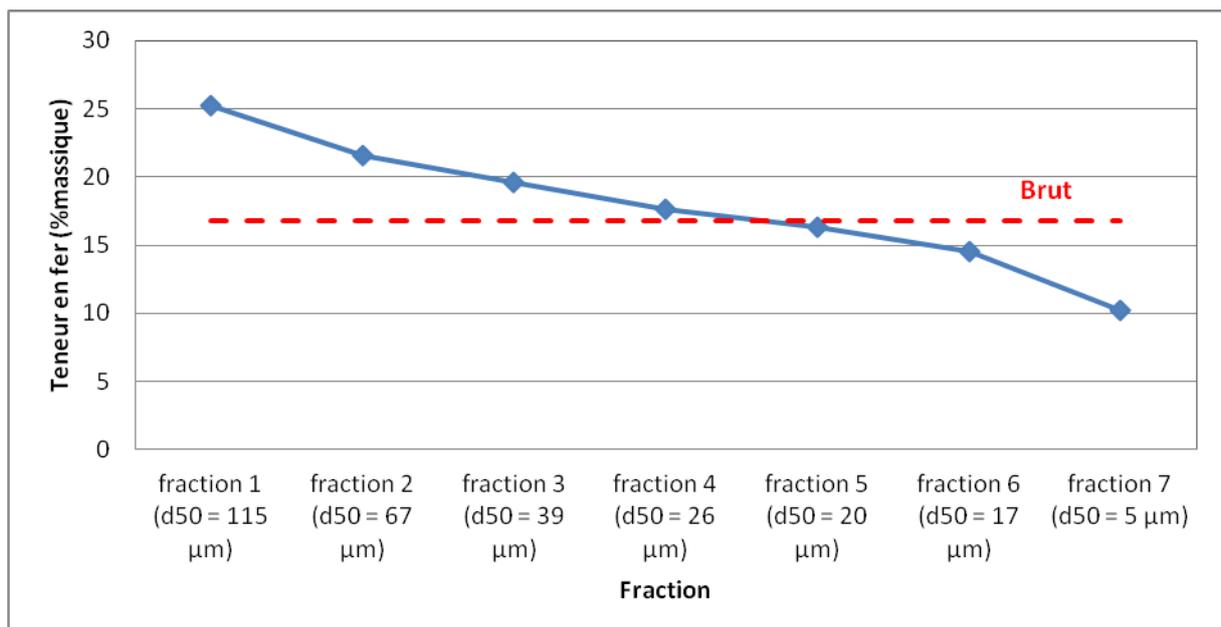


Figure IV-13 : Teneur en fer en fonction de la fraction granulométrique pour le laitier de convertisseur

La teneur en fer est plus importante dans les fractions les plus grossières. La présence du fer est donc une cause de la limite de broyage du laitier, les composés contenant du fer étant moins facilement broyable que les autres composants du laitier (par exemple les oxydes majeurs).

Les différentes fractions de laitier présentent moins de calcium (CaO) que le laitier brut. Cette différence est due à la dissolution de chaux dans l'eau lors de l'étape de séparation granulométrique. En effet, il se forme un film blanc caractéristique à la surface de l'eau. Une grande partie de cette chaux hydratée très rapidement est donc perdue lors de la préparation de l'échantillon (filtration, séchage...) pour analyse.

2 Réactivité des laitiers

Les caractérisations granulométrique, chimique, minéralogique et microstructurale des laitiers étudiés nous ont permis de montrer qu'ils présentent des potentialités pour une valorisation dans le domaine des matériaux cimentaires grâce à des granulométries adaptées, des compositions chimiques proches des ciments et de bons états de surface pour cette utilisation. Ce type de matériau, ajouté dans la formulation du système cimentaire, a pour objectif de participer à la prise et au développement des résistances mécaniques de ce système. Il doit donc être actif. L'activité des trois laitiers étudiés a été évaluée grâce à deux tests : le premier évalue l'activité pouzzolanique, et le second évalue l'hydraulicité.

2.1 *Activité pouzzolanique*

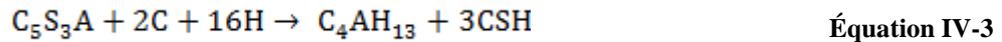
Un matériau pouzzolanique contient de la silice réactive et réagit avec la portlandite ($\text{Ca}(\text{OH})_2$) en présence d'eau pour former des C-S-H mécaniquement résistants. L'essai Chapelle, présenté dans le chapitre 2, permet d'évaluer l'activité pouzzolanique d'un matériau. Pour cet essai, la portlandite fixée par le matériau est dosée afin de mettre en avant sa consommation par le matériau pouzzolanique lors de l'essai. Le test a été réalisé, sur les laitiers étudiés ainsi que sur deux additions minérales utilisées dans la formulation de matériaux cimentaires et connus pour leur caractère pouzzolanique (cendres volantes et fumées de silice). Les résultats de ces tests sont présentés dans le Tableau IV-8.

Tableau IV-8 : Résultats de l'essai chapelle d'après NF P 18-513 [NF P 18-513, 2010]

<i>Matériau</i>	<i>mg de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ fixé par le matériau</i>
Laitier de haut fourneau	453
Laitier de silicomanganèse	573
Laitier de convertisseur	0
Cendres volantes	640
Fumées de silice	1564

D'après ces résultats, dans un premier temps on peut prétendre que le laitier de haut fourneau et le laitier de silicomanganèse présentent une activité pouzzolanique, cette propriété a déjà été décrite par Frias pour le laitier de silicomanganèse [Frias *et al*, 2006]. Ces deux laitiers fixent respectivement 453 et 573 mg de portlandite. Ces valeurs sont proches du résultat de l'essai réalisé sur les cendres volantes, matériau connu et utilisé pour son pouvoir pouzzolanique. Cependant, lors de l'essai, il se peut que la chaux réagisse avec les laitiers sans pour autant que la réaction soit considérée comme pouzzolanique. Cela est constaté lors de l'hydratation d'un matériau cimentaire où la chaux joue un rôle dans la formation des C-S-

H. Ce mode d'hydratation par activation calcique, distinct de la réaction pouzzolanique, est connu pour le laitier de haut fourneau [Divet, 2006]. Cette réaction s'effectue pour le laitier de haut fourneau suivant la réaction suivante.



La chaux fixée par le laitier, déterminée d'après l'essai Chapelle, correspondrait aux deux moles de chaux présentes dans la réaction d'hydratation du laitier de haut fourneau (Eq. IV-3). La réaction d'hydratation du laitier de silicomanganèse n'est pas encore été décrite à ce jour dans la littérature.

Nous pouvons donc penser que ces deux laitiers ne présentent pas de caractère pouzzolanique. D'après Largent, un matériau pouzzolanique est nécessairement acide (car il présente une forte quantité de silice) [Largent, 1978]. Or le laitier de silicomanganèse présente une forte quantité de composés basiques tels que la chaux. La caractérisation élémentaire, par le biais de l'attaque acide sélective, a mis en avant le fait que ce laitier ne présente qu'une part faible de résidu insoluble acide qui est nécessairement inerte ou pouzzolanique d'après Largent.

La partie acide de ces laitiers a donc été isolée par une attaque acide sélective à l'acide nitrique dilué au 1/50ème et un test de pouzzolanité Chapelle a été réalisé sur ce résidu.

D'autre part le laitier de convertisseur ne présente pas de caractère pouzzolanique d'après l'essai Chapelle. Ce laitier contient également un résidu insoluble acide, qui peut aussi être pouzzolanique, mais qui est composé principalement d'inertes (C_2F , oxydes de fer). Les résultats des tests Chapelle réalisés sur les résidus insolubles sont présentés dans le Tableau IV-9.

Tableau IV-9 : Résultats de l'essai chapelle sur les résidus insolubles du laitier de silicomanganèse et du laitier de convertisseur

<i>Matériau</i>	<i>mg de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ fixé par le matériau</i>
Résidu insoluble du laitier de silicomanganèse	0
Résidu insoluble du laitier de convertisseur	0

Le résidu insoluble du laitier de convertisseur n'est pas pouzzolanique d'après l'essai Chapelle. Le résidu insoluble du laitier de silicomanganèse ne présente pas, lui non plus, de caractère pouzzolanique. La consommation de chaux dans le milieu réactionnel observée lors de l'essai Chapelle sur le laitier de silicomanganèse dans son intégralité peut provenir d'une réaction d'hydratation du laitier avec la participation d'un agent basique dans la réaction

d'hydratation. Afin de valider cette hypothèse, un test d'hydratation par un agent basique, la potasse, a été réalisé. Ce test est présenté dans la partie suivante. Les laitiers de l'étude ne présentent donc pas de caractère pouzzolanique. Nous allons désormais déterminer si ces laitiers présentent un caractère hydraulique.

2.2 *Hydraulicité*

Pour être utilisés en tant qu'addition cimentaire, les laitiers doivent participer aux réactions permettant de former des systèmes cimentaires durcis. Les matériaux utilisés dans les systèmes cimentaires présentent le plus souvent un caractère hydraulique. Le laitier de haut fourneau est connu comme présentant un caractère dit hydraulique latent. Il a besoin de l'aide d'un agent activateur pour pouvoir accélérer l'hydratation. Lors de la mise en solution du laitier de haut fourneau dans l'eau neutre, l'alumine présente dans le laitier forme un gel solide autour des grains de laitier, ce qui bloque l'hydratation. Cette opération se produit dans un domaine de pH entre 4 et 8 à 10 comme illustré dans la Figure IV-14.

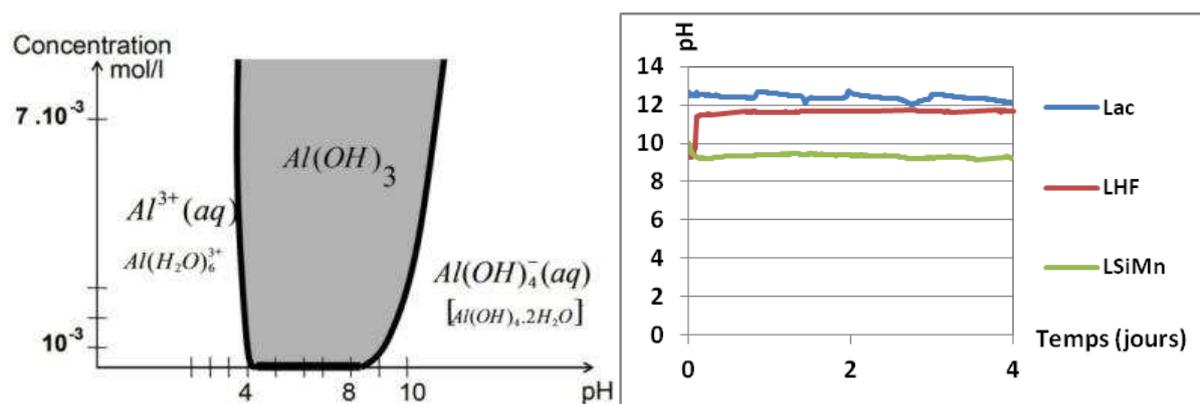


Figure IV-14 : Domaine de stabilité du gel d'alumine ($Al(OH)_3$) [Lamberet *et al*, 2008] et suivi du pH des laitiers de l'étude

Le laitier de silicomanganèse et le laitier de haut fourneau présentent une quantité d'alumine équivalente (autour de 13%). Le même phénomène risque donc de se produire lors de la mise en solution du laitier de silicomanganèse. La Figure IV-14 présente un suivi sur 4 jours du pH des trois laitiers de l'étude. L'essai est réalisé dans de l'eau distillée à un pH initialement neutre. Le pH de la solution comportant du laitier de silicomanganèse se trouve dans la zone de prédominance du gel d'alumine (pH voisin de 9). Ce laitier présente un risque de formation de gel d'alumine et donc de ne pas parvenir à se dissoudre lors de son utilisation dans un système cimentaire, c'est-à-dire de ne pas participer à la formation d'hydrates. On note que le pH du laitier de haut fourneau se trouve à la limite de la zone favorable à la formation du gel d'alumine. La voie pour éviter la formation de ce gel est d'augmenter le pH du milieu réactionnel pour atteindre une zone de pH supérieure à la zone de prédominance du gel

d'alumine. Des activateurs sont utilisés pour augmenter le pH du milieu afin de permettre au laitier de s'hydrater, tels que de la potasse ou du clinker Portland. Le pH du laitier de convertisseur est très nettement au-dessus de la zone de prédominance du gel d'alumine. Ce laitier pourra servir d'activateur de laitiers hydrauliques latents.

Un test d'hydratation a été réalisé sur les laitiers sous la forme d'une pâte laitier/eau avec un rapport laitier/eau égal à 0,5. Trois premiers mélanges ont été réalisés à partir des trois laitiers de l'étude, mélangés avec de l'eau distillée. Les résultats de ces trois mélanges sont présentés dans le Tableau IV-10.

Tableau IV-10 : Test d'hydratation sur les laitiers dans l'eau.

Nom	Formulation					Prise ?						
	eau	eau + KOH	LHF	LSiMn	Lac	1j	2j	3j	4j	5j	6j	7j
LHF	X		X			-	-	-	-	-	-	-
LSiMn	X			X		-	-	-	-	-	-	-
Lac	X				X	-	-	-	-	-	-	Oui

Les laitiers de haut fourneau et de silicomanganèse ne présentent pas de pouvoir hydraulique, du moins jusqu'à 7 jours d'hydratation lorsque l'on utilise de l'eau comme milieu réactionnel et que les essais se font sur pâte. Ce phénomène est expliqué par le pH du milieu, ne permettant pas au laitier de se solubiliser afin de former des hydrates. Le laitier de convertisseur présente un comportement hydraulique à partir de 7 jours se manifestant par une prise et un durcissement du mélange laitier/eau.

Quatre mélanges supplémentaires, présentés dans le Tableau IV-11 ont été réalisés dans le but d'illustrer le caractère hydraulique latent du laitier de haut fourneau et du laitier de silicomanganèse et l'effet de l'ajout d'un activateur basique. Pour cela, deux activateurs ont été utilisés, de la potasse et le laitier de convertisseur de l'étude. Les résultats de ces tests sont présentés dans le Tableau IV-11.

Tableau IV-11 : Test d'hydratation sur les laitiers dans une eau alcalinisée et pour deux mélanges de laitiers.

Nom	Formulation					Prise ?						
	eau	eau + KOH	LHF	LSiMn	Lac	1j	2j	3j	4j	5j	6j	7j
KOH LHF		X	X			Oui
KOH LSiMn		X		X		Oui
Lac LHF	X		X		X	-	Oui
Lac LSiMn	X			X	X	-	-	Oui

L'effet de l'activation des laitiers de haut fourneau et de silicomanganèse sur leur hydratation est observable très rapidement. En effet, l'ajout de potasse implique un durcissement des pâtes de ciment dès le premier jour pour les deux laitiers. La Figure IV-15 présente les pâtes durcies pour ces deux mélanges. L'ajout de laitier de convertisseur (50%) implique également un durcissement des pâtes de laitier. Le laitier de convertisseur est donc un bon activateur de laitiers hydrauliques tels que le laitier de haut fourneau et le laitier de silicomanganèse.

<i>Formule</i>	<i>Activateur</i>	<i>Durcissement</i>	<i>Illustration</i>
LHF	Potasse	1 jour	
LSiMn	Potasse	1 jour	
LHF	Lac (50%)	2 jours	
LSiMn	Lac (50%)	3 jours	
Lac	non	7 jours	

Figure IV-15 : Photographie des pâtes de laitier ayant prises et durcies, temps de prise.

Conclusions

Le laitier de haut fourneau moulu est un matériau amorphe, riche en oxydes de calcium, de silicium et d'aluminium. Ce laitier présente un caractère dit hydraulique latent car sa cinétique d'hydratation est lente dans l'eau pure et augmente significativement en présence d'un agent activateur basique tel que la potasse, la chaux, et le ciment portland, voire le laitier de convertisseur. Cette caractéristique fait du laitier de haut fourneau un matériau valorisable dans le domaine de la formulation de liants hydrauliques pour la fabrication de bétons ou de mortiers à condition d'ajouter un activateur.

Le laitier de silicomanganèse broyé est un matériau amorphe, composé principalement d'oxyde de silicium, d'aluminium, de calcium, de magnésium et de manganèse. Il se présente sous la forme d'une poudre très fine lorsqu'il est broyé et l'analyse EDX montre qu'il est homogène d'un point de vue chimique. Le laitier de silicomanganèse se différencie du laitier de haut fourneau par sa teneur en manganèse (10%) qui peut être un inhibiteur pour l'hydratation du laitier. Il présente une teneur en résidu insoluble de 10% dont la composition chimique est proche de celle de la partie soluble du laitier. Le laitier de silicomanganèse présente deux domaines granulométriques qui ne différencient pas du point de vue de leurs compositions chimiques. Les résultats obtenus lors du test Chapelle sur résidu insoluble suggère que le laitier de silicomanganèse ne présente pas de pouvoir pouzzolanique. Le caractère hydraulique latent mis en avant par les tests d'hydratation est la cause d'une consommation de chaux observée lors du test Chapelle sur un matériau dans son ensemble. Ces propriétés permettent de penser que le laitier de silicomanganèse pourrait être valorisé en tant qu'addition dans la fabrication de liants cimentaires avec l'ajout d'un agent basique permettant d'activer son hydratation.

Le laitier de convertisseur broyé est cristallisé et ses principales phases minéralogiques sont la portlandite, des ferrites de calcium, des silicates de calcium et de la chaux. Le laitier de convertisseur est riche en oxydes de calcium, de fer et de silicium pour sa partie réactive. Il contient un fort taux de résidu insoluble (23%) composé principalement de ferrites de calcium (phases inertes). Dans sa partie réactive, le laitier de convertisseur présente 10% de portlandite et 3,6% de chaux libre. Du point de vue de la microstructure, nous observons dans le laitier brut les nodules de chaux (de l'ordre de 50 μm) inclus dans les grains de laitier. Le laitier de convertisseur broyé est homogène au niveau de sa distribution granulométrique et par analyse EDS, on peut facilement différencier les grains composés de fer des autres grains du laitier. La forte teneur en chaux et en portlandite sont les caractéristiques principales qui sont intéressantes en vue de sa valorisation comme addition pour les liants hydrauliques en tant que composant cimentaire lui-même ou en tant qu'activateur basique de matériaux hydrauliques latents tels que les laitiers de haut fourneau ou de silicomanganèse.

Références bibliographiques

Divet L, Le Roy. R, Van Rompaey. G, (2006), Hydratation des laitiers de haut fourneau, Rapport LCPC.

ECLAIR. (2010), Evaluation environnementale du Comportement d'un Laitier LD utilisé en Infrastructure Routière, Projet ANR.

Frias. M, Rodriguez. C, (2008), Effect of incorporating ferroalloy industry wastes as complementary cementing materials on the properties of blended cement matrices, Cement and Concrete Research, n°30, p.212-219.

Frias. M, Sanchez de Rojas. I, Santamaria. J, Rodriguez. C, (2006), Recycling of silicomanganese slag as pozzolanic material in Portland cements : Basic and engineering properties, Cement and Concrete Research, n°36, p.487-491

Lamberet, S., Guinot, D., Lempereur, E., Talley, J., Alt, C. (2008) Field investigations of high performance calcium aluminate mortar for wastewater applications – Calcium aluminate Cements, proceedings of the centenary Conference, Avignon, 30 June – 2 July 2008. Fentiman CH, Mangabhai RJ and Scrivener KL. (editors). IHS BRE Press, 2008, EP94. ISBN 978-1-84806-045-6.

Largent. (1978), Estimation de l'activité pouzzolanique, recherche d'un essai, Bulletin de liaison des ponts et chaussées, n° 93.

Mahieux. P.Y, Aubert. J.E, Escadeillas. G, (2009), Utilization of weathered basic oxygen furnace slag in the production of hydraulic road binders, Construction and Building Materials, n°23, p.742-747.

LCPC (2002). **Méthodes d'essais des LPC n°58** – Caractéristiques microstructurales et propriétés relatives à la durabilité des bétons, 2002.

NF P 18-513. (2010), Metakaolin, addition pouzzolanique pour bétons – Définition, spécification, critères de conformité.

Chapitre V – Etude de l’hydratation de systèmes cimentaires binaires

La caractérisation chimique et minéralogique ainsi que l’étude de la réactivité des laitiers a été présentée dans le chapitre 4. Ces études ont permis de montrer que les laitiers de haut fourneau et de silicomanganèse, proches du point de vue de leur composition chimique, mise à part la teneur en manganèse, sont des matériaux hydrauliques latents. Le laitier de convertisseur présente des composés minéraux rencontrés dans les ciments. Il est très riche en calcium, notamment sous la forme de silicates de calcium ou de portlandite. Mais ces composés sont en moins grande quantité et leurs hydraulicités est nettement moins bonne que celle d’un ciment du fait de la présence de résidus insolubles riches en fer et inertes.

Les laitiers peuvent donc participer au développement des systèmes cimentaires. Pour démontrer cette faisabilité, des formules binaires ciment/laitier ont été fabriquées sous la forme de mortiers normalisés. Des tests de résistances mécaniques à la compression ont été réalisés sur ces formulations afin de montrer l’activité des laitiers dans une formulation cimentaire. La microstructure des formulations par imagerie MEB a été également examinée ainsi qu’un suivi de l’hydratation à l’aide des techniques de caractérisation minéralogiques (DRX et ATG). L’hydratation des systèmes cimentaires à base de laitier de convertisseur et de silicomanganèse ne sont pas encore parfaitement connus. Plusieurs études ont porté sur leurs réactivités en caractérisant les hydrates qui se forment par analyse minéralogique, mais ne présentent pas de mécanismes d’hydratation du laitier de convertisseur ou de silicomanganèse [Mahieux *et al*, 2009, Kourounis *et al*, 2007, Frias *et al*, 2006, Frias *et al*, 2008, Belhadj *et al*, 2013]. Le chapitre suivant présente les résultats des travaux réalisés sur les laitiers de notre étude.

1 Formulation de systèmes cimentaires

Cinq formulations ont été réalisées, sous la forme de mortiers normalisés [NF EN 196-1, 2006], dans le but d'observer l'activité des laitiers dans des systèmes cimentaires binaires avec une base de ciment Portland. La partie liante de la première formule est composée uniquement du ciment Portland CEM I et ce mortier est utilisé comme référence pour notre étude. Les parties liantes des quatre autres formulations sont toutes composées de 50% du ciment Portland et sont différenciées par l'autre moitié de leur partie liante (trois formulations à base des différents laitiers et une formulation à base de filler calcaire présentant un profil granulométrique proche des laitiers broyés). Compte tenu que le filler calcaire est un matériau peu actif chimiquement, voire inerte, la formulation à base de filler a été réalisée dans un but de comparaison avec les formulations binaires à base de laitier afin de mettre en avant la réactivité des laitiers. Cette comparaison a été réalisée uniquement pour la résistance mécanique à la compression. Les systèmes cimentaires, élaborés sous la forme de mortiers normalisés, sont composés de sable, de liant (ciment, ou mélange ciment/laitier ou mélange ciment/filler) et d'eau. La méthode de fabrication de ces éprouvettes est présentée dans le chapitre 2. Le Tableau V-1 présente les liants utilisés et l'appellation des formulations, qui seront utilisées lors de ce chapitre.

Tableau V-1 : formulations binaires des mortiers normalisés réalisés

<i>Formule</i>	<i>Ciment CEM I</i>	<i>Laitier de haut fourneau</i>	<i>Laitier de convertisseur</i>	<i>Laitier de silicomanganèse</i>	<i>Filler calcaire</i>
<i>Diamètre médian (μm)</i>	14,46	12,6	7,9	6,2	4
F 1 - 100% CEM I	100%	-	-	-	-
F 2 - 50% LHF	50%	50%	-	-	-
F 3 - 50% Lac	50%	-	50%	-	-
F 4 - 50% LSiMn	50%	-	-	50%	-
F 5 - 50% filler	50%	-	-	-	50%

La Figure V-1 présente un cliché des éprouvettes 4x4x16 cm obtenues avec les formules 1 à 4. On note que la couleur initiale du laitier, avant qu'il soit utilisé dans la formulation cimentaire, joue un rôle sur la couleur de l'éprouvette. Les laitiers de haut fourneau et de

silicomanganèse sont de couleurs claires (blanc et gris) et le laitier de convertisseur broyé est de couleur marron.

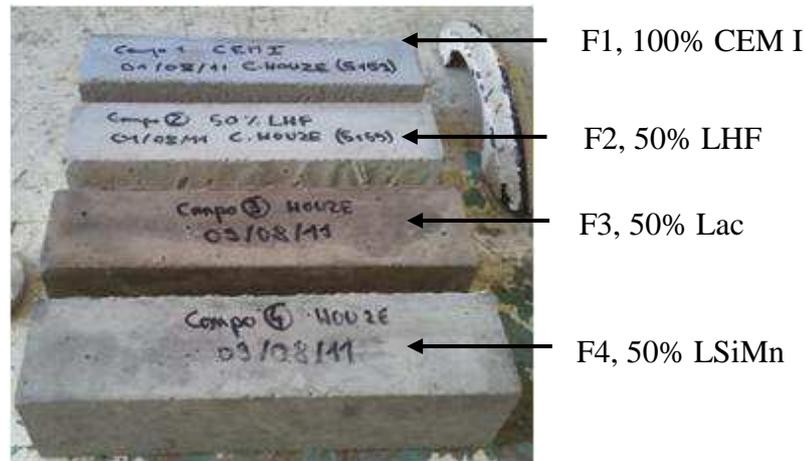


Figure V-1 : Apparence des mortiers sans et avec les différents ajouts de laitiers

Les temps de prise des formules, mesurés à l'aide d'un prisomètre à aiguille Vicat d'après la norme NF EN 196-3 [NF EN 196-3+A1, 2009], sont présentés dans le Tableau V-2.

Tableau V-2 : Temps de prise initial des formules binaires sous forme de mortiers normalisés

<i>Formule</i>	<i>Temps de prise initial</i>
F1 - 100% CEM I	2h30
F2 - 50% LHF	2h30
F3 - 50% Lac	2h40
F4 - 50% LSiMn	2h50
F5 - 50% filler	2h30

Les temps de prise mesurés pour les cinq formules varient entre 2h30 et 2h50. Le remplacement de la moitié du ciment par du laitier ou du filler calcaire dans la formulation ne modifie pas sensiblement leurs temps de prise initiaux. Les différentes éprouvettes de mortier ont été conservées dans une atmosphère humide à 90+/-10% HR pendant une durée de 2, 7, 28 et 90 jours. Une partie des éprouvettes est destinée à subir un essai mécanique. L'autre partie des éprouvettes de mortiers est destinée à l'étude de l'hydratation des systèmes cimentaires par microscopie électronique à balayage et par analyse minéralogique.

2 Résistance mécanique à la compression des systèmes cimentaires

L'activité des laitiers peut être mise en évidence en déterminant la résistance mécanique des systèmes cimentaires à base de laitier par rapport aux deux formulations utilisées comme témoins servant de limite haute (formulation à base uniquement de ciment) et limite basse (formulation comportant du filler calcaire, très peu réactif, voire inerte, en quantité égale à celle utilisé pour les formulations à base de laitier). Le suivi des résistances mécaniques a été réalisé jusqu'à 90 jours de conservation en atmosphère humide. Ce type d'essais mécaniques a déjà été réalisé dans d'autres études. Les ciments au laitier de haut fourneau sont connus pour être une bonne alternative aux ciments ordinaires [Alexandre *et al*, 1988]. Une formulation cimentaire à base de laitier de convertisseur (avec un taux de remplacement du ciment de 45%) présente une résistance mécanique à la compression de 40 MPa à 90 jours dans l'étude de Kourounis [Kourounis *et al*, 2007] et de 24 MPa à 90 jours pour le mélange proposé par Mahieux [Mahieux *et al*, 2009] avec un taux de remplacement de 50 %. Une formulation cimentaire à base de laitier de silicomanganèse (taux de remplacement de 15%) présente une résistance mécanique à la compression de 45 MPa à 28 jours dans l'étude de Frias [Frias *et al*, 2006]. Les résultats des essais de résistance mécanique à la compression réalisés sur nos formulations sont donnés dans le Tableau V-3, et l'évolution des résistances mécaniques à la compression en fonction du temps sont présentées dans la Figure V-2.

Tableau V-3 : Résistance mécanique à la compression des formules binaires

	<i>Résistance à la compression (MPa)</i>			
	2 jours	7 jours	28 jours	90 jours
F 1 - 100% CEM I	40,5 +/-0,3	50,1 +/-1,5	64,0 +/-1,5	71,1 +/-0,7
F 2 - 50% LHF	19,0 +/-0,3	34,9 +/-0,9	52,9 +/-1,5	64,0 +/-1,4
F 3 - 50% Lac	13,2 +/-0,1	23,5 +/-0,2	34,4 +/-0,4	38,0 +/-0,5
F 4 - 50% LSiMn	17,4 +/-0,5	41,4 +/-0,4	57,9 +/-0,9	63,7 +/-1,0
F 5 - 50% Filler	11,7 +/-0,6	17,7 +/-0,2	27,1 +/-0,3	28,2 +/-1,0

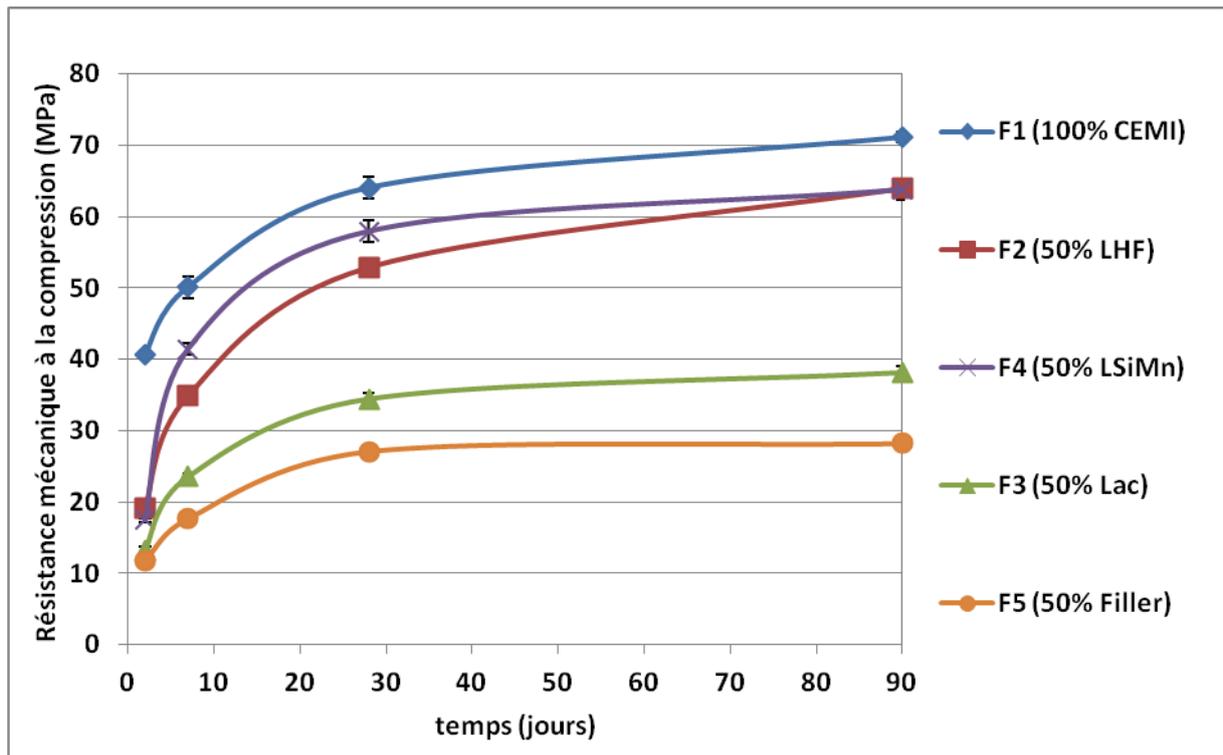


Figure V-2 : Résistance mécanique à la compression des formules binaires

L'indice d'activité du laitier (i_a) permet de déterminer la réactivité d'un laitier de haut fourneau à une échéance donnée ; il est défini selon la norme européenne pour le laitier de haut fourneau [NF EN 15167-1, 2006] :

$$i_a = \frac{R_c(\text{mortier } 50/50)}{R_c(\text{mortier témoin})} \quad \text{Equation V-1}$$

$R_c(\text{mortier } 50/50)$ représente la résistance mécanique en compression d'un mortier dont la partie liante est composée, en masse, de 50 % de laitier granulé de haut-fourneau moulu et de 50 % de ciment courant de type CEM I et $R_c(\text{mortier témoin})$ représente la résistance en compression d'un mortier témoin fabriqué à partir de 100 % du même ciment courant. La norme européenne NF EN 15167-1 indique que cet indice d'activité ne doit pas être inférieur à 0,45 et 0,7 à respectivement 7 et 28 jours pour qu'un laitier granulé de haut fourneau moulu puisse être utilisé dans des bétons, mortiers ou coulis. Ce calcul a été réalisé pour les mortiers avec les trois laitiers et le filler calcaire (Tableau V-4).

Tableau V-4 : indice d'activité (i_a) des laitiers et du filler étudiés

	<i>Réactivité</i> (Cf. chapitre IV)	<i>J2</i>	<i>J7</i>	<i>J28</i>	<i>J90</i>
Laitier de haut fourneau	Hydraulique latent	0,47	0,70	0,83	0,90
Laitier de convertisseur	Hydraulique	0,33	0,47	0,54	0,54
Laitier de silicomanganèse	Hydraulique latent	0,43	0,83	0,90	0,90
Filler calcaire	Inerte	0,28	0,35	0,42	0,39

Les trois laitiers de l'étude possèdent un indice d'activité à 7 jours satisfaisant pour la norme NF EN 15167-1. A 28 jours seuls les laitiers de haut fourneau et de silicomanganèse possèdent un indice d'activité conforme à la norme. L'indice d'activité du laitier de convertisseur étant supérieur à celui du filler calcaire, faisant office de référence pour une activité négligeable, démontre que le laitier de convertisseur est actif dans le développement du système cimentaire.

A partir des résultats de résistance mécanique à la compression obtenus, les trois formulations à base de laitier présentent un développement mécanique supérieur à celui de la formulation à base du matériau inerte (le filler calcaire). Ces résultats sont en adéquation avec l'activité présentée pour chaque laitier dans le chapitre 4.

Cependant les performances mécaniques ne sont pas les mêmes pour chaque formulation, notamment celle à base de laitier de convertisseur en comparaison aux deux autres formulations à base de laitier. Le laitier de convertisseur étant le laitier le moins réactif d'après les tests d'hydraulicité (Cf. chapitre IV), le développement des résistances mécaniques est inférieur à ceux des autres formulations à base de laitier de haut fourneau ou de laitier de silicomanganèse. La quantité et/ou les moins bonnes qualités de C_2S pour le laitier de convertisseur par rapport à ceux du ciment Portland pourrait également expliquer la différence de performance obtenue par rapport à la formulation uniquement composée de ciment.

Les performances mécaniques au jeune âge (à 2 jours) des trois formulations à base de laitier sont inférieures à celles de la formulation exclusivement composée de ciment pour la partie liante. En effet, on observe une résistance mécanique environ 50% plus faible pour les formulations à base de laitier de haut fourneau ou de silicomanganèse et près de 70% plus faible pour la formule à base de laitier de convertisseur. A deux jours, les laitiers ne participent que très peu au développement des résistances mécaniques. Ce phénomène peut être dû, pour les laitiers de haut fourneau et de silicomanganèse, à l'hydraulicité latente et à l'activation plus lente des laitiers par rapport au développement des hydrates du ciment.

A partir de 7 jours, l'écart en performances mécaniques est réduit entre les formules à base de laitier de haut fourneau et de silicomanganèse et l'effet du laitier de convertisseur sur l'activité est observable en comparaison à la formule à base de filler calcaire. Cela prouve que ces laitiers participent au développement des résistances mécaniques des formulations de mortier. La basicité de la pâte de ciment permet d'activer ces laitiers hydrauliques latents. On note que le laitier de silicomanganèse, pourtant plus difficile à activer que le laitier de haut fourneau d'après les tests d'activation réalisés dans le chapitre 4 et qui présente un part de résidus inerte, est plus performant à 7 et 28 jours que le laitier de haut fourneau. La granulométrie du laitier de silicomanganèse, plus fine d'après la caractérisation réalisée dans le chapitre III, améliore la compacité des formulations et peut expliquer cet écart. A 90 jours, les deux formulations présentent la même résistance mécanique. Le laitier de silicomanganèse peut donc être, lorsqu'il est mélangé à une même quantité de ciment portland, comparable au laitier de haut fourneau moulu en termes de résistance mécanique.

Les résultats des essais mécaniques diffèrent de ceux cités dans la littérature. Ceci est dû en partie aux différences chimiques et granulométriques entre nos laitiers et les laitiers présentés dans la littérature. Le laitier de convertisseur utilisé par Mahieux [Mahieux *et al*, 2009] présente une granulométrie nettement plus grossière que dans notre cas (le laitier utilisé par Mahieux présente un d_{50} de 80 μm , le laitier de convertisseur de notre étude présente un d_{50} de l'ordre de 5 μm) et donc une accessibilité de l'eau pour la chaux et des silicates de calcium présents dans les grains de laitier moins facile. Ce qui implique une baisse de 20 MPa à 90 jours entre notre formulation à base de laitier et la formulation présentée par Mahieux avec le même taux de remplacement. Dans le cas du laitier de silicomanganèse, Frias [Frias *et al*, 2006] présente un mortier à base de laitier de silicomanganèse qui possède les mêmes performances mécaniques que pour notre formulation (une résistance mécanique à la compression de 60 MPa à 90 jours). Cependant le taux de remplacement est différent (15% pour l'étude de Frias et 50% dans notre cas) ainsi que la surface spécifique Blaine des deux laitiers de silicomanganèse (6600 Blaine dans notre cas contre 4500 Blaine dans le cas de l'étude de Frias). Ces résultats démontrent l'importance de la finesse du laitier lors de leur utilisation dans la formulation de systèmes cimentaire sur les performances mécaniques et leur activité.

Ces premières conclusions sur l'étude des systèmes cimentaires nous démontrent que l'on peut valoriser le laitier de silicomanganèse en tant que composant dans des liants hydrauliques utilisables dans le domaine de la construction comme cela est déjà réalisé pour le laitier de haut fourneau. Les résistances à la compression atteintes pour ces mélanges binaires sont supérieures à 52,5 MPa à 28 jours, classe de résistance des ciments courants [EN 197-1, 2001] souvent utilisée pour les ciments ordinaires, pour les laitiers de haut fourneau et de silicomanganèse. Les performances mécaniques des systèmes ciment/laitier pourraient être

optimisées en modifiant les pourcentages d'additions de laitier. Du point de vue des résistances mécaniques, le laitier de convertisseur est moins performant que le laitier de silicomanganèse, combiné à du ciment, mais il présente un développement de ses résistances mécaniques qui lui est propre comme nous l'avons vu lors du calcul de son indice d'activité, malgré sa faible activité observée lors de tests d'hydratation.

L'activité des laitiers et leur hydratation peuvent être observées par des techniques de caractérisation microstructurale ou par analyse thermique. Ces travaux permettent d'observer la cohésion entre les grains de sable et le liant des systèmes cimentaires et de définir les composés d'hydratation pouvant se former au cours du temps pour des formulations binaires composées du mélange ciment/laitier ou composées exclusivement de ciment. Les résultats de ces travaux sont présentés dans la prochaine partie.

3 Microstructure et hydratation des systèmes binaires

La détermination des résistances mécaniques de plusieurs formulations au laitier a permis de démontrer l'activité des laitiers dans les systèmes cimentaires. Cette activité peut se traduire par le développement d'hydrates propres aux laitiers en plus des hydrates formés par le ciment. Les formulations cimentaires ont donc été étudiées, notamment leurs microstructures afin d'évaluer si les laitier s'incorporent bien dans la matrice cimentaire et participent à la cohésion des pâtes de ciment binaires dans le système cimentaire, ce qui est un indice du bon développement des résistances mécaniques. Un suivi de l'hydratation des formulations cimentaires a également été réalisé par des techniques d'analyse minéralogique (analyse thermique et diffraction des rayons X) permettant de caractériser et de quantifier les hydrates formés lors du développement des systèmes cimentaires. Cette partie présente les travaux réalisés sur la formulation à base de ciment Portland, qui sert de référence et d'élément de comparaison, ainsi que sur les trois formulations à base de laitier. La formulation à base de filler calcaire, réalisée dans le seul but d'élément de comparaison en termes de résistances mécaniques, n'est pas traitée dans cette partie.

3.1 Formulation témoin à base de ciment portland (F1 CEM I)

3.1.1 Microstructure

Les deux clichés présentés dans la Figure V-3 réalisés au microscope électronique à balayage (MEB) présentent la surface d'une fracture fraîche réalisée au marteau sur une éprouvette de la formulation du mortier composé de ciment Portland après 90 jours de maturation.

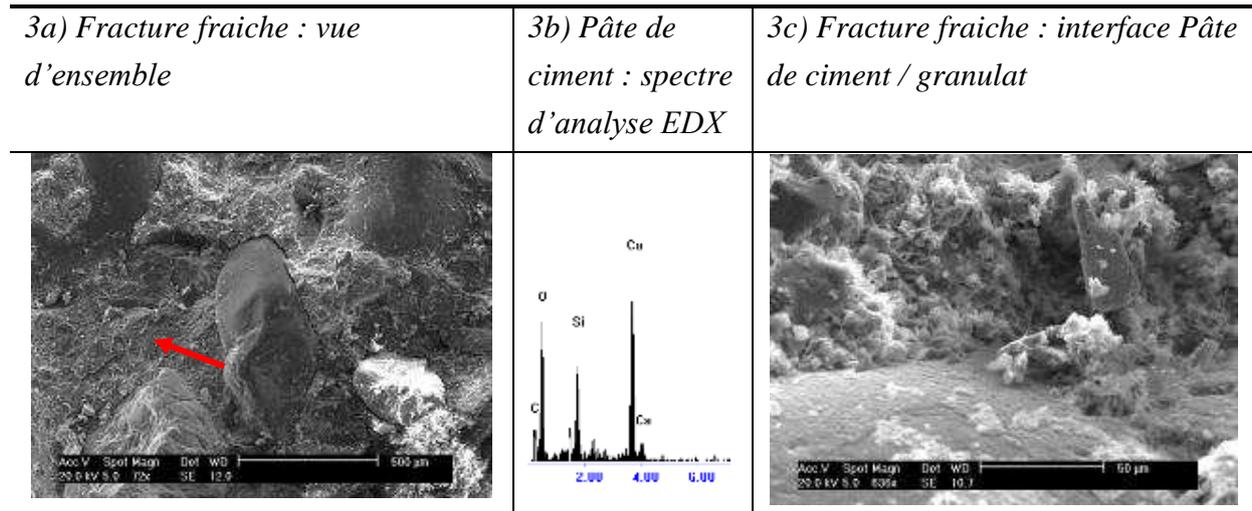


Figure V-3 : Fracture fraîche d'un échantillon de mortier F1 100% CEM I à 90 jours observé au MEB

Le système formé par le liant et par les granulats (sable) est très cohésif. Le spectre EDX correspondant à la pâte de ciment (flèche rouge sur la vue d'ensemble) est présenté dans la Figure V-3. Il contient du silicium, du calcium et de l'oxygène, caractéristique des C-S-H formés. Le carbone détecté correspond au film de carbone réalisé lors de la métallisation de l'échantillon. La Figure V-4 présente un cliché MEB d'une face d'un échantillon de mortier fracturé puis poli. Sur ces mortiers, nous n'avons pas mis en évidence d'hydrates.

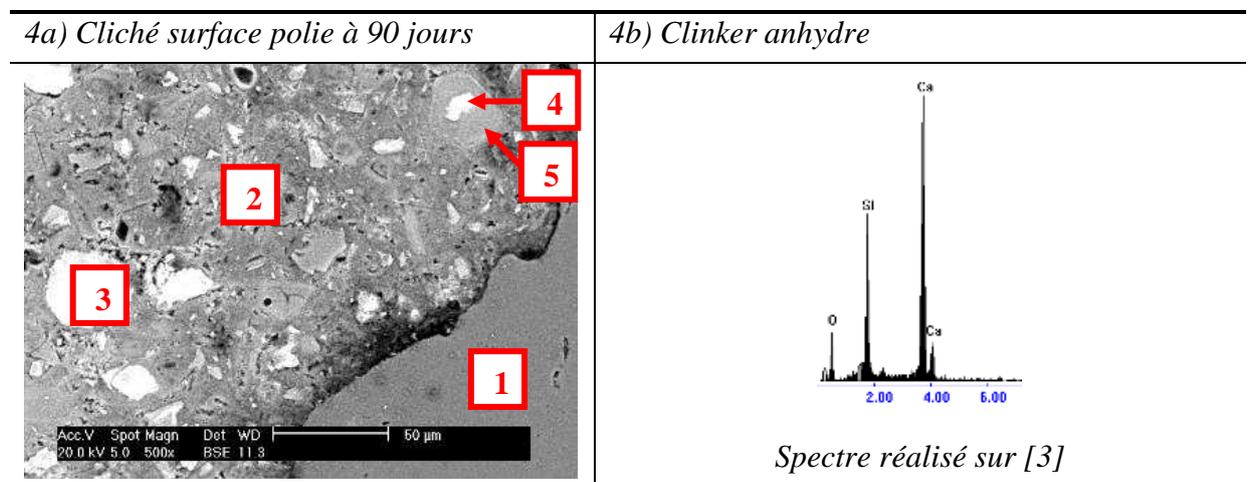


Figure V-4 : Surface polie d'un échantillon de mortier de formule F1 100% CEM I à 90 jours observée par MEB et spectre caractéristique d'un grain de clinker anhydre

Sur ce cliché, nous observons une partie d'un granulats de silice [1], la partie liante hydratée en gris [2] ainsi que des grains de clinker anhydres [3] dont le spectre EDX, présenté dans la Figure V-4, est similaire au spectre EDX du clinker obtenu dans la Figure V-3. Un grain de clinker en cours d'hydratation ([4 et 5] la partie non hydratée [4] et [5] la partie hydratée) montre que ce grain n'est pas encore totalement hydraté.

Une mesure de la porosité à l'eau a été effectuée sur cette formulation. A 100 jours la porosité est de 15,9%. Cette porosité fait état de référence pour les formulations binaires.

3.1.2 Hydratation du ciment Portland

3.1.2.1 Théorie sur l'hydratation du ciment Portland

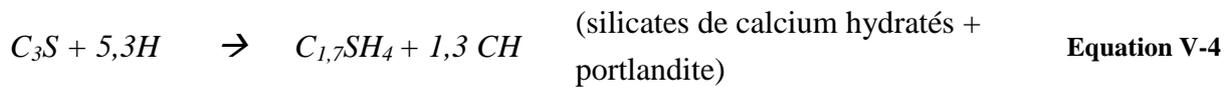
En 1887, Le Chatelier décrit pour la première fois les mécanismes d'hydratation du ciment comme un cycle de dissolution-précipitation [Bogue, 1954] [Powers *et al*, 1946]. Dans un premier temps, les produits anhydres du ciment passent en solution jusqu'à atteindre une sursaturation du milieu. Lorsque les produits de solubilité des éléments en solution sont atteints, il se produit une précipitation des hydrates. La diminution de la concentration des éléments en solution permet un nouveau passage en solution des constituants anhydres. Ce phénomène se produit jusqu'à l'hydratation totale des produits anhydres. Les produits d'hydratation majeurs sont, sous leur notation cimentaire, les silicates de calcium hydratés C-S-H, la portlandite CH, l'ettringite $C_6A\bar{S}_3H_{32}$, et les aluminates de calcium hydraté $C_xA_yH_z$. Après plus de cent ans d'évolution des connaissances et de techniques, les mécanismes de naissance et de croissance des hydrates sont mieux compris. Nous vous présentons le mécanisme d'hydratation proposé par Waller [Waller, 2000], issu de différentes études marquantes portant sur l'hydratation des silicates du ciment.

Au contact de l'eau, le C_3S commence immédiatement à se dissoudre. Un premier type de C-S-H précipite, ce qui provoque un premier pic de dégagement de chaleur. L'hydratation se poursuit ensuite très lentement (période dormante) puis s'accélère, le début de l'accélération coïncidant avec la précipitation de la chaux (formant de la portlandite). A la fin de la période dormante, le degré d'hydratation du C_3S est de quelques pourcent. L'intensité de la réaction (dissolution et précipitation) passe par un maximum et décroît ensuite rapidement. La nature des C-S-H évolue tout au long ces différentes périodes. Après le pic, la réaction se poursuit de plus en plus lentement pendant des temps pouvant atteindre des dizaines d'années. L'hydratation du C_2S est similaire à celle du C_3S , mais est plus lente (10 à 30 fois). Les stœchiométries des C-S-H évoluent au cours de l'hydratation mais on s'accorde à dire que le

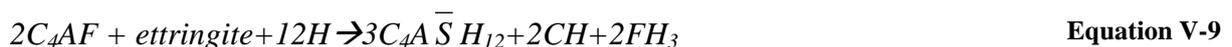
rapport C/S approche une valeur finale de 1,7 [Waller, 2000], ce qui donne les Equation V-2 et Equation V-3 pour l'hydratation des silicates du ciment.



Taylor cité par Waller propose la valeur $y = 3,91$ pour une humidité relative de 100%, cette valeur retombe à 1,96 lorsqu'on baisse cette humidité relative à 11 %. La démonstration de la détermination du coefficient « y » est développée dans l'annexe J. Les réactions stœchiométriques d'hydratation des silicates du ciment portland (pour une humidité relative de 100%) en notation cimentaire sont donc les suivantes :



Il existe d'autres phases présentes dans un ciment Portland. Ces phases, riches en alumine s'hydratent d'après les relations Equation V-6 et Equation V-7 pour le C_3A et les relations Equation V-8 et Equation V-9 pour le C_4AF .



D'après Waller, un ciment moyen produit une quantité approximative de 70% de C-S-H, 20% de portlandite et 10% d'aluminates [Waller, 2000].

3.1.2.2 Hydratation de la formulation F1-CEM I

Dans notre cas, nous retrouvons bien les hydrates formés lors de l'hydratation du ciment Portland (présentés dans le Tableau V-5), les hydrates ont été mis en évidence à partir du diagramme de DRX d'une formulation à base de ciment hydraté pendant 28 jours. Ce diagramme est présenté dans la Figure V-5. Dans les composés minéralogiques caractérisés, le quartz, l'albite, la muscovite et la kaolinite apparaissent. Ces composés proviennent du sable utilisé.

Tableau V-5 : Composés minéralogiques détectés pour F1 CEM I à 28 jours

Ref.	Composé	Composé (notation cimentaire)	Teneur	Nomination	Commentaire
A	SiO ₂	S	++++	Quartz	Sable normalisé
B	Ca(OH) ₂	CH	+	Portlandite	Ciment hydraté
C	CaCO ₃	C \bar{C}	Tr	Calcite	Ciment anhydre ou carbonatation de portlandite
D	Ca ₆ Al ₂ (SO ₄) ₃ (OH) ₁₂ .26 H ₂ O	C ₆ A \bar{S} ₃ H ₃₂	Tr	Ettringite	Ciment hydraté
E	Ca ₃ SiO ₅	C ₃ S	Tr	Silicate de calcium	Ciment anhydre
F	Na Al Si ₃ O ₈		Tr	Albite	Sable normalisé
G	(K,Na)(Al,Mg,Fe) ₂ (Si _{3,1} Al _{0,9}) O ₁₀ (OH) ₂		Tr	Muscovite	Sable normalisé
H	Al ₂ Si ₂ O ₅ (OH) ₄		Tr	Kaolinite	Sable normalisé
I	Ca ₄ Al ₂ O ₆ CO ₃ .11H ₂ O	C _x AH _y	Tr	Carboaluminates de calcium hydraté	Ciment hydraté
J	Ca ₈ Al ₄ O ₁₄ CO ₂ .24H ₂ O	C _x AH _y	Tr	Carboaluminates de calcium hydratés	Ciment hydraté

Dans le Tableau V-5 les teneurs des composés minéraux ou hydratés, mesurées à partir de la hauteur des pics du diagramme de diffraction des rayons X, sont une mesure semi-quantitative. ++++ représente une

très forte quantité, + représente une faible quantité et Tr représente une trace. Dans notre cas, le quartz, issu du sable normalisé, est le composé minéralogique le plus important. La Figure V-5 présente le diagramme de diffraction des rayons X de la formulation F1 à 28 jours.

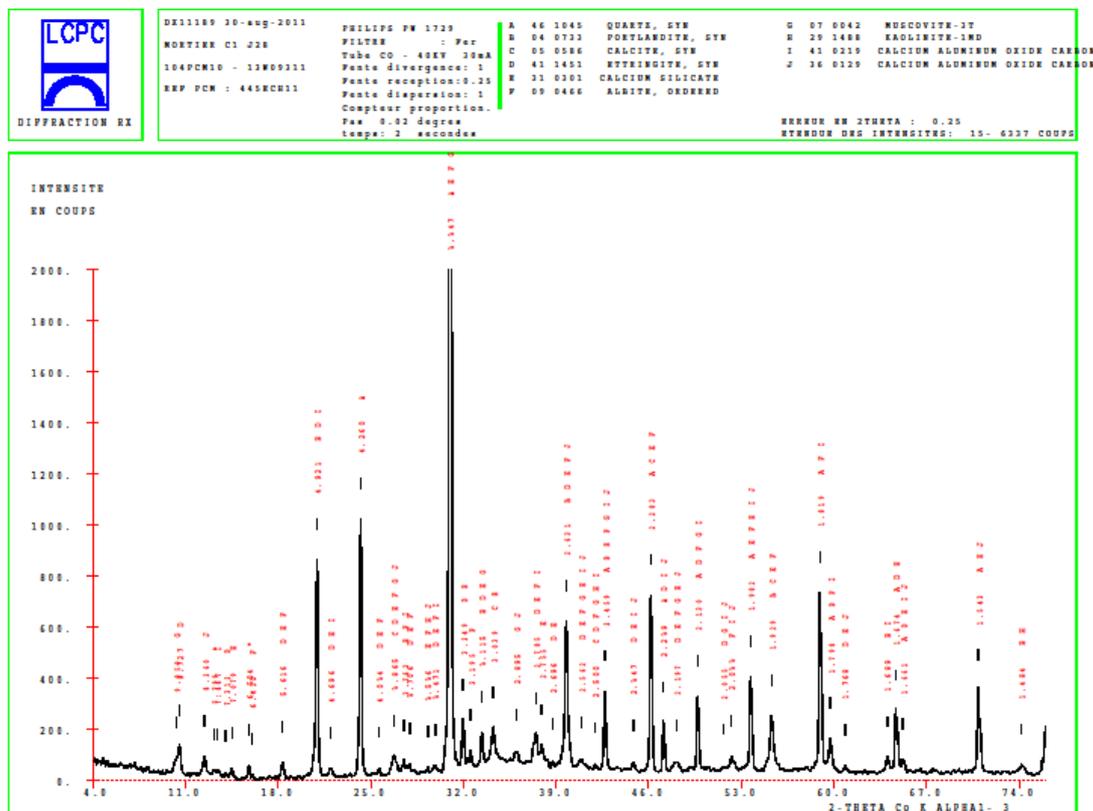


Figure V-5 : Diffractogramme des rayons X de F1 CEM I à 28 jours

Les résultats des analyses DRX (ainsi que les courbes d'analyse thermiques) de la formulation F1 CEM I, font office de référence pour les formulations à base de laitier afin de détecter d'autres hydrates formés, propres aux laitiers. A 28 jours, le diagramme DRX révèle la présence de C_3S , ce qui montre que la formulation n'est pas encore totalement hydratée. A 90 jours, la formulation de mortier présente toujours des traces de C_3S , illustré dans le diagramme des rayons X. Les courbes d'analyse thermique permettent de quantifier les hydrates des formulations cimentaires tels que les C-S-H et la portlandite. La méthode de caractérisation et les pics caractéristiques de ces hydrates sont présentés dans le chapitre II.

La Figure V-6 présente les courbes d'analyse thermique pour la formulation à base de ciment portland à 28 jours. La méthode de détermination des teneurs en C-S-H et en portlandite sont présentées dans le chapitre 2 à partir de la méthode 58 des laboratoires des ponts et chaussées 58 [LCPC 58, 2002]. L'analyse diffractométrique indique que l'ettringite présente dans les formulations se trouve en très faible quantité. Les pertes relatives à l'ettringite et aux C-S-H se trouvent dans la même zone. Compte tenu de la faible présence d'ettringite détecté par

l'analyse diffractométrique, les pertes relatives à l'ettringite seront négligées afin de quantifier les C-S-H.

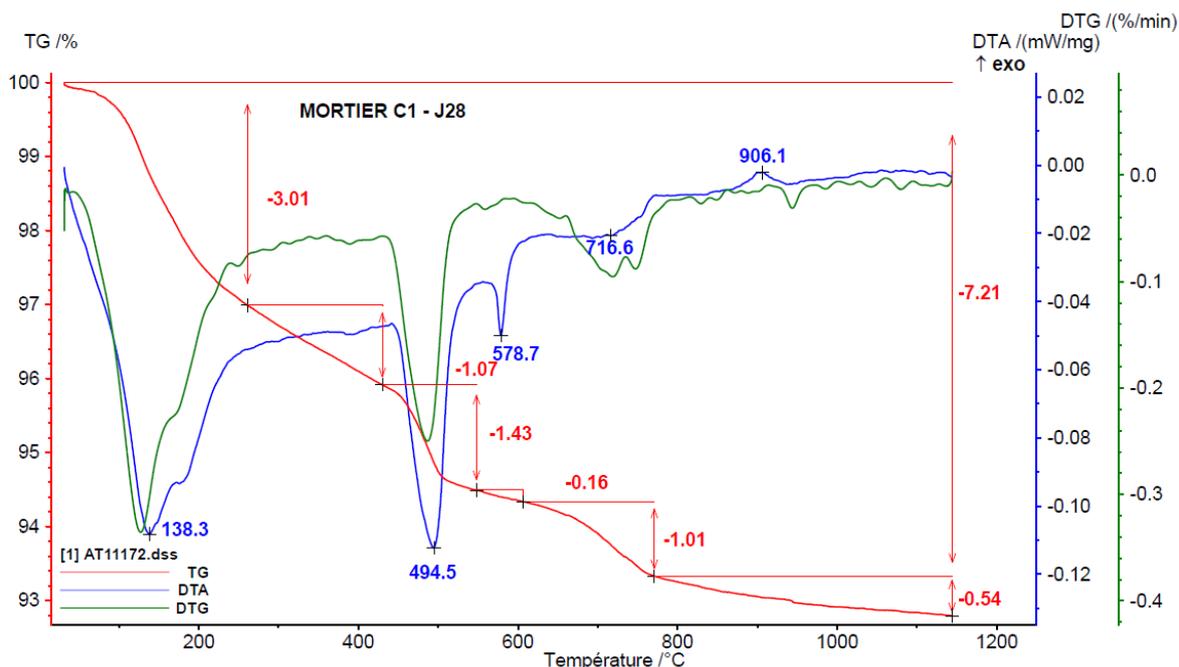


Figure V-6 : Courbes d'analyse thermique de F1 CEM I à 28 jours

Les pertes d'eau reliées aux C-S-H et en portlandite ainsi que les teneurs calculées en C-S-H et portlandite pour toutes les échéances sont présentées dans le Tableau V-6. L'annexe K présente les courbes d'analyse thermiques entre 2 et 90 jours pour la formulation F1. La stœchiométrie des C-S-H dans le système cimentaire a été présentée précédemment, on présente alors les teneurs en $C_{1,7}SH_4$ issus de l'hydratation des silicates du ciment anhydre.

Tableau V-6 : Evolution des teneurs en C-S-H et en portlandite de la formule F1 CEM I

Composition	C-S-H		Portlandite	
	Eau %	Teneur %	Eau %	Teneur %
F1 – J2	2,07	24,15	1,00	4,11
F1 – J7	2,49	29,05	1,23	5,06
F1 – J28	3,01	35,12	1,43	5,88
F1 – J90	3,10	36,17	1,39	5,72

On note que les pertes relevées sont exprimées par rapport à la masse totale de l'échantillon. La formation de C-S-H, issus de l'hydratation du C_2S et du C_3S , apparaît dès les premiers jours, et progresse rapidement à 28 jours. Les silicates de calcium hydratés sont la phase la plus importante dans la pâte de ciment durcie. Ils définissent les principales caractéristiques

mécaniques du système cimentaire. La portlandite elle aussi progresse continuellement. La teneur en portlandite joue également un rôle dans la durabilité, en se développant dans les pores, en tamponnant la solution interstitielle à un pH d'environ 12,5 à 13, mais ne participe pas au développement des résistances mécaniques. Les données issues de l'analyse thermique et de la caractérisation microstructurale seront utilisées à titre de comparaison avec les formules à base de laitier afin de mettre en exergue les avantages et les inconvénients de l'ajout de laitier en remplacement du ciment Portland.

3.2 Formulation à base de laitier de haut fourneau (F2 LHF)

3.2.1 Microstructure

La Figure V-7 présente trois clichés MEB d'une fracture fraîche de la formulation de mortier à base de laitier de haut fourneau à 90 jours de vieillissement.

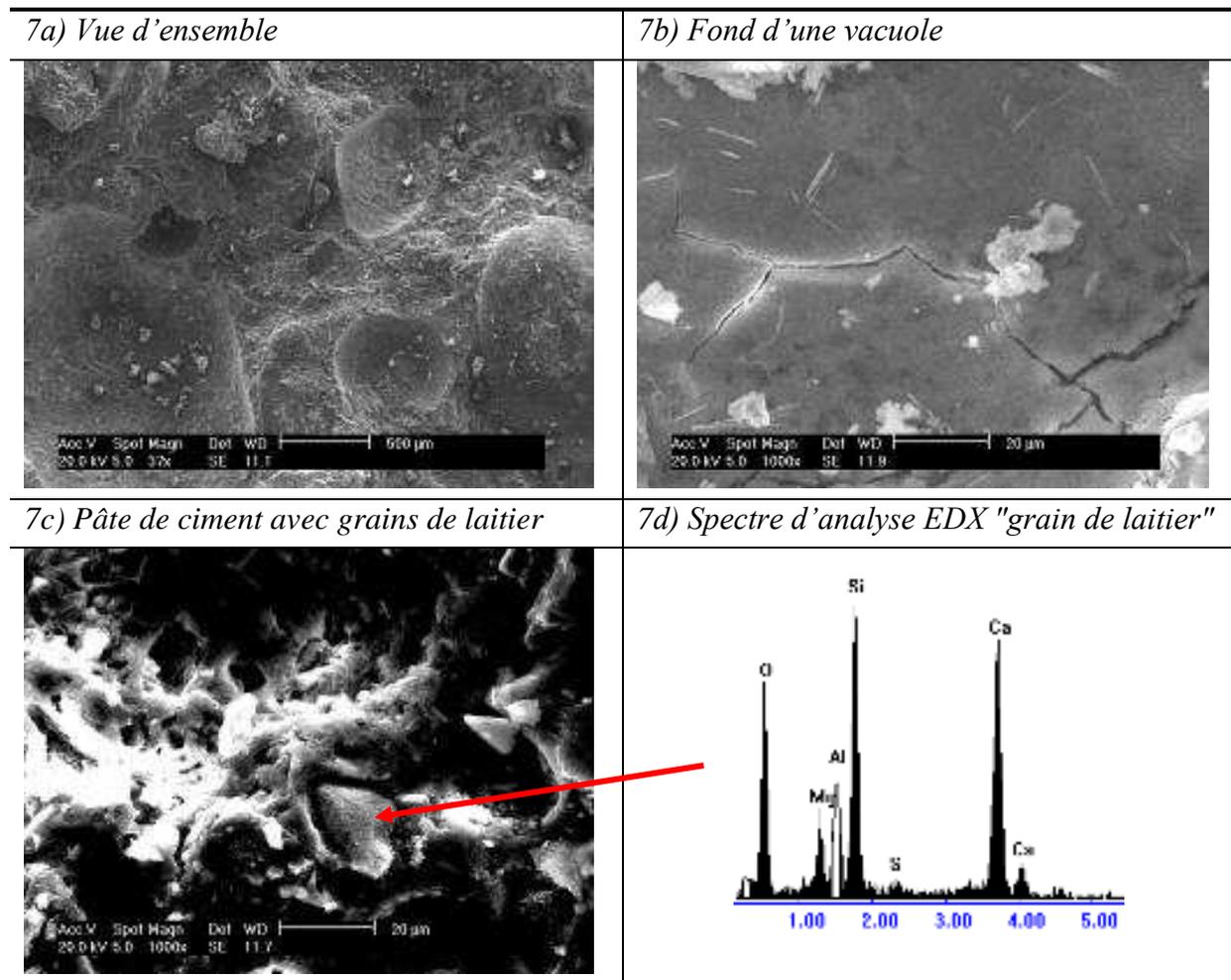


Figure V-7 : Fracture fraîche d'un échantillon de mortier de formule F2 LHF à 90 jours observé au MEB et spectre d'analyse EDX d'un grain de laitier de haut fourneau

Comme pour la première formule, une bonne cohésion de l'ensemble pâte de ciment/granulat est observée. On constate la présence de vacuoles formées par des bulles d'air emprisonnées lors de la fabrication du mortier ou par l'arrachement d'un grain de silice lors de la fracture. Sur la Figure V-7, un grain de laitier anhydre de 20 µm de diamètre est observable (flèche rouge). La Figure V-8 présente un cliché MEB d'une face d'un échantillon de mortier fracturé puis poli à 90 jours. Cette formulation présente une porosité à l'eau à 100 jours de 18,4%. Cette porosité est plus forte que la formulation témoin, ce qui peut la rendre moins résistante mécaniquement.

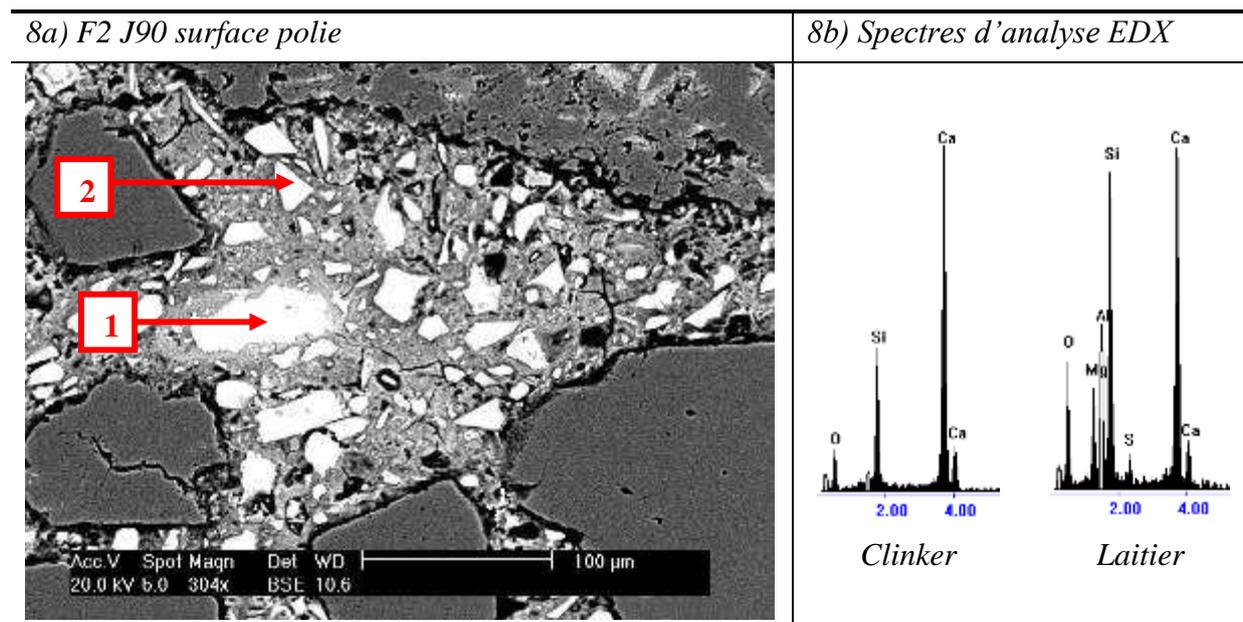


Figure V-8 : Surface polie d'un échantillon de mortier de formule F2 LHF à 90 jours observée par MEB et spectre caractéristique d'un grain de clinker anhydre [1] et d'un grain de laitier de haut fourneau [2]

Dans cette formulation, on distingue deux types de grains anhydres dans la matrice cimentaire du mortier. Les grains de clinker, noté 1 dans la Figure V-8 représentent les grains les plus gros. Très peu de ces grains sont présents en comparaison au deuxième type de grains constitués par les grains de laitier de haut fourneau (noté 2) pas encore dissous, qui se présentent sous la forme d'éclats de plus petite taille que les grains de clinker. Ces deux types de grains sont mis en évidence par les spectres EDX présentés dans la Figure V-8 en adéquation avec les précédents spectres EDX réalisés sur la formulation 1 à base de ciment, ou la caractérisation microstructurale du laitier dans le chapitre 4. A 90 jours, une grande quantité de laitier de haut fourneau est encore présente sous sa forme anhydre, ce qui laisse à penser que l'hydratation de la partie liante n'est pas encore terminée à ce stade. L'hydratation du clinker dans cette formulation binaire est plus rapide que l'hydratation du laitier car on observe plus de grains anhydres de laitier que de grains anhydres de clinker. Après 90 jours, c'est le laitier, par son hydratation, qui pourra améliorer la résistance mécanique.

3.2.2 Hydratation de la formulation à base de laitier de haut fourneau

L'étude microstructurale de la formulation à base de laitier de haut fourneau a montré une bonne cohésion du système cimentaire mais également la présence de grains de laitier et de clinker anhydres. L'hydratation du laitier ne semble donc pas totale à 90 jours. Les composés minéralogiques présents dans le diagramme de diffraction des rayons X à 28 jours sont présentés dans le Tableau V-7. Ce tableau montre la présence des mêmes composés présents dans la formulation témoin à base de ciment uniquement.

Tableau V-7 : Composés minéralogiques détectés pour F2 LHF à 28 jours

Ref.	Composé	Composé (notation cimentaire)	Teneur	nomination	commentaire
A	SiO ₂	S	++++	Quartz	Sable normalisé
B	Ca(OH) ₂	CH	+	Portlandite	Ciment hydraté
C	Ca ₆ Al ₂ (SO ₄) ₃ (OH) ₁₂ .26 H ₂ O	C ₆ A \bar{S} ₃ H ₃₂	Tr	Ettringite	Ciment hydraté
D	CaCO ₃	C \bar{C}	Tr	Calcite	Ciment anhydre ou carbonatation de portlandite
E	Ca ₃ SiO ₅	C ₃ S	Tr	Silicate de calcium	Ciment anhydre
F	Ca ₈ Al ₄ O ₁₄ CO ₂ .24H ₂ O	C _x AH _y	Tr	Carboaluminates de calcium hydratés	Ciment hydraté
G	(K,Na)(Al,Mg,Fe) ₂ (Si _{3,1} Al _{0,9})O ₁₀ (OH) ₂		Tr	Muscovite	Sable normalisé
H	KAl Si ₃ O ₈		Tr	Microline	Sable normalisé
I	NaAlSi ₃ O ₈		Tr	Albite	Sable normalisé
J	Al ₂ Si ₂ O ₅ (OH) ₄		Tr	Kaolinite	Sable normalisé

La formulation à base de laitier de haut fourneau présente, comme la formulation témoin, des traces de ciment anhydre (C₃S). La même observation est faite à 90 jours.

La réaction d'hydratation du laitier de haut fourneau dans le cas d'une activation alcaline par la chaux est présentée dans l'Equation V-10 :



Dans ce cas, les hydrates formés par le laitier de haut fourneau sont du même type que ceux rencontrés dans le cas de l'hydratation d'un ciment. On observe, d'après cette relation, que la stœchiométrie des C-S-H formés n'est pas indiquée et que l'hydratation du laitier de haut

fourneau ne forme pas de portlandite. Des études ont été réalisées sur le rapport C/S des C-S-H. Il est admis que la stœchiométrie des C-S-H varie en fonction de la concentration, ou plus précisément de l'activité, en hydroxyde de calcium dans la phase aqueuse avec laquelle ils sont en équilibre. Le rapport C/S du solide varie entre 0,66 et 2 en fonction de la concentration en calcium dans la solution en équilibre [Van Rompaey, 2006]. Tous les processus qui font intervenir des variations de concentration en chaux de la phase aqueuse, tels que les réactions qui consomment de la chaux (réaction pouzzolanique, carbonatation...), l'activation des laitiers par la chaux (ce qui est notre cas) ou les déplacements d'équilibre de solubilité de l'hydroxyde de calcium pourraient modifier les caractéristiques des C-S-H formés. Ainsi, une baisse de la concentration en $\text{Ca}(\text{OH})_2$ provoque sa dissolution et des modifications du rapport C/S du C-S-H. Dans la réaction d'hydratation du laitier de haut fourneau par activation calcique présenté dans l'Equation V-9 les C-S-H formés possèdent un rapport C/S de 1. Les teneurs en C-S-H propres au laitier mesurées par la laitier de haut fourneau seront calculées sur cette hypothèse d'un rapport C/S = 1.

Le Tableau V-8 présente les teneurs en C-S-H et en portlandite relevées pour les formulations à base de laitier de haut fourneau entre 2 et 90 jours, les courbes d'analyse thermiques sont présentées dans l'annexe K. Dans le cas des teneurs en C-S-H de la formulation de mortier, nous prenons en compte l'apport en C-S-H du ciment, sous la forme $\text{C}_{1,7}\text{SH}_4$, représentant 50% du liant et en CSH formés à partir du laitier de haut fourneau, représentant l'autre partie du liant.

Tableau V-8 : Evolution des teneurs en C-S-H et en portlandite de la formule F2 LHF

<i>Composition</i>	<i>C-S-H</i>						<i>Portlandite</i>	
	<i>Ciment</i> (pour $\text{C}_{1,7}\text{SH}_4$)		<i>Laitier LHF</i> (pour CSH)		<i>total</i>		<i>Eau</i>	<i>Teneur</i>
	<i>Eau</i> %	<i>Teneur</i> %	<i>Eau</i> %	<i>Teneur</i> %	<i>Eau</i> %	<i>Teneur</i> %	%	%
F2 – J2	1,175	13,71	1,175	8,09	2,35	21,80	0,61	2,51
F2 – J7	1,1	12,83	1,1	7,58	2,20	20,41	0,69	2,84
F2 – J28	1,515	17,68	1,515	10,44	3,03	28,11	0,65	2,67
F2 – J90	1,605	18,73	1,605	11,06	3,21	29,78	0,77	3,17

La Figure V-9 présente les évolutions en C-S-H et en portlandite pour la formulation à base de laitier de haut fourneau et la formulation témoin à base de ciment uniquement.

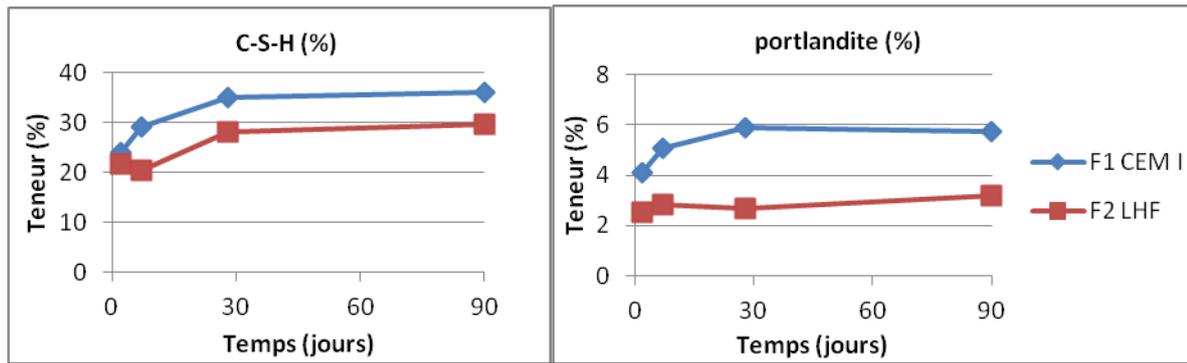


Figure V-9 : Evolution des teneurs en C-S-H et en portlandite pour F1 CEM I et F2 LHF

La Figure V-9 montre que le laitier de haut fourneau, qui présente un développement des résistances mécaniques proche de celui de la formule à base de ciment, présente également une quantité de C-S-H proche de la formulation témoin. La substitution de ciment par du laitier a eu peu d'effet sur la quantité de C-S-H formés, ce qui montre que le laitier produit lui-même des C-S-H qui sont responsables du développement des résistances mécaniques du mortier. La teneur en portlandite reste environ 50% plus faible que pour la formulation témoin, ce qui montre que le laitier ne consomme pas de portlandite. L'activation du laitier est produite par cette portlandite qui, au sein du système, impose un pH permettant d'activer le laitier en dissolvant le gel d'alumine, responsable de l'hydraulicité latente du laitier. Cette faible teneur en portlandite induit également un type de C-S-H différent entre ceux formés par le ciment et ceux formés par le laitier.

Le degré d'hydratation des formulations 1 et 2 (formulation témoin et formulation à base de laitier de haut fourneau) peut être estimé à partir de la perte relative de masse $\Delta M_{\text{eau d'hydratation}}$ correspondant à la déshydratation des composés hydratés du béton (eau liée, mesurée entre la température ambiante et la fin de la décomposition d'eau relative à la portlandite), tels que les C-S-H, l'ettringite et la portlandite [LCPC 58, 2011]. Le degré d'hydratation est obtenu en divisant la perte relative de masse ($\Delta M_{\text{eau d'hydratation}}$) par la quantité d'eau qui serait nécessaire pour avoir une hydratation complète du ciment dans le béton. Cette quantité $E_{\text{mortier}(\infty)}$ est égale, pour une formulation sans laitier, au produit de la teneur en ciment (C) du mortier, par un coefficient, $E_{\text{ciment}(\infty)}$, correspondant au ciment seul. Le degré d'hydratation (α) d'un mortier sans laitier est donc égal à :

$$\alpha = \frac{\Delta M_{\text{eau d'hydratation}}}{C \cdot E_{\text{ciment}(\infty)}} \quad \text{Equation V-11}$$

De même, pour un mortier avec laitier, la quantité $E_{\text{mortier}(\infty)}$, est égale à :

$$E_{\text{mortier}(\infty)} = C \cdot E_{\text{ciment}(\infty)} + L \cdot E_{\text{laitier}(\infty)} \quad \text{Equation V-12}$$

Avec :

C et L : teneur en ciment et en laitier dans le mortier ;

$E_{\text{ciment}(\infty)}$: quantité d'eau nécessaire à l'hydratation complète du ciment dans le mortier ;

$E_{\text{laitier}(\infty)}$: quantité d'eau nécessaire à l'hydratation complète du laitier dans le mortier.

Le degré d'hydratation d'un mortier avec laitier est égal à :

$$\alpha = \frac{\Delta M_{\text{eau d'hydratation}}}{C \cdot E_{\text{ciment}(\infty)} + L \cdot E_{\text{laitier}(\infty)}} \quad \text{Equation V-13}$$

Les teneurs en ciment (C) et en laitier (L) du mortier sont calculées et présentées dans le Tableau V-9. La perte relative de masse $\Delta M_{\text{eau d'hydratation}}$ étant exprimée par rapport à la masse de mortier sec, il convient d'exprimer la teneur en ciment et en laitier de la même façon dans le cas de mélanges binaires. Le coefficient $E_{\text{ciment}(\infty)}$ est calculé à partir de la composition minérale du ciment (Tableau V-10) et à partir des formules de bogue.

Tableau V-9 : Teneurs en ciment et en laitier des différents mortiers

Teneur en ciment du mortier sans laitier	22,2 %
Teneur en ciment du mortier avec laitier	11,1 %
Teneur en laitier du mortier avec laitier	11,1 %

Tableau V-10 : Composition minérale du ciment anhydre et calcul des différents coefficients pour la mesure du degré d'hydratation par analyse thermique

<i>Composant anhydre</i>	<i>Composition du ciment anhydre selon Bogue</i>	Masse d'eau nécessaire à l'hydratation complète de chaque composant (%)	
		Par unité de masse du composant	Par unité de masse du ciment anhydre
C ₃ S	47,5 %	24,0 %	11,4 %
C ₂ S	23,1 %	21,0 %	4,8 %
C ₃ A	9,8 %	40,0 %	3,9 %
C ₄ AF	6,7 %	37,0 %	2,5 %
Autres (ajouts)	12,9 %	-	-
Masse d'eau nécessaire à l'hydratation complète du ciment (par unité de masse du ciment anhydre)			22,6 %

La masse d'eau nécessaire à l'hydratation complète du laitier est déterminée à partir de la stœchiométrie de la réaction d'hydratation d'un ciment au laitier avec un activateur alcalin, en faisant intervenir le rapport des masses eau/composés du ciment à partir de l'Equation V-14.

Dans cette relation, la formule simplifiée est obtenue à partir des principaux éléments présents dans le laitier (CaO, SiO₂ et Al₂O₃) qui participent à l'hydratation.



Dans ce cas, la masse d'eau nécessaire à l'hydratation complète du laitier de haut fourneau (par unité de masse du laitier anhydre) est égale à 42% [Hyvert, 2010]. On note que les calculs sont réalisés avec l'hypothèse que l'échantillonnage respecte bien la formulation initiale (c'est-à-dire trois parts de sable pour une part de liant composée soit uniquement de ciment soit d'un mélange ciment/laitier en proportion 50/50). Le Tableau V-11 présente les résultats du calcul du degré d'hydratation.

Tableau V-11 : Perte de masse en % relative à l'eau liée aux produits d'hydratation pour F1 et F2 et calcul du degré d'hydratation pour F1 et F2 aux différentes échéances

	F 1		F 2	
	100% CEM I		50% LHF	
	$\Delta M_{\text{eau d'hydratation}}$ (%)	α (%)	$\Delta M_{\text{eau d'hydratation}}$ (%)	α (%)
2j	4,02	80	3,90	54
7j	4,64	93	3,75	52
28j	5,67	114	4,90	68
90j	5,62	113	5,29	73

Les degrés d'hydratation calculés pour la formulation témoin F1 sont supérieurs à 100%. La mesure de l'eau liée correspondant aux produits d'hydratation présente donc un problème. Le séchage des mortiers à 40°C, dont le but est d'enlever l'eau non liée à l'hydratation sans dégrader les hydrates les moins stables (l'ettringite se décomposant à 80°C), n'a pas été suffisant, ce qui donne une surévaluation de l'eau liée aux hydrates. Cependant, les deux formulations peuvent être comparées sans tenir compte des valeurs numériques (comparaison semi-quantitative). La formulation témoin présente un degré d'hydratation très fort, dès les premiers jours puis tend à se stabiliser à 28 jours, à la différence de la formulation à base de laitier de haut fourneau, qui présente un degré d'hydratation plus faible aux premiers jours et qui évolue moins vite que la formulation témoin. La différence entre le degré d'hydratation du laitier de haut fourneau et celui de la formulation témoin a été également observée par MEB, où l'observation microstructurale des formulations par imagerie MEB a révélé que de nombreux grains de laitier de haut fourneau sont toujours anhydres après 90 jours d'hydratation. Pour la formulation à base de laitier de haut fourneau, l'hydratation du mortier peut se poursuivre après 90 jours et améliorer encore sa résistance mécanique.

3.3 Formulation à base de laitier de convertisseur (F3 Lac)

3.3.1 Microstructure

La Figure V-10 présente deux clichés MEB d'une fracture fraîche de la formulation de mortier à base de laitier de convertisseur à 90 jours de vieillissement.

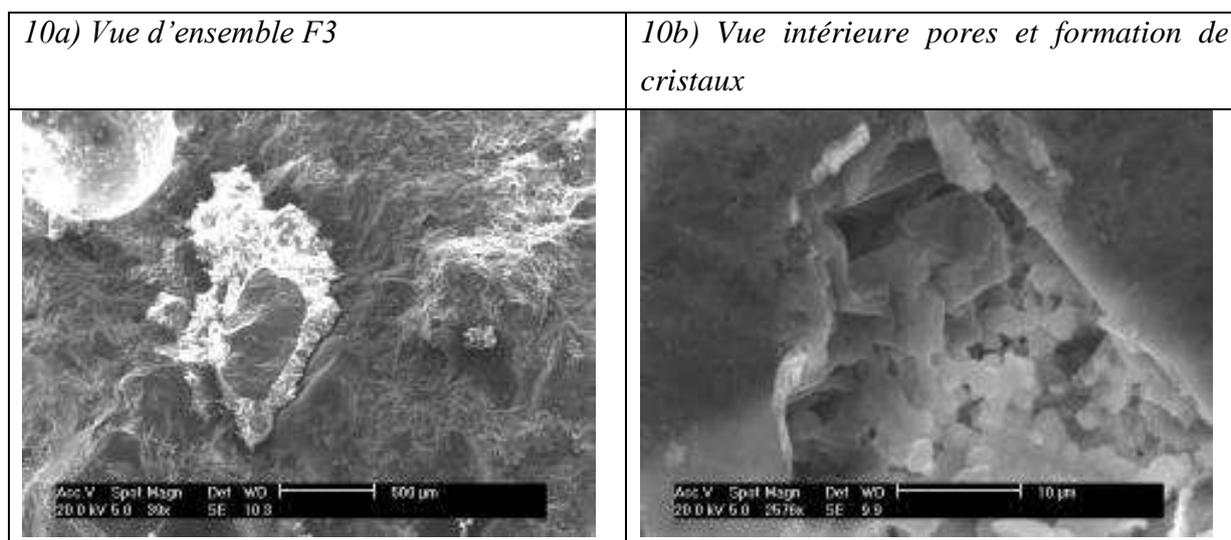


Figure V-10 : Fracture fraîche d'un échantillon de mortier de formule F3 Lac à 90 jours observé au MEB

De même que pour les précédents cas, cette formulation présente une bonne cohésion pâte de ciment/granulat. Cependant cette formulation présente une porosité mesurée à l'eau plus grande (21% contre 16% pour la formulation témoin). Nous pouvons observer des cristaux qui peuvent être des silicates de calcium hydratés à l'intérieur de ces pores. La faible taille de ces cristaux et la limite de résolution de la sonde EDX ne permet pas de confirmer cette hypothèse.

La Figure V-11 présente un cliché MEB d'une face d'un échantillon de mortier fracturé puis poli à 90 jours. Ce cliché permet de mettre en évidence la porosité mesurée à l'eau pour cette formulation. Elle se caractérise par de nombreuses zones et points noirs sur le cliché MEB. Cette porosité accessible à l'eau, en plus de la faible activité du laitier de convertisseur observée dans le chapitre IV, est une cause de la faible performance mécanique de la formulation cimentaire par rapport aux autres formulations à base de laitier. Les zones noires de taille avoisinant les 10 µm peuvent également s'être formées lors de l'opération de polissage qui peut arracher les grains de laitiers de convertisseur. Ces défauts d'arrachement témoignent également d'une matrice cimentaire plus vulnérable et moins résistante.

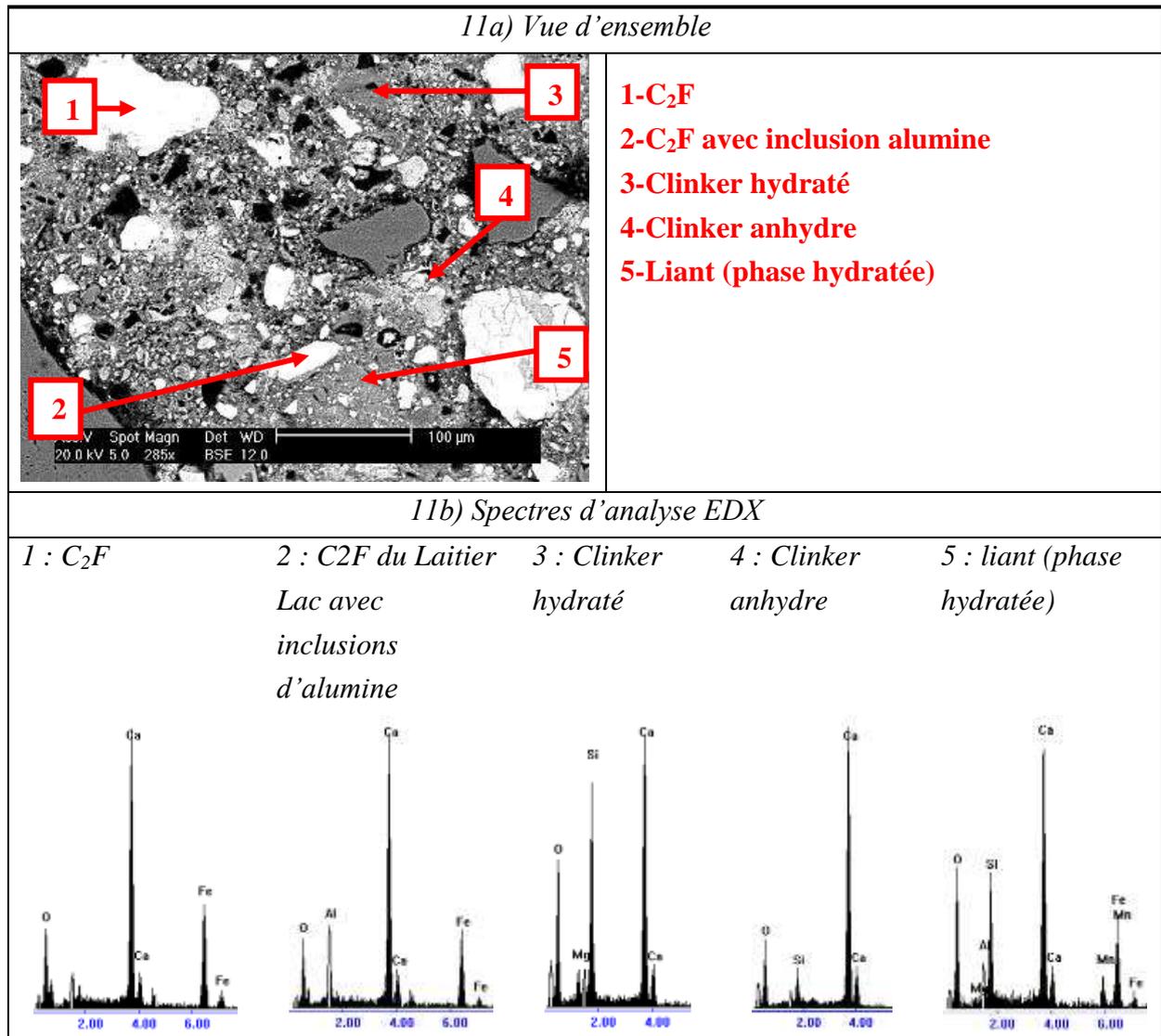


Figure V-11 : Surface polie d'un échantillon de mortier de formule F3 Lac à 90 jours observée par MEB et spectres d'analyse EDX

La matrice cimentaire observée dans la Figure V-11 révèle la présence de grains différents issus soit du laitier, soit du ciment. Les grains référencés 1 et 2 proviennent du laitier de convertisseur. Ces grains sont de deux types. Ce sont des grains de C₂F (cas 1 de la Figure V-11b) qui ne réagissent pas avec le milieu environnant, non caractérisés véritablement par l'analyse EDX mais dont le spectre est similaire à ceux obtenus pour la caractérisation microstructurale et minéralogique du laitier dans le chapitre 4. De nombreux grains de laitier de convertisseur très fins, de l'ordre du micromètre, sont présents dans l'ensemble de la matrice. Ces grains ne sont pas encore hydratés, mais contribuent, de par leur granulométrie très faible, à un meilleur empilement granulaire du système cimentaire, ce qui peut améliorer la résistance du mortier. Enfin, des grains de clinker hydratés (noté 3) et anhydres (noté 4) sont présents dans la Figure V-11, ce qui montre que l'hydratation peut encore se poursuivre pour les grains de laitiers de convertisseur anhydres s'ils se trouvent en présence d'eau.

3.3.2 Hydratation de la formulation à base de laitier de convertisseur

L'étude microstructurale de la formulation à base de laitier de convertisseur a montré une bonne cohésion du système cimentaire mais une plus grande porosité que les deux précédentes formules. Mais ce défaut n'est peut être pas le seul responsable des performances mécaniques plus faibles que celles des autres formulations. La nature et la quantité d'hydrates formés peut en être également la cause. Les composés minéralogiques présents dans le diagramme de diffraction des rayons X à 28 jours sont présentés dans le Tableau V-12. Ce tableau montre la présence des mêmes composés rencontrés dans la formulation témoin à base de ciment uniquement.

Tableau V-12 : Composés minéralogiques détectés pour F3 Lac à 28 jours

Ref.	Composé	Composé (notation cimentaire)	Teneur	nomination	commentaire
A	SiO ₂	S	++++	Quartz	Sable normalisé
B	Ca(OH) ₂	CH	+	Portlandite	Ciment Hydraté
C	Ca ₆ Al ₂ (SO ₄) ₃ (OH) ₁₂ .26 H ₂ O	C ₆ A \bar{S} ₃ H ₃₂	Tr	Ettringite	Ciment hydraté
D	Ca ₄ Al ₂ O ₆ CO ₃ .11H ₂ O	C _x AH _y	Tr	Carboaluminates de calcium hydratés	Ciment hydraté
E	Ca ₃ SiO ₅	C ₃ S	Tr	Silicate de calcium	Ciment anhydre
F	CaCO ₃	C \bar{C}	Tr	Calcite	Ciment anhydre ou carbonatation portlandite
G	KAlSi ₃ O ₈		Tr	Microline	Sable normalisé
H	Na Al Si ₃ O ₈		Tr	Albite	Sable normalisé
J	(K,Na)(Al,Mg,Fe) ₂ (Si _{3,1} Al _{0,9}) O ₁₀ (OH) ₂		Tr	Muscovite	Sable normalisé

Les composés d'hydratation issus de la formulation à base de laitier de convertisseur sont du même type que ceux observés pour la formulation témoin. Il se forme de la portlandite et des carboaluminates de calcium hydratés. Dans la littérature, l'étude de l'hydratation d'un laitier de convertisseur combiné avec du ciment révélait la présence d'hydrates de fer [Mahieux *et al*, 2009] ou de silicates de calcium contenant du fer et de l'aluminium ($\text{Ca}_3\text{AlFe}(\text{SiO}_4)(\text{OH})_8$) [Belhadj *et al*, 2013]. Ces hydrates, se trouve à l'état de traces dans ces travaux et ne sont pas observés dans notre cas.

Le laitier de convertisseur ne contient, comme silicate de calcium, que du C_2S , représentant 29% du laitier. Il ne possède pas de C_3S . Nous avons décidé d'utiliser la formule théorique de l'hydratation du silicate bicalcique du ciment portland pour l'hydratation du C_2S propre au laitier de convertisseur. Cette formule est présentée dans l'Equation V-15 :



A partir de cette formule nous pouvons calculer les teneurs en C-S-H et en portlandite produits à partir des diagrammes d'analyses thermiques qui sont présentées dans l'annexe K. Ces teneurs sont présentées dans le Tableau V-13. La Figure V-12 présente l'évolution de ces hydrates en comparaison avec la formule témoin uniquement composée de ciment.

Tableau V-13 : Evolution des teneurs en C-S-H et en portlandite de la formule F3 Lac

<i>Composition</i>	<i>C-S-H</i>		<i>Portlandite</i>	
	<i>Eau</i> %	<i>Teneur</i> %	<i>Eau</i> %	<i>Teneur</i> %
F3 – J2	2,24	26,13	1,08	4,44
F3 – J7	2,20	25,67	1,01	4,15
F3 – J28	2,81	28,11	1,12	4,61
F3 – J90	2,50	29,79	0,93	3,83

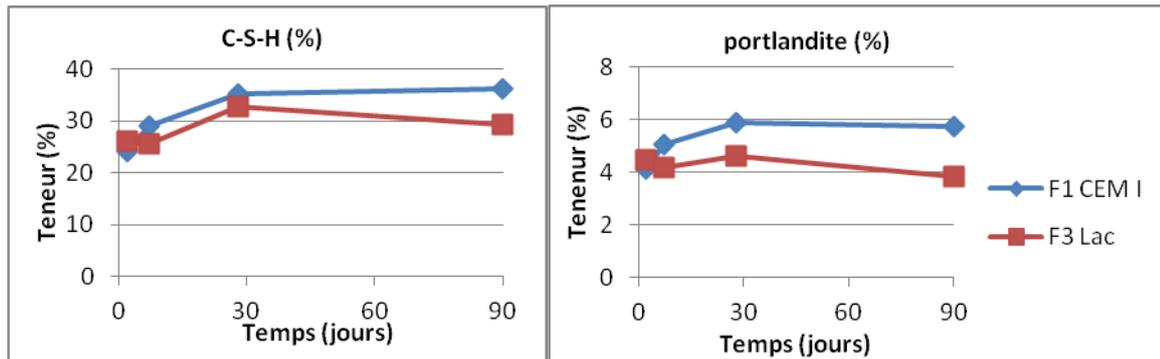


Figure V-12 : Evolution des teneurs en C-S-H et en portlandite pour F1 CEM I et F3 Lac

Les teneurs en C-S-H formés pour la formule à base de laitier de convertisseur sont proches de la formule témoin. Ce qui démontre que le laitier de convertisseur, remplaçant 50% de ciment dans la formulation à base de laitier forme des C-S-H qui lui sont propres. La technique d'analyse thermique ne nous permet pas de différencier les C-S-H du ciment des C-S-H du laitier. A partir du même raisonnement on peut dire que le laitier de convertisseur produit également de la portlandite.

Ces résultats montrent que le laitier de convertisseur, qui présente des composés du même type que le ciment (matériau cristallisé très riche en chaux sous la forme de silicates de calcium), réagit de la même manière lors de l'hydratation. Le C_2S du laitier, caractérisé dans le chapitre IV, produit des silicates de calcium hydratés (C-S-H), et la chaux, présente sous la forme de chaux libre, produit de la portlandite, en plus de sa portlandite initiale qui est de 10,6 %, ce qui correspond à 1,31% de portlandite initiale si l'on considère la formulation de mortier binaire.

La différence réside dans la qualité de ces hydrates. Le mode d'obtention du laitier diffère dans le refroidissement des deux matériaux. Quand le refroidissement du clinker du ciment est contrôlée et optimisée, celui du laitier de convertisseur se produit naturellement et à l'air libre. Ce refroidissement peut avoir un effet sur la forme allotropique du C_2S formé et ainsi modifier ses propriétés. De plus, le ciment est composé presque exclusivement de composés destinés à participer à l'hydratation des systèmes cimentaires, tandis que le laitier de convertisseur est obtenu dans le but de contenir le maximum d'impuretés dans la fabrication de l'acier. Il est donc composé de constituants qui ne participeront pas à l'hydratation du laitier (comme le C_2F ou le résidu insoluble, caractérisé comme inerte dans le chapitre IV).

3.4 Formulation à base de laitier de silicomanganèse (F4 LSiMn)

3.4.1 Microstructure

La Figure V-13 présente un cliché MEB d'une fracture fraîche de la formulation de mortier à base de laitier de silicomanganèse à 90 jours de vieillissement.

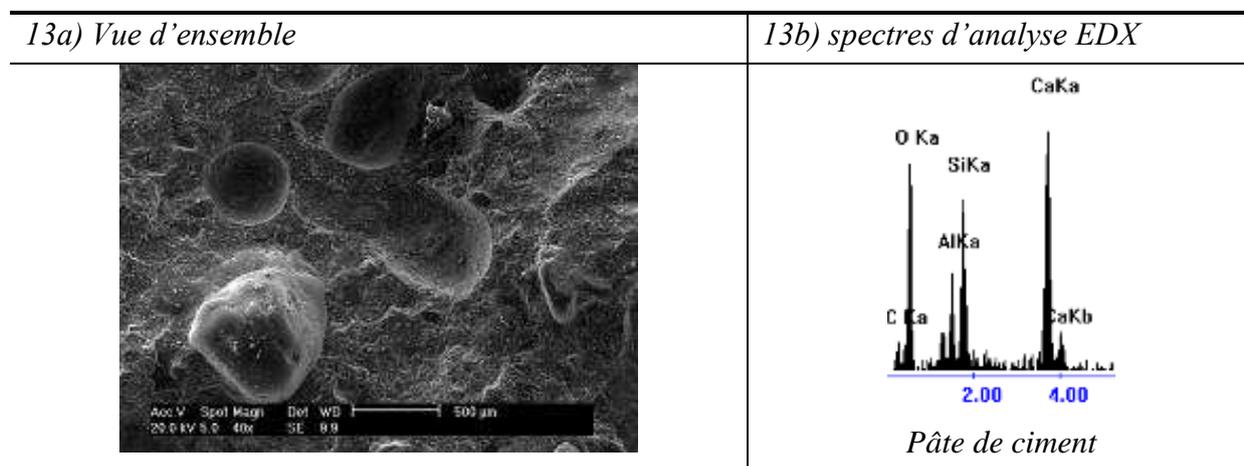


Figure V-13 : Fracture fraîche d'un échantillon de mortier de formule F4 LSiMn à 90 jours observé au MEB et spectre d'analyse EDX de la pâte de ciment

La formulation à base de laitier de silicomanganèse présente une bonne cohésion entre la pâte de ciment et les granulats. Dans la Figure V-13, les grains de laitier de silicomanganèse ne sont pas différenciables des grains de clinker comme le montre le spectre EDX réalisé sur la surface de la partie liant où l'on n'observe pas de composés propres au laitier tels que le manganèse. On constate la présence de vacuoles formées par l'air piégé dans la pâte de ciment lors de la fabrication des mortiers. La Figure V-14 présente deux clichés MEB réalisés sur la tranche et au fond d'une vacuole. Il s'y forme, comme le montre l'analyse EDX, des cristaux de portlandite, où l'élément majoritaire détecté est le calcium (le silicium détecté est à l'état de traces).

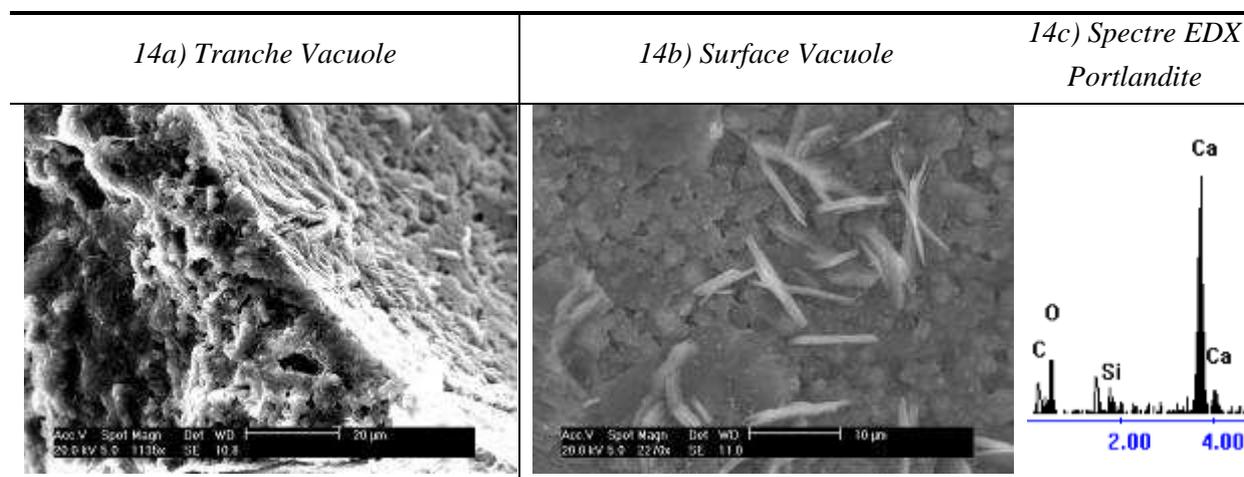


Figure V-14 : Cristaux hexagonaux de portlandite à la surface d'une vacuole, spectre d'analyse EDX associé

La Figure V-15 présente un cliché MEB d'une face d'un échantillon de mortier fracturé puis poli à 90 jours.

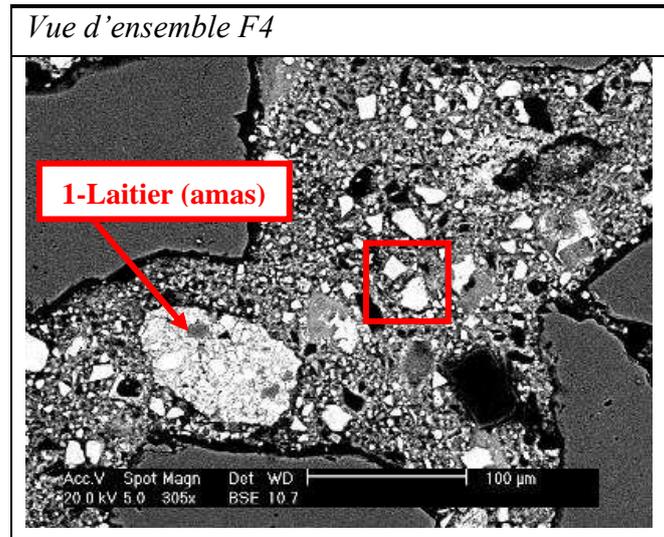
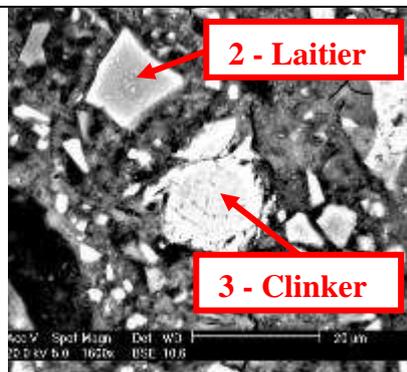


Figure V-15 : Surface polie d'un échantillon de mortier de formule F4 LSiMn à 90 jours observée par MEB

Sur ce cliché, on distingue les grains de laitier, anhydres, très fins représentant la famille granulométrique la plus fine du laitier, ainsi que des grains de laitier de silicomanganèse dont la taille est de l'ordre de celles des grains de clinker (entre 20 µm et 50 µm). Comme pour le laitier de haut fourneau, les grains de laitier de silicomanganèse anhydres, identifiés dans la Figure V-16, se présentent sous la forme d'arêtes franches, à la différence des grains de clinker anhydres du ciment, plus arrondis. Ces grains peuvent également être distingués par leur « niveau de gris » différent. Ces différences de couleur sont propres à la technique d'observation par MEB. En effet, le niveau de gris est en lien avec la masse atomique des éléments constituant le matériau observé. Plus l'élément est lourd, plus il renvoie une couleur claire. Nous observons également un « amas » de grains –ou un grain multi-phases qui aurait résisté au broyage de laitier de silicomanganèse (de l'ordre de 100µm). Les points noirs présents dans la matrice sont représentatifs d'une microporosité de la pâte de ciment.

16a) Zoom carré rouge de V-15



16b) Spectres d'analyse EDX

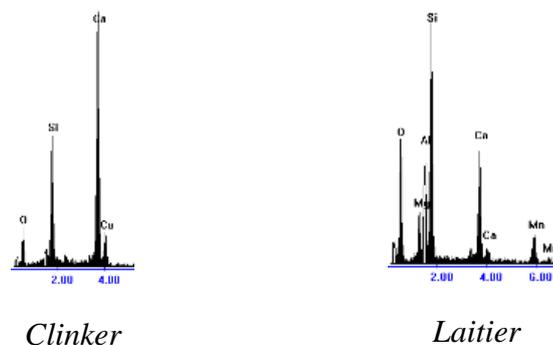


Figure V-16 : Surface polie et spectres EDX d'un grain de laitier de silicomanganèse et d'un grain de clinker

3.4.2 Hydratation de la formulation à base de laitier de silicomanganèse

L'étude microstructurale de la formulation à base de laitier de silicomanganèse a montré une bonne cohésion du système cimentaire mais également la présence de grains de laitier et de clinker anhydres. L'hydratation du laitier ne semble donc pas totale. Les composés minéralogiques présents dans le diagramme de diffraction des rayons X à 28 jours sont présentés dans le Tableau V-14. Ce tableau révèle, comme pour les trois précédentes formulations, les mêmes composés que dans la formulation témoin à base de ciment uniquement.

Tableau V-14 : Composés minéralogiques détectés pour F4 LSiMn à 28 jours

<i>Ref.</i>	<i>Composé</i>	<i>Composé (notation cimentaire)</i>	<i>Teneur</i>	<i>nomination</i>	<i>commentaire</i>
A	SiO ₂	S	++++	Quartz	Sable normalisé
B	Ca(OH) ₂	CH	Tr	Portlandite	Ciment Hydraté
C	CaCO ₃	C \bar{C}	Tr	Calcite	Ciment anhydre ou carbonatation portlandite
D	Ca ₄ Al ₂ O ₆ CO ₃ .11H ₂ O	C _x AH _y	Tr	Carboaluminates de calcium hydraté	Ciment hydraté
E	Ca ₃ SiO ₅	C ₃ S	Tr	Silicate de calcium	Ciment anhydre
F	Ca ₈ Al ₄ O ₁₄ CO ₂ .24H ₂ O	C _x AH _y	Tr	Carboaluminates de calcium hydratés	Ciment hydraté
G	KAlSi ₃ O ₈		Tr	Microlite	Sable normalisé
H	Na Al Si ₃ O ₈		Tr	albite	Sable normalisé

Les produits d'hydratation issus de la formulation à base de laitier de silicomanganèse sont du même type que ceux observés pour la formulation témoin et de la formulation à base de laitier de haut fourneau. Il se forme de la portlandite et des carboaluminates de calcium hydratés. Cependant la teneur en portlandite est légèrement inférieure aux teneurs mesurées pour les autres formulations. Il ne se forme pas d'hydrates de manganèse, pourtant décrits dans la bibliographie [Frias *et al*, 2006]. On notera toutefois que la présence de ces hydrates, mis en évidence par DRX dans l'étude de Frias, peut être très discutable. En effet, l'hydrate de manganèse n'est présent qu'à 28 jours et ne se trouve plus dans le diagramme DRX de l'étude de Frias traitant du même type de système à 90 jours.

Le laitier de silicomanganèse, de par sa vitrification et son hydraulité latente peut être vu comme le laitier de haut fourneau. Ses éléments chimiques sont contenus dans la phase vitreuse du laitier. On pourrait déterminer sa composition chimique simplifiée en un système ternaire de type C-S-A à partir de sa composition chimique présentée dans le chapitre 4 comme nous l'avons fait pour le laitier de haut fourneau. On y relève 16,57% de CaO, 34,78% de SiO₂ et 13,02% d'Al₂O₃ ce qui ne représente que 64,37% du laitier. Ce n'est pas représentatif de la totalité du laitier, le manganèse, le magnésium et le résidu insoluble n'ont pas été pris en compte, mais ils ne participent pas à l'hydratation du laitier, donc nous ne les incluons pas dans la formule du laitier. En émettant l'hypothèse que le laitier réagit de la même façon que le laitier de haut fourneau, nous pouvons poser la relation d'hydratation du laitier formant, avec la présence de portlandite comme activateur basique des C-S-H et des aluminates de calcium hydratés :



Nous partons sur l'hypothèse que les C-S-H formés possèdent un rapport molaire C/S de 1 comme pour l'hydratation du laitier de haut fourneau. Le Tableau V-15 présente les teneurs en C-S-H et en portlandite mesurées pour les formulations à base de laitier de silicomanganèse entre 2 et 90 jours mesurés à partir des courbes d'analyses thermiques présentées dans l'annexe K. La Figure V-17 présente les comparatifs entre l'évolution en C-S-H et en portlandite entre la formulation à base de laitier de silicomanganèse et la formulation témoin à base de ciment uniquement.

Tableau V-15 : Evolution des teneurs en C-S-H et en portlandite de la formule F4 LSiMn

Composition	C-S-H						Portlandite	
	Ciment (pour $C_{1,7}SH_4$)		Laitier LSiMn (pour CSH)		total		Eau	Teneur
	Eau %	Teneur %	Eau %	Teneur %	Eau %	Teneur %	%	%
F3 – J2	1,425	16,63	1,425	9,82	2,85	26,44	0,64	2,63
F3 – J7	1,39	16,22	1,39	9,58	2,78	25,79	0,51	2,10
F3 – J28	1,415	16,51	1,415	9,75	2,83	26,26	0,40	1,64
F3 – J90	1,34	15,63	1,34	9,23	2,68	24,86	0,54	2,22

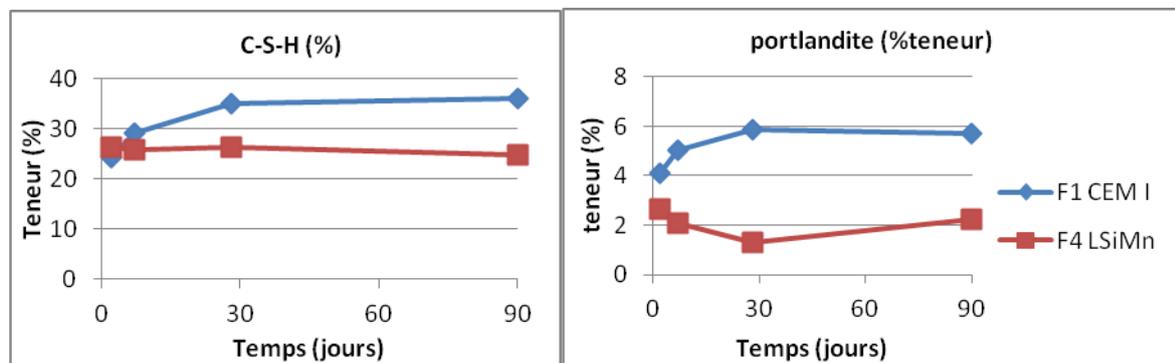


Figure V-17 : Evolution des teneurs en C-S-H et portlandite pour F1 CEM I et F4 LSiMn

La Figure V-17 montre que la formulation à base de laitier de silicomanganèse présente une quantité de C-S-H légèrement plus faible que pour la formule à base de ciment. La substitution de ciment par du laitier a eu un effet limité sur la quantité de C-S-H formés, ce qui montre que le laitier produit lui-même des C-S-H qui sont responsables du développement des résistances mécaniques du mortier.

La portlandite semble être dissoute lors de l'hydratation du système cimentaire dans les premiers jours. L'activation du laitier est produite par cette portlandite qui, au sein du système, impose un pH basique permettant d'activer le laitier en dissolvant le gel d'alumine, responsable de l'hydraulicité latente de ce laitier, comme il a été démontré dans le chapitre IV. Dans ce système, la teneur en portlandite est faible donc l'hypothèse émise sur le rapport C/S faible (égal à 1) peut être validée.

Conclusions

Afin d'évaluer la capacité des laitiers de l'étude à remplacer le ciment dans une formulation cimentaire, plusieurs essais ont été réalisés. Dans un premier temps, des formulations de mortiers binaires ont été réalisées afin d'évaluer le comportement mécanique des formules à base de laitier et de les comparer avec des formulations témoins. Ces formulations ont permis de démontrer que les trois laitiers de l'étude présentent une activité propre et qu'ils participent au développement des résistances mécaniques. Si la formule à base de laitier de convertisseur est nettement moins performante, du point de vue de la résistance mécanique, aux autres formulations à base de laitiers, elle présente tout de même une activité, mise en évidence par comparaison avec la formule témoin à base de filler calcaire dont les caractéristiques granulométriques sont proches. Les observations microstructurales des systèmes cimentaires ont démontré que les laitiers peuvent être incorporés dans une matrice cimentaire avec une bonne cohésion entre la pâte de ciment et les granulats. Cependant, on note une plus grande porosité et une plus faible cohésion entre les grains de silice et la partie liante pour la formule à base de laitier de convertisseur par rapport aux autres formules, ce qui peut justifier une moins bonne résistance mécanique.

Des analyses ont été également réalisées sur les formules cimentaires afin de caractériser l'hydratation des laitiers de l'étude, notamment celles du laitier de convertisseur et du laitier de silicomanganèse, l'hydratation du laitier de haut fourneau étant déjà connue. Les résultats ont permis de montrer que le laitier de convertisseur réagit comme le ciment portland, malgré une moins bonne performance mécanique du système binaire. Les silicates de calcium du laitier se transforment en C-S-H, principaux responsables des résistances mécaniques, et la chaux présente dans le laitier forme de la portlandite. Le laitier de silicomanganèse se comporte comme le laitier de haut fourneau : il produit de fortes quantités de C-S-H, qui permettent au laitier de remplir son rôle de remplacement du ciment où les performances mécaniques du mortier témoin sont proches des formulations binaires. Ces résultats démontrent que le laitier de silicomanganèse peut être un bon matériau de remplacement du ciment dans le domaine de la construction où la résistance mécanique est une des principales caractéristiques recherchées. On notera que l'hypothèse d'un rapport C/S de 1 a été émise dans le cas de l'hydratation des laitiers de haut fourneau et de silicomanganèse. Afin de valider ou d'infirmer cette hypothèse, des essais de caractérisation des C-S-H des laitiers hydratés par résonance magnétique nucléaire afin de déterminer le rapport C/S des C-S-H propres aux laitiers peut être un moyen analytique. Nous n'avons pas pu, lors de notre étude réaliser ces essais. Nous pouvons déjà émettre une remarque sur le choix des formulations pour l'étude de l'hydratation des laitiers. Le taux de substitution du ciment ne semble pas suffisant pour mettre en avant les hydrates formés par les laitiers dans les formulations. De

plus, la formulation des mortiers est réalisée avec un sable normalisé très apparent sur les spectres de diffraction des rayons X. Les hydrates formés par le liant apparaissent écrasés par le pic de diffraction du quartz.

Dans notre cas, nous avons réalisé les essais avec un taux de remplacement du ciment de 50%. Cependant, dans le but de valoriser au mieux les laitiers de l'étude, il nous faudrait abaisser la teneur en ciment dans les formulations cimentaires. Une des solutions peut être d'augmenter la teneur en laitier dans les formulations binaires par rapport à la teneur en ciment. Une autre solution peut être de substituer ce ciment par un autre activateur basique, la résistance mécanique sera alors portée par le laitier vitrifié (le laitier de haut fourneau ou de silicomanganèse). La dernière solution est de combiner les deux premières solutions, c'est-à-dire augmenter la teneur en laitier vitrifié par rapport à la teneur en ciment et de remplacer en partie le ciment par un autre activateur basique. Dans notre cas, le laitier de convertisseur semble un candidat idéal car, tout en activant le laitier hydraulique latent responsable de la résistance mécanique, il peut également participer au développement de ces résistances mécaniques.

Ces systèmes ternaires seront moins résistants mécaniquement que les formulations binaires à base de laitier de silicomanganèse ou de haut fourneau, du fait de la substitution du ciment par le laitier de convertisseur, moins performant mécaniquement. Les exigences en termes de résistances mécaniques étant moins sévères dans le domaine des routes, ces formulations ternaires pourraient être utilisées dans le domaine des liants hydrauliques routiers. L'étude de ces mélanges ternaires fera l'objet du chapitre suivant.

Références bibliographiques

Alexandre. J, Sebilleau.J.L, (1988), le laitier de haut fourneau, C.T.P.L

Belhadj. E, Diliberto. C, Lecomte. A, (2013), Properties of hydraulic paste of basic oxygen furnace slag, *Cement & Concrete Composites*, n45, p.14-21.

Bogue. R.H, (1954), La chimie du ciment Portland, Editions Eyrolles

Divet L, Le Roy. R, Van Rompaey. G, (2006), Hydratation des laitiers de haut fourneau, Rapport LCPC.

Frias. M, Sanchez de Rojas. I, Santamaria. J, Rodriguez. C, (2006), Recycling of silicomanganese slag as pozzolanic material in Portland cements : Basic and engineering properties, *Cement and Concrete Research*, n°36, p.487-491

Frias. M, Rodriguez. C, (2008), Effect of incorporating ferroalloy industry wastes as complementary cementing materials on the properties of blended cement matrices, *Cement and Concrete Research*, n°30, p.212-219.

Hyvert. N, (2010), - Utilisation du laitier moulu de haut fourneau, Etude interne LCPC Ecocem ArcelorMittal

Kourounis. S, Tsivilis. S, Tsakiridis. P.E, Papadimitriou. G.D, Tsibouki. Z, (2007), Properties and hydration of blended cements with steelaking slag, *Cement and Concrete Research*, n°37, p.815-822.

Mahieux. P.Y, Aubert. J.E, Escadeillas. G, (2009), Utilization of weathered basic oxygen furnace slag in the production of hydraulic road binders, *Construction and Building Materials*, n°23, p.742-747.

LCPC. (2002) Méthodes d'essais des LPC n°58 – Caractéristiques microstructurales et propriétés relatives à la durabilité des bétons, 2002.

NF EN 15167-1. (2006), Laitier granulé de haut fourneau moulu pour utilisation dans le béton, mortier et coulis – partie 1 : définition, exigences et critères de conformité.

NF EN 196-1. (2006), Méthodes d'essais des ciments – Partie 1 : détermination des résistances mécaniques.

NF EN 196-3+A1. (2009), Méthodes d'essais des ciments – Partie 3 : Détermination du temps de prise et de la stabilité.

NF EN 197-1. (2001), Ciment, Partie 1 : Composition, spécification et critères de conformité des ciments courants.

Powers. T.C, Brownyard. T.L, (1946), studies of the physical properties of hardened Portland cement paste, Journal of the American Concrete Institute, n°18 101-132, 249-336, 469-504, 549-602, 669-712, 845-880, 933-992

Van Rompaey G. (2006) Etude de la réactivité des ciments riches en laitier, à basse température et à temps court, sans ajout chloruré, Thèse de doctorat, Université libre de Bruxelles, Belgique.

Waller. V, (2000), Relation entre composition des bétons, exothermie en cours de prise et résistance en compression Etudes et recherches des laboratoires des ponts et chaussées

Chapitre VI : Etude de systèmes cimentaires ternaires

L'étude des systèmes binaires a permis de montrer que les laitiers de haut fourneau et de silicomanganèse présentent de bonnes capacités à remplacer le clinker du ciment Portland dans la formulation de systèmes cimentaires binaires en termes de résistances mécaniques. Ces laitiers ont toutefois besoin du clinker du ciment Portland qui participe à leur activation et au développement des résistances mécaniques. Le laitier de convertisseur est moins réactif que les deux laitiers cités précédemment. Cependant, il présente une forte basicité et dans le but de réduire au maximum la part en ciment dans les formulations cimentaires à base de laitier, le laitier de convertisseur pourrait très bien se substituer au ciment pour participer à l'activation des laitiers hydrauliques latents tels que les laitiers de haut fourneau ou de silicomanganèse. Nous avons réalisé des systèmes cimentaires ternaires à base de laitier hydraulique latent et de deux autres composants qui auront pour rôle d'activer ces laitiers. Dans notre cas, les activateurs seront le laitier de convertisseur et le ciment Portland. La combinaison laitier de haut fourneau/laitier de convertisseur/ciment (ou gypse) a déjà été étudiée [Mahieux *et al*, 2009] et est déjà commercialisée par la société SGA en tant que liant hydraulique routier sous le nom de Sidmix [Sidmix, 2009] mais l'effet des différents composants sur la résistance mécanique a été peu étudié. Le cas de formulations ternaires du même type mais avec du laitier de silicomanganèse n'a pas été étudié (dans la littérature). La démarche que nous allons suivre repose sur l'utilisation des plans de mélanges et des plans d'expériences afin d'optimiser le nombre d'essais, mais également dans le but de mettre en avant la contribution potentielle de chaque constituant sur la résistance mécanique des systèmes ternaires. La première partie de ce chapitre introduit la théorie des plans de mélanges ainsi que son application à notre cas. Ensuite, nous décrirons la méthode expérimentale utilisée et les plans de mélanges réalisés seront analysés. Enfin, nous présenterons des plans d'expériences associés aux plans de mélanges qui permettent de mesurer l'effet des constituants du mélange sur la résistance mécanique à la compression.

1 Théorie des plans de mélanges, méthodologie

La technique des plans d'expérience est utile lorsque l'on souhaite déterminer les influences de nombreux paramètres, ou facteurs, sur une réponse en un minimum d'essais. Dans le cas de mélanges, les facteurs d'étude sont les proportions des constituants du mélange. Or, ces constituants ne sont pas indépendants les uns des autres. La somme des proportions d'un mélange est toujours égale à 100%. La teneur du dernier constituant est imposée par la somme des pourcentages des premiers composés. C'est la raison pour laquelle les plans de mélanges sont traités à part des plans d'expériences classiques.

1.1 *Théorie des plans de mélanges [Sado et al, 1991], Linder [2005]*

Les propriétés d'un mélange dépendent généralement de sa composition, et il est fréquent que l'on veuille traduire les variations d'une propriété en fonction de la proportion des divers constituants.

Dans le cas d'un mélange de k constituants de proportion X_1, X_2, \dots et où Y est la propriété étudiée, le problème se pose souvent en ces termes : quelle composition donner au mélange pour que Y satisfasse une spécification (par exemple $Y > Y_{\min}$) ?

Une première démarche consiste à réaliser différents mélanges, à les tester jusqu'à ce que certains répondent au problème. Il faut ensuite réaliser d'autres mélanges de compositions voisines pour voir dans quelle mesure il est possible de faire varier les compositions sans s'écarter des spécifications.

Une autre démarche, plus sûre et réduisant le nombre d'essais à faire, est d'exprimer les variations de Y en fonction de la composition du mélange par une relation $Y = f(x_i)$. Cette relation devra être valide, c'est-à-dire traduire fidèlement les variations de Y en fonction des x_i , et aussi simplement que possible, car le nombre des mélanges à réaliser croît avec la complexité de la relation. Lorsque cette équation est établie, le tracé des courbes isoréponses donne la région des mélanges conformes à la spécification.

Pour obtenir les variations de la propriété Y en fonction de la composition du mélange, nous choisirons un modèle polynomial. Dans le cas particulier des mélanges, nous avons toujours la relation :

$$\sum_i x_i = 1 \quad \text{Equation VI-1}$$

qui traduit que la somme des compositions de tous les constituants du mélange représente la totalité de ce mélange. A partir de cette relation, le plan de mélange est particulier car il y a une relation qui lie les variables. Le modèle linéaire, ou du premier degré, prend la forme :

$$Y = a_1x_1 + a_2x_2 + \dots + a_kx_k \quad \text{Equation VI-2}$$

où x_k représente les composants du mélange et a_k les coefficients de corrélation permettant de modéliser la réponse en fonction de la composition du mélange. Un modèle linéaire de mélange n'a pas de constante. Nous pouvons vérifier que le modèle linéaire avec constante :

$$Y = b_0 + b_1x_1 + b_2x_2 + \dots + b_kx_k \quad \text{Equation VI-3}$$

devient, en tenant compte de la définition des variables de mélange $\sum_i x_i = 1$:

$$Y = b_0(x_1 + x_2 + \dots + x_k) + b_1x_1 + b_2x_2 + \dots + b_kx_k \quad \text{Equation VI-4}$$

qui est bien la forme énoncée précédemment avec :

$$a_i = b_0 + b_i, \forall i \quad \text{Equation VI-5}$$

Dans le cas d'un modèle du 2^e degré, de façon analogue, la relation $\sum_i x_i = 1$ fait disparaître la constante et les termes en x_i^2 car nous pouvons toujours écrire :

$$x_i^2 = x_i(1 - \sum_{i \neq j} x_j) \quad \text{Equation VI-6}$$

La forme générale d'un modèle du 2^e degré devient :

$$Y = a_1x_1 + a_2x_2 + \dots + a_kx_k + \sum_{j>i} a_{ij}x_ix_j \quad \text{Equation VI-7}$$

Il y a $k(k+1)/2$ coefficients du modèle à déterminer ; le nombre de mélanges à faire est donc au moins égal à ce nombre et même supérieur si nous voulons disposer d'un modèle prédictif et tester sa validité.

Les plans de mélanges permettent de choisir les mélanges à tester de façon à avoir les meilleures estimations des coefficients a_i et a_{ij} : ce sont des plans optimaux. Nous distinguons différents types de plans selon les contraintes auxquelles sont soumises les compositions x_i :

- type I : $0 \leq x_i \leq 1$, dans le cas où l'on n'a pas de contrainte particulière ;
- type II : $x_i \geq l_i$, dans le cas de l'existence d'une limite inférieure l_i ;
- type III : $l_i \leq x_i \leq u_i$, dans les cas de l'existence de deux limites l_i et u_i ;
- type IV : $\sum_{i=2}^k x_i \ll x_1$, dans le cas des solutions où x_1 est le solvant.

Nous nous intéresserons dans cette partie au type III. Ce sont les plans de mélanges les plus fréquents et les plus complexes.

L'introduction des contraintes doubles a en général pour effet de modifier la forme du domaine expérimental. Nous voyons dans la Figure VI-1 où il est appliqué six contraintes (u_1, u_2, u_3, l_1, l_2 et l_3) que la forme du domaine et le nombre de sommets dépendent des limites l_i et u_i .

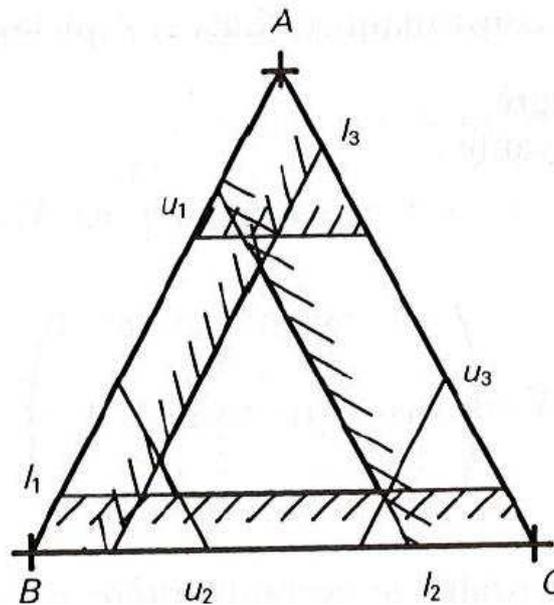


Figure VI-1 : Diagramme ternaire avec six contraintes

Dans notre étude, nous utiliserons un plan de mélange de type III et un modèle de résolution du second degré. Ces deux choix nous permettront de minimiser la quantité d'essais à réaliser tout en assurant une bonne résolution de la prédiction en résistance mécanique de nos formules ternaires.

Il existe plusieurs manières de disposer les points expérimentaux dans le domaine d'étude. On retrouve des plans dits en réseaux, centrés ou centrés augmentés (ou spécial cubiques) comme il est représenté dans la Figure VI-2.

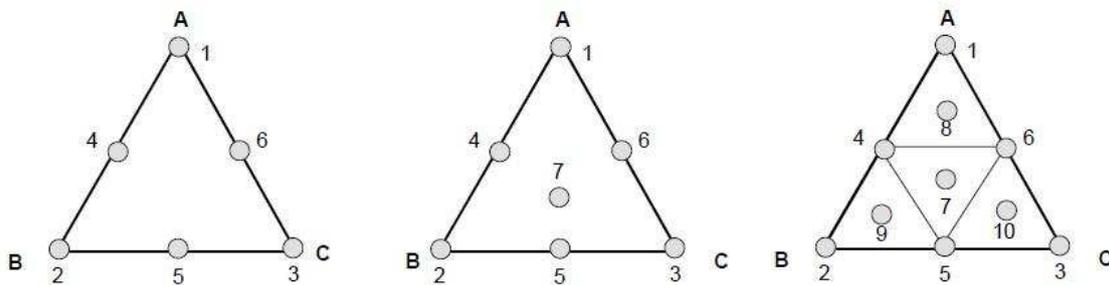


Figure VI-2 : plans de mélanges en réseaux (gauche), centrés (milieu) et centré augmentés ou cubique réduit (droite)

Dans le cas d'un modèle du second degré, Mitchell [Linder, 2005] propose une méthodologie afin de sélectionner les mélanges à réaliser pour résoudre l'équation du second degré par la méthode dite spécial cubique. Il préconise d'utiliser des mélanges correspondant :

- aux sommets du domaine expérimental,
- aux milieux des arêtes du domaine,
- aux centres des faces du domaine,
- au barycentre du domaine.

Dans le cas d'un système ternaire, le domaine d'étude est plan, et le centre des faces et le barycentre correspondent au même point de formulation. Dans la partie suivant, nous allons appliquer le cas théorique avec notre problème.

1.2 Application aux mélanges ternaires

Les mélanges ternaires que nous avons étudiés sont composés de laitier de haut fourneau (LHF) ou de laitier de silicomanganèse (LSiMn), de laitier de convertisseur (Lac) et de ciment Portland (CEM I). Dans le cas des travaux sur les formulations à base de laitier de haut fourneau nous parlerons de « plan LHF » et dans le cas du laitier de silicomanganèse nous parlerons de « plan LSiMn ».

Dans notre cas, nous imposons des contraintes de formulations. Ces contraintes permettent de réduire le domaine expérimental afin d'obtenir une meilleure précision pour le modèle de prédiction. L'instauration de contraintes implique cependant une augmentation du nombre de

points de formulation car le domaine d'étude est plus complexe et présente plus d'arêtes et plus de sommets. Les contraintes imposées sont :

- Pour le laitier LHF ou LSiMn : 30 % en teneur basse et 70 % en teneur haute.
- Pour le laitier de convertisseur : 30 % en teneur basse et 70 % en teneur haute.
- Pour le ciment CEM I : 0% en teneur basse et 20 % en teneur haute.

La contrainte appliquée au ciment permet de réduire l'impact que pourra avoir le ciment CEM I sur la résistance mécanique, au profit des deux laitiers de la formule. Rappelons que l'objectif est, d'une part, de formuler un liant hydraulique (nécessitant donc des exigences en termes de résistances mécaniques) et, d'autre part, de maximiser les teneurs en laitier. Les teneurs imposées en laitier de haut fourneau ou de silicomanganèse et en laitier de convertisseur permettent de réduire le domaine expérimental. La Figure VI-3 présente les contraintes appliquées dans le diagramme ternaire LHF-Lac-CEMI et le domaine expérimental (en jaune) qui en résulte.

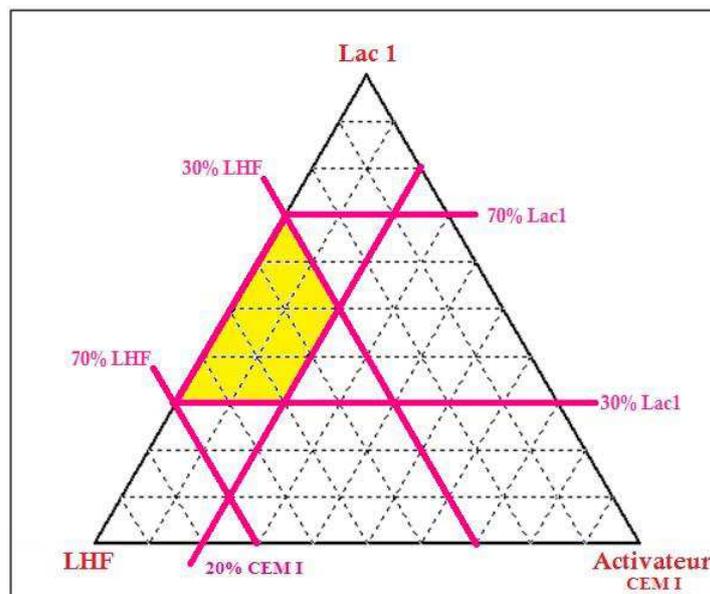


Figure VI-3 : Contraintes appliquées au diagramme ternaire

Le Tableau VI-1 présente les coordonnées des mélanges sélectionnés pour résoudre le modèle du domaine expérimental. Ce plan a été réalisé à l'aide d'un logiciel de construction et de résolution de plans de mélanges. Ce logiciel préconise de réaliser quatre points supplémentaires. Ces points de formulation se trouvent aux centres des tronçures formées à partir des sommets, des milieux des arêtes et du centre de gravité du domaine expérimental. Ils ne sont pas indispensables pour la résolution du modèle mathématique mais permettent

d'affiner le modèle et sont indispensables pour le valider. Le Tableau VI-1 présente les coordonnées des formulations pour lesquelles seront mesurées les résistances mécaniques à la compression à 2, 28 et 56 jours.

Tableau VI-1 : Formulation du plan de mélange

Référence Formule	Formulation		
	Lac (%)	LHF ou LSiMn (%)	CEM I (%)
LHF 1 / LSiMn 1	70	30	0
LHF 2 / LSiMn 2	30	70	0
LHF 3 / LSiMn 3	50	30	20
LHF 4 / LSiMn 4	30	50	20
LHF 5 / LSiMn 5	57,5	37,5	5
LHF 6 / LSiMn 6	37,5	57,5	5
LHF 7 / LSiMn 7	47,5	37,5	15
LHF 8 / LSiMn 8	37,5	47,5	15
LHF 9 / LSiMn 9	50	50	0
LHF 10 / LSiMn 10	60	30	10
LHF 11 / LSiMn 11	30	60	10
LHF 12 / LSiMn 12	40	40	20
LHF 13 / LSiMn 13	45	45	10

Le diagramme ternaire présenté dans la Figure VI-4 présente les localisations des formulations sélectionnées. Les points 5, 6, 7 et 8 représentent les points de formulations supplémentaires. Les prochains diagrammes ternaires seront centrés autour du domaine expérimental (au niveau du triangle vert dans la Figure VI-4) dans la suite de ce rapport comme il est illustré dans la Figure VI-4.

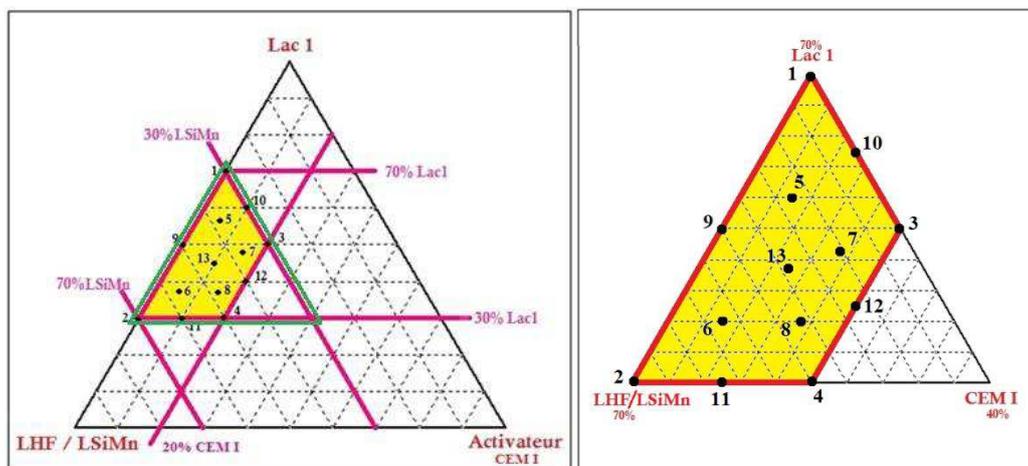


Figure VI-4 : Domaine expérimental et points de formulation pour le traitement des mélanges ternaires, domaine expérimental réduit avec les points de formulation

2 Formulation des éprouvettes ternaires, mesure du temps de prise et essais mécaniques

Un fois le plan de mélange défini, nous pouvons effectuer les mesures de résistance mécanique aux échéances voulues, pour les différentes formulations du programme expérimental et estimer les coefficients du modèle à l'aide d'un programme de régression multilinéaire. Afin d'optimiser la fabrication des formules ternaires, notamment le temps de conservation du mortier à l'état frais dans les moules de coffrage, quelques mesures de temps de prise initiaux ont été réalisées.

2.1 Fabrication des éprouvettes, mesure du temps de prise initial

Les mesures des temps de prise de cinq formulations à base de laitier de haut fourneau et cinq formulations à base de laitier de silicomanganèse ont été réalisées. Ces cinq formulations englobent l'ensemble du domaine expérimental. Les formulations correspondent aux sommets et au centre du domaine expérimental. Les mesures de temps de prise initiaux ont été réalisées suivant la norme NF EN 196-3 [NF EN 196-3+A, 2009]. Les teneurs en laitiers et en ciment sont présentées dans le Tableau VI-2, les temps de prise initiaux y sont également présentés. La Figure VI-5 présente les temps de prise des formulations de mortier sur le diagramme ternaire.

Tableau VI-2 : Temps de prise de formulation ternaires

CEM I	Formulation		Temps prise	Temps prise
	Lac	LHF ou LSiMn	formules « LHF »	formules « LSiMn »
0	30	70	9h00	13h00
0	70	30	7h20	8h45
10	45	45	3h15	4h10
20	30	50	3h00	3h10
20	50	30	2h50	3h00

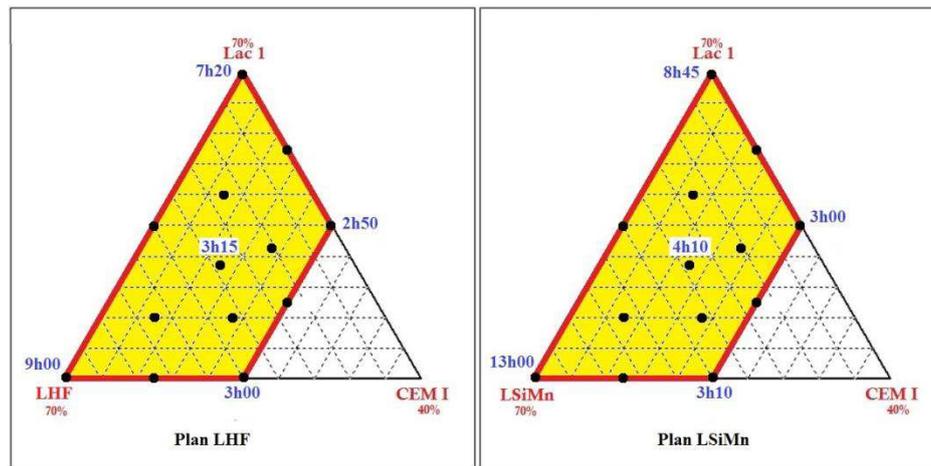


Figure VI-5 : Temps de prise mesurés pour les formulations ternaires à base de laitier de haut fourneau (LHF) et à base de laitier de silicomanganèse (LSiMn)

Les temps de prise pour des formules sans ciment présentent un temps de prise initial entre 7h20 et 13h00 selon la formule, ce qui peut présenter un risque lors du démoulage des prismes de mortier destinés aux mesures de résistance mécanique. Les formulations des plans de mélanges seront donc toutes démoulées à 48 heures (la norme traitant de la formulation de mortier pour des essais de résistance mécanique préconise un démoulage à 24 heures). Grâce à ce temps avant démoulage plus long, le durcissement du mortier peut être plus efficace et le risque de rupture des prismes de mortier par affaissement au jeune âge est diminué.

Pour la réalisation des formulations du plan de mélange, les éprouvettes de mortiers ont été fabriquées suivant la norme NF EN 196-1 [NF EN 196-1, 2006]. Les proportions en masse sont les mêmes que celles utilisées dans la formulation des systèmes binaires (une part de liant, trois parts de sable et une demi part d'eau). Les matières premières, et les méthodes de formulation et de conservation (mis à part le temps de coffrage) sont les mêmes que pour la formulation des systèmes binaires et sont présentées dans le chapitre 2.

Pour réaliser un plan de mélange à une échéance, 39 éprouvettes sont nécessaires (13 formulations x 3 prismes). Deux plans (LHF et LSiMn) à trois échéances chacun (2, 28 et 56 jours) ont été réalisés, ce qui correspond à 234 éprouvettes de mortiers 4 x 4 x 16 cm fabriquées. La partie suivante présente les résultats des essais mécaniques pour les plans de mélanges à toutes les échéances.

2.2 Essais de résistances mécaniques à la compression

Les Tableaux VI-3 et Tableau VI-4 présentent les résultats des essais de résistance mécanique à la compression des formulations de mortiers à 2, 28 et 56 jours. Les écarts types sont présentés dans l'annexe L.

Tableau VI-3 : Mesure de la résistance à la compression pour les formules à base de laitier de haut fourneau à 2, 28 et 56 jours

Formule	Formulation			Résistance à la compression (MPa)		
	Lac (%)	LHF (%)	CEM I (%)	2 jours	28 jours	56 jours
LHF 1	70	30	0	0,32	14,7	14,6
LHF 2	30	70	0	0,63	21,6	23,1
LHF 3	50	30	20	2,1	25,8	28,8
LHF 4	30	50	20	3,33	28,7	31,8
LHF 5	57,5	37,5	5	0,85	16,9	17,1
LHF 6	37,5	57,5	5	1,19	17,8	18,3
LHF 7	47,5	37,5	15	1,15	24,7	27,5
LHF 8	37,5	47,5	15	1,53	24,2	24,9
LHF 9	50	50	0	0,49	18,3	18,2
LHF 10	60	30	10	0,88	17,5	18,3
LHF 11	30	60	10	0,98	23,2	22,9
LHF 12	40	40	20	2,34	29,1	32,8
LHF 13	45	45	10	0,87	20	20

Tableau VI-4 : Mesure de la résistance à la compression pour les formules à base de laitier de silicomanganèse à 2, 28 et 56 jours

Formule	Formulation			Résistance à la compression (MPa)		
	Lac (%)	LSiMn (%)	CEM I (%)	2 jours	28 jours	56 jours
LSiMn 1	70	30	0	0	10,4	12,3
LSiMn 2	30	70	0	0	7,1	8,9
LSiMn 3	50	30	20	1,73	25,5	26,2
LSiMn 4	30	50	20	2,47	29,7	30,0
LSiMn 5	57,5	37,5	5	0,38	14,2	15,3
LSiMn 6	37,5	57,5	5	0,3	13,6	14,2
LSiMn 7	47,5	37,5	15	0,92	23,8	25,6
LSiMn 8	37,5	47,5	15	1,08	24	27,4
LSiMn 9	50	50	0	0	10	12,8
LSiMn 10	60	30	10	0,57	19,7	21,6
LSiMn 11	30	60	10	0,62	20,6	22,1
LSiMn 12	40	40	20	1,79	28,7	30,8
LSiMn 13	45	45	10	0,49	18,9	21

Le projet de norme NF EN 13282-2 [NF EN 13282-2], concernant les liants hydrauliques routiers à durcissement normal définit des classes de liants hydrauliques routiers selon leurs performances mécaniques déterminées sur mortier normalisé, selon la norme NF EN 196-1 [NF EN 196-1, 2006]. Ces valeurs sont présentées dans le Tableau VI-5.

Tableau VI-5 : Exigences mécaniques de conformité au projet de norme sur les liants hydrauliques routiers à durcissement normal [NF EN 13282-2].

Classe	Résistance à la compression, en MPa à 56 jours	
N 1	≥ 5	$\leq 22,5$
N 2	$\geq 12,5$	$\leq 32,5$
N 3	$\geq 22,5$	$\leq 42,5$
N 4	$\geq 32,5$	$\leq 52,5$

En comparant les valeurs de résistance mécanique à 56 jours obtenues dans notre cas, on peut voir que la totalité des formulations à base de laitier de haut fourneau peuvent être classées au minimum N2 par rapport à la norme des liants hydrauliques à durcissement normal. Sept formulations, dont la formulation LHF 2, qui n'est pas composée de ciment, peuvent être classées N3. La formulation LHF 12, composée de 40 % de chaque laitier et de 20 % de ciment atteint presque la classe N4. Dans le cas des formules à base de laitier de silicomanganèse, les formules ne contenant pas de ciment présentent des valeurs de résistance mécanique inférieures à celles obtenues avec les formules à base de laitier de haut fourneau. Elles peuvent tout de même être classées N1. Les formules à base de laitier de silicomanganèse présentant au moins 5 % de ciment peuvent être classées N2 et cinq formulations, composée au minimum de 15 % de ciment sont classées N3. Ces performances mécaniques indiquent que les formulations ternaires à base de laitier de convertisseur et de laitier de haut fourneau ou de silicomanganèse peuvent être utilisées dans le cadre de la formulation de liants hydrauliques routiers à durcissement normal.

A partir des résultats de résistance mécanique obtenus pour les formulations préconisées lors de la construction du plan de mélanges, nous pouvons estimer les coefficients du modèle du second degré à l'aide d'un programme de régression multilinéaire.

Dans le cas de l'échéance à 2 jours, les performances mécaniques sont très faibles et la plage de résistance est faible. La résolution des plans de mélanges à cette échéance ne va rien apporter au niveau de l'influence de chaque composant sur la résistance mécanique à la différence des échéances à 28 jours ou à 56 jours, où la variabilité des résistances mécaniques est significative et très différente suivant la formulation utilisée. Les plans de mélanges à 2 jours ne seront donc pas présentés.

3 Etude des plans de mélanges systèmes ternaires à base de laitier de haut fourneau et à base de laitier de silicomanganèse

Dans cette partie, nous traiterons les plans de mélanges portant sur les résultats mécaniques en compression à 28 et 56 jours. Nous présenterons l'analyse des modèles de plans de mélanges résolus à partir d'un logiciel de régression multi linéaire. Dans une première partie, nous nous intéresserons aux formulations à base de laitier de haut fourneau, puis dans une seconde partie aux formulations à base de laitier de silicomanganèse. Enfin nous comparerons les influences des laitiers de haut fourneau et de silicomanganèse sur les résistances mécaniques des deux systèmes ternaires.

3.1 Plans de mélanges à 28 et 56 jours pour les systèmes cimentaires à base de laitier de haut fourneau

A partir des résultats des essais mécaniques en compression, le modèle mathématique du second degré présenté dans l'Equation VI-7 est résolu. Ce modèle permet de prédire la résistance mécanique en fonction de la composition d'un mélange à 28 ou 56 jours. La prédiction de la résistance mécanique n'est possible que dans le domaine expérimental défini par les contraintes de formulation. Les deux modèles résolus respectivement pour les échéances de 28 et 56 jours sont donnés par les relations 8 et 9.

$$\begin{aligned} R_{méca}(J28) = & 14,9503 * Lac + 21,3585 * LHF + 62,9734 * CEM I - 2,76001 * Lac * LHF \\ & - 49,6403 * Lac * CEM I - 51,8645 * LHF * CEM I + 32,533 * Lac * LHF \\ & * CEM I \end{aligned} \quad \begin{array}{l} \text{Equation} \\ \text{VI-8} \end{array}$$

$$\begin{aligned} R_{méca}(J56) = & 15,0558 * Lac + 22,8024 * LHF + 82,293 * CEM I - 5,74173 * Lac \\ & * LHF - 73,6687 * Lac * CEM I - 83,2583 * LHF * CEM I + 53,7486 * Lac * LHF \\ & * CEM I \end{aligned} \quad \begin{array}{l} \text{Equation} \\ \text{VI-9} \end{array}$$

Le coefficient de corrélation R^2 , est une valeur calculée qui traduit l'écart entre le modèle et la mesure. Ce coefficient permet de justifier le choix du modèle utilisé. Plus le coefficient R^2 est proche de 1, plus le choix du modèle est bon. Dans notre cas, les coefficients de corrélation sont de 95,89% pour le modèle à 28 jours et de 96,11% dans le cas du modèle à 56 jours. Ces coefficients sont acceptables et nous permettent de valider le modèle par rapport à la réalité. La résistance mécanique de toutes les formulations ternaires placées dans le domaine d'étude peuvent être prédites. D'autres données nous permettent de valider le modèle comme

l'analyse de la variance ou comme le calcul de l'écart entre les valeurs mesurées et les valeurs calculées par le modèle pour chaque point de formulation. Ces données sont présentées dans l'annexe M. A partir de l'équation mathématique du modèle, il est possible de tracer graphiquement la résistance mécanique en fonction de la composition dans le domaine d'étude. Ces graphiques nous permettent aisément de visualiser les courbes d'isoreponses en résistances mécaniques (Figure VI-6).

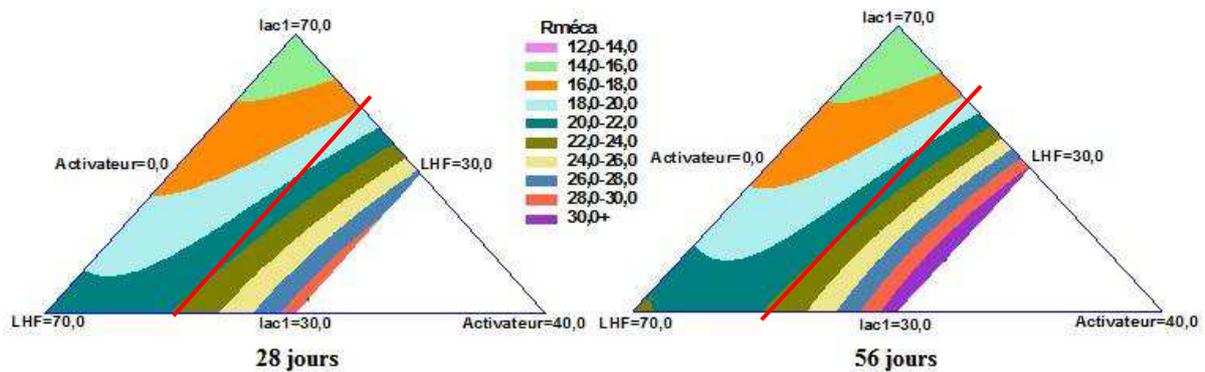


Figure VI-6 : Contours de surface pour les plans de mélanges LHF à J28 et J56

Nous pouvons observer que les performances mécaniques n'ont que très peu évoluées entre 28 et 56 jours. On peut distinguer deux zones dans les diagrammes ternaires délimitées par le trait en rouge sur la Figure VI-6. La première zone se situe pour les formulations constituées de moins de 10% d'activateur (le ciment Portland) et où les courbes d'isoreponses dépendent de la teneur en laitier. La deuxième zone, se situe au-delà de la limite de 10% en ciment. Dans cette deuxième zone les courbes d'isoreponses sont dépendantes de la teneur en ciment (nommé ici activateur) uniquement.

3.2 Plans de mélanges à 28 et 56 jours pour les systèmes à base de laitier de silicomanganèse

Comme pour le cas précédent, les coefficients du modèle pour les systèmes ternaires à base de laitier de silicomanganèse sont déterminés afin d'obtenir un modèle qui permet de prédire la résistance mécanique en fonction de la composition d'un mélange à 28 ou à 56 jours. Les deux modèles résolus respectivement pour les échéances de 28 et 56 jours sont donnés par les relations 10 et 11.

$$R_{méca}(J28) = 10,6455 * Lac + 7,07465 * LSiMn + 38,8943 * CEM I + 2,44413 * Lac * LSiMn + 6,58353 * Lac * CEM I + 28,0098 * LSiMn * CEM I - 18,0076 * Lac * LSiMn * CEM I$$

Equation
VI-10

$$R_{méca}(J56) = 12,5631 * Lac + 8,66499 * LSiMn + 39,6981 * CEM I + 3,66653 * Lac * LSiMn + 5,19287 * Lac * CEM I + 26,5892 * LSiMn * CEM I + 10,5133 * Lac * LSiMn * CEM I$$

Equation
VI-11

Le coefficient de corrélation est de 99,36% pour les modèles à 28 jours et de 97,68% pour celui à 56 jours. Ces valeurs, proches de 100%, nous permettent, avec d'autres données présentés dans l'annexe N, de confirmer la validité des modèles mathématiques de prédiction de la résistance mécanique à la compression aux échéances de 28 et 56 jours.

Les graphiques d'isoreponses à 28 et 56 jours sont présentés dans la Figure VI-7.

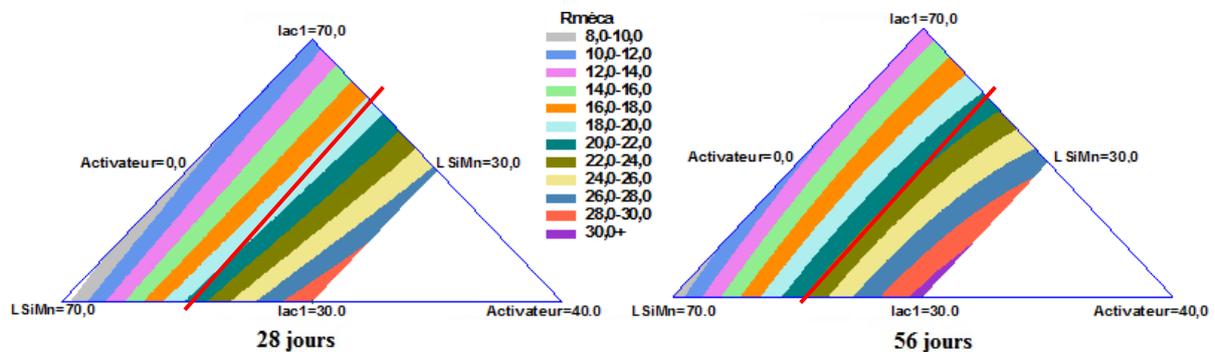


Figure VI-7 : Contours de surface pour les plans de mélanges LSiMn à J28 et J56

Les performances mécaniques des formulations ternaires n'ont pas évoluées entre 28 et 56 jours de façon significative, comme pour le cas du système à base de laitier de haut fourneau. Cependant, les performances mécaniques du système ternaire à base de laitier de silicomanganèse sont différentes de celles du système à base de laitier de haut fourneau. On ne distingue qu'une seule tendance concernant les courbes d'isoreponses, où la résistance mécanique augmente lorsque la teneur en ciment augmente indépendamment des teneurs en laitier Lac ou LSiMn. Dans le cas des systèmes ternaires à base de laitier de silicomanganèse, plus la teneur en ciment (noté activateur dans le Figure VI-7) est importante, plus la résistance mécanique à la compression sera importante. La teneur en laitier (Lac ou LSiMn) semble avoir une plus faible influence sur la résistance mécanique.

3.3 Analyse des modèles des deux plans de mélanges

Les modèles mathématiques concernant les deux systèmes ternaires ont été résolus et sont représentatifs de la réalité. Il est possible de comparer les modèles des formulations à base de laitier de silicomanganèse et à base de laitier de haut fourneau entre eux afin de comparer l'effet sur la résistance mécanique à la compression sur le choix du laitier vitrifié (de haut fourneau ou de silicomanganèse). La Figure VI-8 présente les résistances mécaniques à la compression à 28 jours en fonction de la teneur en laitier vitrifié (LHF ou LSiMn) à différentes teneurs en ciment Portland CEM I (0, 5 et 10 %) les valeurs ont été obtenues à partir des modèles mathématiques issus de l'étude des plans de mélanges. Pour chaque valeur en ciment fixée, la teneur en laitier de convertisseur est directement liée à la teneur en laitier vitrifié et est comprise entre 30% et 70%.

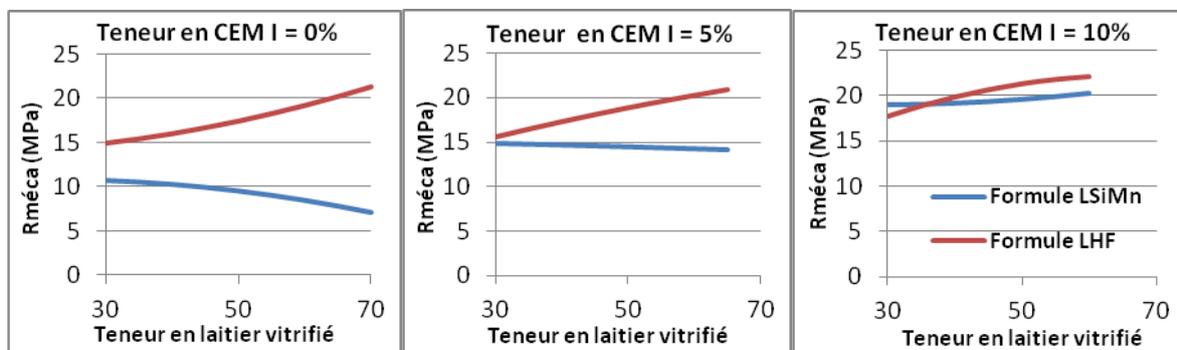


Figure VI-8 : Résistance mécanique en fonction de la teneur en laitier à différents taux de CEM I

En l'absence de ciment Portland, l'écart de résistance mécanique entre les deux formulations (à base de LHF ou de LSiMn) est important et tend à augmenter avec la teneur en laitier vitrifié. L'ajout de LHF au détriment de laitier de convertisseur aide au développement des résistances mécaniques à la différence du LSiMn. Cette différence diminue avec 5 % de ciment et disparaît à partir de 10% de ciment. Ce résultat nous indique que, lorsque la teneur en ciment est nulle et que la teneur en laitier Lac est au minimum (30%), la basicité du milieu est insuffisante et ne permet pas d'activer le laitier de silicomanganèse. Toutes les formules à 5 % de ciment sont classées N2 d'après les critères de la norme des liants hydrauliques à prise normale. La Figure VI-9 présente les mêmes courbes de résistance mécanique que la Figure VI-8 mais regroupées par type de laitier.

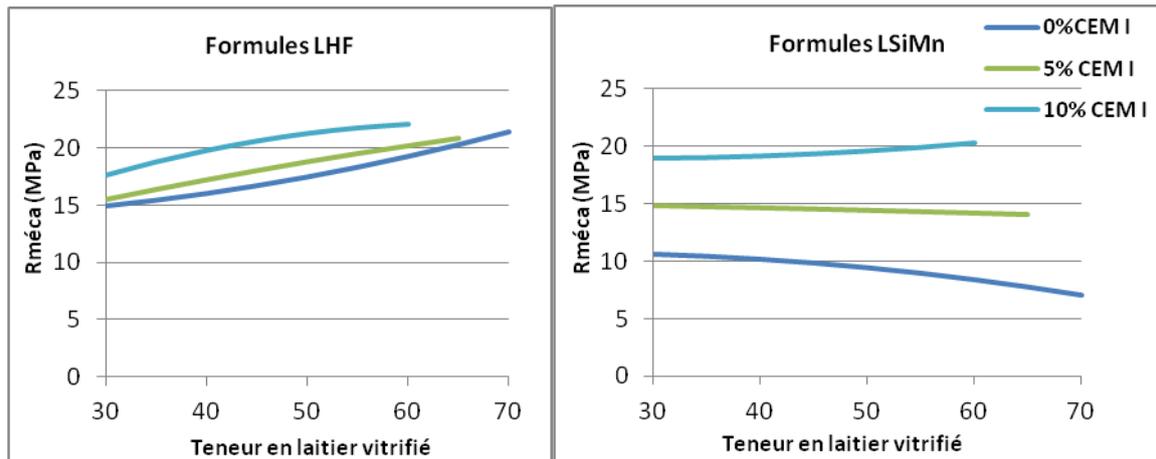


Figure VI-9 : Résistance mécanique pour chaque plan en fonction de la teneur en CEM I

La teneur en ciment a plus d'influence sur les résistances mécaniques pour les formules à base de LSiMn que pour les formules à base de LHF. L'analyse des plans de mélanges a permis de développer des modèles mathématiques reliant les composants du mélange à la résistance mécanique pour les échéances de 28 et 56 jours. Ces modèles ont été validés et permettent de déterminer la résistance mécanique de n'importe quelle formulation dans le domaine expérimental retenu (entre 30 et 70 % pour chaque laitier, de 0 à 20 % de ciment). Les modèles mathématiques et leurs représentations graphiques permettent d'optimiser un mélange en fonction des besoins ou de la disponibilité des composants tout en gardant une même performance mécanique.

4 Influence de la teneur en ciment dans les formulations ternaires, plans d'expériences

Dans cette partie nous allons nous intéresser à l'influence d'un facteur en particulier (le ciment). Nous pouvons utiliser un plan d'expérience. Il est intéressant de connaître l'impact de chaque constituant sur la résistance mécanique. Ces impacts peuvent être visualisés à l'aide de la construction et de la résolution de plans d'expériences. Afin de limiter le nombre d'essais, les modèles mathématiques validés par des plans de mélanges seront utilisés pour déterminer les résistances mécaniques des formulations dans les plans d'expériences. Tout d'abord, nous expliquerons la méthodologie utilisée pour la fabrication du plan d'expérience, puis nous présenterons les résultats relatifs aux systèmes ternaires à base de laitier de haut fourneau et de silicomanganèse.

4.1 Construction du plan d'expérience factoriel

Dans le cas d'un mélange, le problème posé est différent des plans d'expériences classiques. La différence réside dans le fait que les facteurs étudiés sont des teneurs en composants qui dépendent les uns des autres (à la différence des cas plus classiques où les facteurs étudiés peuvent être des valeurs indépendantes, tels que la température, la pression...). Cependant, nous pouvons adapter notre cas d'étude en modifiant les facteurs étudiés. La démarche du plan d'expérience a été réalisée dans le but d'observer l'influence du ciment sur la résistance mécanique à la compression des mélanges ternaires. Dans notre cas, le plan d'expérience factoriel est défini par deux facteurs : l'un à trois niveaux de valeur, le second à 5 niveaux. Pour cela, nous définissons les facteurs comme ceci :

- Le premier facteur est la teneur en ciment Portland CEM I qui est limitée à 10%. Au-delà de cette limite, le ciment semble prendre une part trop importante sur la résistance mécanique du système et pourrait masquer la part apportée par les laitiers. Les trois niveaux utilisés sont donc de 0%, 5% et 10%.
- Le deuxième facteur correspond au rapport entre le laitier vitrifié (LHF ou LSiMn) et le laitier de convertisseur. Ce rapport permet de ne pas être gêné par le caractère dépendant des variables des plans de mélanges. Ainsi, le rapport peut être défini à souhait quelle que soit la teneur en ciment. Les 5 niveaux sélectionnés pour ce facteur sont ainsi compris entre 0 et 1 avec un pas de 0,25.

Le programme expérimental est ramené à un domaine d'étude réduit par rapport au premier domaine utilisé lors de l'étude des plans de mélanges. Le nouveau domaine a été réduit à 10% de ciment car selon les données acquises, c'est à partir de cette teneur en ciment que

l'influence des laitiers sur la résistance mécanique à la compression n'est plus visible. La réponse observée pour ces plans d'expérience est la résistance mécanique à la compression à 28 jours et à 56 jours. Elle est obtenue grâce aux modèles mathématiques de régression des plans de mélanges LHF ou LSiMn. Il faut inscrire les coordonnées des formulations dans le modèle. Cependant une transformation mathématique de ces coordonnées est nécessaire afin de définir les coordonnées en « pseudo composants » car le domaine expérimental est réduit et le modèle mathématique est défini à partir de ce domaine. Les coordonnées réelles des formulations doivent être normalisées autour de ce domaine réduit (c'est-à-dire dans le triangle équilatéral le plus petit possible autour du domaine expérimental). La transformation en « pseudo composants » est présentée dans le Tableau VI-6. Un exemple de calcul de la résistance à la compression à 28 jours est présenté dans l'annexe O.

Tableau VI-6 : Coordonnées des formulations pour les plans d'expériences en réel et en pseudo-composant.

Référence Formule	formulation					
	CEM I (%)		LHF ou LSiMn (%)		Lac (%)	
	réel	pseudo	réel	pseudo	réel	pseudo
1	5	12,5	30	0	65	87,5
2	10	25	37,5	18,7	52,5	56,2
3	0	0	30	0	70	100
4	0	0	50	50	50	50
5	5	12,5	56,25	65,6	38,75	21,8
6	10	25	60	75	30	0
7	5	12,5	65	87,5	30	0
8	10	25	52,5	56,2	37,5	18,7
9	10	25	45	37,5	45	37,5
10	0	0	40	25	60	75
11	0	0	70	100	30	0
12	0	0	60	75	40	25
13	10	25	30	0	60	75
14	5	12,5	38,75	21,8	56,25	65,6
15	5	12,5	47,5	43,7	47,5	43,7

Les valeurs de résistance mécanique à la compression calculées à partir des modèles correspondant à chaque formulation et aux échéances de 28 et 56 jours pour chaque formulation prescrite par le plan d'expériences sont inscrites dans le Tableau VI-7 pour les formules à base de laitier de haut fourneau et dans le Tableau VI-8 pour les formules à base de laitier de silicomanganèse.

Tableau VI-7 : Plan d'expérience avec résultats mécaniques déterminés par les modèles des plans de mélanges associés du système ternaire LHF à 28 et 56 jours.

Essai	Formulation (en composants réels)				Rméca J28 (MPa)	Rméca J56 (MPa)
	CEM I (%)	LHF (%)	Lac (%)	LHF/Lac		
1	5	30	65	0	15,52	15,40
2	10	37,5	52,5	0,25	19,31	19,87
3	0	30	70	0	14,95	15,06
4	0	50	50	0,5	17,46	17,49
5	5	56,25	38,75	0,75	19,73	19,84
6	10	60	30	1	22,03	22,06
7	5	65	30	1	20,88	21,13
8	10	52,5	37,5	0,75	21,5	21,87
9	10	45	45	0,5	20,6	21,14
10	0	40	60	0,25	16,03	15,92
11	0	70	30	1	21,35	22,80
12	0	60	40	0,75	19,23	19,79
13	10	30	60	0	17,65	18,05
14	5	38,75	56,25	0,25	17,05	16,98
15	5	47,5	47,5	0,5	18,45	18,45

Tableau VI-8 : Plan d'expérience avec résultats mécaniques déterminés par les modèles des plans de mélanges associés du système ternaire LSiMn à 28 et 56 jours.

Essai	Formulation (en composants réels)				Rméca J28 (MPa)	Rméca J56 (MPa)
	CEM I (%)	LSiMn (%)	Lac (%)	LSiMn/Lac		
1	5	30	65	0	14,89	16,52
2	10	37,5	52,5	0,25	19,05	21,26
3	0	30	70	0	10,64	12,56
4	0	50	50	0,5	9,47	11,53
5	5	56,25	38,75	0,75	14,33	16,43
6	10	60	30	1	20,28	21,41
7	5	65	30	1	14,11	15,45
8	10	52,5	37,5	0,75	19,72	21,80
9	10	45	45	0,5	19,32	21,75
10	0	40	60	0,25	10,21	12,28
11	0	70	30	1	7,07	8,66
12	0	60	40	0,75	8,42	10,33
13	10	30	60	0	18,94	20,32
14	5	38,75	56,25	0,25	14,72	16,97
15	5	47,5	47,5	0,5	14,54	16,94

L'étude des plans de mélanges a permis de montrer que l'évolution des résistances mécaniques entre 28 et 56 jours est faible. Les écarts entre les résultats mécaniques entre ces deux échéances pour les formulations du plan d'expérience sont également faibles. Nous avons donc choisi de présenter les résultats des plans d'expériences à 28 jours seulement.

4.2 Plan d'expérience pour le système ternaire à base de laitier de haut fourneau

La résolution du plan d'expérience nous permet de résoudre l'équation du modèle, présenté dans l'équation 12. Ce modèle, dont le coefficient de corrélation est de 98,69%, permet de tracer les courbes d'isoréponses dans le domaine d'étude réduit en fonction des deux facteurs. Ce diagramme est présenté dans la Figure VI-10.

$$R_{m\acute{e}ca}(J28) = 15,581 + 1,712 * CEM I + 5,80286 * \left(\frac{LHF}{Lac}\right) + 0,685 * CEM I^2 - 1,01 * CEM I * \left(\frac{LHF}{Lac}\right) - 0,422857 * \left(\frac{LHF}{Lac}\right)^2 \quad \text{Equation VI-12}$$

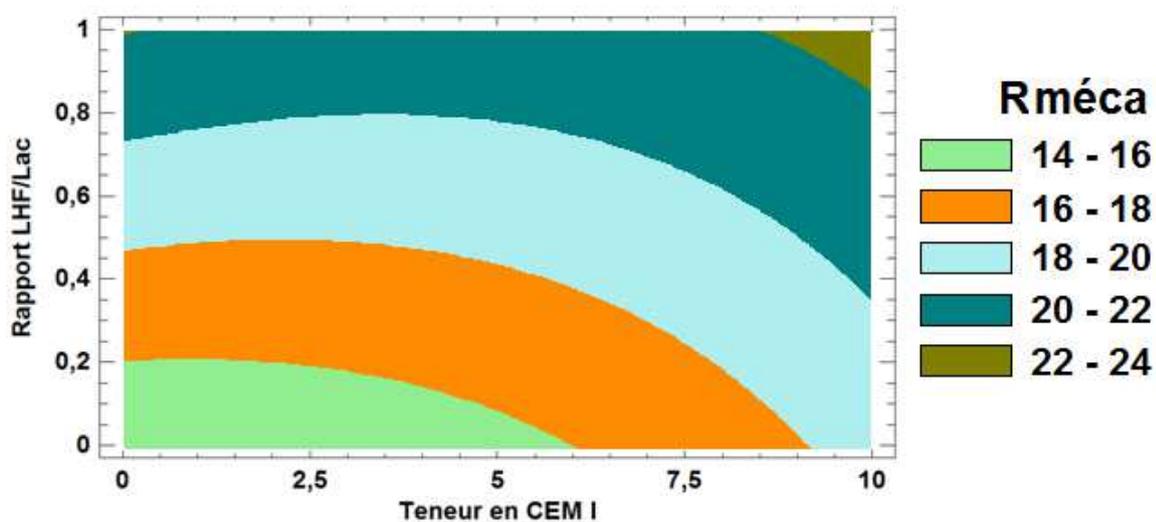


Figure VI-10 : Résistance mécanique estimée pour le plan LHF en fonction de CEM I et du rapport LHF/Lac (MPa) à 28 jours

D'après la Figure VI-10, à très faibles teneurs en CEM I (de 0 à 5 %), le ciment n'a pas d'influence sur la résistance mécanique (courbes horizontales). Contrairement à la teneur en laitier vitrifié, dont l'augmentation joue positivement sur la résistance mécanique. Entre 5 et 10 % de ciment, la résistance mécanique dépend à la fois de la teneur en laitier vitrifié et de la teneur en ciment. Ces effets sont également observés dans la Figure VI-11 présentant, d'une

part le diagramme de Pareto, qui fait ressortir les effets de chaque paramètre sur la résistance mécanique à la compression et d'autre part les courbes des effets, montrant la valeur de la résistance mécanique à la compression en fonction de la variation de chaque facteur (ou paramètre). Les termes AA, AB et BB représentent les interactions entre les paramètres et les termes carrés du modèle.

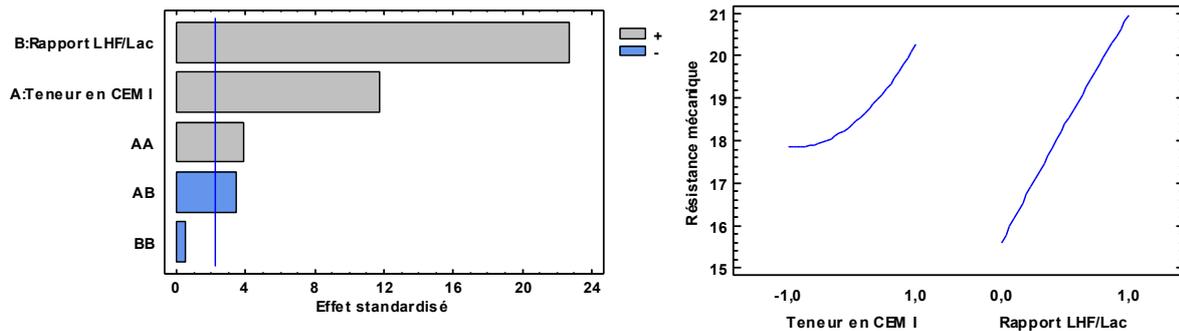


Figure VI-11 : Graphique de Pareto et graphique des effets du plan d'expérience LHF

Le diagramme de Pareto montre bien que le rapport LHF/Lac (donc la teneur en LHF) est le paramètre le plus influent sur la résistance mécanique, notamment dans la zone de très faible teneur en ciment. Le ciment intervient également sur la résistance mécanique mais de façon moins importante. Les courbes représentant les effets des paramètres appuient ces observations. On voit que la teneur en ciment n'as pas d'effet sur la résistance mécaniques pour les très faibles teneurs en ciment car la pente représentant la résistance mécanique en fonction de la teneur en ciment est nulle lorsque la teneur en ciment est très faible. Ces résultats renforcent l'idée que, lorsque le ciment n'est pas présent dans la formulation, le laitier de convertisseur agit en tant qu'activateur basique du laitier de haut fourneau et que le laitier de haut fourneau, une fois activé, permet de développer, grâce à son hydratation, une résistance mécanique acceptable dans le domaine des liants hydrauliques routiers.

4.3 Plan d'expérience pour le système ternaire à base de laitier de silicomanganèse

La même démarche a été réalisée dans le cas du système à base de laitier de silicomanganèse. L'équation du modèle résolu est présentée dans l'équation 13. Ce modèle dont le coefficient de corrélation est de 99,84% permet de tracer les courbes d'isorréponses dans le domaine d'étude réduit en fonction des deux facteurs. Ce diagramme est présenté dans la Figure VI-12.

$$R_{méca}(J28) = 14,9605 + 3,922 * CEM I - 0,52781 * \left(\frac{LSiMn}{Lac}\right) - 0,206 * CEM I^2 + 2,456$$

$$* CEM I * \left(\frac{LSiMn}{Lac}\right) - 0,47619 * \left(\frac{LSiMn}{Lac}\right)^2$$

Equation VI-13

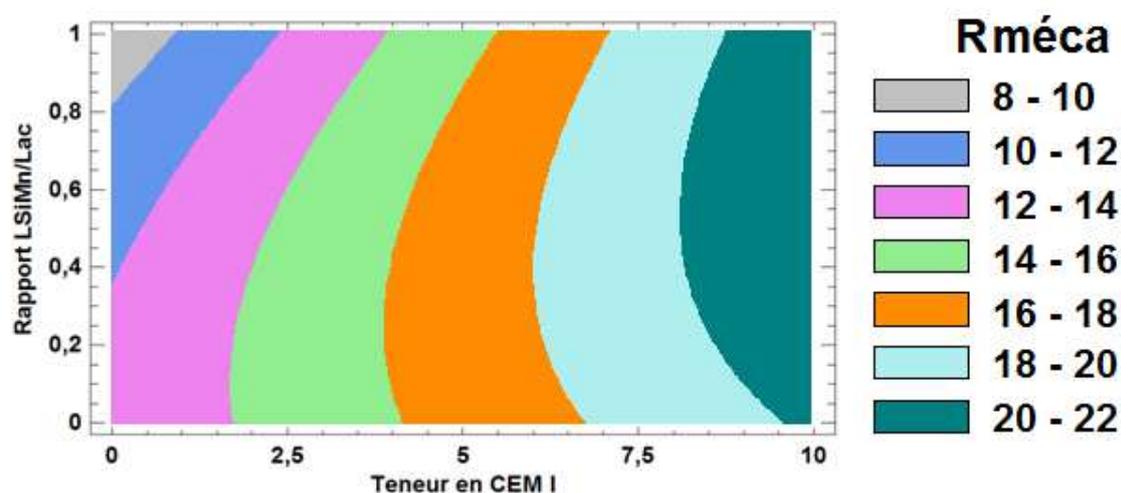


Figure VI-12 : Résistance mécanique estimée pour le plan LSiMn en fonction de CEM I et du rapport LHF/Lac (MPa) à 28 jours

Dans le cas du système ternaire à base de laitier de silicomanganèse, le ciment a une influence sur la résistance mécanique quelle que soit sa teneur, dans les limites du domaine expérimental. Pour les formulations sans ciment, les formules les plus riches en laitier de convertisseur ont de meilleures performances mécaniques. Cet effet est moins marqué mais toujours existant lorsque la teneur en ciment est de 5%. Il semble donc que le laitier de silicomanganèse nécessite une activation plus forte que pour le laitier de haut fourneau. La Figure VI-13, présentant le diagramme de Pareto et le graphique des effets entre la résistance mécanique et la variation des facteurs, nous permet de mettre en avant ces premières observations. Les termes AA, AB et BB présentés dans le diagramme de Pareto représentent les interactions entre paramètres et les termes carrés du modèle.

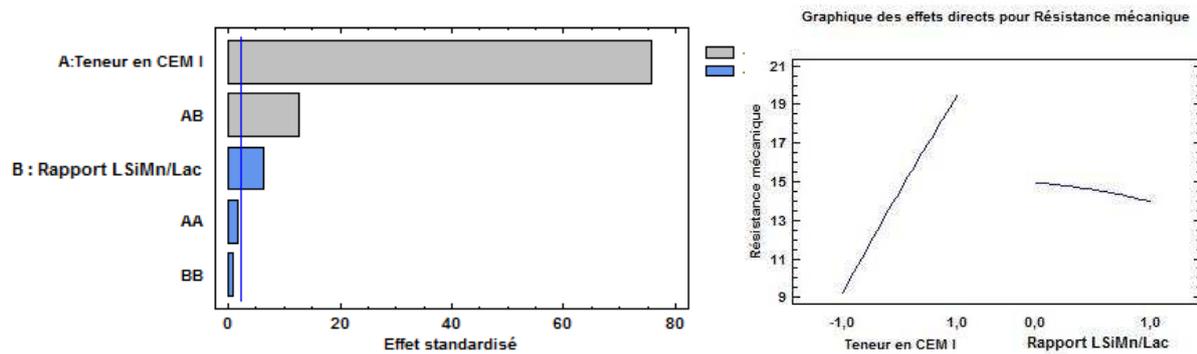


Figure VI-13 : Graphique de Pareto et graphique des effets du plan d'expérience LSiMn

Le diagramme de Pareto montre que la teneur en ciment est le facteur principal responsable du développement des résistances mécaniques et que la teneur en laitier vitrifié impacte faiblement la performance mécanique. L'influence du ciment par rapport au laitier est également visible sur le graphique des effets où la pente observée pour le facteur ciment est nettement supérieure à la pente due au laitier.

Malgré l'effet limité du laitier de silicomanganèse sur la résistance mécanique, le laitier de convertisseur active le laitier de silicomanganèse. Cette propriété est mise en avant lors de la formulation des systèmes sans ciment où les performances mécaniques de ces systèmes à 28 jours et 56 jours sont acceptables de sorte qu'ils sont utilisables dans le domaine des liants hydrauliques.

Les travaux réalisés sur les plans d'expériences mettent en évidence deux comportements différents entre les formules à base de laitier de haut fourneau et les formules à base de laitier de silicomanganèse.

Conclusions

L'étude des systèmes binaires ciment/laitier ont permis de montrer que les laitiers de haut fourneau et de silicomanganèse pourraient être des substituts du ciment acceptables pour certaines applications. Dans le but de valoriser au mieux les laitiers, il est intéressant d'augmenter la part de laitier dans la formulation de systèmes cimentaires. Le laitier de convertisseur a été utilisé dans le but de participer à l'activation basique des laitiers vitrifiés en remplaçant, totalement ou en partie, le ciment.

Pour la formulation des systèmes ternaires, nous avons utilisé la technique des plans de mélanges pour optimiser le nombre de formulations nécessaires pour connaître le comportement mécanique des formules ternaires et des plans d'expériences afin d'identifier les effets des composants des mélanges sur la résistance mécanique à la compression.

Nous avons pu démontrer que les formulations ternaires à base de laitier de haut fourneau ou de laitier de silicomanganèse satisfont aux exigences de la norme traitant des liants hydrauliques routiers à durcissement normal. Les mélanges sont classés au minimum N2 ($12,5 \leq R_{c_{156}} \leq 32,5$ MPa) pour toutes les formules à base de laitier de haut fourneau (y compris les formulations binaires Lac/LHF) et pour les formulations à base de laitier de silicomanganèse contenant 5% de ciment dans le domaine d'étude. Certaines formulations sont classées N3 ($22,5 \leq R_{c_{156}} \leq 42,5$ MPa), notamment d'une formulation à base de 70% de laitier de haut fourneau et de 30% de laitier de convertisseur. Ces types de formulations cimentaires en font donc de bons prétendants pour la formulation de liants hydrauliques routiers. Nous avons pu montrer, lorsque la teneur en ciment est nulle, que le laitier de convertisseur active les laitiers vitrifiés.

Le comportement mécanique des mélanges ternaires à faible teneur en ciment (jusqu'à 10%) est toutefois différent suivant le type de laitier vitrifié utilisé. Le laitier de haut fourneau est bien activé par le laitier de convertisseur et influe sur la résistance mécanique. Plus il y aura de laitier de haut fourneau, au détriment du laitier de convertisseur à taux égal en ciment, plus la résistance mécanique à la compression sera grande. Le laitier de silicomanganèse n'a pas le même comportement. Il a besoin d'un environnement plus basique pour pouvoir s'activer. Aux faibles teneurs en ciment, la variation de la teneur en laitier influe peu sur la valeur de la résistance mécanique à la compression.

Références bibliographiques

Mahieux P.-Y., J.E. Aubert, G. Escadeillas (2009). Utilization of weathered basic oxygen furnace slag in the production of hydraulic road binders, *Construction and Building Materials*, n°23, p. 742-747

Sidmix, (2009), Comité français pour les techniques routières. Avis technique, Sidmix.

NF EN 196-1. (2006), Méthodes d'essais des ciments – Partie 1 : détermination des résistances mécaniques.

NF EN 196-3+A1. (2009), Méthodes d'essais des ciments – Partie 3 : Détermination du temps de prise et de la stabilité.

NF EN 13282-2. Liant hydrauliques routiers – partie 2 : composition, spécifications et critères de conformité des liants hydrauliques routiers à durcissement normal.

Sado. G, Sado. M.C, (1991), Les plans d'expériences, de l'expérimentation à l'assurance qualité, AFNOR technique.

Linder. R, (2005), Les plans d'expériences, un outil indispensable à l'expérimentateur, presses de l'Ecole Nationale des Ponts et Chaussées.

Chapitre VII : Etude environnementale des laitiers

Lors des précédents chapitres, nous avons pu démontrer que les laitiers de notre étude peuvent être valorisés dans le domaine des liants hydrauliques routiers sous la forme de systèmes binaires Lac/LHF ou ternaires Lac/LSiMn/CEM I. Pour cela nous avons étudié les réactivités de chaque laitier ainsi que leur hydratation grâce à la formulation de systèmes cimentaires binaires LHF/CEM I ou LSiMn/CEM I puis nous avons démontré que des systèmes ternaires (Lac/LSiMn/CEM I ou Lac/LHF/CEM I) à base de laitier présentent de bonnes performances mécaniques. Les effets des composants des formulations ternaires ont également été étudiés. D'autres critères sont à contrôler afin de s'assurer que les laitiers, considérés comme des coproduits industriels, peuvent être valorisés dans la formation de liants hydrauliques routiers. L'impact environnemental est un de ces critères et est très important pour ces laitiers, notamment pour le laitier de convertisseur qui contient des éléments traces métalliques en concentrations importantes et potentiellement relargables sous l'effet des conditions atmosphériques.

Nous avons réalisé une étude environnementale des matériaux utilisés pour nos liants afin de s'assurer qu'ils peuvent être utilisables dans la formulation des liants hydrauliques. Cette étude, parallèle à l'étude de la valorisation des laitiers, est décomposée en deux phases. La première phase consiste à pratiquer des essais de lixiviation sur les matériaux secs, avant leur utilisation dans les systèmes cimentaires. Puis nous avons formulé des pâtes de ciment au laitier afin d'évaluer l'impact de l'hydratation sur le relargage de polluants des laitiers. Ces pâtes de ciment ont fait l'objet d'essais de lixiviation à l'état sain, c'est-à-dire après 28 jours de conservation à l'abri d'attaques extérieures, ainsi qu'après 9 mois de vieillissement à l'air libre. Ce chapitre présente les résultats de cette étude.

1 Critères d'acceptabilité environnementaux

Les laitiers sidérurgiques et les laitiers issus de l'industrie silicomanganèse sont des coproduits qui peuvent contenir des éléments traces métalliques polluants et/ou toxiques en concentrations importantes pouvant aller jusqu'aux milliers de ppm. Ces éléments proviennent du minerai utilisé et des procédés mis en œuvre dans les différents types de fours (haut fourneau, convertisseur, fours électriques). Les laitiers présentent donc le risque de comporter, sous forme de trace, des éléments toxiques dont notamment des métaux lourds tels que le chrome. Leur utilisation sous la forme d'addition cimentaire doit donc demander une certaine vigilance quant au risque de relargage d'éléments néfastes pour l'environnement. Parmi les trois laitiers de l'étude, le laitier de haut fourneau est celui qui a été le premier à être utilisé dans la formulation de liants routiers. A ce jour, aucun impact préjudiciable pour l'environnement n'a été constaté. Le laitier de convertisseur a fait l'objet de très peu d'études environnementales. Nous pouvons citer le projet Eclair, déjà discuté dans l'étude bibliographique, qui montre que le laitier, sous sa forme grossière, peut présenter des risques limités de relargage de chrome ou de vanadium [Legret, 2011]. Le laitier de silicomanganèse n'est pas encore valorisé à grande échelle dans le domaine des matériaux de construction, il n'a, par ailleurs, pas fait l'objet d'études environnementales dans la littérature.

Nous avons montré que la valorisation des laitiers de l'étude dans le domaine des liants hydrauliques routiers peut être envisagée d'un point de vue mécanique. Cependant, d'autres critères existent qui doivent être pris en compte (stabilité, teneur en sulfates...). Dans ces critères, on retrouve notamment l'acceptabilité environnementale. Les laitiers sont considérés comme étant des matériaux alternatifs et ne sont pas encore bien connus du point de vue de leur impact environnemental. Il faut donc s'assurer de leur faible impact sur l'environnement lorsqu'ils remplacent d'autres composants de liants hydrauliques routiers tels que le ciment.

Il existe des guides publiés par le SETRA (Service d'Etudes sur les TRansports et leurs Aménagements) qui permettent d'évaluer cet impact environnemental ; le guide SETRA relatif à l'acceptabilité des matériaux alternatifs en technique routière, paru en mars 2011 [Sétra1, 2011] et le guide SETRA traitant de l'acceptabilité environnementale de matériaux alternatifs en technique routière, relatif aux laitiers sidérurgiques (il ne traite pas des laitiers autres qu'issus de la filière de production de fer et d'acier) paru en octobre 2012 [Sétra2, 2012]. Ces deux guides imposent des critères environnementaux à respecter pour l'utilisation de matériaux alternatifs en technique routière. Ces critères sont présentés dans le Tableau VII-1 et doivent être respectés pour les matériaux alternatifs après un test de relargage sur les matériaux constitutifs au liant routier conforme à la norme NF EN 12457 [NF EN 12457, 2001]. Le guide SETRA relatif aux laitiers sidérurgiques distingue trois types

d'usage routiers où l'on peut utiliser des laitiers sidérurgiques dans la formulation de matériaux routiers. Trois types d'usage routiers y sont répertoriés. Les usages routiers de type 1 sont les usages d'au plus trois mètres de hauteur en sous couche de chaussée ou d'accotement d'ouvrages routiers revêtus, les usages routiers de type 2 correspondent aux usages d'au plus six mètres de hauteur de remblai techniques connexes à l'infrastructure routière ou en accotement, dès lors qu'il s'agit d'usages au sein d'ouvrages routiers non recouverts. La Figure VII-1 présente le type d'usage routier numéro 3, le plus restrictif, qui correspond aux usages en sous couche de chaussée ou d'accotement au sein d'ouvrages routiers revêtus ou non revêtus, en remblai technique, en couche de roulement, en remblai de pré-chargement, en système drainant. On peut également inscrire dans cette catégorie les pistes de chantier, les routes forestières et les chemins de halage ou d'exploitation agricole. On remarque que dans ce type d'usage, le matériau routier est exposé aux conditions atmosphériques et doit présenter un potentiel de relargage des polluants limité.

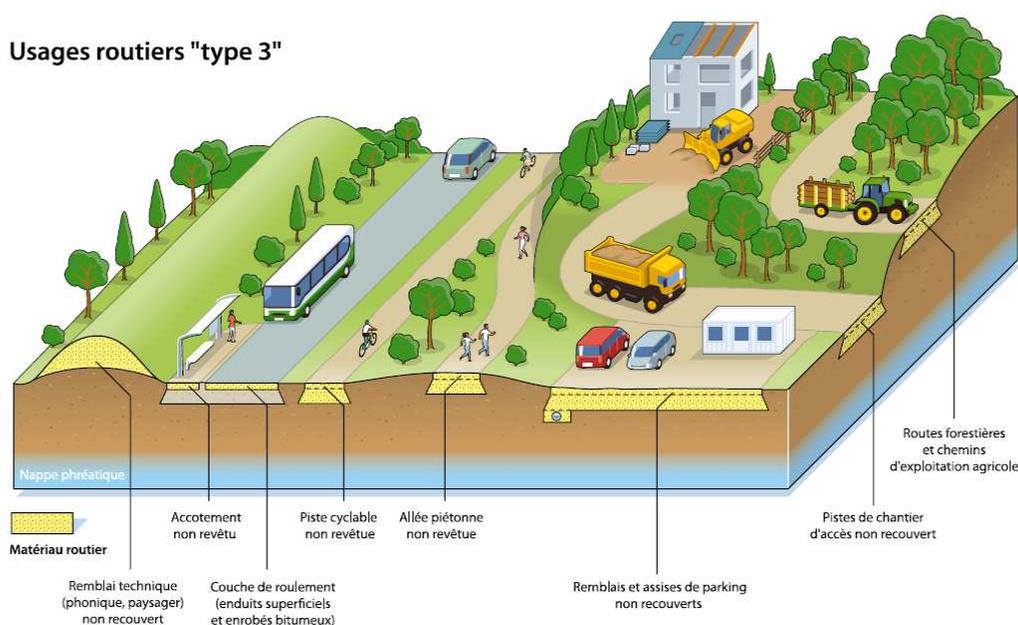


Figure VII-1 : Usage routier de type 3

D'autres critères peuvent être utilisés pour évaluer l'impact environnemental de matériaux tels que nos laitiers. Le décret relatif aux installations de stockage de déchets inertes peut être utilisé à titre de comparaison [Décret, 2010]. Les critères à respecter pour l'admission en centre de stockage sont présentés dans le Tableau VII-1. Les valeurs indiquées présentent les valeurs maximum admissibles.

Tableau VII-1 : critères d'acceptabilité de matériaux alternatifs pour une utilisation routière ou de déchets inertes pour une mise en stockage (en mg/kg de matière sèche) Essai de lixiviation NF EN 12457

Paramètre	Guides Setra			Décret stockage de déchets inertes 28-oct-10	
	Setra 2011	type 1	type 2		type 3
As	2	0,6	0,6	0,6	0,5
Ba	100	36	25	25	20
Cd	1	0,05	0,05	0,05	0,04
Cr total	10	4	2	0,6	0,5
Cr hexavalent	-	1,2	0,6	-	-
Cu	50	3	3	3	2
Hg	0,2	0,01	0,01	0,01	0,01
Mo	10	5,6	2,8	0,6	0,5
Ni	10	0,5	0,5	0,5	0,4
Pb	10	0,6	0,6	0,6	0,5
Sb	0,7	0,08	0,08	0,08	0,06
Se	0,5	0,5	0,4	0,1	0,1
Zn	50	5	5	5	4
Fluorures	150	60	30	13	10
Chlorures	15 000	10 000	5 000	1 000	800
Sulfates	20 000	10 000	5 000	1 300	1 000
Fractions solubles	60 000	-	-	-	4 000

Dans ce tableau, les valeurs de lixiviation sont exprimées en mg/kg de matière sèche lixiviées pour un rapport liquide/solide de 10 L/kg.

Nous pouvons voir que selon le document utilisé pour évaluer l'impact environnemental d'un laitier, les mêmes éléments chimiques se retrouvent. Ces éléments peuvent être, s'ils sont présents en trop grandes concentrations, considérées comme polluants.

Le baryum, présent en combinaison avec d'autres éléments chimiques tels que le soufre, le carbone et l'oxygène, est soluble dans l'eau et peut parcourir de longues distances dans les fleuves ou rivières et se concentrer dans les poissons.

Le chrome se présente sous deux formes. Si le chrome III est un nutriment essentiel pour l'homme, le chrome VI est dangereux pour la santé. Il se lie facilement à d'autres particules et peut, s'il est suffisamment concentré, nuire à l'environnement.

Le vanadium, s'il est suffisamment concentré, peut avoir des effets nocifs sur l'être humain en provoquant des désordres respiratoires et des problèmes au foie et aux reins. Bien qu'il n'existe pas de valeur limite réglementaire pour le vanadium, on peut considérer que la valeur limite de concentration dans les eaux est de 100 µg/L, soit 1 mg/kg pour un test de lixiviation avec un rapport L/S égal à 10 [Legret, 2011].

Il n'existe pas de contrainte de relargage dans le guide SETRA pour l'aluminium, le fer, le manganèse, le calcium, le magnésium, le sodium et le potassium.

2 Mode opératoire utilisé, fabrication des pâtes de ciment, suivi du vieillissement

Les essais de lixiviation ont été réalisés en trois phases. Dans un premier temps, les essais ont été réalisés sur les matériaux anhydres destinés à être utilisés dans les futurs systèmes cimentaires (les trois laitiers et le ciment Portland). Cette phase comprend une analyse chimique élémentaire totale des matériaux ainsi que des essais de lixiviation. L'objectif est d'évaluer le comportement face à la lixiviation des matériaux non hydratés et de comparer les résultats de lixiviation avec les exigences relatives au guide SETRA et au décret relatifs à la mise en stockage des déchets.

Ensuite, des pâtes de ciments sont produites afin de faire l'objet d'une caractérisation chimique élémentaire puis des essais de lixiviation. Quatre types de pâtes de ciment ont été réalisés. Le rapport eau/liant utilisé pour ces pâtes est de 0,5 et le liant est composé uniquement de ciment pour la première formulation (F1 CEM I) et de mélange binaire laitier/ciment à 50/50 en masse pour les trois autres formulations (F2 LHF, F3 Lac, F4 LSiMn pour respectivement, le laitier de haut fourneau, le laitier de convertisseur et le laitier de silicomanganèse). Ces pâtes, une fois formulées, sont coulées dans un moule cylindrique en plastique scellé (7 cm de hauteur pour une base de 3 cm de diamètre) et placées pendant 28 jours dans un dessiccateur dont le fond est rempli d'eau. Après 28 jours, les formulations à base de laitier sont suffisamment hydratées (Cf. Chapitre V). Une fois les flacons ouverts, les éprouvettes sont soit concassées à une granularité inférieure à 4 mm pour être utilisées lors des tests de lixiviation et pour l'attaque totale préalable à la caractérisation chimique élémentaire, soit conservées intactes et sont utilisées pour les tests de lixiviation sur monolithes. La troisième phase consiste à réaliser des essais de lixiviation sur les pâtes de ciment concassées conservées à l'air libre et pulvérisées régulièrement à l'eau durant 9 mois. Ce vieillissement a été réalisé dans le but de carbonater au maximum les pâtes afin de modifier la microstructure du système cimentaire et d'observer l'impact du vieillissement des pâtes sur la lixiviation des éléments traces métalliques. La Figure VII-2 présente les 4 formulations de pâtes de ciment binaires F1 à F4 sous forme non concassée et sous forme concassée à 4 mm. On constate différentes teintes de pâtes de ciment dues aux ajouts de laitiers.



Figure VII-2 : Eprouvettes de pâte de ciment sous forme monolithique (hauteur : 7 cm, diamètre : 3 cm) et concassée (<4mm)

Les essais de lixiviation sur les matériaux secs et les pâtes de ciment durcies concassées ont été réalisés suivant l'essai de conformité pour la lixiviation des déchets fragmentés et des boues selon la norme NF EN 12457-2 caractérisation des déchets [NF EN 12457, 2001]. Cet essai est prévu pour des matériaux possédant une granularité inférieure à 4 mm (avec ou sans réduction de la granularité) et un rapport liquide/solide de 10 L/kg. Dans le cas où l'échantillon n'a pas été concassé, l'essai de lixiviation a été réalisé selon l'essai de conformité de lixiviation pour des monolithes XP CEN/TS 15862 [XP CEN/TS 15862, 2012]. Le rapport liquide/surface spécifié est fixé à $12 \text{ cm}^3/\text{cm}^2$ et l'aire des éprouvettes fabriquées est de $66,6 \text{ cm}^2$ (cylindre de 6,5 cm de long et de diamètre 2,7 cm). Cet essai permet de mesurer la lixiviation d'élément à la surface d'un échantillon. Les méthodes expérimentales relatives à ces deux techniques sont présentées dans la partie 2.6 du chapitre 2.

Avant de réaliser les essais de lixiviation, il faut déterminer la teneur en matière sèche des échantillons à lixivier afin d'ajuster le rapport liquide/solide pour chaque essai. Les résultats des mesures du taux de matière sèche des échantillons à lixivier, déterminées après un étuvage à 105°C , sont présentés dans le Tableau VII-2.

Tableau VII-2 : Détermination de la teneur en matière sèche des échantillons à lixivier, masse de la prise d'essai et volume de lixiviant pour un rapport L/S = 10

<i>Matériau</i>		<i>Taux de matière sèche (%)</i>	<i>Masse de la prise d'essai non séchée (g)</i>	<i>Volume de lixiviant (eau ultra pure en ml)</i>
Matériaux secs	CEM I	99,9	90	900
	LHF	99,9	90	900
	Lac	99,2	90,6	900
	LSiMn	99,4	90,4	900
Pâtes de ciment à 28 jours	F1 CEM I	79,6	113	900
	F2 LHF	76,9	117	900
	F3 Lac	74,9	120	900
	F4 LSiMn	75,5	119	900
Pâtes de ciment à 9 mois	F1 CEM I	95,0	94,7	900
	F2 LHF	94,1	95,5	900
	F3 Lac	97,5	92,3	900
	F4 LSiMn	96,5	93,2	900

Les matériaux initiaux, conservés dans des fûts à l'abri de l'humidité, sont très secs ; on peut donc considérer que les laitiers et le ciment n'ont pas été modifiés durant leur conservation depuis le prélèvement sur site pour les laitiers et depuis l'ouverture du sac de ciment.

Les pâtes de ciment fabriquées et conservées pendant 28 jours présentent une teneur en matière sèche de l'ordre de 75 %. Ces pâtes de ciment présentent de l'eau en excès, non liée aux hydrates. On note que le rapport eau/liant est de 50 %. La moitié de l'eau est donc utilisée lors de l'hydratation des pâtes, le reste étant utilisé pour la fabrication des pâtes, ce qui permet une bonne ouvrabilité lors du coulage dans moules. Après 9 mois de conservation à l'air libre, les pâtes présentent des teneurs en matière sèche de 94 % à 97,5 %. L'eau non liée à l'hydratation et présente dans les pores du système cimentaire s'est évaporée. Le vieillissement des pâtes de ciment peut modifier la microstructure du système cimentaire et notamment entraîner une carbonatation des hydrates formés, comme la portlandite et les C-S-H. Cette carbonatation peut être visualisée selon deux méthodes ; le test à la phénolphthaléine et l'analyse thermogravimétrique ATG.

La phénolphthaléine est un indicateur coloré qui permet de donner une indication du pH d'une matrice cimentaire en surface. Il possède une zone de virage comprise entre 8,2 et 10 avec une forme acide incolore et une forme basique rose. Lorsque la pâte de ciment vieillit, la portlandite se transforme en calcite par carbonatation, entraînant une diminution du pH. Le test de la phénolphthaléine permet donc de visualiser cette baisse du pH. La Figure VII-3 présente le résultat du test sur les pâtes de ciment concassées et vieilles.

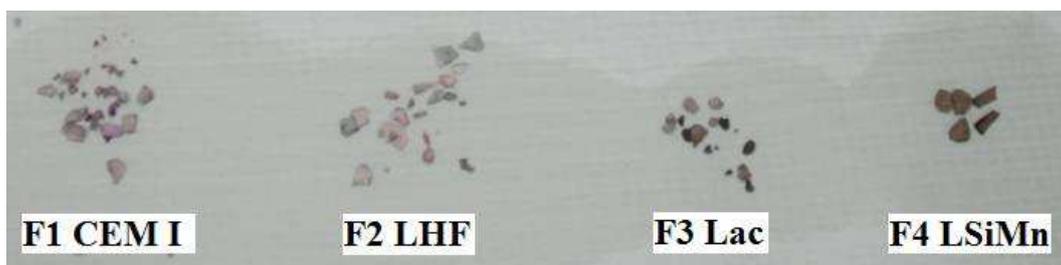


Figure VII-3 : Résultat du test de la phénolphthaléine sur les pâtes de ciment vieilles pendant 9 mois

Les pâtes de ciment F1 et F2 testées présentent, pour certains grains, un pH supérieur à 10. Pour d'autres grains le pH se trouve en dessous de cette valeur. Pour les formules 3 et 4, la couleur initiale des pâtes est plus foncée que les deux premières formulations. Il est difficile d'observer un changement de couleur lors de la pulvérisation de la phénolphthaléine. Ce test, habituellement réalisé sur des surfaces d'éprouvettes, ne nous permet pas de caractériser véritablement le vieillissement des pâtes de ciment fragmentées.

La seconde méthode employée pour visualiser le vieillissement et la carbonatation des pâtes de ciment est la méthode par analyse thermogravimétrique ATG. La méthode expérimentale est présentée dans le chapitre 2. A partir des courbes d'analyse thermique nous pouvons quantifier la calcite formée à partir des hydrates des pâtes de ciment. La Figure VII-4 présente les courbes d'analyse thermique pour la formulation F2 LHF après 9 mois de conservation, les courbes d'analyse thermique relatives aux trois autres formulations étant disponibles dans l'annexe P.

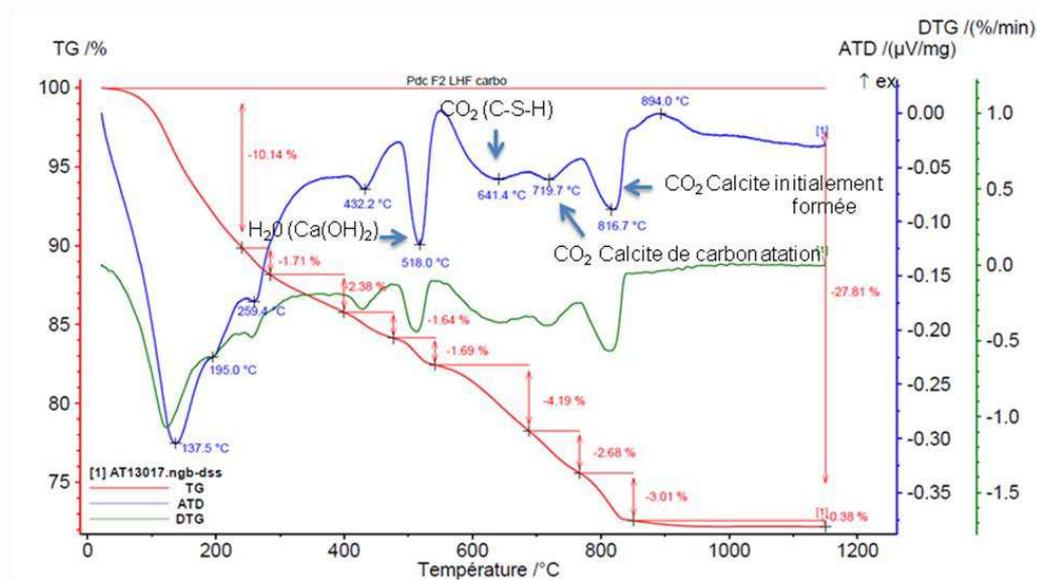


Figure VII-4 : Courbes d'analyse thermogravimétrique d'une pâte de ciment binaire au laitier de haut fourneau à 9 mois

Les pertes relatives au CO_2 sont mesurées à partir de 600°C . Dans un premier temps nous pouvons mesurer les pertes dues à la carbonatation des C-S-H, puis les pertes dues à la formation de calcite, issue de la carbonatation de la portlandite ou due à la calcite initialement présente dans le ciment (filler, ajouts calcaire...). La différenciation des deux types de calcite réside dans le fait que la calcite initialement présente dans le ciment est issue de roches naturellement formées avec le temps. Cette calcite est plus stable et nécessite une plus forte température pour se décomposer, contrairement à la calcite de carbonatation qui s'est formée plus rapidement et qui est donc moins stable [Platret *et al*, 1994]. Dans le cas de la Figure VII-4 relative à la formulation à base de laitier de haut fourneau comme pour les autres formulations, dont les courbes ATG sont présentées dans l'annexe P, nous observons des pertes relatives à la carbonatation des C-S-H et à la formation de calcite formée à partir de la carbonatation de la portlandite. Nous sommes donc assurés que les pâtes de ciment ont été carbonatées. Cependant la vitesse de carbonatation est très lente dans les systèmes cimentaires et nos pâtes ne sont donc surement pas carbonatées totalement. Cependant la carbonatation observée grâce aux courbes d'analyse thermique démontre que la microstructure des pâtes est modifiée, notamment pour les C-S-H et pour la portlandite. Cette modification pourra entraîner un comportement différent vis-à-vis de la lixiviation.

3 Etude des matériaux anhydres

La première phase de l'étude vise à déterminer si les matériaux de l'étude (ciment et laitier), à l'état anhydre, c'est-à-dire « tels quels », présentent un risque de relargage d'élément polluants. Dans cette partie nous présenterons les résultats et l'analyse des essais de lixiviation (notamment la caractérisation des éluats de lixiviation) et les résultats de l'analyse chimique élémentaire des matériaux de l'étude.

A l'issue des tests de lixiviation, un relevé de la conductivité, du pH et du résidu sec de l'éluat a été réalisé et est présenté dans le Tableau VII-3. Ces résultats donnent une indication sur le comportement global des matériaux lixiviés.

Tableau VII-3 : Relevés de la conductivité, du pH et des résidus secs après l'essai de lixiviation des matériaux de l'étude sous leur forme sèche

	T° °C	Conductivité mS/cm	écart type	pH	écart type	Résidu sec mg/kg	écart type
Blanc (eau ultra pure)	23	0,00206		6,2		2	
CEM I	22,9	11,73	0,03	13,1	0,01	27800	150
LHF	22,5	1,25	0,01	12,0	0,003	4250	50
Lac	22,9	8,96	0,02	13,0	0,01	18900	500
LSiMn	22,3	0,17	0,02	10,2	0,02	630	110

La mesure de la conductivité et du résidu sec nous permet d'évaluer la quantité de sels dissous présents dans l'éluat. Le ciment CEM I, très soluble, possède la plus forte conductivité. Le pH extrêmement basique provient de la solubilisation de la chaux et des hydroxydes de sodium et de potassium dans l'eau. Les teneurs élevées en calcium du laitier de convertisseur et le pH très alcalin de l'éluat témoignent d'un équilibre avec la portlandite provenant de l'hydratation de la chaux libre contenue dans le laitier, ce qui peut également expliquer la forte conductivité et le taux de résidu sec élevé. Les valeurs mesurées pour les résidus secs et les conductivités des autres laitiers sont plus faibles. C'est notamment le cas pour le laitier de silicomanganèse pour lequel très peu de sels sont présents dans l'éluat par rapport aux autres matériaux. Ce laitier semble donc particulièrement bien résister au test de lixiviation. A partir de ces résultats, nous pouvons observer que les laitiers de l'étude réagissent différemment vis-à-vis

de la lixiviation. La caractérisation chimique élémentaire des éluats de lixiviation (ou lixiviat) obtenus pour tous les matériaux est présentée dans le Tableau VII-4. Ce tableau présente également la caractérisation chimique élémentaire des matériaux à lixivier réalisées par ICP/OES et/ou ICP/MS après une attaque acide totale du matériau et les limites imposées par le guide SETRA pour l'essai de lixiviation dans le but d'utiliser un matériau en usage routier de type 3, le type le plus restrictif.

Tableau VII-4 : Analyse chimique élémentaire après une attaque totale et analyse chimique élémentaire des éluats de lixiviation du ciment et des laitiers de l'étude sous leurs états secs (valeurs exprimées en mg/kg), (ND : valeur inférieure au seuil de détection de l'appareil)

<i>Elts.</i>	<i>Sétra</i>	<i>CEM I</i>	<i>CEM I lixivié</i>	<i>LHF</i>	<i>LHF lixivié</i>	<i>Lac</i>	<i>Lac lixivié</i>	<i>LSiMn</i>	<i>LSiMn lixivié</i>
Ca	-	485702	12002	290203	1611	328081	11016	112815	147
Al	-	30651	4	49034	18	14402	1	52698	5
Mg	-	9671	0,16	36533	0,91	18234	0,15	36271	34
Mn	-	173	ND	3208	ND	26394	ND	75345	ND
Fe	-	15971	ND	2020	ND	201671	ND	8281	ND
Na	-	926	602	1619	73	271	123	889	45
K	-	5372	3796	3971	106	678	58	9688	173
Sr	-	481	319	337	5	173	16	392	1
Ti	-	1518	ND	5600	ND	2865	ND	513	ND
V	-	127	ND	24	0,214	585	0,007	3	0,009
P	-	968	ND	28	ND	6437	ND	24	ND
As	0,6	10	0,001	2	0,001	ND	0,002	4	0,014
Ba	25	83,8	31	587	1	229	13	4478	2
Cd	0,05	0,6	ND	ND	ND	0,28	ND	ND	ND
Cr	0,6	49	0,16	18	0,025	1125	0,057	49	0,018
Cu	3	18	0,029	0,9	0,003	14	ND	24	ND
Mo	0,01	6	ND	ND	ND	1	ND	ND	ND
Ni	0,6	38	ND	ND	ND	130	ND	286	ND
Pb	0,6	10	0,021	ND	ND	14	0,01	7	ND
Sb	0,08	ND	ND	ND	ND	14	ND	ND	ND
Zn	5	27	0,022	2	0,003	43	0,026	6	0,012

Les analyses chimiques des matériaux de départ, après une attaque totale, nous indiquent que le laitier de convertisseur présente des teneurs en chrome (1125 mg/kg) et en vanadium (585 mg/kg) élevées. Ces deux éléments seront à surveiller lors des essais de lixiviation. Le ciment contient également du chrome (49 mg/kg) et du vanadium (127 mg/kg) mais en quantités moins importantes. Les laitiers de haut fourneau et de silicomanganèse présentent des concentrations en polluants moins importantes que le laitier de convertisseur, notamment pour les teneurs en chrome et en vanadium qui sont très faibles. La teneur en baryum du laitier de silicomanganèse (4478 mg/kg) est cependant à surveiller. Lorsque l'on compare les résultats de lixiviation des laitiers de l'étude avec les valeurs limites imposées par le guide

SETRA, on peut voir que les teneurs en éléments traces de leurs éluas de lixiviation se trouvent en dessous des valeurs imposées. Elles sont également plus faibles que les valeurs limites fixées pour les déchets inertes. Les laitiers anhydres ne présentent donc pas de risques environnementaux vis-à-vis du relargage de ces éléments pour une utilisation de type matériaux pour liant hydraulique routier. Le ciment, lui présente un relargage en baryum dépassant légèrement la limite imposée. Cependant, le guide SETRA porte uniquement sur les laitiers sidérurgiques et non sur les ciments courants. Nous avons vu dans le chapitre portant sur la réactivité des laitiers que les laitiers de haut fourneau et de silicomanganèse ne réagissent pas (ou très peu) lorsqu'ils sont soumis à un environnement peu basique. Les pH mesurés pour les éluas de lixiviation après 24 heures sont à la limite de la solubilisation de l'alumine. Cet environnement n'est pas suffisamment basique pour permettre à ces laitiers, hydrauliques latents, de se solubiliser. C'est pourquoi les laitiers de haut fourneau et de silicomanganèse, grâce à leur caractère hydraulique latent, sont protégés lors de l'essai de lixiviation à l'eau pure. Par ailleurs, il a été montré [Legret, 2011] que le chrome et le vanadium sont principalement associés dans les laitiers de conversion avec des minéraux stables riches en fer. Le ciment étant très soluble dans l'eau, le potassium et le sodium sont facilement relargués. Le relargage du calcium est également conséquent pour le ciment et le laitier de convertisseur, ce relargage étant due à la formation de portlandite dans l'éluat. Les matériaux de l'étude présentent un bon comportement face à la lixiviation dans leur état non hydraté. Cependant, leur utilisation, sous la forme de système cimentaire, peut induire une modification de leurs propriétés vis-à-vis du relargage de polluants.

4 Systèmes cimentaires à 28 jours

La deuxième phase de l'étude consiste à évaluer le potentiel polluant des pâtes de ciment face à la lixiviation des systèmes cimentaires produits à partir des matériaux de l'étude. Ces essais sont réalisés sur deux types d'échantillons. Dans un premier temps, ils sont effectués sur des pâtes de ciment concassées afin de les comparer aux résultats de lixiviation des matériaux secs. Dans un deuxième temps, des essais de lixiviation ont été réalisés sur des pâtes de ciment non concassées, afin d'évaluer le comportement vis-à-vis d'une lixiviation sur la surface de l'échantillon sur une durée plus longue.

4.1 Lixiviation des systèmes concassés

Le mode opératoire utilisé pour les essais de lixiviation des pâtes de ciment concassées est le même que celui utilisé pour l'étude des matériaux secs. Le Tableau VII-5 présente les relevés de conductivité, pH et de résidus secs propres aux quatre formulations étudiées.

Tableau VII-5 : Relevés de la conductivité, du pH et des résidus secs après l'essai de lixiviation des pâtes de ciment concassés à 28 jours d'hydratation

	T °C	Conductivité mS/cm	écart type	pH	écart type	Résidu sec mg/kg	écart type
Blanc	21,5	0,00206		5,9		8	
F1 CEM I	21,6	10,15	0,06	12,7	0,04	24350	350
F2 LHF	21,9	8,16	0,01	12,6	0,02	19700	160
F3 Lac	21,5	9,91	0,09	12,7	0,03	22600	720
F4 LSiMn	21,3	7,24	0,02	12,6	0,01	17200	520

L'étude des matériaux secs avait révélé que le ciment et le laitier de convertisseur étaient plus solubles que les laitiers de haut fourneau et de silicomanganèse. Les mesures de conductivité et de résidus secs mesurées sont du même ordre de grandeur pour la formule à base de laitier de convertisseur et la formule uniquement composée de ciment. Ces formules sont plus solubles que les formules à base de laitiers de haut fourneau ou de silicomanganèse car elles présentent un taux de résidu sec plus important et une conductivité plus forte.

La caractérisation chimique élémentaire des éluas de lixiviation obtenus pour les pâtes de ciment avec ajout de 50% de laitier pour les formulations 2, 3 et 4, est présentée dans le Tableau VII-6. Ce tableau présente également la caractérisation chimique élémentaire des pâtes réalisées par ICP/OES et/ou IC/MS après une attaque acide totale du matériau et les limites imposées par le guide SETRA.

Tableau VII-6 : Analyse chimique élémentaire après une attaque totale et analyse chimique élémentaire des pâtes de ciment après 28 jours d'hydratation et de leurs éluats de lixiviation (Valeurs exprimées en mg/kg), (ND : valeur inférieure au seuil de détection de l'appareil)

Elts	Setra	F1 CEM I	F1 lixiviât	F2 LHF	F2 lixiviât	F3 Lac	F3 lixiviât	F4 LSiMn	F4 lixiviât
Ca	-	404722	8747	329729	6644	346021	9540	286249	5516
Al	-	23142	2	35274	6,7	17752	1	46067	9
Mg	-	7949	ND	22586	ND	11622	ND	30835	ND
Mn	-	198	ND	1452	ND	10958	ND	33232	ND
Fe	-	13294	0,1	7543	ND	90070	0,4	12556	0,1
Na	-	1072	506	1511	550	907	395	1097	359
K	-	3351	2848	3415	1943	1985	1686	6101	2460
Sr	-	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
Ti	-	1376	ND	3314	ND	2051	ND	1061	ND
V	-	143	ND	86	0,004	405	0,005	76	0,004
P	-	1229	ND	720	ND	3409	ND	832	ND
As	0,6	10	0,0007	7	0,0005	4	0,0009	6,2	0,001
Ba	25	86	8,2	395	15	171	21	2242	42
Cd	0,05	2	0,009	0,88	0,001	2,1	0,001	2,7	0,001
Cr	0,6	56	0,154	36	0,006	515	0,031	48	0,029
Cu	3	22	0,015	12	0,006	20	0,004	28	0,008
Mo	0,01	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
Ni	0,6	33	0,02	18	0,013	75	0,023	155	0,009
Pb	0,6	8	0,008	4,5	0,005	12	0,015	9,1	0,004
Sb	0,08	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
Zn	5	35	0,27	18	0,038	40	0,08	25	0,019

En comparant les résultats de lixiviation des pâtes de ciment, on peut voir que seule la formule à base de laitier de silicomanganèse ne suit pas les recommandations du guide SETRA, en effet le relargage du baryum de la formulation à base de laitier de silicomanganèse (42 mg/kg) est au dessus de la limite imposée (25 mg/kg). On notera toutefois que le guide SETRA traite des laitiers sidérurgiques (issus de la fabrication de fer et d'acier) et donc d'une famille différente des laitiers de silicomanganèse. Ce laitier possède une teneur en baryum initiale (4478 mg/kg) plus importante que les deux autres laitiers de l'étude (587 mg/kg pour le LHF et 229 pour le laitier de convertisseur) et beaucoup plus importante que le ciment utilisé (83 mg/kg). Cette différence pour les matériaux secs implique

donc une différence pour les matériaux hydratés. On notera que l'hydratation des systèmes cimentaires semble avoir favorisé le relargage du baryum pour les formules à base de laitier. En ce qui concerne les autres éléments relargués, pour la formule à base de laitier de silicomanganèse et les autres formulations, les valeurs de lixiviation restent en dessous des valeurs limites de lixiviation du guide SETRA et de celle des déchets inertes.

Les pâtes de ciment hydratées pendant 28 jours relarguent également des éléments tels que le calcium, le potassium et le sodium. Ces éléments sont très solubles dans l'eau et régissent le pH du milieu. On peut voir, dans la Figure VII-5, présentant les teneurs dans les pâtes de ciment et dans les éluats de lixiviation de ces éléments, que la majorité du potassium est relarguée pour les formules 1 à 3 (plus de 85 % pour F1 et F3). Une grande partie du sodium est également relarguée pour les quatre formules. Les alcalins sont donc très peu retenus par le ciment et les laitiers. Le calcium est l'élément le plus présent dans les éluats de lixiviation. Cependant, en comparaison à la teneur initiale en calcium dans les pâtes de ciment, on observe que peu de calcium est libéré. Le calcium peut être soluble dans l'eau, mais lorsqu'il est contenu dans les hydrates (C-S-H, portlandite) ou dans d'autres phases minérales (C₂F dans le cas du laitier de convertisseur), il n'est que très peu relargué.

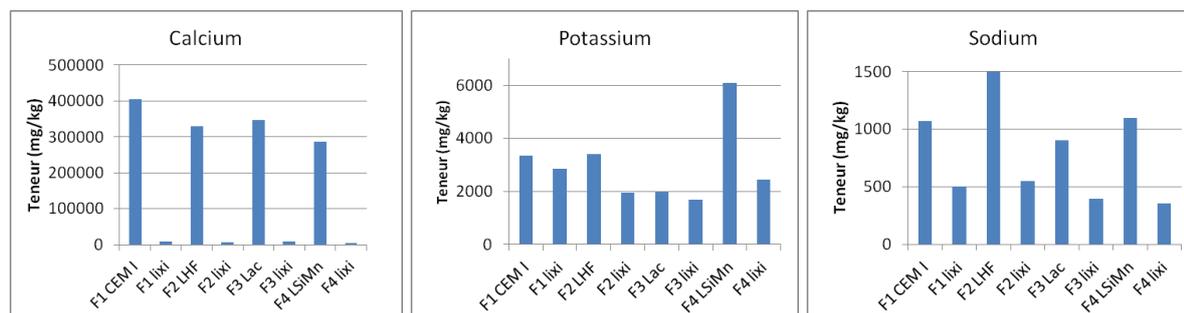


Figure VII-5 : Teneurs mesurées en calcium, potassium et sodium sur les pâtes de ciment et dans les éluats de lixiviation

4.2 Lixiviation du système non concassé (sous la forme monolithique)

L'objectif de ces essais est d'évaluer le relargage d'éléments traces métalliques potentiellement polluants par des échantillons monolithiques exposés au milieu lixiviant pendant 24 heures d'observer la cinétique de relargage après un temps plus long de lixiviation. Les tests de lixiviation après 24 heures se poursuivent avec un renouvellement du lixiviant (eau ultra pure) durant 96 heures avec un renouvellement toutes les 24 heures afin d'éviter les phénomènes d'équilibre de solubilité entre la portlandite formée et la chaux encore présente dans les formulations de pâte de ciment. Renouveler le lixiviant toutes les 24 heures permet également d'accentuer le relargage (par un phénomène de pompage, comme cela peut être observé dans des zones de marnages).

Les relevés de pH et de conductivité pour les quatre échéances sont présentés dans la Figure VII-6.

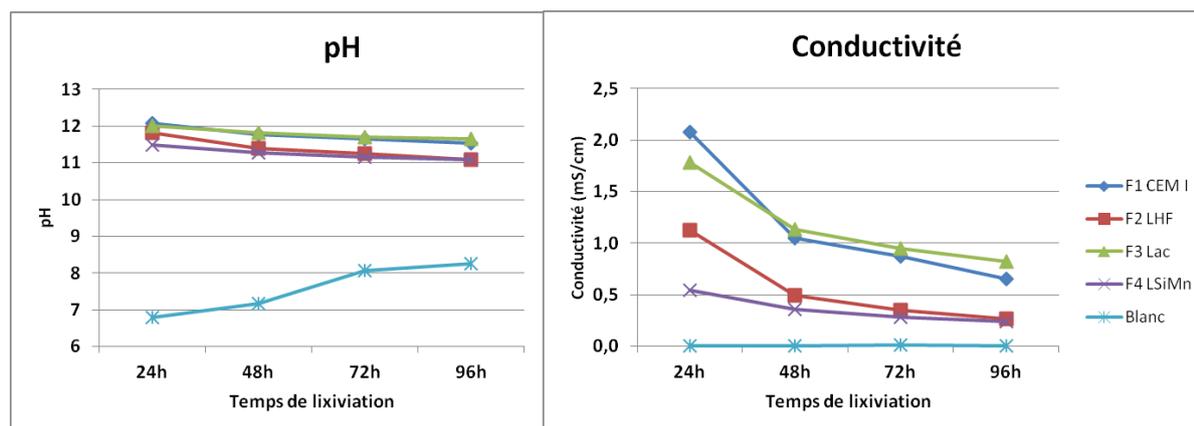


Figure VII-6 : Relevés du pH et de la conductivité en fonction du temps de lixiviation

Les conductivités mesurées pour les formules 1 et 3 sont plus fortes que pour les formules 2 et 4 comme nous l'avons observé sur les essais de lixiviation sur les matériaux anhydres. Le laitier de haut fourneau et le laitier de silicomanganèse résistent mieux à la lixiviation que le laitier de convertisseur. Les valeurs de conductivité sont très faibles par rapport aux mêmes pâtes de ciment mais concassées. La surface de contact entre le lixiviant et l'échantillon dans le cas des essais sur monolithes, est réduite. De ce fait, moins d'éléments relarguables sont accessibles.

Les résultats de la caractérisation chimique élémentaire réalisée sur les éluas de lixiviation sont présentés dans le Tableau VII-7. On note que très peu d'éléments ont été détectés. Les seuls éléments traces métalliques détectés sont le baryum et le vanadium.

Tableau VII-7 : Analyse chimique élémentaire des éluas de lixiviation des pâtes de ciment aux échéances de 24, 48, 72 et 96 heures (valeurs exprimées en mg/kg)

		Ca	Si	K	Na	Al	Mg	Ba	V	Mn	P
F1 CEM I	24h	190	3,9	27	4,1	1,3	0,03	0,069	0,002	0,001	0,02
	48h	95	4,5	10	1,5	1,3	0,03	0,027	0,004	ND	0,04
	72h	78	4,8	7	1,1	1,3	0,04	0,020	0,005	ND	ND
	96h	62	4,3	5	1,0	1,1	0,04	0,017	0,005	ND	ND
F2 LHF	24h	93	50	12	3,5	2,1	0,06	0,091	0,006	0,003	0,02
	48h	46	55	4,5	1,2	1,5	0,16	0,032	0,008	ND	0,03
	72h	35	5,4	3	0,9	1,4	0,26	0,023	0,006	0,001	ND
	96h	26	5,3	2	0,6	1,3	0,32	0,017	0,005	ND	ND
F3 Lac	24h	150	32	30	5,9	0,89	0,02	0,138	0,002	ND	0,02
	48h	98	31	13	2,5	1,1	0,02	0,076	0,003	0,001	0,03
	72h	82	3,0	8	1,6	1,0	0,02	0,059	0,003	ND	ND
	96h	68	3,0	6	1,3	1,0	0,02	0,050	0,003	ND	ND
F4 LSiMn	24h	45	54	14	2,0	2,1	0,09	0,140	0,009	0,001	0,01
	48h	36	53	4,8	0,7	1,6	0,13	0,090	0,007	0,001	0,04
	72h	27	5,4	3	0,4	1,4	0,15	0,070	0,006	0,001	ND
	96h	26	5,2	2	0,3	1,3	0,15	0,060	0,005	ND	ND

Les teneurs mesurées pour les tests de lixiviation à 24 heures sur des monolithes sont bien inférieures à celles obtenues lors des essais sur les matériaux concassés. Les principaux éléments relargués sont le calcium, le potassium et le sodium. Aucune trace de chrome n'est détectée et une très faible quantité de vanadium est mesurée. Le relargage des éléments après 48 heures diminue fortement puis continue à baisser après 72 et 96 heures de relargage. Le comportement vis-à-vis du relargage de calcium et de potassium est similaire pour la formule à base de 100% de CEM I et la formule à base de laitier de convertisseur. De plus, les éprouvettes présentent un plus fort relargage de ces éléments par rapport aux formules à base de laitier de haut fourneau ou de silicomanganèse.

L'essai de lixiviation sur monolithes représente mieux la réalité lors de la fabrication du liant hydraulique routier (plutôt que le matériau anhydre ou hydraté concassé, qui présente une exacerbation du relargage). Ceci nous permet de voir que la lixiviation d'éléments est très faible s'il y a une lixiviation à la surface d'une pâte de ciment.

5 Système cimentaire à 9 mois

Les matériaux hydratés pendant 28 jours ne présentent pas de risque de relargage d'éléments polluants lorsqu'exposé à de l'eau pure (excepté pour le baryum relargué pour la formulation à base de laitier de silicomanganèse). Les mêmes systèmes cimentaires ont été conservés sous leur forme concassée à l'air libre durant une période de 9 mois. Une pulvérisation à l'eau, réalisée tous les trois jours a été réalisée dans le but d'accentuer le vieillissement et la carbonatation des pâtes. Cette carbonatation, mise en évidence dans la partie traitant de la méthode expérimentale de ce chapitre, modifie la microstructure du système cimentaire en modifiant les hydrates tels que les C-S-H. Des essais de lixiviation ont été réalisés dans le but de déterminer si cette modification a pu engendrer un comportement différent des pâtes de ciment vis-à-vis du relargage d'éléments traces métalliques lors d'un essai de lixiviation.

Le Tableau VII-8 présente les relevés en conductivité, pH et résidus secs des éluas de lixiviation des pâtes de ciment vieilles et lixiviées.

Tableau VII-8 : Relevés de la conductivité, du pH et des résidus secs après l'essai de lixiviation des pâtes de ciment concassées vieilles pendant 9 mois

	T° °C	Conductivité mS/cm	écart type	pH	écart type	Résidu sec mg/kg	écart type
Blanc	26,1	0,00962		7,8			
F1 CEM I	26	3,83	0,13	12,1	0,04	11650	3890
F2 LHF	26	2,21	0,05	12,0	0,03	6800	280
F3 Lac	25,8	1,79	0,02	11,9	0,02	5450	350
F4 LSiMn	25,8	1,13	0,01	11,3	0,02	7650	210

Les conductivités et les masses de résidus secs sont nettement inférieures à celles relevées pour les mêmes matériaux à 28 jours. Cela nous montre que le vieillissement des pâtes a eu un effet sur le relargage d'éléments. Au cours du temps, les pâtes ont été pulvérisées à l'eau dans le but d'accélérer la carbonatation des hydrates. Cette pulvérisation a pu avoir un effet secondaire sur la lixiviation des éléments proches de la surface des échantillons. Le Tableau VII-9 présente la caractérisation chimique élémentaire des éluas de lixiviation des pâtes de ciment à 28 jours ainsi que les éluas de lixiviation des pâtes de ciment à 9 mois.

Tableau VII-9 : analyse chimique élémentaire des éluas de lixiviation des pâtes de ciment hydratée pendant 28 jours et des pâtes de ciment concassées vieilles pendant 9 mois.

(Valeurs exprimées en mg/kg), (ND : valeur inférieure au seuil de détection de l'appareil)

Elts	Setra	F1 lixivié	F1 carbo lixivié	F2 LHF	F2 carbo lixivié	F3 Lac	F3 carbo lixivié	F4 LSiMn	F4 carbo lixivié
Ca	-	8747	3522	6644	1853	9540	1839	5516	1665
Al	-	2	20,9	6,7	29,6	1	42,5	9	14,7
Mg	-	ND	0,42	ND	0,38	ND	0,38	ND	1,4
Mn	-	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
Fe	-	0,1	0,5	ND	0,2	0,4	0,3	0,1	0,1
Na	-	506	64	550	274,1	395	50,1	359	128,2
K	-	2848	206	1943	412	1686	87	2460	360
Sr	-	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
Ti	-	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
V	-	ND	0,012	0,004	0,058	0,005	0,102	0,004	0,579
P	-	ND	0,18	ND	0,2	ND	ND	ND	ND
As	0,6	0,0007	ND	0,0005	ND	0,0009	ND	0,001	ND
Ba	25	8,2	0,66	15	0,73	21	0,24	42	0,59
Cd	0,05	0,009	ND	0,001	ND	0,001	ND	0,001	ND
Cr	0,6	0,154	1,1	0,006	0,1	0,031	1	0,029	1,3
Cu	3	0,015	0,014	0,006	0,012	0,004	0,008	0,008	0,006
Mo	0,01	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
Ni	0,6	0,02	ND	0,013	ND	0,023	ND	0,009	ND
Pb	0,6	0,008	ND	0,005	ND	0,015	ND	0,004	ND
Sb	0,08	ND	ND	ND	ND	ND	0,003	ND	ND
Zn	5	0,27	0,012	0,038	0,003	0,08	0,003	0,019	0,004

Comme nous l'avons observé pour les relevés de conductivité et de pH, les éluats de lixiviation des pâtes de ciment durcies contiennent globalement moins d'éléments chimiques. Cependant certains éléments se trouvent plus relargués après le vieillissement des pâtes de ciment. C'est le cas pour le chrome où l'on trouve des teneurs de 1 à 1,3 mg/kg dans les éluats de lixiviation pour les formules à base de laitier de convertisseur, de laitier de silicomanganèse et pour la formule uniquement composée de ciment. Ces valeurs se trouvent au-delà de la limite indiquée par le guide SETRA. On notera que le guide SETRA indique de réaliser l'essai de lixiviation sur les matériaux seuls, et non pas sur le liant hydraulique routier fabriqué. Le relargage du vanadium est également plus important mais reste inférieur à 1 mg/kg pour les matériaux testés. Le chrome et le vanadium, qui peuvent être associés avec les phases minérales de wustite ou de silicates de calcium [Legret, 2011] dans les laitiers de conversion peuvent être relargués plus facilement si ces phases silicatées se trouvent carbonatées et fragilisées par le vieillissement. Nous ne savons pas si, après une période plus longue, plus de chrome peut se trouver relargué. On notera que la différenciation entre le chrome total et le chrome hexavalent n'a pas été réalisée. Le chrome, présent en très forte

quantité dans le laitier de convertisseur, n'a pas un comportement plus dangereux que le ciment car le relargage est le même entre la formule à base de ciment et la formule binaire à base de laitier de convertisseur. Les autres éléments relargués des formulations satisfont aux exigences du guide SETRA.

Conclusion

Nous avons réalisé une étude environnementale des matériaux utilisés pour nos liants afin de s'assurer qu'ils peuvent être utilisables dans la formulation des liants hydrauliques routiers. Les essais de lixiviation ont été réalisés sur trois types d'échantillons: les matériaux secs, les matériaux hydratés concassés et les matériaux hydratés monolithiques. Une caractérisation des éléments traces métalliques des matériaux a également été réalisée après une attaque acide totale. Une partie des pâtes de ciment hydratées concassées a été conservées pendant 9 mois, la carbonatation de ces pâtes a été observée de même que leur comportement à la lixiviation.

L'analyse des éléments traces métalliques des matériaux initiaux a révélé des teneurs en chrome et vanadium élevées pour le laitier de convertisseur et une teneur en baryum élevée pour le laitier de silicomanganèse. Les tests de lixiviation réalisés sur ces matériaux de départ anhydres, et dans un milieu neutre au départ, sont conformes aux exigences du guide SETRA, pour les trois laitiers de l'étude. Le guide impose un test de lixiviation sur les matériaux bruts, cependant, nous avons utilisé les mêmes critères sur les matériaux formulés sous forme de pâtes de ciment binaires hydratées. Sous cette forme, la teneur en baryum relargué pour le ciment portland hydraté, de 31 mg/kg, est légèrement supérieure au critère du guide SETRA (25 mg/kg).

Les tests de lixiviation sur pâtes de ciment à base de laitier de convertisseur et de haut fourneau hydratées pendant 28 jours ne présentent pas de risques de relargage d'éléments à surveiller d'après le guide SETRA. La formulation à base de laitier de silicomanganèse présente un relargage en baryum relativement important (42 mg/kg). On note que les exigences relatives aux relargage d'éléments prescrits par le guide SETRA ne concernent que les matériaux utilisés avant leur utilisation dans la formulation de systèmes cimentaires.

Les essais de lixiviation sur monolithe à 28 jours n'ont révélé que du relargage en vanadium et en baryum, mais à de très faibles quantités.

La lixiviation des pâtes de ciment conservées à l'air et régulièrement arrosées a révélé une augmentation du relargage du chrome et du vanadium. Ces éléments, présents dans les phases silicatées ont pu être libérés après l'altération de ces phases fragilisées par la carbonatation naturelle.

Références bibliographiques

Legret. (2011), Evaluation environnementale du Comportement d'un Laitier LD utilisé en Infrastructure Routière, Rapport ERLPC CR57, ed IFSTTAR, Paris.

Decret. (2010), Décret du ministère de l'écologie, de l'énergie, du développement durable et de la mer, en charge des technologies vertes et des négociations sur le climat. Arrêté du 28 octobre 2012 relatif aux installations de stockage de déchets inertes.

NF EN 12457-2. (2001), Caractérisation des déchets – lixiviation – Essai de lixiviation de conformité pour les déchets granulaires et les boues – Partie 2 : essai en bûchée simple à un ratio liquide sur solide égal à 10 l/kg avec une granularité inférieure à 10 mm (sans ou avec réduction granulométrique).

Platret. Deloye. (1994). Thermogravimétrie et carbonatation des ciments et des bétons.

Setra1. (2011), Guide méthodologique, Acceptabilité de matériaux alternatifs en technique routière – Evaluation environnementale, Service d'Etudes sur les Transports, les Routes et leurs Aménagements.

Setra2. (2012), Guide méthodologique, Acceptabilité environnementale de matériaux alternatifs en technique routière – Laitiers sidérurgiques, Service d'Etudes sur les Transports, les Routes et leurs Aménagements.

XP CEN/TS 15862. (2012), Caractérisation des déchets - Essai de lixiviation de conformité - Essai de lixiviation en bûchée unique pour des monolithes avec un rapport liquide/ surface (L/A) fixe, pour des prises d'essai de dimensions minimales fixes.

Conclusions générales et perspectives

Les centres producteurs de métaux et d'alliages génèrent d'importantes quantités de coproduits, tels que des laitiers métallurgiques, qui ne présentent pas tous les mêmes caractéristiques et possibilités de valorisation. Notre travail de recherche a porté sur deux laitiers ; un laitier de convertisseur, issu de la fabrication des aciers, et un laitier de silicomanganèse, issu de la filière de production d'alliages riches en manganèse. Ces deux laitiers ont été comparés à un laitier de haut fourneau moulu et un ciment Portland. Le laitier de convertisseur est bien particulier dans le sens où la gamme des Lac peut être très variable en termes de composition chimique et minéralogique.

La démarche suivie pour notre recherche est décomposée en trois études : la première étude a été réalisée sur les laitiers et a porté sur la caractérisation et l'identification de leurs réactivités. Le comportement de systèmes binaires et ternaires a fait l'objet de la deuxième étude. Le choix des formulations ternaires réalisées a été obtenu grâce à la construction d'un plan de mélange et nous a permis de modéliser la résistance mécanique à la compression pour chaque formulation ternaire possible dans un domaine d'étude réduit. Enfin une étude environnementale a été réalisée sur les laitiers, ainsi que sur des systèmes cimentaires, afin d'évaluer le comportement des éléments traces potentiellement polluants vis-à-vis de la lixiviation. Cette démarche nous a permis de contribuer à l'amélioration des connaissances scientifiques à propos du laitier de convertisseur et du laitier de silicomanganèse.

Le laitier de convertisseur utilisé lors de notre étude est composé d'une partie hydraulique, constitué de phases minérales riches en chaux telles que des silicates de calcium, de la portlandite, de la chaux libre. Ce laitier possède une réactivité hydraulique, due principalement à l'hydratation du silicate de calcium. Il présente toutefois une part inerte importante, représentant 23% du laitier, qui est composée d'éléments riches en fer (ferrites de calcium et oxyde de fer). Cette part inerte a un impact sur l'activité du laitier en abaissant ses propriétés mécaniques lorsqu'il est utilisé dans la formulation de mortiers en remplacement partiel du ciment. Lorsque le laitier de convertisseur est mis en contact avec de l'eau, la présence de chaux libre et de portlandite dans les grains de laitier impose un pH très basique au milieu. Cette propriété permet au laitier de convertisseur d'activer des laitiers hydrauliques latents tels que le laitier de haut fourneau lors de la formulation de mortiers binaires (LHF/Lac). Il est important de noter que broyer finement ce laitier permet de rendre accessible les nodules de chaux et les silicates de calcium pour que les propriétés d'activation basique et d'hydraulicité puissent être possibles. Enfin, l'étude environnementale réalisée sur ce laitier a permis de démontrer que son utilisation ne présente pas de risque vis-à-vis du relargage d'éléments polluants.

Le laitier de silicomanganèse utilisé dans cette étude est un matériau hydraulique latent, comme le laitier de haut fourneau. La formation de ces hydrates n'est possible que lorsqu'il se trouve dans un milieu basique qui évite la formation d'un gel d'alumine bloquant la poursuite de l'hydratation du laitier. Nous avons pu montrer que le laitier de silicomanganèse, ne présente pas de comportement pouzzolanique. Les propriétés mécaniques de ce laitier, utilisé en tant que matériau de substitution du ciment sont comparables aux propriétés du laitier de haut fourneau et proches de celles du ciment Portland. Les hydrates formés à partir du laitier de silicomanganèse sont également du même type que ceux formés par le laitier de haut fourneau. Cependant, l'activation du laitier de silicomanganèse par le laitier de convertisseur doit être plus forte que pour le laitier de haut fourneau. Cette activation peut être réalisée, soit par l'ajout d'une plus grande quantité de laitier de convertisseur que de laitier de silicomanganèse, soit par l'incorporation de ciment Portland dans la formulation de mortier. A partir de 10% de ciment, la teneur en laitier de convertisseur ou de silicomanganèse n'a pas d'effet sur la résistance mécanique à la compression. Enfin, l'étude du relargage de polluants a montré qu'il existe un risque de relargage de baryum du laitier de silicomanganèse lorsqu'il est incorporé dans une pâte de ciment binaire.

En définitive, ce travail de recherche nous a permis de montrer que les laitiers de convertisseur et de silicomanganèse peuvent être valorisés en tant que matériaux alternatifs utilisés en technique routière pour la fabrication de liants hydrauliques routiers pour tout type d'application (couche de remblai, assise de chaussées, routes forestières...). Cependant les laitiers n'auront pas la même fonction dans la formulation du liant hydraulique routier. Le laitier de convertisseur aura pour objectif d'activer un laitier hydraulique latent par une activation basique et le laitier de silicomanganèse, au même titre que le laitier de haut fourneau, aura pour objectif d'assurer la résistance mécanique de la formulation cimentaire. Les performances mécaniques atteintes pour ce type de formulations sont acceptables et peuvent être utilisées dans les applications évoquées. Nous avons montré qu'il existe un large domaine de compositions ternaires où la résistance mécanique peut être adéquate pour une utilisation en tant que liant hydraulique routier quel que soit le laitier hydraulique latent utilisé. A titre d'exemple une formulation de mortier composée de 30% de laitier de convertisseur et de 70% de laitier de haut fourneau atteint une résistance mécanique à la compression de 22 MPa à 56 jours. Dans le cas de l'utilisation du laitier de silicomanganèse, une formulation composée de 30% de laitier de convertisseur, de 10% de ciment et de 60% de laitier de silicomanganèse atteint la même performance mécanique. L'ajout de ciment a pour but, en plus de participer au développement de la résistance mécanique, de favoriser l'activation du laitier de silicomanganèse et d'assurer une prise du liant au jeune âge.

Afin de compléter les résultats de ce travail de recherche, il serait intéressant de poursuivre cette étude sur plusieurs aspects.

- Le choix du laitier de convertisseur a été très important dans cette étude et a été réalisé dans le but de minimiser le risque d'expansion due à la présence de chaux libre dans le laitier de convertisseur. Après 90 jours, aucun signe apparent de gonflement n'a été observé sur les éprouvettes formulées. Il serait intéressant de réaliser un suivi volumétrique sur éprouvettes de mortier ternaires contenant du laitier de convertisseur.
- Les hypothèses formulées concernant la stœchiométrie des C-S-H formés par les laitiers de convertisseur et de silicomanganèse lors de leurs hydratations n'a pas été validée. Une caractérisation de ces hydrates à l'aide de différentes techniques, comme la résonance magnétique nucléaire (RMN du Si) afin de caractériser le rapport C/S des C-S-H pourra être mis en œuvre afin de confirmer ou d'infirmer les hypothèses formulées.
- Le laitier de convertisseur et le laitier de silicomanganèse présentent des composants mineurs tels que le phosphore ou le manganèse qui peuvent inhiber la réactivité des laitiers en formant des hydroxydes lors de son hydratation. Il serait intéressant d'étudier l'effet de ces éléments sur leurs réactivités et les conséquences sur des systèmes cimentaires à base de laitiers. Cette étude peut être réalisée à partir de laitiers provenant de différents sites de production.
- Les laitiers de convertisseur et de silicomanganèse comportent une quantité non négligeable de résidus insolubles inertes. Le résidu insoluble du laitier de convertisseur pourrait être réduit par des opérations supplémentaires de déferrisation du laitier, afin de récolter au maximum le fer présent dans le laitier pour être recyclé en interne et également augmenter la part réactive présente dans le laitier de convertisseur. Le traitement du laitier de silicomanganèse à la sortie du four peut être amélioré en trempant plus rapidement le laitier afin de diminuer la part en quartz présent dans le laitier, notamment dans le résidu insoluble.

Enfin, la démarche utilisée dans ce travail de thèse, qui regroupe de nombreuses techniques de caractérisation permettant de connaître le comportement des laitiers étudiés lors de la formulation de systèmes cimentaires, peut être mise en œuvre sur d'autres laitiers. Nous pensons notamment à des laitiers de convertisseurs provenant de sites de production différents et dont la composition chimique et minéralogique présente des variations par rapport au laitier utilisé dans le cadre de cette thèse.

Annexes

Annexe A : Fiche technique du laitier de haut fourneau moulu



Productinformatieblad

Gemalen Gegranuleerde Hoogovenslak

Datum	1-7-2011		
Identificatie van het preparaat	Gemalen gegraneleerd hoogovenslak		
Handelsnaam	ECO ₂ cem		
Identificatie v/d onderneming	Orcem B.V. Graanweg 22a 4782 PP Moerdijk tel: +31 (0) 168 382324 fax: +31 (0) 168 382331		
Kwaliteitsysteem	KOMO certificaat K22420 onder BRL 9325		
Fysische kenmerken	Alle percentage uitgedrukt in % [m/m]	ECO ₂ cem	eisen BRL 9325
	Blain waarde	4400	cm ³ /gram
	Dichtheid	2,88	g/cm ³
	Beta-P waarde	1,26	
	Glasgehalte	100	>67%
	Vochtgehalte	0,0 %	<1%
Classificatie en etikettering	Zie veiligheidsinformatieblad		
CAS nr	65996-69-2		
Chemische samenstelling			
	S ⁻	1,32	
	SO ₃	0,08	< 3,5%
	K ₂ O	0,53	
	CaO	40,1	
	SiO ₂	35,8	
	Al ₂ O ₃	11,83	
	MgO	7,92	
	Fe ₂ O ₃	0,36	
	Na ₂ O	0,32	
	Cl	0,01	<0,1%
	Na ₂ O-eq (Na ₂ O + 0,658 x K ₂ O)	0,67	
	Gloeiverlies 975 °C	0,95	< 5%
	Niet-oplosbaar residu	0,20	< 5%
	Chemische Modulus	1,34	> 1%
Ondertekend	A.C.G. Kaptein Hoofd Laboratorium		



Annexe B : Fiche Technique du sable normalisé conforme à la norme NF EN 196-1



**SABLE NORMALISÉ CEN
CERTIFIÉ CONFORME –
EN 196-1 par l'AFNOR et conforme ISO 679**

Contrôlé par le Laboratoire d'Essais des Matériaux
de la Ville de Paris (L.E.M.V.P.)
4 Avenue du Colonel Henri Rol-Tanguy
75014 PARIS

Société Nouvelle du Littoral

Siège Social & Usine : Z.A. – BP 8 – 11370 LEUCATE (France)
Tél. : 33 (0) 4 68 40 14 05 – Fax : 33 (0) 4 68 40 92 72
Internet : www.s-n-l.fr - e-mail : contact@s-n-l.fr • s.n.l@wanadoo.fr

**SABLE NORMALISÉ CEN CERTIFIÉ
CONFORME EN 196-1
SABLE NORMALISÉ ISO
CONFORME ISO 679**

Méthodes d'essais des ciments
Sable pour mesure des résistances mécaniques

1- CARACTERISTIQUES

Le sable normalisé CEN (sable normalisé ISO) est un sable naturel, siliceux notamment dans ses fractions les plus fines. Il est propre, les grains sont de forme généralement isométrique et arrondie. Il est séché, criblé et préparé dans un atelier moderne offrant toutes garanties de qualité et de régularité.

Le sable est conditionné en sachets de polyéthylène contenant chacun $1\,350 \pm 5$ g.

Les livraisons se font à l'unité carton de 16 sachets pesant 21.6 kg et sur palette de 2 à 54 cartons, protégés par une housse en polyéthylène (transport routier) ou en carton renforcé (transport maritime).

2- CONTROLES

La composition granulométrique déterminée par tamisage est conforme aux exigences des normes EN 196-1 (§ 5) et ISO 679 : 2009 (§ 5).

Tamis ouverture des mailles (mm)	Refus cumulés (%)
0.08	99 ± 1
0.16	87 ± 5
0.50	67 ± 5
1.00	33 ± 5
1.60	7 ± 5
2.00	0

Ces analyses sont complétées par des contrôles de masse des sachets, des mesures du taux d'humidité et des contrôles de résistances mécaniques, selon les exigences des normes EN 196-1 (§ 11) et ISO 679 : 2009 (§ 11).

3- CONFORMITE

La conformité à la norme est contrôlée par le L.E.M.V.P. (Laboratoire d'Essais des Matériaux de la Ville de Paris), 4 Avenue du Colonel Henri Rol-Tanguy - 75014 PARIS
Le certificat de conformité à la norme Européenne est délivré par l'AFNOR (Association Française de Normalisation), 11 Rue Francis de Pressensé – 93571 La Plaine Saint Denis Cédex.

MAJ : 1 - 05/11





S.N.L. fondée en 1910 - SAS au capital 250 000 € - N° FR 92 9 18 30 257 - SIRET 929 20 257 00025 APE 0812Z
Centre pour la PRÉPARATION DU SABLE NORMALISÉ CEN POUR LA DÉTERMINATION DES RÉSISTANCES MÉCANIQUES DES CIMENTS



Annexe C : Fiche technique du ciment de Martes CEM I 52,5 N CE CP2 NF



CEM I 52,5 N CE CP2 NF

NF EN 197-1 NF P 15-318

NF EN 198-10

Fiche produit technique

N° de certificat CE :
0333-CDP-0202

♦ Constituants et composition du ciment

Principaux (%)		Secondaires (%)		Sulfate de calcium (%)		Additifs (%)	
Clinker	96	Calcaire (LL)	3,4	Gypse	3	Agent de mouture AdM 72	0,04
C3S	58,09	Filler (F)	0,6			Autre Sels chlorés	0,027
C4AF	7,47					Agent réducteur de Cr VI	Réductis 0,025
C3A	11,82	C2S	10				

♦ Caractéristiques physiques et mécaniques

	Valeur usine moyenne	Limites applicables à chacun des résultats (Réf : NF EN 197-1)		Limites applicables à chacun des résultats (Réf : annexe 1 du règlement de certification NF002)	
		minimum	maximum	minimum	maximum
Résistance à la compression 1 jour (MPa)	20,8				
Résistance à la compression 2 jours (MPa)	33,8	18		18	
Résistance à la compression 7 jours (MPa)	53,1				
Résistance à la compression 28 jours (MPa)	65,3	50		50	
Début de prise (min)	159	40		60	
Stabilité (mm)	1,1		10		10
Masse volumique (g/cm ³)	3,14				
Surface spécifique Blaine (cm ² /g)	3679				
Q12h (J/g)	247				
Q41h (J/g)	347				
L*	61,4				

♦ Caractéristiques chimiques (%)

MAXI : Valeurs limites applicables à chacun des résultats (Réf : NF EN 197-1, NF P 15-318)

	Valeur usine moyenne	MAXI		Valeur usine moyenne	MAXI		Valeur usine moyenne	MAXI
SiO ₂	19,86		S-	0,01	0,20	Insolubles	0,74	5,00
Al ₂ O ₃	5,54		Cl-	0,03	0,10	CO ₂	1,23	
Fe ₂ O ₃	2,39		Perte au feu	1,69	5,00	CaO libre	0,67	
CaO	63,95		TiO ₂	ND			Valeur usine moyenne	Coef var
MgO	1,89		MnO	ND				
K ₂ O	0,52		P ₂ O ₅	0,27		Alcalins actifs	0,45	0,09
Na ₂ O	0,11		Non dosé	0,64		Na ₂ OEq	0,45	
SO ₃	3,10	4,50						
Total : 100								

Ces valeurs, extraites de notre autocontrôle, permettent de vérifier la conformité de notre produit aux spécifications normatives et donnent une indication pour les caractéristiques complémentaires. Elles ne constituent pas un engagement sur les résultats à venir.

■ : Caractéristique modifiée / fiche précédente

ND : non dosé

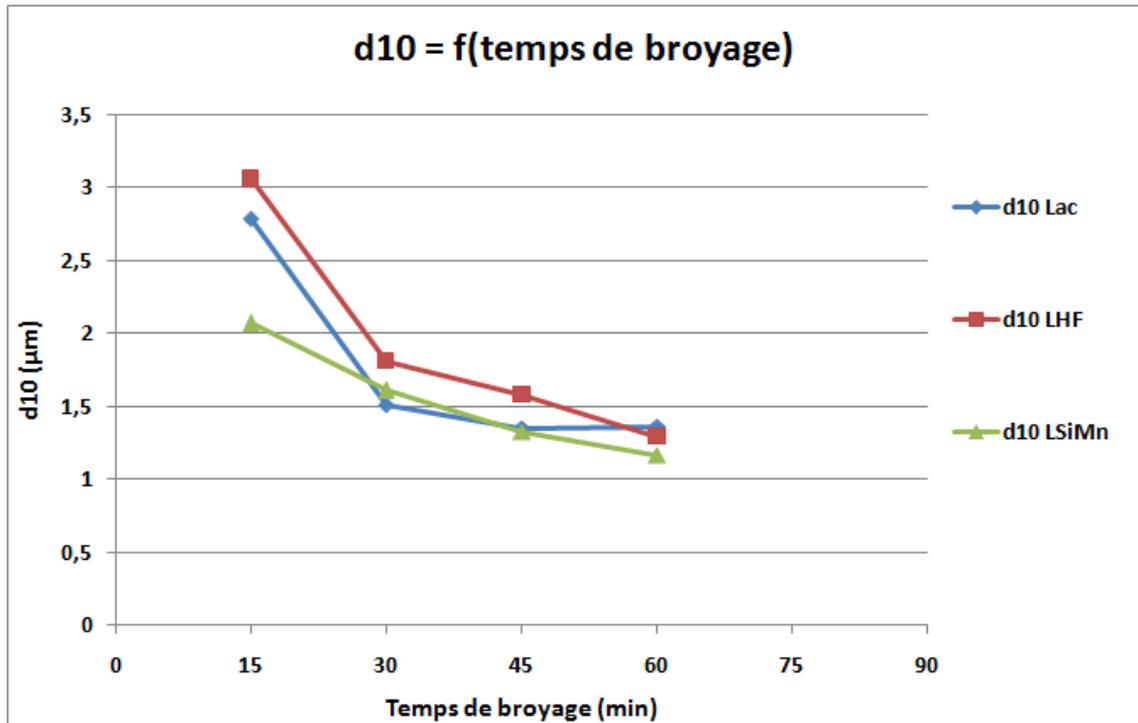
Révision N° : 21

du 11/02/2009

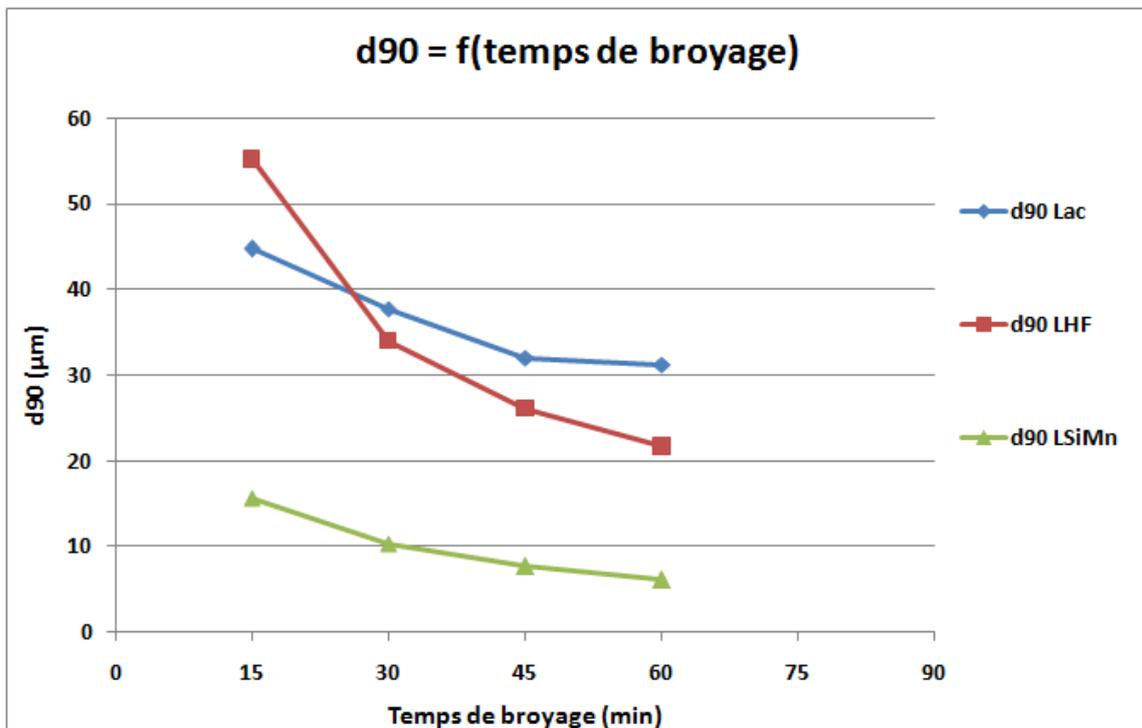
Martres : livraison en vrac

Annexe D : Suivi de la granulométrie des laitiers :

Diamètre d10 = f(temps de broyage)

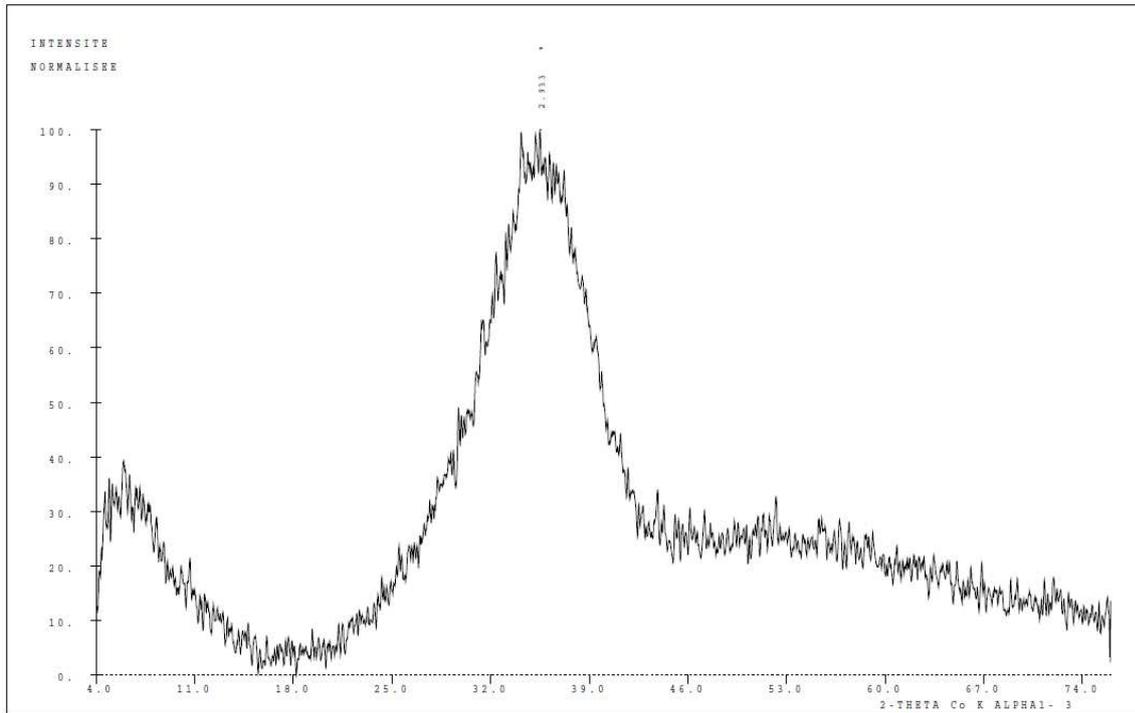


Diamètre d90 = f(temps de broyage)

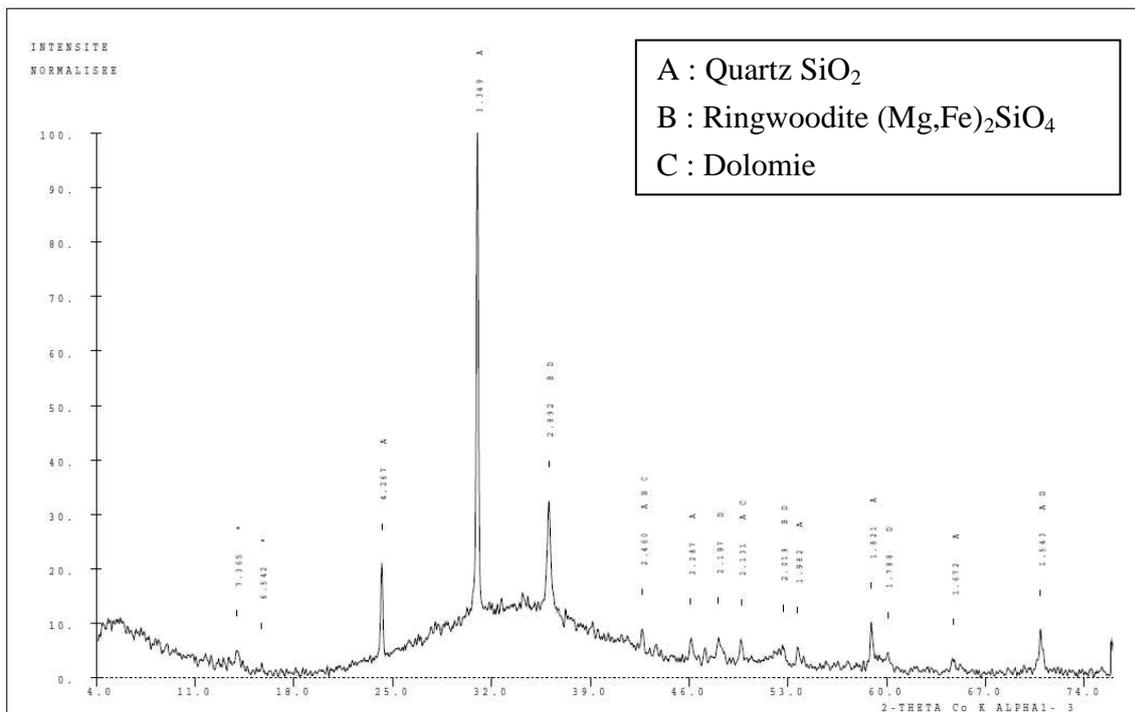


Annexe E : Diffractogramme des rayons X

Laitier de haut fourneau moulu :

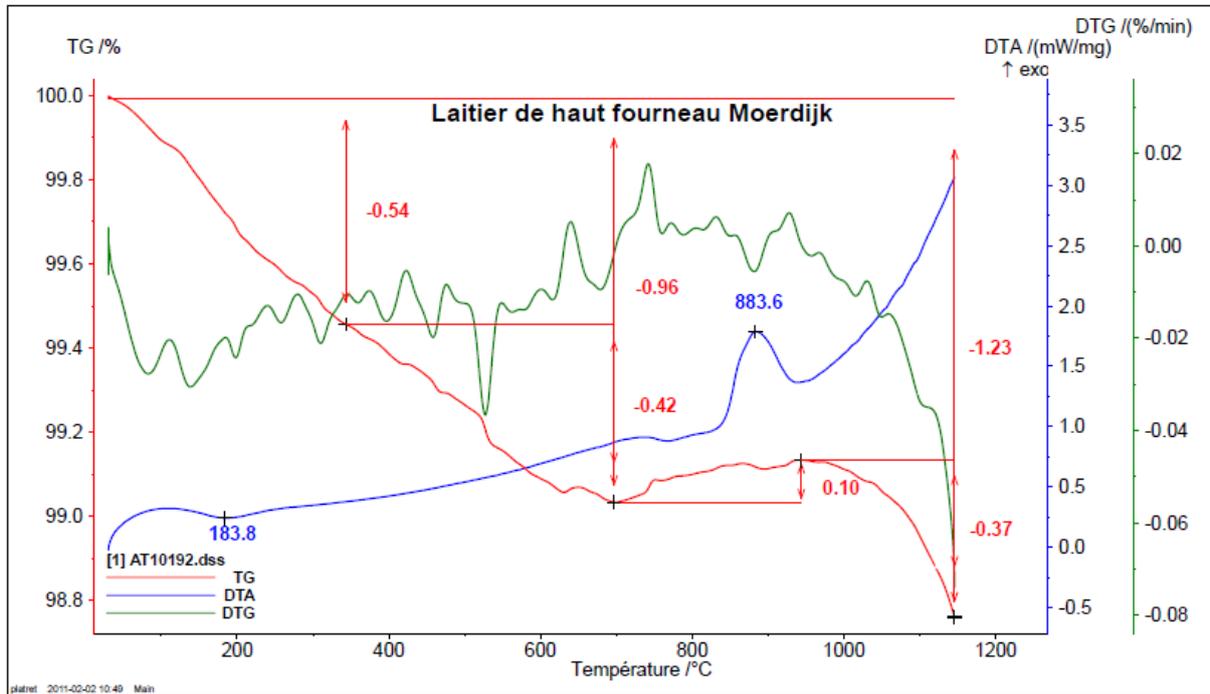


Laitier de silicomanganèse :

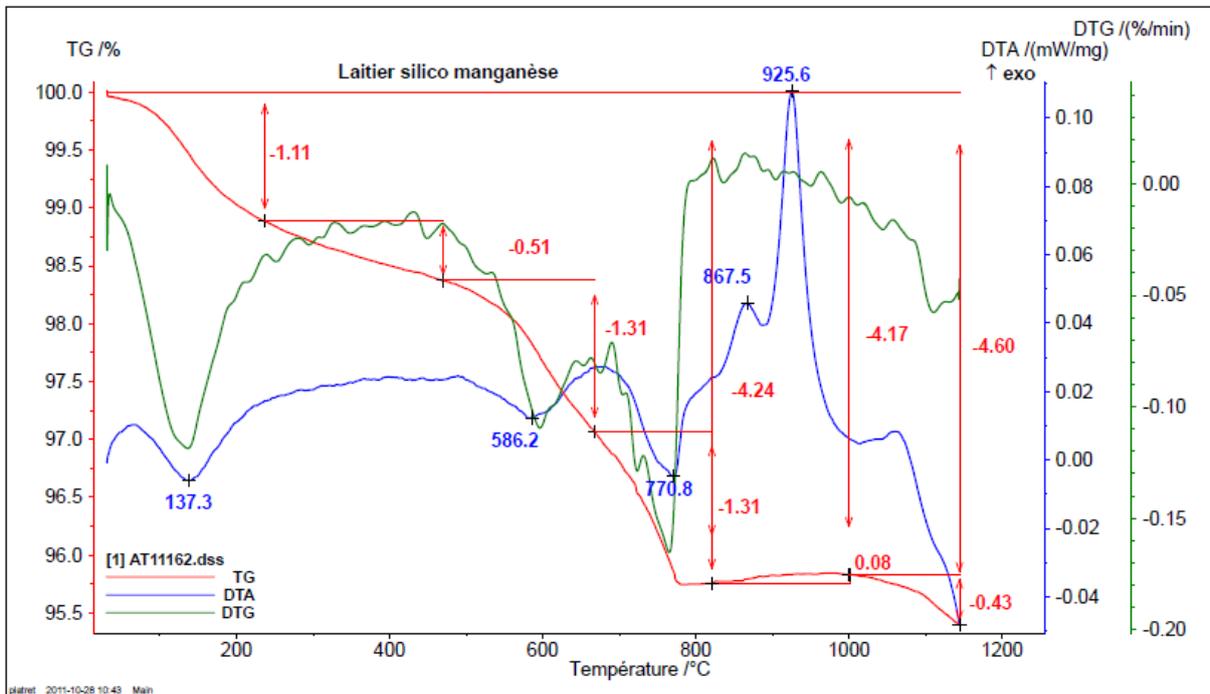


Annexe F : Courbes d'analyses thermiques

Laitier de haut fourneau Moulu :



Laitier de silicomanganèse :



Dolomie
CaMg(CO₃)₂
2 formes cristallines
(pic de recristallisation)

Annexe G : Indéxation des raies du diffractogramme des rayons X du laitier de convertisseur.

DX11193 2-sep-2011 1-104 PCM 10 -13W09311-Laitier convert bro1

D	I/I1	38- 408	4- 733	33- 664	37-1497	27- 80	33- 302	21- 147	32- 168	46-1045	5- 586
7.419	11	7.381 100									
5.240	3	5.234 10									
5.092	4	**									
4.930	100		4.900 74				4.892 3				
4.434	3							4.400 20			
4.274	3								4.255 16		
3.902	5	3.887 20						3.870 30			3.660 12
3.700	9	3.690 100		3.684 30		3.732 8					
3.354	13						3.378 7	3.350 20	3.329 2	3.344 100	
3.112	11		3.112 23			3.090 22		3.120 20			
3.044	24	3.052 29				3.022 9					3.035 100
2.987	7					2.977 100					
2.892	29						2.877 21	2.885 100	2.905 6		
2.826	9					2.832 3	2.814 22		2.826 2		2.845 3
2.799	26	2.797 60				2.797 6	2.783 100				
2.764	16			2.700 100	2.777 36				2.770 4		
2.718	22	2.710 60				2.724 5	2.718 30	2.707 10			
2.682	35	2.674 100							2.675 85		
2.663	26								2.668 100		
2.634	30		2.628 100								
2.613	18	2.611 30					2.610 42	2.622 50			
2.545	15					2.540 5	2.545 9	2.529 100			
2.502	10										2.495 14
2.459	6	2.459 30	2.447 3			2.475 15	2.448 12			2.457 9	
2.392	9				2.406 100		2.403 18				
2.280	7			2.292 3			2.281 22			2.281 8	2.285 18
2.216	5			2.207 20							
2.191	12	2.187 20				2.214 3		2.208 30			
2.170	13					2.184 16	2.189 51				
2.113	5					2.169 3	2.165 13				
2.100	6								2.113 20		
2.084	8	2.081 40		2.078 3			2.103 1	2.093 30			2.095 18
2.031	10					2.024 5	2.027 15		2.066 3		
1.984	4					1.993 4	1.982 24	1.980 30		1.980 4	
1.948	14	1.944 70							1.957 9		
1.929	14		1.927 42								1.927 5
1.917	8					1.920 2	1.911 6				1.913 17
1.891	7	1.883 20				1.882 4					1.875 17
1.848	7	1.844 100		1.843 40		1.856 4	1.844 4		1.845 12		
1.822	5					1.830 15	1.821 3			1.818 13	
1.790	8	1.796 36				1.795 4	1.805 9	1.801 100		1.802 1	
1.690	8	1.687 21	1.694 45				1.694 5	1.688 40			
1.626	5	1.624 20				1.623 3	1.628 12		1.632 2		1.626 4
1.605	4	1.604 10		1.599 10		1.602 8	1.604 11	1.604 10		1.608 1	1.604 8
1.593	6	1.592 30					1.587 6				1.587 2
1.555	6	1.559 30	1.557 3			1.552 2		1.560 70			
1.540	6	1.540 30				1.536 3			1.538 14	1.541 9	
1.529	6	1.526 20				1.529 2					1.525 5
1.489	5	1.488 10	1.484 13	1.486 30		1.489 2					
RATES MANQUANTES											
2.351	30	1.449 13	2.519 70	1.701 54	3.318 29	2.020 15	3.600 80	2.527 70	1.375 7	1.440 5	
1.745	30	1.060 12	1.454 30	1.450 16	3.517 23	2.050 14	5.380 50	1.832 40	2.128 6	1.518 4	
1.669	20	1.143 11	1.311 10	1.389 16	3.839 18	3.410 13	2.356 50	1.509 40	1.382 6	1.045 4	
1.415	20	1.314 8	1.259 8	1.076 16	3.158 11	1.893 11	4.090 40	1.837 35	1.372 5	0.964 4	
1.380	20	1.014 7	1.141 7	0.802 16	2.394 11	1.757 10	1.791 40	2.296 25	2.296 4	1.510 3	
1.232	20	0.650 6	1.103 7	0.982 12	7.880 10	4.641 9	1.685 40	1.515 25	1.672 4	1.422 3	
1.175	20	1.037 5	1.056 7	0.813 10	1.724 10	2.433 9	1.474 40	4.432 20	1.254 3	1.180 3	
1.005	10	0.814 5	1.306 6	1.203 6	1.718 10	1.890 9	1.389 40	1.314 14	0.812 3	1.154 3	
1.578	10	0.955 4	0.879 6	1.104 6	2.353 9	1.615 8	1.179 40	1.519 12	1.659 2	1.047 3	
1.468	10	1.176 3	1.190 5	0.926 6	2.345 8	2.129 7	1.074 40	1.807 10	1.453 2	0.977 3	
1.433	10	1.128 2	1.163 5	0.850 6	2.336 6	1.584 7	2.143 30	1.644 10	1.288 2	1.473 2	
1.400	10	0.884 2	0.961 5		4.371 6	3.241 6	1.372 30	3.492 9	1.200 2	1.339 2	
1.382	10	0.842 2	0.952 5		1.759 6	3.824 5	1.313 30	1.744 4	1.184 2	1.297 2	
1.378	10	1.634 1	0.908 5		3.420 5	3.784 5	1.213 30	1.457 5	1.180 2	1.235 2	
1.345	10	1.228 1	0.844 5		1.479 5	3.176 5	1.198 30	1.334 5	1.082 2	1.025 2	
RATES SUPERPOSEES											
			1.603 5		1.606 6	2.780 97		2.118 14			
					2.252 5	1.947 20		1.543 12			
					2.530 3	1.611 10		1.430 2			
					1.818 3	2.037 9		1.942 1			
					1.538 2	1.802 9					

Annexe H : Méthode de calcul des phases minéralogiques du laitier de convertisseur

A partir de la composition chimique élémentaire du laitier de convertisseur et de sa caractérisation minéralogique, nous pouvons déterminer sa composition minéralogique. Le tableau H-a présente la composition élémentaire du laitier de convertisseur après une dissolution partielle à l'acide nitrique dilué qui nous sert de composition de départ.

Analyse élémentaire (%massique)	Laitier de convertisseur
CaO	34,79
SiO ₂	10,10
Al ₂ O ₃	1,98
Fe ₂ O ₃	13,23
MgO	1,87
MnO	2,21
Na ₂ O	0,01
K ₂ O	0,07
TiO ₂	0,23
SO ₃	0,20
Cl	0,39
P ₂ O ₅	1,34
Perte au feu	9,30
Résidu insoluble	23,59
Total	99,31

Tableau H-a : composition chimique élémentaire du laitier de convertisseur après une dissolution partielle à l'acide nitrique diluée

Nous simplifions cette composition en regroupant les composés mineurs et ne faisant pas partie des composés minéralogiques majeurs. Les constituants regroupés sont : Al₂O₃, MgO, MnO, Na₂O, K₂O, TiO₂, SO₃, Cl, P₂O₅ représentant 8,3% du laitier.

La caractérisation minéralogique du laitier, obtenue par DRX et par ATG/ATD a mis en avant la présence de Portlandite Ca(OH)₂, de calcite CaCO₃, chaux vive CaO, de silicate de calcium (larnite) C₂S et de ferrite de calcium C₂F.

Ces composés ont tous pour point commun d'être composés de calcium. L'ATG/ATD permet de mesurer la teneur en calcite et en portlandite. La teneur en chaux libre est déterminée par la méthode Leduc, explicitée dans le chapitre II de thèse. On obtient d'une part la teneur en élément mais on peut également déterminer la teneur équivalent en CaO pour ces trois éléments:

- Portlandite Ca(OH)₂ : 10,50 % part en CaO : 7,9 %
- Calcite CaCO₃ : 6,6 % part en CaO : 3,7 %

Nous avons dorénavant tous les éléments pour présenter la composition minéralogique du laitier de convertisseur :

<i>Phase minérale</i>	<i>Teneur (%)</i>
C ₂ S	29
Ca(OH) ₂	10,5
CaCO ₃	6,6
CaO vive	3,6
Fer « Fe ₂ O ₃ »	13,3
Autres	8,3
Perte au feu	3,85
Résidu Insoluble	23,6
Total	98,75

Tableau H-b : Composition minéralogique du laitier de convertisseur après dissolution partielle à l'acide nitrique dilué

Annexe I : Analyse élémentaire par ICP/AES des fractions granulométriques

Analyse des fractions du laitier de silicomanganèse :

		<i>Fe</i>	<i>SiO₂</i>	<i>CaO</i>	<i>Al₂O₃</i>	<i>TiO₂</i>	<i>MgO</i>	<i>P₂O₅</i>	<i>Cr₂O₃</i>	<i>MnO</i>	<i>F</i>	<i>Cl</i>
LSiMn fractions	fraction 1	2,17	36,96	17,55	10,56	0,07	10,94	0,03	0,05	7,53	< 0,40	< 0,03
	fraction 2	1,57	41,42	17,76	12,61	0,08	9,63	< 0,02	< 0,02	9,10	< 0,40	< 0,03
	fraction 3	1,38	42,29	17,70	12,92	0,08	9,11	0,02	< 0,02	9,66	< 0,40	< 0,03
	fraction 4	1,14	43,35	18,33	14,15	0,09	8,62	< 0,02	< 0,02	10,44	< 0,40	< 0,03
	fraction 5	0,97	43,09	18,48	14,28	0,10	8,36	< 0,02	< 0,02	10,18	< 0,40	< 0,03
	fraction 6	0,87	43,17	18,45	14,41	0,07	8,28	< 0,02	< 0,02	9,88	< 0,40	< 0,03
	fraction 7	1,40	41,63	18,34	13,11	0,09	9,01	< 0,02	< 0,02	8,83	< 0,40	< 0,03
LSiMn entier	Brut	1,26	41,85	18,03	13,43	0,06	9,08	< 0,02	< 0,02	9,11	< 0,40	< 0,08

Analyse des fractions du laitier de convertisseur :

		<i>Fe</i>	<i>SiO₂</i>	<i>CaO</i>	<i>Al₂O₃</i>	<i>TiO₂</i>	<i>MgO</i>	<i>P₂O₅</i>	<i>Cr₂O₃</i>	<i>MnO</i>	<i>F</i>	<i>Cl</i>
Lac fractions	fraction 1	25,21	10,13	37,80	2,77	0,47	2,60	1,48	0,16	3,34	< 0,40	< 0,03
	fraction 2	21,53	10,77	39,55	2,85	0,52	2,81	1,64	0,17	3,66	< 0,40	< 0,03
	fraction 3	19,58	11,11	38,72	3,16	0,56	3,05	1,58	0,19	3,67	< 0,40	< 0,03
	fraction 4	17,63	13,44	37,03	4,05	0,60	3,62	1,40	0,18	4,09	< 0,40	< 0,03
	fraction 5	16,30	9,48	37,77	2,98	0,55	3,16	1,26	0,17	3,36	< 0,40	< 0,03
	fraction 6	14,49	8,64	39,20	2,95	0,50	3,02	1,18	0,15	3,06	< 0,40	< 0,03
	fraction 7	10,22	9,76	41,19	2,16	0,37	3,52	1,22	0,10	2,40	< 0,40	< 0,03
Lac entier	Brut	16,82	12,42	43,08	3,24	0,51	3,00	1,53	0,15	3,36	< 0,40	< 0,06

Annexe J: Détermination du coefficient y relatif à la stœchiométrie des $C_{1,7}SH_y$ formés à partir de l'hydratation des silicates de calcium du ciment Portland [Waller, 2000] :

Powers et Brownard [Powers et Brownard, 1946] proposent la formule a, obtenue par régression linéaire sur un grand nombre de ciments, donnant la quantité d'eau liée chimiquement par un gramme de ciment complètement hydraté en fonction de ses teneurs en phases:

$$\frac{e_{liées}}{c} = 0,187 * \varphi_{C_3S} + 0,158 * \varphi_{C_2S} + 0,665 * \varphi_{C_3A} + 0,213 * \varphi_{C_4AF} \quad \text{Équation a}$$

où les φ_i sont les teneurs massiques du ciment pour la phase concernée. Pour le C_3S , cette formule correspond à :

$$0,187 / (M_{H_2O} \times M_{C_3S}) = 0,187 / 18 \times 228 = 2,4 \text{ moles d'eau} \quad \text{Équation b}$$

consommées par l'hydratation d'une mole de silicate tricalcique, si l'on y retire les 1,3 moles d'eau chimiquement liée par mole de C-S-H produite, il reste donc 1,1 mole d'eau chimiquement liée par mole de C-S-H produits. Dans le cas du C_2S , le même calcul conduit à la valeur de 1,2 mole d'eau chimiquement liée par mole de C-S-H avec la masse molaire du C_2S de 172 g/mol.

Par ailleurs, Powers et Brownard indiquent qu'à une humidité relative de 100%, une quantité d'eau égale à celle de l'eau chimiquement liée est adsorbée dans les pores des C-S-H dont la surface spécifique est extrêmement élevée (les autres hydrates ont des surfaces spécifiques négligeables en comparaison). Or, pour un ciment « moyen » (où les teneurs en phases sont de : $\varphi_{C_3S} = 65\%$, $\varphi_{C_2S} = 20\%$, $\varphi_{C_3A} = 7\%$ et $\varphi_{C_4AF} = 5\%$) la relation (4) donne une quantité d'eau de 0,21 g d'eau chimiquement liée par gramme de ciment hydraté. Pour un ciment « moyen », on a donc également 0,21 g d'eau adsorbée dans les pores de C-S-H par gramme de ciment hydraté. Un gramme de ciment « moyen » contient :

$$\varphi_{C_3S} / M_{C_3S} = 0,65/228 = 0,003 \text{ mole de } C_3S \quad \text{Équation c}$$

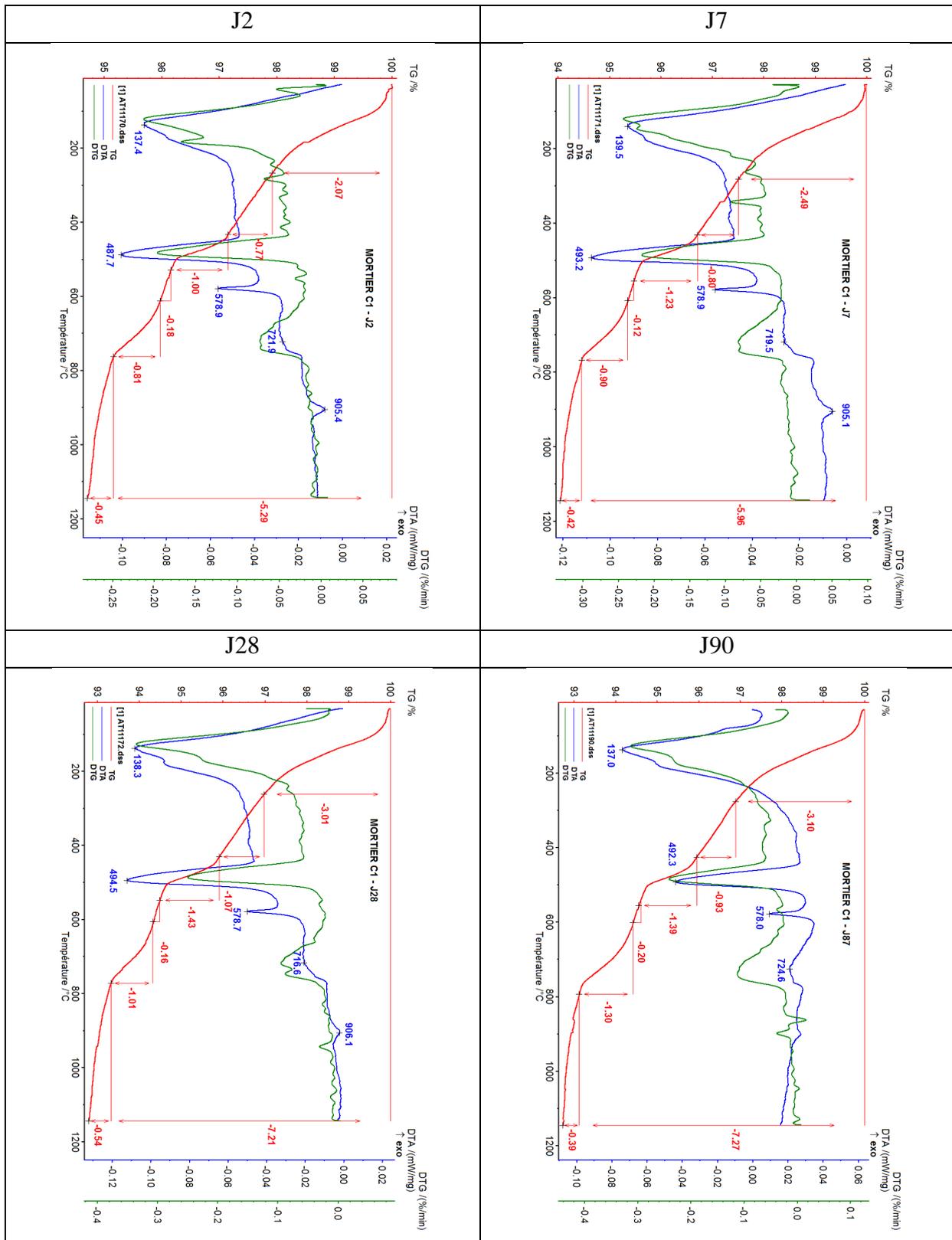
et
$$\varphi_{C_2S} / M_{C_2S} = 0,20/172 = 0,001 \text{ moles } C_2S, \quad \text{Équation d}$$

les 0,21 g d'eau adsorbées correspondent à $0,21 / M_{H_2O} / (n_{C_3S} + n_{C_2S}) = 0,21 / 18 / (0,003 + 0,001) = 2,9$ moles d'eau adsorbée par moles de C-S-H.

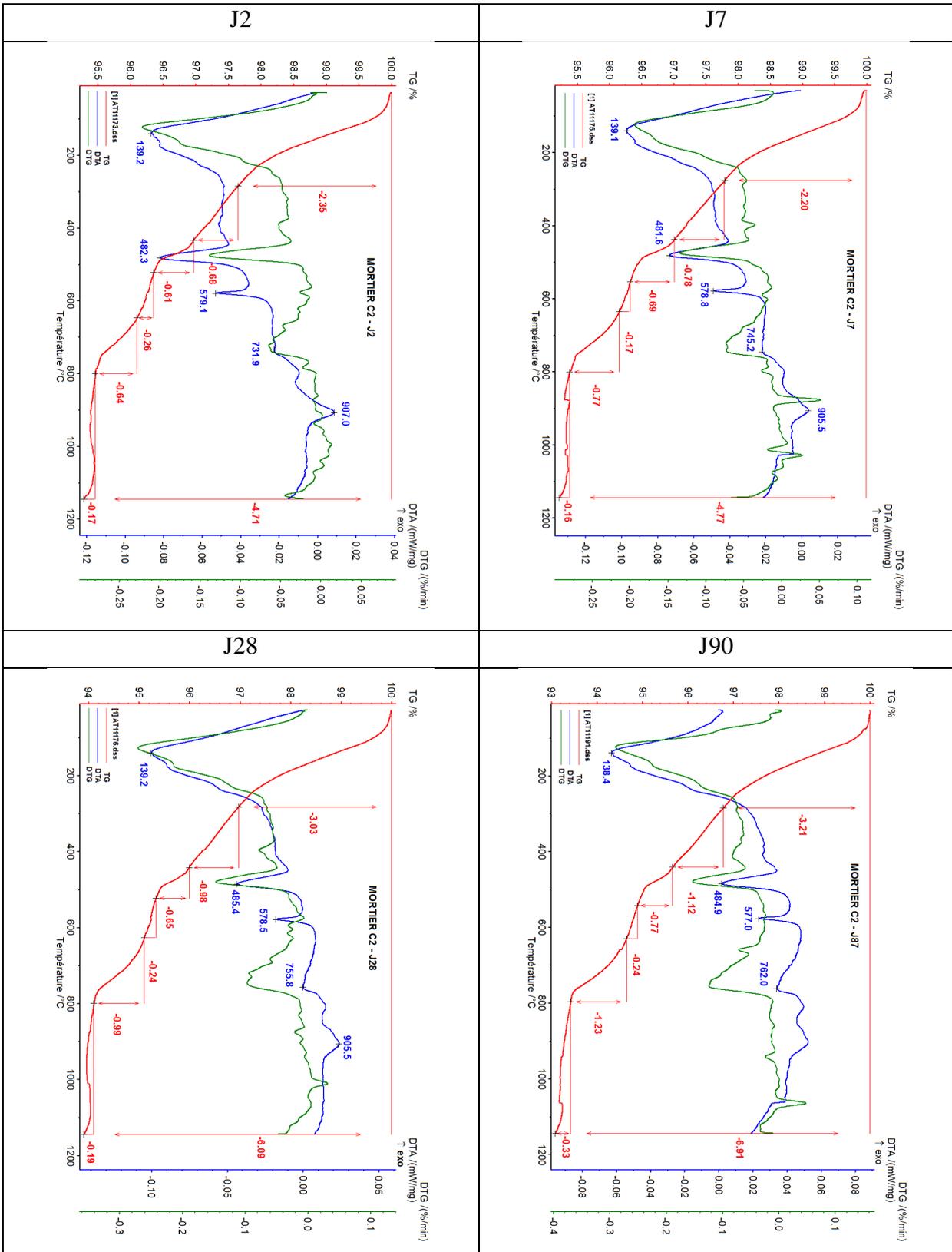
Au total, on a alors pour le C_3S ou le C_2S (1,1 ou 1,2) + 2,9 \approx 4 moles d'eau fixée par les C-S-H dans l'hydratation d'une mole de C_3S ou de C_2S . On retrouve pratiquement la valeur proposée par Taylor pour le calcul de la stœchiométrie des C-S-H produit par l'hydratation des silicates de calcium du ciment Portland dans le chapitre 5.

Annexe K : Courbes ATG/ATD des formulations de mortier

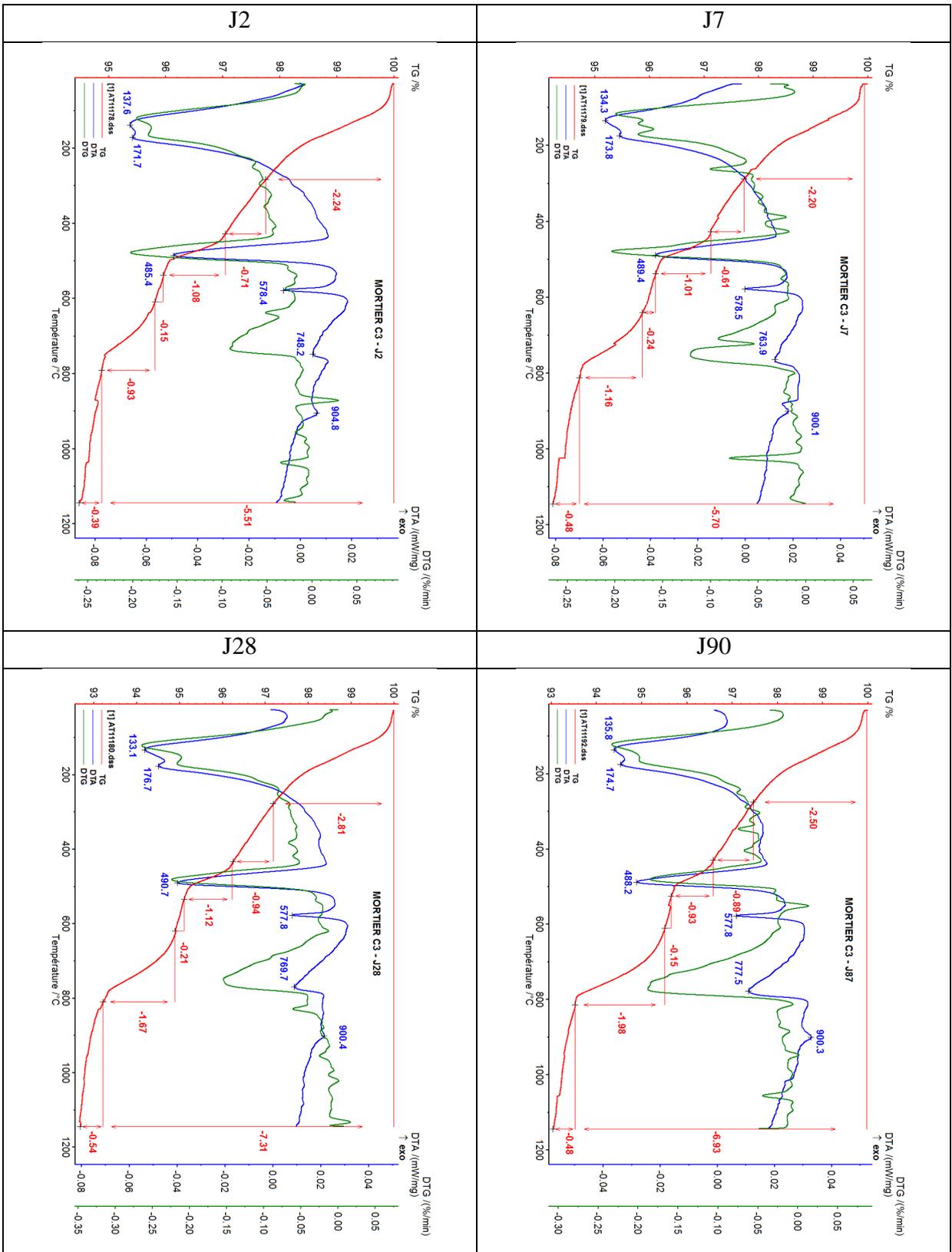
Formulation F1 100% CEM I



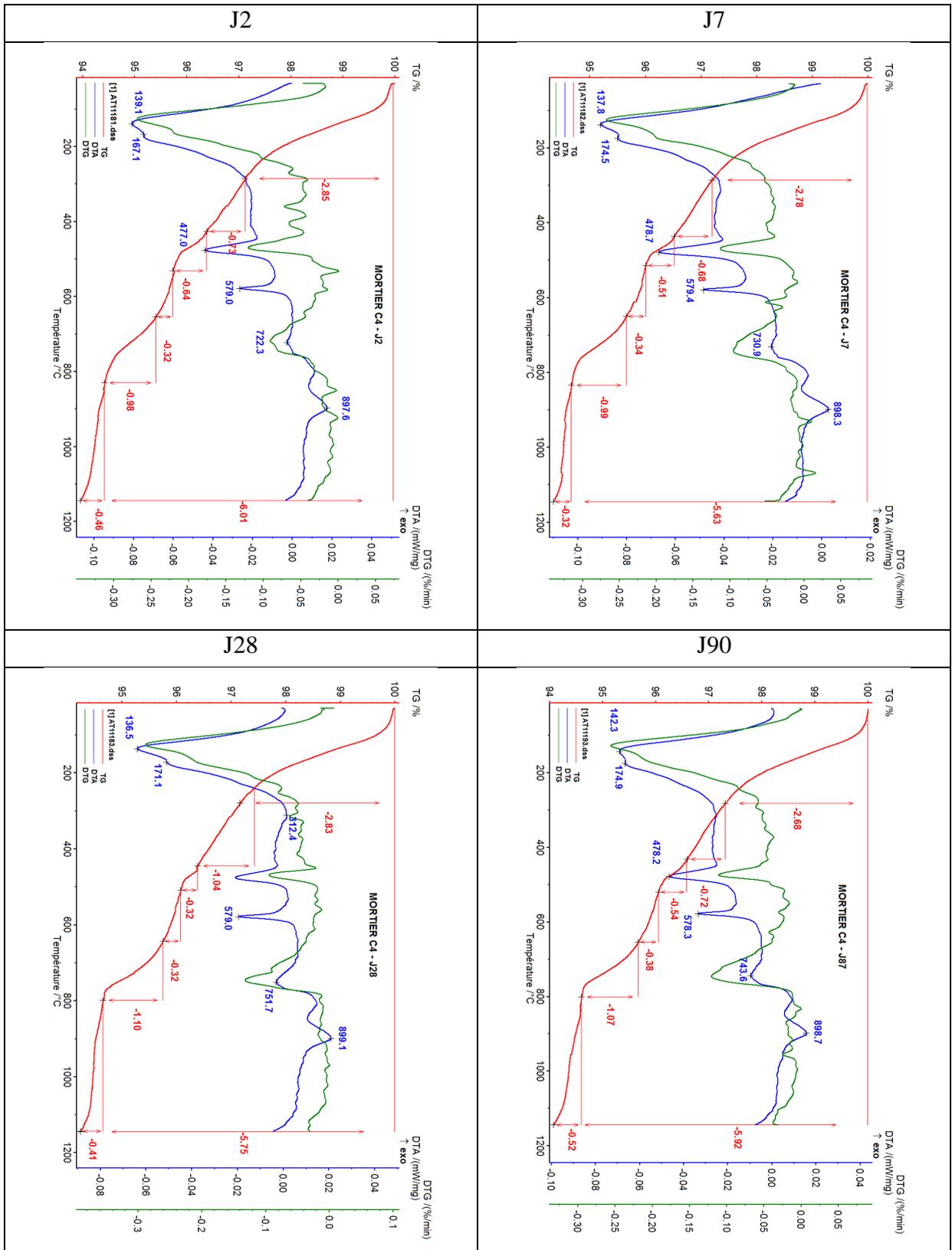
Formulation F2 50% LHF



Formulation F3 50% Lac



Formulation F4 50% LSiMn



Annexe L: Ecart types des mesures de résistance mécanique à la compression pour les formulations du plan de mélange :

Plan LHF

Formule	Formulation			Résistance à la compression (MPa)					
	Lac (%)	LHF (%)	CEM I(%)	2 jours		28 jours		56 jours	
LHF 1	70	30	0	0,32	± 0,08	14,7	± 0,65	14,6	± 1,09
LHF 2	30	70	0	0,63	± 0,10	21,6	± 3,24	23,1	± 1,09
LHF 3	50	30	20	2,1	± 0,08	25,8	± 0,87	28,8	± 1,85
LHF 4	30	50	20	3,33	± 0,06	28,7	± 0,92	31,8	± 0,83
LHF 5	57,5	37,5	5	0,85	± 0,02	16,9	± 0,87	17,1	± 0,93
LHF 6	37,5	57,5	5	1,19	± 0,04	17,8	± 1,67	18,3	± 1,29
LHF 7	47,5	37,5	15	1,15	± 0,01	24,7	± 0,52	27,5	± 1,40
LHF 8	37,5	47,5	15	1,53	± 0,09	24,2	± 0,60	24,9	± 1,32
LHF 9	50	50	0	0,49	± 0,03	18,3	± 0,99	18,2	± 0,71
LHF 10	60	30	10	0,88	± 0,04	17,5	± 0,41	18,3	± 1,25
LHF 11	30	60	10	0,98	± 0,05	23,2	± 0,83	22,9	± 0,73
LHF 12	40	40	20	2,34	± 0,08	29,1	± 1,44	32,8	± 1,25
LHF 13	45	45	10	0,87	± 0,01	20	± 2,02	20	± 0,68

Plan LSiMn

Formule	Formulation			Résistance à la compression (MPa)					
	Lac (%)	LSiMn (%)	CEM I(%)	2 jours		28 jours		56 jours	
LSiMn 1	70	30	0	0	-	10,4	± 0,76	12,3	± 0,97
LSiMn 2	30	70	0	0	-	7,1	± 0,42	8,9	± 0,73
LSiMn 3	50	30	20	1,73	± 0,04	25,5	± 1,25	26,2	± 1,48
LSiMn 4	30	50	20	2,47	± 0,07	29,7	± 0,93	30,0	± 1,70
LSiMn 5	57,5	37,5	5	0,38	± 0,02	14,2	± 0,33	15,3	± 0,77
LSiMn 6	37,5	57,5	5	0,3	± 0,01	13,6	± 0,34	14,2	± 0,93
LSiMn 7	47,5	37,5	15	0,92	± 0,05	23,8	± 0,97	25,6	± 0,84
LSiMn 8	37,5	47,5	15	1,08	± 0,04	24	± 0,54	27,4	± 1,01
LSiMn 9	50	50	0	0	-	10	± 0,19	12,8	± 0,82
LSiMn 10	60	30	10	0,57	± 0,03	19,7	± 0,28	21,6	± 0,96
LSiMn 11	30	60	10	0,62	± 0,03	20,6	± 0,40	22,1	± 1,23
LSiMn 12	40	40	20	1,79	± 0,11	28,7	± 0,84	30,8	± 1,84
LSiMn 13	45	45	10	0,49	± 0,02	18,9	± 0,56	21	± 0,70

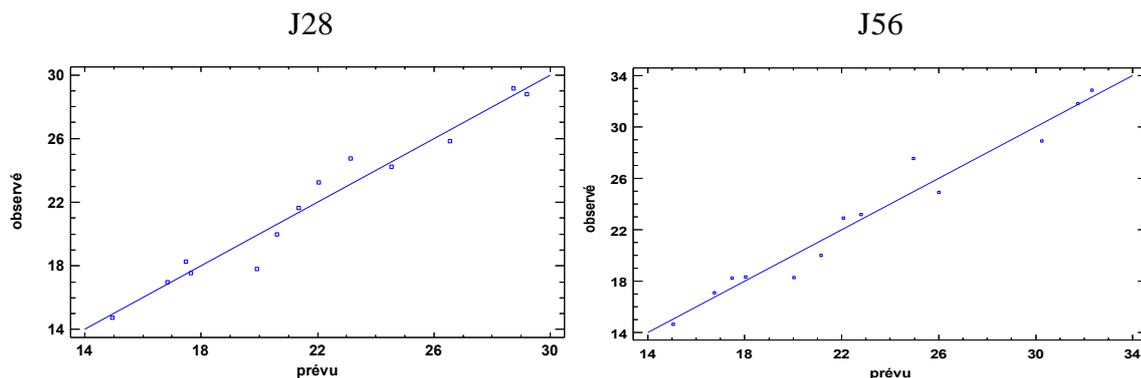
Annexe M : Données d'acceptabilité du plan de mélange LHF

Ecart entre les valeurs mesurées par l'expérience et les valeurs calculées par le modèle à J28 :

Formule	Valeurs mesurées « Vme » (MPa)	Valeurs de modèle « Vmo » (MPa)	Ecart (Vme – Vmo) (MPa)
1	14,7	14,9	-0,2
2	21,6	21,3	0,3
3	25,8	26,5	-0,7
4	28,7	29,1	-0,4
5	16,9	16,8	0,1
6	17,8	19,9	-2,1
7	24,7	23,1	1,6
8	24,2	24,5	-0,3
9	18,3	17,4	0,9
10	17,5	17,6	-0,1
11	23,2	22,0	1,2
12	29,1	28,7	0,4
13	20	20,5	-0,5

Ecart entre les valeurs mesurées par l'expérience et les valeurs calculées par le modèle à J56 :

Formule	Valeurs mesurées « Vme » (MPa)	Valeurs de modèle « Vmo » (MPa)	Ecart (Vme – Vmo) (MPa)
1	14,6	15,0	-0,5
2	23,1	22,8	0,3
3	28,8	30,2	-1,5
4	31,8	31,7	0,1
5	17,0	16,7	0,2
6	18,2	20,0	-1,8
7	27,5	24,9	2,5
8	24,9	26,0	-1,1
9	18,2	17,4	0,7
10	18,3	18,0	0,2
11	22,9	22,0	0,8
12	32,8	32,3	0,5
13	20,0	21,1	-1,1

Représentation graphique :**Analyse de la variance des plans de mélanges LHF :****J28 :****Analyse de la variance pour Rmeca**

Source	Somme des carrés	DDL	Moyenne quadratique	Rapport F	Proba.
Spécial-cubique	247,324	6	41,2206	23,38	0,0006
Erreur totale	10,5794	6	1,76323		
Total (corr.)	257,903	12			

R-carré = 95,8979 pourcent(s)

R-carré (ajusté pour les ddl) = 91,7959 pourcent(s)

Erreur-type d'estimation = 1,32786

Erreur absolue moyenne = 0,686714

Statistique de Durbin-Watson = 2,77012 (P=0,9130)

Autocorrélation résiduelle d'ordre 1 = -0,403714

J56 :**Analyse de la variance pour Rmeca**

Source	Somme des carrés	DDL	Moyenne quadratique	Rapport F	Proba.
Spécial-cubique	398,679	6	66,4466	24,75	0,0006
Erreur totale	16,1099	6	2,68498		
Total (corr.)	414,789	12			

R-carré = 96,1161 pourcent(s)

R-carré (ajusté pour les ddl) = 92,2323 pourcent(s)

Erreur-type d'estimation = 1,63859

Erreur absolue moyenne = 0,884074

Statistique de Durbin-Watson = 3,05565 (P=0,9738)

Autocorrélation résiduelle d'ordre 1 = -0,573305

Annexe N: Données d'acceptabilité du plan de mélange LSiMn

Ecart entre les valeurs mesurées par l'expérience et les valeurs calculées par le modèle à J28 :

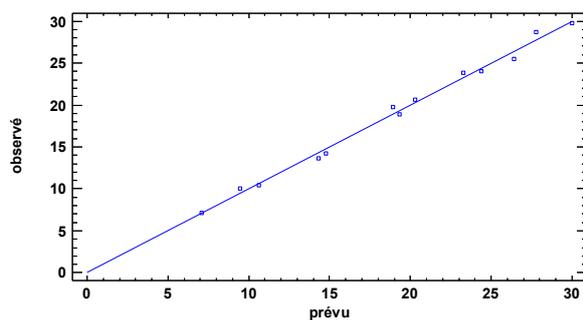
Formule	Valeurs mesurées « Vme » (MPa)	Valeurs du modèle « Vmo » (MPa)	Ecart (Vme – Vmo) (MPa)
1	10,4	10,6	-0,2
2	7,1	7,0	0,1
3	25,5	26,4	-0,9
4	29,7	29,9	-0,2
5	14,2	14,7	-0,5
6	13,6	14,3	-0,7
7	23,8	23,2	0,6
8	24	24,3	-0,3
9	10	9,47	0,53
10	19,7	18,9	0,8
11	20,6	20,2	0,4
12	28,7	27,7	1
13	18,9	19,3	-0,4

Ecart entre les valeurs mesurées par l'expérience et les valeurs calculées par le modèle à J56 :

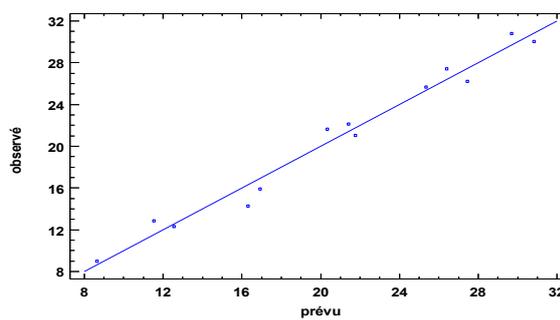
Formule	Valeurs mesurées « Vme » (MPa)	Valeurs du modèle « Vmo » (MPa)	Ecart (Vme – Vmo) (MPa)
1	12,3	12,6	-0,3
2	9,0	8,7	0,3
3	26,2	27,4	-1,2
4	30,0	30,8	-0,8
5	15,9	16,9	-1,0
6	14,3	16,3	-2,1
7	25,7	25,4	0,3
8	27,4	26,4	1,0
9	12,8	11,5	1,3
10	21,7	20,3	1,3
11	22,2	21,4	0,7
12	30,8	29,7	1,1
13	21,0	21,7	-0,7

Représentation graphique :

J28



J56



Analyse de la variance des modèles de plan de mélange

J28 :

Analyse de la variance pour Rméca

Source	Somme des carrés	DDL	Moyenne quadratique	Rapport F	Proba.
Spécial-cubique	644,738	6	107,456	155,50	0,0000
Erreur totale	4,14609	6	0,691015		
Total (corr.)	648,884	12			

R-carré = 99,361 pourcent(s)

R-carré (ajusté pour les ddl) = 98,7221 pourcent(s)

Erreur-type d'estimation = 0,831273

Erreur absolue moyenne = 0,503699

Statistique de Durbin-Watson = 1,69084 (P=0,2989)

Autocorrélation résiduelle d'ordre 1 = 0,12992

J56 :

Analyse de la variance pour Rméca

Source	Somme des carrés	DDL	Moyenne quadratique	Rapport F	Proba.
Spécial-cubique	612,8	6	102,133	42,14	0,0001
Erreur totale	14,5409	6	2,42349		
Total (corr.)	627,341	12			

R-carré = 97,6821 pourcent(s)

R-carré (ajusté pour les ddl) = 95,3643 pourcent(s)

Erreur-type d'estimation = 1,55676

Erreur absolue moyenne = 0,940007

Statistique de Durbin-Watson = 0,964145 (P=0,0289)

Autocorrélation résiduelle d'ordre 1 = 0,49723

Annexe 0 : Méthode de transformation de coordonnées réelles en coordonnées en pseudo composant afin de déterminer la résistance mécanique des formules à partir des modèles de prédiction

Calculs réalisés pour cas de la formule 1 du plan LHF à 28 jours.

Dans un premier temps, il faut transformer les coordonnées réelles en pseudo composants dans le domaine d'étude réduit.

Coordonnées réels	→	Pseudo composants
CEM I = 5 %	→	CEM I = 12,5 %
LHF = 30 %	→	LHF = 0 %
Lac = 65 %	→	Lac = 87,5 %

Puis on remplace les coordonnées en pseudo composants dans le modèle afin de calculer la résistance mécanique pour le plan à base de laitier de haut fourneau :

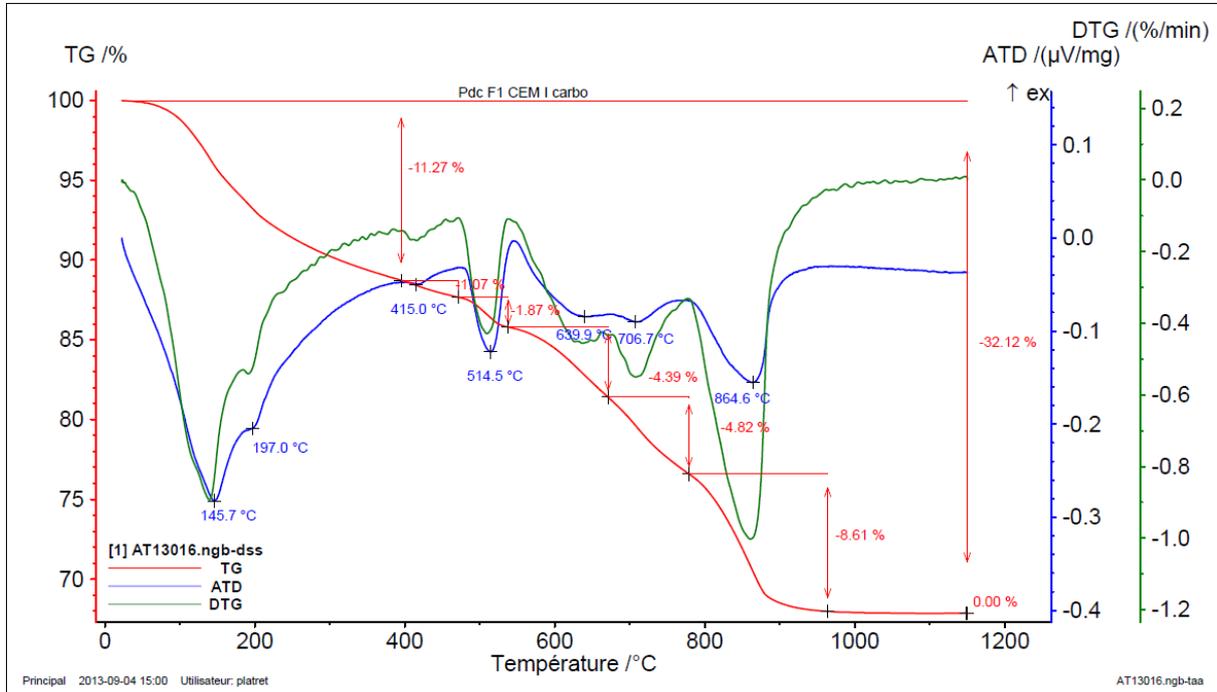
$$\begin{aligned}
 R_{méca} = & 14,9503 * lac + 21,3585 * LHF + 62,9734 * CEM I - 2,76001 * lac * LHF \\
 & - 49,6403 * lac * CEM I - 51,8645 * LHF * CEM I + 32,533 * lac * LHF \\
 & * CEM
 \end{aligned}$$

La valeur de résistance mécanique calculée pour le plan LHF est de 15,52 MPa comme indiqué pour la formule 1 dans le Tableau VI-6.

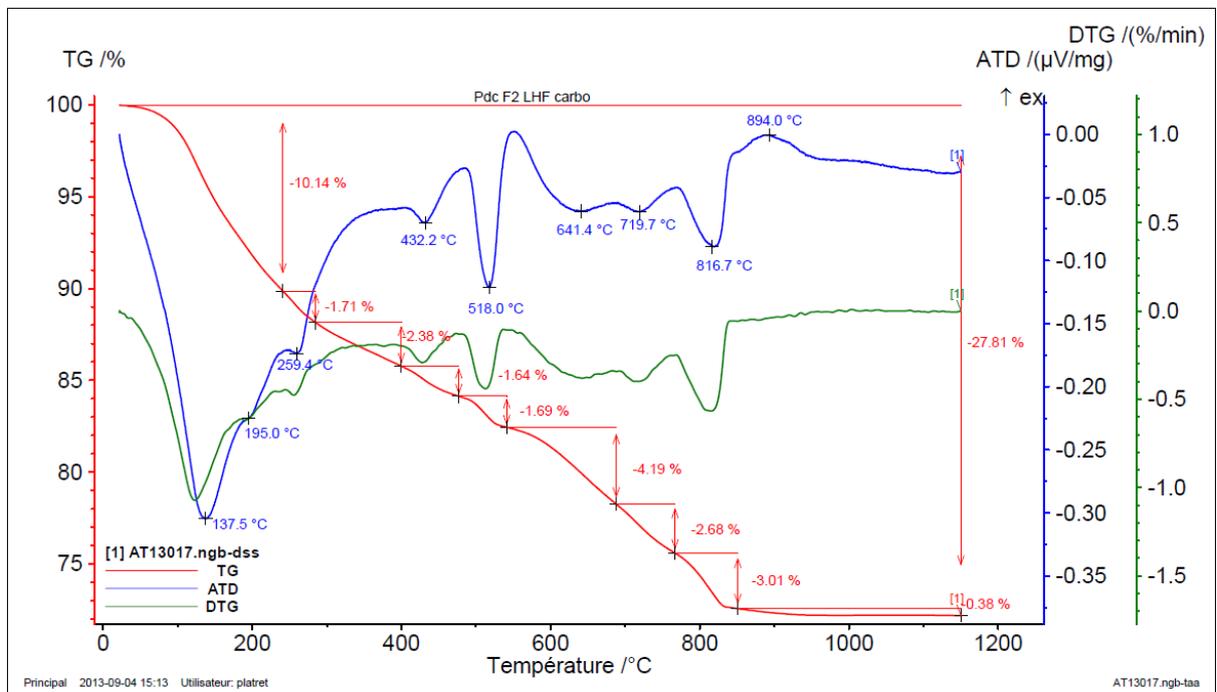
Pour le cas des formules à base de laitier de silicomanganèse, on utilise l'équation du plan de mélange relatif au plan LSiMn.

Annexe P : Courbes ATG des pâtes de ciment concassées puis conservées à l'air libre et arrosées pendant 9 mois.

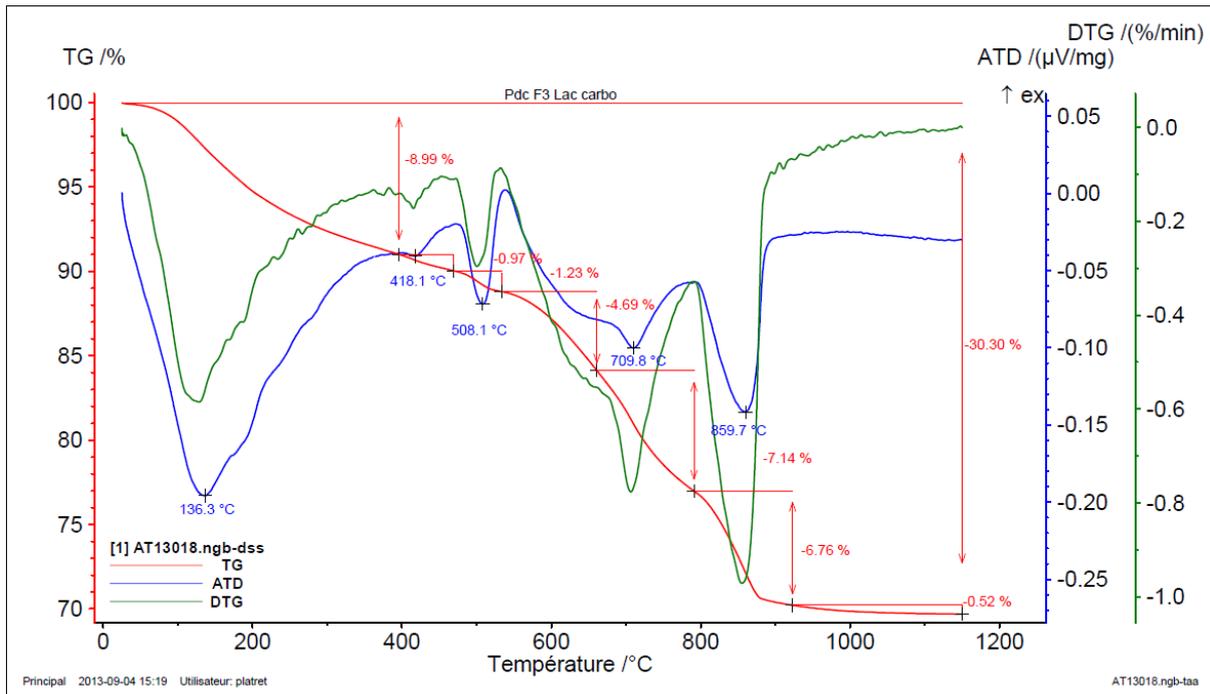
Formulation F1 CEM I:



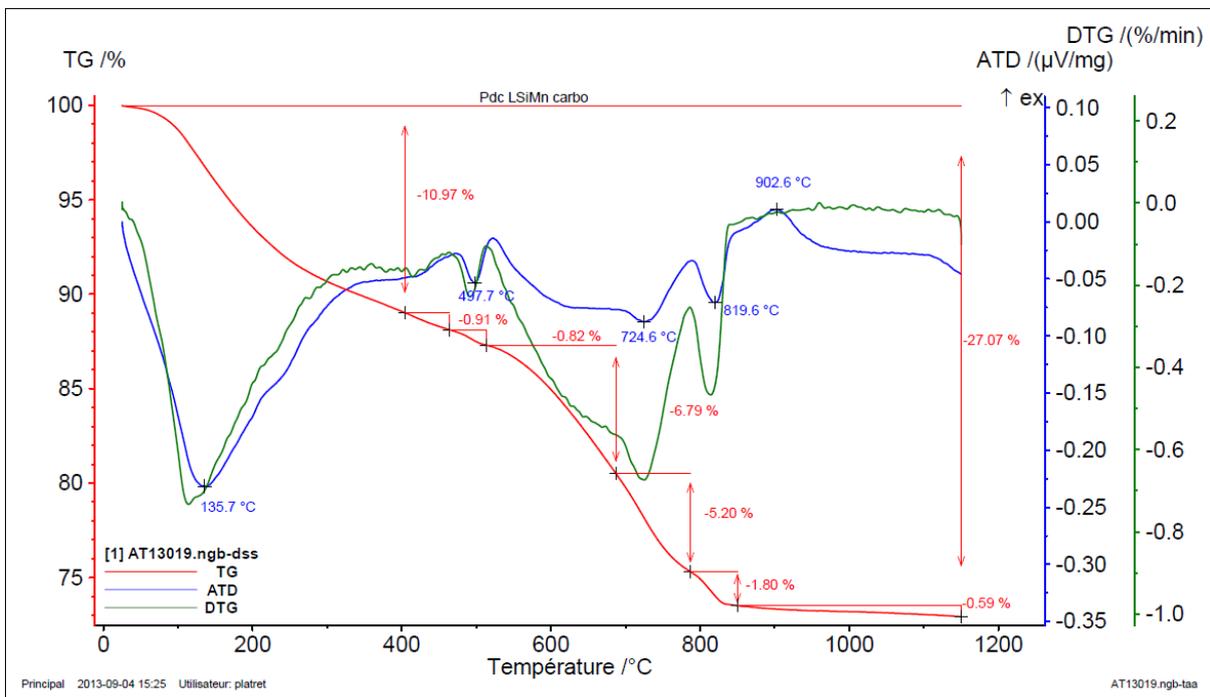
Formulation F2 LHF :



Formulation F3 Lac :



Formulation F4 LSiMn :



Résumé

Les industries sidérurgiques et du manganèse génèrent des quantités de laitiers très importantes qui ne sont aujourd'hui que peu ou pas valorisées pour la formulation de liants hydrauliques dans le domaine des matériaux de construction. Si le laitier de haut fourneau moulu est bien intégré dans la filière des matériaux de construction, le laitier de convertisseur est majoritairement utilisé sous forme de granulats et le laitier de silicomanganèse granulé n'est aujourd'hui pas valorisé dans cette filière. Les sociétés ArcelorMittal, Ecocem et Eramet produisent ou exploitent ces laitiers, très différents de par leurs origines compositions et propriétés, et cherchent à développer des filières de valorisation pour ce type de coproduit. Des études ont déjà montré que le laitier de convertisseur et le laitier de silicomanganèse peuvent être intégrés au sein de matrices cimentaires en remplacement partiel du ciment, mais peu de données sont disponibles sur la connaissance des mécanismes d'hydratation de ces systèmes cimentaires à base de laitier, sur la faisabilité de tels systèmes et sur l'impact environnemental que peut impliquer l'utilisation de ces laitiers. Nos travaux de recherche ont porté, sur la caractérisation des laitiers étudiés, en particulier sur la granulométrie, la chimie et la microstructure, puis sur leur réactivité. Les résultats ont montré que le laitier de silicomanganèse peut être comparable au laitier de haut fourneau du point de vue de son hydraulicité latente mais qu'il présente une chimie différente avec notamment une teneur en chaux moindre et une faible part de résidu inerte (10%). Le laitier de convertisseur, qui présente une partie inerte (23%) constituée de composés riches en fer, est fortement basique compte tenu de la présence de chaux et de portlandite et présente un faible comportement hydraulique. La formulation de systèmes cimentaires binaires (ciment/laitier) a permis de montrer que le laitier de silicomanganèse ajouté à du ciment Portland forme, comme le laitier de haut fourneau, des hydrates similaires (silicates de calcium hydratés) qui participent au développement des résistances mécaniques. Le laitier de silicomanganèse peut donc être un bon matériau de remplacement du ciment pour la formulation de liants hydrauliques dans le domaine des matériaux de construction. Le laitier de convertisseur présente une plus faible activité hydraulique que les autres laitiers et participe peu au développement de la résistance mécanique des systèmes cimentaires à court terme. Cependant, sa forte basicité en fait un bon activateur des laitiers hydrauliques latents. Des systèmes ternaires (laitier de convertisseur/ciment/laitier hydraulique latent) ont donc été réalisés et ont permis de montrer la capacité du laitier de convertisseur à activer le laitier de haut fourneau ou le laitier de silicomanganèse. Ces systèmes cimentaires, composés au minimum de 80 % de laitiers, présentent des performances mécaniques intéressantes pour le domaine des liants hydrauliques routiers. En complément de l'aspect formulation, une étude environnementale a été menée et a permis de montrer que les laitiers ne présentent pas de risque vis-à-vis du relargage de polluants lors de leur utilisation comme composants de matériaux hydrauliques routiers.

Mots Clés : laitier de convertisseur, laitier de silicomanganèse, laitier de haut fourneau, valorisation, réactivité, environnement

Abstract

The steelmaking and manganese industries produce large amounts of slag which are little valorised today for the formulation of hydraulic binder in the field of civil engineering. The ground blast furnace slag (GGBFS) is commonly used in the building materials industry but the converter steel slag (BOF slag) is mainly used as aggregates and the silicomanganese slag (LSiMn) is currently not upgraded in this sector. The companies ArcelorMittal, Eramet and Ecocem produce or exploit these slags, which are very different in terms of origins and compositions and properties. They want to develop the valorisation of these by-products in the field of materials for building construction. Some studies have already suggested that the steel slag and the silicomanganese slag can be incorporated into cement matrix as component for cement industry. But few data exist about mechanism of hydration of these slags in cement systems, the sustainability of such systems and the environmental impact which involve the use of these slags. Our research concerns first the characterization of the selected slags, particularly the particle size distribution, the chemical composition and microstructure, and their reactivity. The results showed that the silicomanganese slag is comparable to the ground granulated blast furnace slag because of its latent hydraulic behaviour but it has a different chemical composition with lower calcium content and a small part of inert material (10%). The steel slag, which has 23% of inert portion (composed of iron rich compounds) is very basic due to the presence of lime and portlandite and has a slight hydraulic behaviour at early age. The formulation of binary systems (cement / slag) shows that the silicomanganese slag added to Portland cement forms, like blast furnace slag, hydrates (hydrated calcium silicates) which participate in the development of compressive strength. Thus, the utilization of silicomanganese slag can be a good alternative for the formulation of hydraulic binders in the field of building materials. The steel slag has a smaller hydraulic activity than both other hydraulic slags and has a limited contribution to the development of the compressive strength. However, the high alkalinity of steel slag makes it a good potential activator of latent hydraulic slags. Ternary cementitious systems (cement/steel slag/slag with latent hydraulic behaviour) have been made: the steel slag appears to be effective for activating the blast furnace and silicomanganese slags. These cementitious systems, composed of at least 80% of slags, have satisfying mechanical properties for hydraulic road binders. In addition to these works, an environmental study was conducted for the slags and the slag incorporated in cementitious matrix. The results show that the low leaching of pollutant allows the utilization of our slag as hydraulic road binders.

Keywords: LD steel slag, silicomanganèse slag, blast furnace slag, valorisation, reactivity, environment