



HAL
open science

Étude de la structure des laitiers vitrifiés de hauts-fourneaux et de leur réactivité à l'eau en milieu basique

Domitille Le Cornec

► **To cite this version:**

Domitille Le Cornec. Étude de la structure des laitiers vitrifiés de hauts-fourneaux et de leur réactivité à l'eau en milieu basique. Matériaux. Sorbonne Université, 2019. Français. NNT : 2019SORUS556 . tel-03407929

HAL Id: tel-03407929

<https://theses.hal.science/tel-03407929>

Submitted on 28 Oct 2021

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.

Sorbonne Université

Thèse de doctorat présentée par :

Domitille LE CORNEC

Pour obtenir le grade de : DOCTEUR DE SORBONNE UNIVERSITÉ

Spécialité : Physique et chimie des matériaux

Étude de la structure
des laitiers vitrifiés de hauts-fourneaux
et de leur réactivité à l'eau en milieu basique

Soutenue le 18 décembre 2019, devant un jury composé de :

Pr. David BULTEEL	Institut Mines-Télécom Lille Douai	Rapporteur
Pr. Grant HENDERSON	University of Toronto	Rapporteur
Pr. Corinne CHANÉAC	Sorbonne Université	Examinatrice
Dr. Angélique VICHOT	Saint-Gobain	Examinatrice
Dr. Laurence GALOISY	Sorbonne Université	Directrice de thèse
Dr. Laurent IZORET	ATILH	Directeur de thèse industriel
Pr. Georges CALAS	Sorbonne Université	Invité

École doctorale n°397 : Physique et chimie des matériaux

*Institut de Minéralogie, de Physique des Matériaux et de Cosmochimie (IMPMC), UMR 7590
Association Technique de l'Industrie des Liants Hydrauliques (ATILH)*

Remerciements

Cette thèse est issue d'une collaboration entre l'*Association Technique de l'Industrie des Liants Hydrauliques* (ATILH) et l'*Institut de Minéralogie, de Physique des Matériaux et de Cosmochimie* (IMPIC) de Sorbonne Université. Elle a été financée par l'ATILH et l'*Association Nationale Recherche Technologie* (ANRT) au travers de la convention CIFRE n°2016/1343. Je suis reconnaissante pour ce financement et le cadre de travail dans lequel j'ai évolué pendant ces trois ans qui ont permis de mener à bien ces travaux de thèse.

Je tiens à remercier tous les membres du jury d'avoir accepté d'évaluer ma thèse, en particulier Corinne Chanéac qui a présidé ce jury, Angélique Vichot pour sa présence en tant qu'examinatrice et David Bulteel et Grant Henderson pour leur lecture attentive et leurs rapports sur mon manuscrit. Merci à tous pour vos remarques, vos questions et la discussion que nous avons pu avoir. Je remercie spécialement Grant Henderson d'avoir participé à ma soutenance en visioconférence malgré les 12h de décalage horaire entre la France et la Nouvelle-Zélande.

Je souhaite remercier chaleureusement Laurence Galois qui a été ma directrice de thèse à l'IMPIC pendant ces trois ans. Merci d'avoir accepté d'encadrer cette thèse et de m'avoir fait confiance pour mener ces travaux de recherche tout en laissant ta porte ouverte si j'avais besoin de venir te voir. Merci pour nos échanges, nos discussions, nos réflexions et nos débats. Tu as su me guider par tes relectures, tes corrections et tes conseils tout en m'apprenant à être de plus en plus autonome en me répétant que c'était MA thèse.

Je remercie également Georges Calas qui a encadré en partie cette thèse à l'IMPIC. Merci pour ton aide, tes connaissances bibliographiques et le recul que tu as pu apporter mes travaux.

Un grand merci à Laurent Izoret qui a encadré cette thèse du côté ATILH depuis le premier jour et qui devient, sur le tard, officiellement mon directeur industriel. Ce sujet a été initié par lui et il l'a suivi au plus près pendant ces 3 ans. Merci pour tes retours enthousiastes et toujours rapides, même entre deux avions, ainsi que pour ce lien que tu as fait entre le laboratoire et les cimentiers. Merci de penser à moi quand tu passes devant un chantier de démolition ou que tu entends parler de laitiers ayant des compositions inhabituelles. Merci pour ton expertise industrielle, tes connaissances sur le laitier, le ciment, les cimentiers et l'histoire de toutes les recherches effectuées par l'ATILH.

Je souhaite aussi remercier Horacio Colina qui a été mon directeur industriel pendant une grande partie de cette thèse. Merci, en particulier, d'avoir initié les « CoSuiTh », comités de suivi de thèse industriels, qui ont permis d'avoir un suivi régulier avec les cimentiers et de rencontrer les autres doctorants ATILH.

Je remercie les personnes de LafargeHolcim, Calcia HeidelbergCement, Eqiom et Vicat qui ont lancé cette thèse avec l'ATILH et qui ont suivi mes travaux pendant ces 3 ans. Merci pour votre réactivité dans l'envoi d'échantillons et la réalisation d'analyses. Merci, surtout, pour l'expertise industrielle que vous avez apporté à ces travaux et les échanges toujours enrichissants lors des CoSuiTh, par mail ou par téléphone. Cette thèse a été réalisée pour répondre à des problématiques que vous

rencontrez et j'espère que les résultats de ces travaux de recherche vous permettront de mieux comprendre les comportements du laitier.

Un remerciement spécial à Alain Berno de Vicat pour l'idée ingénieuse de découpe des micro-éprouvettes de mortier que j'ai surnommée « méthode Alain Berno ».

Merci également à Bernard Germaneau et Sandra Buret du groupe HeidelbergCement de m'avoir accueillie à Guerville pour la préparation de mes micro-mortiers et à Thierry Martel avec qui j'ai mis en place le protocole de fabrication de ces micro-mortiers et qui en a réalisé une partie.

Merci à Guillaume Potier de m'avoir accueillie à l'IMT Lille-Douai pour la réalisation des tests de résistance mécanique sur ces micro-mortiers et qui en a effectué une partie

Je remercie Nicolas Trcera et les personnes de la ligne LUCIA à SOLEIL sur laquelle j'ai passé plusieurs jours (et plusieurs nuits !).

A l'IMPMC, je remercie tout spécialement Laurent Cormier avec qui j'ai beaucoup travaillé sur la structure des laitiers et l'environnement du Ca. Merci, en particulier, pour la modélisation et pour ton aide précieuse pour comprendre la structure des laitiers. Je remercie également toute l'équipe PALM, les personnes des plateformes : Maxime Guillaumet pour la RPE, Benoît Baptiste et Ludovic Delbes pour la DRX, Sylvain Locati et Jessica Brest pour la chimie, Imène Estève, Béatrice Doisneau et Stéphanie Delbrel pour le MEB ; les personnes de l'administration et toutes celles avec qui j'ai interagité au cours de cette thèse et qui ont contribué de près ou de loin à ces trois ans.

Un grand merci aux doctorants et post-doctorants du laboratoire, en particulier mes co-bureaux du 410, anciens et nouveaux, ainsi que nos proches voisins du bureau 402. Merci pour cette bonne ambiance, pour notre superbe fresque, pour nos discussions à table ou lors des pauses thé, pour nos fous rires et pour votre soutien dans les jours plus difficiles.

Pour finir, je voudrais remercier mes proches, mes amis et ma famille. Merci en particulier à mes parents d'avoir nourri ma curiosité intellectuelle depuis toute petite et de m'avoir encouragé à aller vers les sciences. Merci à Florence pour sa relecture attentive d'orthophoniste. Merci, enfin, à Florian qui a été présent à mes côtés. Merci pour ton enthousiasme face à mes manips et mes résultats de thèse, pour nos discussions sur les problèmes que j'ai rencontrés qui ont souvent amené à de nouvelles idées, pour ton soutien et ta confiance dans les moments stressants et pour ta remotivation dans les moments difficiles.

Pour conclure, je voudrais ouvrir ce manuscrit par une citation d'une grande dame que je remercie d'être une telle source d'inspiration :

« Dans la vie, rien n'est à craindre, tout est à comprendre »

Marie Curie

Introduction générale

Le béton est aujourd'hui le matériau manufacturé le plus utilisé au monde. Il est formé de ciment auquel sont ajoutés de l'eau, du sable et des granulats. Sa résistance à la compression, sa facilité de mise en œuvre et son faible coût en font un matériau de choix pour l'industrie du bâtiment et le génie civil. La question de l'impact environnemental de ce matériau se pose dans une démarche mondiale actuelle de développement durable. En particulier, la production de ciment représente environ 5-6% des émissions de CO₂ mondiales d'origine humaine. Une des réponses industrielles à ce défi environnemental est l'utilisation de sous-produits d'autres industries en remplacement d'une partie du clinker constituant le ciment, avec un double avantage : valoriser ces sous-produits et limiter l'empreinte carbone du ciment.

Le laitier vitrifié de hauts-fourneaux est l'un de ces sous-produits. Issu de l'industrie sidérurgique, il est utilisé comme ajout cimentaire depuis une centaine d'années. Le processus de granulation qui lui confère son caractère vitreux et ses propriétés de liant hydraulique latent résulte d'une longue démarche d'optimisation de la part des sidérurgistes pour permettre sa valorisation dans l'industrie cimentière. En l'état actuel des conventions d'allocation de la charge en CO₂ des sous-produits industriels, les ciments au laitier ont une faible empreinte carbone. Ils présentent, par ailleurs, une grande durabilité et une haute résistance aux attaques d'agents agressifs comme les chlorures et les sulfates, ce qui les rend particulièrement performants en milieu marin par exemple. La connaissance industrielle du laitier et les recherches effectuées sur ce matériau ont permis de mettre en évidence des paramètres liés à sa réactivité en milieu cimentaire, comme sa composition ou sa finesse de broyage.

Si le laitier est aujourd'hui couramment utilisé dans les ciments, la connaissance de ce matériau n'est pas complète et les ciments aux laitiers présentent parfois des résistances mécaniques différentes de celles attendues. Les statistiques du Laboratoire d'Essai des Matériaux de la Ville de Paris (LEM-VP), établies entre 2010 et 2017, rapportent que les CEM III, ciments contenant entre 36 et 95% de laitier, représentent 10% des ciments certifiés fabriqués en France. Ils représentent cependant près de 35% des anomalies de résistance mécanique, c'est-à-dire 35% des ciments certifiés « NF-LH » fabriqués en cimenteries industrielles mais dont le test de résistance à la compression montre qu'ils sont proches des limites autorisées par la norme. Ces anomalies sont traitées par le Comité de la Marque AFNOR « NF-Liants Hydrauliques » qui doit alors déterminer l'origine du problème et mettre en place un plan d'action pour revenir à la normale. Les ciments au laitier sont ceux qui présentent le plus de comportements inattendus, au niveau de la résistance mécanique ce qui montre la nécessité d'approfondir la connaissance de ce matériau. La composition chimique du laitier ne permettant pas d'expliquer entièrement sa réactivité et ses propriétés physico-chimiques, il semble nécessaire de s'intéresser à sa structure vitreuse. En particulier, le Ca est un élément majeur de la composition des laitiers et l'étude de son environnement structural pourrait permettre de mieux comprendre les propriétés physico-chimiques des laitiers. Par ailleurs, certains rapports industriels font le rapprochement entre la richesse en titane des laitiers et une réduction drastique des propriétés mécaniques des mortiers associés. Cette diminution des performances pourrait être liée à une plus

faible réactivité des laitiers riches en titane. Ce phénomène n'a cependant jamais été expliqué et on peut se demander s'il a une origine structurale.

Les travaux de thèse présentés dans ce manuscrit sont issus d'une collaboration CIFRE entre l'*Association Technique de l'Industrie des Liants Hydrauliques (ATILH)*, qui est l'association technique commune aux groupes cimentiers producteurs de clinker et de ciment opérant en France et qui traite les thématiques techniques non-concurrentielles de cette industrie, et l'*Institut de Minéralogie, de Physique des Matériaux et de Cosmochimie (IMPMC)*, de Sorbonne Université. Ils ont ainsi pu être appuyés par une double expertise : en matériaux cimentaires, via l'ATILH et les industries qui la composent, et en structure de matériaux vitreux, via l'IMPMC.

L'objectif de cette thèse est, d'une part, de comprendre la structure vitreuse des laitiers de hauts-fourneaux de façon globale ainsi que son impact sur les propriétés physico-chimiques de ce matériau. Il s'agit, d'autre part, d'identifier en particulier l'environnement local du titane et son rôle dans la structure vitreuse du laitier.

Pour répondre à cette problématique, nous avons travaillé avec des laitiers industriels d'origines et de compositions variées mais également avec des laitiers de synthèse de compositions choisies à teneur croissante en titane. Nous avons adopté une approche multi-techniques et couplé l'expérience à la modélisation pour pouvoir comparer ces points de vue complémentaires et avoir une vision plus large de la structure des laitiers et des relations structures-propriétés.

Cette thèse sera présentée de la façon suivante, à la suite de cette **introduction** :

Le **premier chapitre** constitue une revue bibliographique. Il rappelle les travaux ayant conduit à la définition de la notion de verre ainsi qu'à sa représentation actuelle et décrit la structure des verres silicatés. Il se focalise ensuite sur le cas particulier des verres de laitiers de hauts-fourneaux, en abordant leur élaboration et leur structure vitreuse. L'utilisation de ces laitiers comme matériau cimentaire est expliquée et leur réactivité à l'eau est décrite. La fin de ce chapitre détaille la démarche adoptée dans cette thèse.

Le **chapitre 2**, consacré aux matériaux et méthodes, présente les échantillons utilisés pour cette thèse et les techniques qui ont été employées. Pour chacune d'elles, le principe théorique et la mise en œuvre expérimentale sont expliqués.

Les chapitres de résultats sont ensuite regroupés en 3 parties.

La **partie A**, composée des chapitres 3 et 4, porte sur les laitiers industriels amorphes de façon globale. Pour commencer, le **chapitre 3** se base sur le cas particulier d'un laitier industriel conservé en conditions non contrôlées pour étudier le mécanisme d'hydratation du laitier et identifier l'importance du rôle du Ca. La microscopie électronique à balayage (MEB) couplée à des analyses élémentaires permet d'établir un modèle phénoménologique de l'hydratation. Le **chapitre 4** étudie

ensuite la structure des laitiers industriels. Il couple expérience et modélisation pour la décrire à la fois de façon globale et en portant une attention particulière à l'environnement du Ca.

La **partie B**, composée des chapitres 5 et 6, s'intéresse au rôle d'un élément particulier dans la structure du laitier : le titane, connu pour impacter les propriétés physico-chimiques des verres et rapporté comme ayant un impact négatif sur la réactivité des laitiers. Le **chapitre 5** identifie la spéciation (degré d'oxydation et coordinance) du titane dans les laitiers industriels en s'appuyant sur la résonance paramagnétique électronique (RPE) et la spectroscopie d'absorption des rayons X (XANES). Ces résultats ont fait l'objet d'un manuscrit, déposé pour publication dans le *Journal of the American Ceramic Society*, qui est rapporté dans ce chapitre. Le **chapitre 6** étend ces résultats à des laitiers de synthèse ayant des compositions plus riches en titane. Il traite en particulier la question de l'existence ou non d'une concentration seuil à 1% de TiO_2 au-dessus de laquelle la réactivité du laitier serait impactée.

La **partie C**, qui correspond au **chapitre 7**, constitue enfin une ouverture vers les propriétés macroscopiques des laitiers. Elle étudie plus particulièrement l'impact du titane sur les propriétés mécaniques des mortiers à base de ciment au laitier via des tests de résistance à la compression. Il s'agit d'une étude exploratoire visant à isoler le rôle du titane des autres paramètres pouvant influencer sur la résistance mécanique du matériau final.

Ce manuscrit est clôturé par une **conclusion** et des **perspectives**. Les résultats obtenus sur la structure des laitiers ainsi que ceux sur le rôle du titane y sont repris. Suite à ces travaux, des idées d'études complémentaires sont proposées.

Table des matières

Remerciements.....	3
Introduction générale	5
Table des matières.....	9
Table des figures.....	13
Table des tableaux.....	17
Chapitre 1. État de l'art	19
1.1. Les verres silicatés	19
1.1.1. Définition du verre.....	19
1.1.2. Structure des verres silicatés	20
1.1.3. Le titane dans les verres silicatés.....	24
1.1.4. Contraintes liées à l'étude de structures vitreuses.....	25
1.2. Le laitier vitrifié de hauts-fourneaux.....	26
1.2.1. Fabrication du laitier vitrifié de hauts-fourneaux.....	26
1.2.2. Structure du laitier vitrifié de hauts-fourneaux.....	28
1.3. Le ciment et les matériaux cimentaires	28
1.3.1. Le ciment Portland (CEM I).....	29
1.3.2. Les ajouts cimentaires	31
1.3.3. Les ciments au laitier	31
1.3.4. Le mortier et le béton	34
1.4. Réactivité du laitier vitrifié	35
1.4.1. Réactivité à l'eau des verres silicatés	35
1.4.2. Réactivité à l'eau des laitiers.....	37
1.4.3. Réactivité des ciments au laitier.....	42
1.4.4. Impact du titane sur la réactivité des ciments au laitier	44
1.5. Démarche de la thèse.....	45
Chapitre 2. Matériaux et méthodes	47
2.1. Échantillons	47
2.1.1. Laitiers industriels.....	47
2.1.2. Laitiers industriels refondus.....	48
2.1.3. Laitiers de synthèse de composition contrôlée.....	48
2.2. Références cristallines et vitreuses	50
2.2.1. Références pour l'environnement du Ca.....	50
2.2.2. Références pour l'environnement du Ti.....	52
2.3. Préparation de sections d'échantillons et de surfaces planes polies.....	53
2.4. Analyse des compositions et phases.....	54
2.4.1. Spectrométrie de fluorescence X.....	54

2.4.2.	<i>Microsonde électronique</i>	55
2.4.3.	<i>Diffraction des rayons X</i>	56
2.5.	Microscopie électronique à balayage (MEB) et analyse dispersive en énergie (EDS)	58
2.5.1.	<i>Principe du MEB et de l'EDS</i>	58
2.5.2.	<i>Mise en œuvre expérimentale</i>	59
2.6.	Spectroscopie par Résonance Paramagnétique Electronique (RPE).....	60
2.6.1.	<i>Principe de la RPE</i>	60
2.6.2.	<i>Mise en œuvre expérimentale et traitement des spectres</i>	62
2.7.	Spectroscopie d'absorption des rayons X (XANES et EXAFS)	63
2.7.1.	<i>Principe de la spectroscopie d'absorption des rayons X (XAS)</i>	63
2.7.2.	<i>Mise en œuvre expérimentale</i>	67
2.7.3.	<i>Traitement des spectres</i>	70
2.8.	Fonction de distribution de paires (PDF).....	72
2.8.1.	<i>Principe de la PDF</i>	72
2.8.2.	<i>Mise en œuvre expérimentale</i>	74
Références des chapitres 1 et 2		75
Partie A. Étude de laitiers industriels amorphes		85
Introduction à la partie A.....		85
Chapitre 3. Cas d'un laitier industriel conservé en conditions humides non contrôlées..		87
L'essentiel du chapitre		87
3.1.	Introduction.....	89
3.2.	Présentation du matériau	89
3.3.	Identification de l'hydratation partielle lors du stockage en conditions humides non contrôlées.	91
3.3.1.	<i>Hydratation partielle de grains isolés</i>	91
3.3.2.	<i>Propriétés de liant hydraulique du laitier</i>	95
3.4.	Identification des mécanismes d'hydratation.....	97
3.4.1.	<i>Dissolution du verre de laitier et formation d'une couche modifiée</i>	97
3.4.2.	<i>Formation des produits d'hydratation</i>	99
3.5.	Conclusion et description globale des premiers stades d'hydratation	101
Chapitre 4. Structure des laitiers industriels		105
L'essentiel du chapitre		105
4.1.	Introduction.....	107
4.2.	Matériel et méthodes.....	107
4.2.1.	<i>Echantillons</i>	107
4.2.2.	<i>Spectroscopie d'absorption des rayons X (XANES et EXAFS)</i>	108
4.2.3.	<i>Fonction de distribution de paires (PDF)</i>	109
4.2.4.	<i>Modélisation</i>	109
4.3.	Résultats	112
4.3.1.	<i>XANES</i>	112

4.3.2.	<i>EXAFS</i>	118
4.3.3.	<i>PDF</i>	123
4.3.4.	<i>Modélisation</i>	126
4.4.	Discussion	133
4.4.1.	<i>Environnement local du Ca dans les laitiers industriels</i>	133
4.4.2.	<i>Structure vitreuse des laitiers industriels</i>	134
4.5.	Conclusion	135
	Conclusion de la partie A	137
Références de la partie A		139
Partie B. Le titane dans les laitiers.....		143
	Introduction à la partie B	143
Chapitre 5. Le Ti dans les laitiers industriels.....		145
	L'essentiel du chapitre	145
5.1.	Introduction.....	147
5.2.	Mise en œuvre expérimentale et traitement des résultats	148
5.2.1.	<i>Laitiers étudiés</i>	148
5.2.2.	<i>Spectroscopie d'absorption des rayons X (XAS) au seuil K du Ti</i>	149
5.2.3.	<i>Résonance paramagnétique électronique (RPE)</i>	150
5.3.	Etat d'oxydation des laitiers industriels	150
5.4.	Spéciation et rôle du Ti dans la structure des laitiers industriels.....	153
5.4.1.	<i>Résumé étendu de l'article</i>	153
5.4.2.	<i>Article (manuscrit soumis au Journal of the American Ceramic Society)</i>	154
5.5.	Conclusion	170
Chapitre 6. Etude de laitiers modèles à teneurs croissantes en Ti.....		171
	L'essentiel du chapitre	171
6.1.	Introduction.....	173
6.2.	Le Ti dans les laitiers de synthèse	174
6.2.1.	<i>Degré d'oxydation du Ti dans les laitiers de synthèse</i>	174
6.2.2.	<i>Environnement local du Ti dans les laitiers de synthèse</i>	175
6.3.	Analyse globale de la structure du réseau vitreux des laitiers de synthèse	185
6.4.	Conclusion	189
	Conclusion de la partie B.....	191
Références de la partie B		193
Partie C. Ouverture vers les propriétés macroscopiques		197
Chapitre 7.	Impact du Ti sur les propriétés mécaniques des mortiers à base de ciment au laitier	197

L'essentiel du chapitre	197
7.1. Introduction.....	199
7.2. Résistance mécanique de micro-mortiers réalisés avec des ciments à base de laitiers modèles et de laitiers industriels.....	200
7.2.1. <i>Matériel et méthodes</i>	200
7.2.2. <i>Premiers résultats et discussion</i>	207
7.3. Validation de la méthode micro-mortiers et comparaison avec les mesures industrielles	213
7.3.1. <i>Matériel et méthodes</i>	213
7.3.2. <i>Seconds résultats</i>	215
7.4. Discussion globale	218
7.5. Conclusion	223
Références de la partie C	225
Conclusion générale.....	227
Perspectives	229
Annexes.....	231
Annexe A1. Localisation des zones d'intérêt pour les mesures XANES avec micro-faisceau.....	231
Annexe A2. Cartographie EDS d'un laitier partiellement hydraté.....	233
Annexe A3. Calcul de l'incertitude sur la quantification d'un signal RPE.....	235
Annexe A4. Impact du degré d'oxydation du Ti sur les spectres XANES	237
Références des annexes.....	241
Résumé	244

Table des figures

Figure 1.1 : Evolution de l'enthalpie H en fonction de la température T pour un verre et un cristal. T_f est la température de fusion et T_g la température de transition vitreuse.....	20
Figure 1.2 : Comparaison entre les structures de la silice SiO ₂ cristalline (a, c) et vitreuse (b, d). Barre d'échelle : 5 Å. Modifié d'après (Huang et al., 2012).....	21
Figure 1.3 : Unités Q ⁿ formant le réseau silicaté, avec n le nombre d'oxygènes pontants du tétraèdre considéré.....	22
Figure 1.4 : Modèle du réseau aléatoire modifié d'un verre d'oxyde représenté en 2D, d'après (Greaves, 1985).....	23
Figure 1.5 : Fabrication du laitier granulé de hauts-fourneaux	27
Figure 1.6 : Fabrication du ciment, d'après (Ciments Calcia, s. d.)	30
Figure 1.7 : Verdissement observé sur une terrasse à base de ciment au laitier. (Photo : Lafarge)	32
Figure 1.8 : Fabrication de mortier et de béton à partir de ciment	34
Figure 1.9 : Paramètres influençant la réactivité du laitier. Celle-ci est mesurée industriellement au travers de la résistance à la compression d'un mortier à base de ciment au laitier.	38
Figure 1.10 : Mécanisme de dissolution-reprécipitation, modifié d'après (Newlands et al., 2017).....	41
Figure 1.11 : Altération d'un verre modèle CAS en milieu neutre et basique, modifié d'après (Newlands et al., 2017).....	41
Figure 1.12 : Simulation de l'évolution des différentes phases en présence lors de l'hydratation d'un ciment au laitier avec le code PHREEQC, modifié d'après (Elakneswaran et al., 2016).	43
Figure 1.13 : Évolution de la résistance en compression à 28 jours de mortiers à base de ciments au laitier en fonction de la teneur en titane du laitier.....	44
Figure 2.1 : Laitier industriel refondu au laboratoire.....	48
Figure 2.2 : Laitier modèle synthétisé au laboratoire	49
Figure 2.3 : Composition des verres de référence pour l'environnement du Ca (en %mol)	51
Figure 2.4 : Schéma de la fluorescence X.....	54
Figure 2.5 : Principe de la diffraction des rayons X.....	57
Figure 2.6 : Principales émissions dues aux interactions d'un faisceau d'électrons avec un échantillon, d'après (Ruste, 2013)	59
Figure 2.7 : Levée de dégénérescence due à l'effet Zeeman pour $S = \frac{1}{2}$	61
Figure 2.8 : Exemple d'un spectre d'absorption X au seuil K du Ti.	64
Figure 2.9 : Exemple d'un spectre XANES au seuil K du Ti.	65
Figure 2.10 : Principe de la diffusion simple et de la diffusion multiple.	66
Figure 2.11 : Échantillons pour mesures XAS.	69
Figure 2.12 : Spectre EXAFS au seuil K du Ti du verre K ₂ O.TiO ₂ .2SiO ₂	71

Figure 2.13 : Fonction de distribution de paires d'un matériau amorphe (laitier industriel), présentant un ordre à courte distance mais pas à longue distance.....	73
Figure 3.1 : Différents grains du LI α	90
Figure 3.2 : Diffractogramme de rayons X de grains blancs broyés.....	92
Figure 3.3 : Surface d'un grain blanc du LI α (microscopie électronique à balayage).....	93
Figure 3.4 : Surface d'un grain marron du LI α (microscopie électronique à balayage).....	93
Figure 3.5 : Section d'un grain de laitier partiellement hydraté (grain blanc). Les zones « I » correspondent au laitier initial (cœur non-hydraté).....	94
Figure 3.6 : Section d'un grain de laitier partiellement hydraté (grain blanc).....	95
Figure 3.7 : Section d'un agrégat formé d'une coquille blanche hydratée et d'un cœur composé de grains marron non-hydratés.....	96
Figure 3.8 : Analyse EDS d'un laitier partiellement hydraté le long d'un profil.....	97
Figure 3.9 : Analyse EDS d'un laitier partiellement hydraté présentant des précipités de type ettringite.....	99
Figure 3.10 : Analyse EDS d'un laitier partiellement hydraté présentant un précipité riche en Ca. ..	100
Figure 3.11 : schéma des premiers stades d'hydratation du laitier.....	103
Figure 4.1 : Facteur de structure total S(Q) obtenue expérimentalement pour le laitier LI β (exp) et modélisée par dynamique moléculaire (MD) sur une composition à 4 oxydes MCAS.....	110
Figure 4.2 : Résultats de l'affinement par Monte-Carlo inverse (RMC).....	111
Figure 4.3 : (a) Spectres XANES au seuil K du Ca du laitier LI β et des références cristallines et vitreuses. (b) Pré-pics de ces spectres.....	113
Figure 4.4 : Spectres XANES de 3 laitiers industriels dont l'intensité de l'épaule (B) est différente.....	114
Figure 4.5 : (à gauche) Intensité de la fin de l'épaule B des spectres XANES de 22 verres CAS. (à droite) Interpolation de ces données.....	115
Figure 4.6 : (a) Spectres XANES au seuil K du Ca du laitier LI β non-hydraté et hydraté sous forme de grain massif avec activation à la soude pendant 66 jours.....	116
Figure 4.7 : (à gauche) Spectres XANES d LI α non-hydraté et hydraté sous forme de grain massif pendant 66 jours.....	117
Figure 4.8 : Spectre EXAFS normalisé et pondéré par k^2 de l'anorthite cristallisée (à gauche) et l'amplitude de sa transformée de Fourier (à droite).....	119
Figure 4.9 : Spectre EXAFS normalisé et pondéré par k^2 des verres de référence CAS2 et CS (à gauche) et l'amplitude de leurs transformées de Fourier (à droite).....	120
Figure 4.10 : Spectre EXAFS normalisé et pondéré par k^2 des laitiers LI β et γ (à gauche) et l'amplitude de leurs transformées de Fourier (à droite).....	121
Figure 4.11 : (a) Fonction de distribution de paires du laitier LI β (b) Fonctions de distribution de paires des laitiers industriels LI β , γ , δ et ϵ . T correspond à Si ou Al et O2 à un O second voisin. Un décalage a été introduit pour améliorer la lisibilité.....	124

Figure 4.12 : (a) Fonctions de distribution de paires des laitiers LI β et γ et leur différence. (b) Fonctions de distribution de paires des laitiers LI β et δ et leur différence. Les différences sont tracées avec un décalage pour une meilleure lisibilité.....	125
Figure 4.13 : (En haut) Structure globale du verre MCAS obtenue par dynamique moléculaire et Monte-Carlo inverse. (Au milieu) Structure partielle atomique. (En bas) Structure partielle représentée par les polyèdres de coordination d'un atome donné.	127
Figure 4.14 : Fonctions de distribution de paires partielles des paires Si-Si, Al-Al et Si-Al	128
Figure 4.15 : Coordinance du Si.....	129
Figure 4.16 : (a) Fonction partielle de distribution de la paire Ca-O. (b) Coordinance du Ca en fonction de la distance au Ca. (c) Evolution de la distribution des sites (pourcentages de chaque coordinance) en fonction de la distance r à l'atome de Ca considérée.	130
Figure 4.17 : (a) Fonction partielle de distribution de paire Ca-Ca d'un verre d'aluminosilicate de calcium $(CaO)_{48}(SiO_2)_{49}(Al_2O_3)_3$. (b et c) Schémas des distances Ca-Ca pour des octaèdres CaO_6 liés par arêtes. Figures modifiées d'après (Gaskell et al., 1991)	131
Figure 4.18 : Feuillet fractal composé d'octaèdre CaO_6 liés par arêtes, d'après (Gaskell et al., 1991)	132
Figure 4.19 : (a) Fonction partielle de distribution de paire Ca-Ca du verre MCAS utilisé pour modéliser les laitiers. (b et c) Schémas des distances Ca-Ca pour des octaèdres CaO_6 liés par arêtes.	133
Figure 5.1 : Spectre EXAFS au seuil K du Ti d'un laitier industriel (slag 2). Sur ce spectre, est également présent le seuil d'absorption L_3 du Ba.....	150
Figure 5.2 : Spectre RPE du laitier industriel slag 2 et du même laitier refondu en conditions oxydantes en laboratoire.	151
Figure 5.3 : Exemples de distorsions d'un site octaédrique.....	152
Figure 6.1 : Spectre RPE du laitier de synthèse LS 0,6.....	175
Figure 6.2 : Spectres XANES au seuil K du Ti des laitiers de synthèse (LS) et de deux laitiers industriels (LI).....	176
Figure 6.3 : (Gauche) Intensité et énergie du pré-pic des spectres XANES des laitiers de synthèse. (Droite) Evolution de l'aire du pré-pic en fonction de la teneur en TiO_2 du laitier de synthèse.....	177
Figure 6.4 : Intensité et énergie du pré-pic des spectres XANES des laitiers de synthèse et lien avec la coordinance du Ti.....	178
Figure 6.5 : Spectre EXAFS normalisé et pondéré par k^2 du rutile TiO_2 (à gauche) et l'amplitude de sa transformée de Fourier (à droite).	179
Figure 6.6 : Spectre EXAFS normalisé et pondéré par k^2 du verre KTS2 (à gauche) et l'amplitude de sa transformée de Fourier (à droite).	180
Figure 6.7 : Spectres EXAFS normalisés et pondérés par k^2 des laitiers de synthèse LS 0,6, LS 2 et LS 5 (à gauche) et l'amplitude de leurs transformées de Fourier (à droite).	183
Figure 6.8 : Fonction de distribution de paires (PDF) des laitiers de synthèse	186
Figure 7.1 : Moules pour la préparation de micro-mortiers $1 \times 1 \times 4 \text{ cm}^3$	203
Figure 7.2 : Le sable micro-barre est quarté avec un séparateur à lames.	204

Figure 7.3 : Micro-mortiers de 1x1x4 cm ³ réalisés avec des proportions ciment:sable:eau de 1:3:0,5 (en haut) et 1:2:0,6 (en bas).....	204
Figure 7.4 : Malaxeur utilisé pour le gâchage des micro-mortiers.....	205
Figure 7.5 : Essais de résistance mécanique des micro-mortiers.....	207
Figure 7.6 : Résistance à la compression à 7 jours des micro-mortiers (μM) contenant des laitiers de synthèse (LS) ou des laitiers industriels (LI) ayant des teneurs en TiO ₂ jusqu'à 2%mass.	208
Figure 7.7 : Résistance à la compression à 7 jours des micro-mortiers à base de laitier de synthèse.	209
Figure 7.8 : Résistance à la compression à 28 jours des micro-mortiers (μM) contenant des laitiers de synthèse (LS) ou des laitiers industriels (LI) ayant des teneurs en TiO ₂ jusqu'à 2%mass.	210
Figure 7.9 : Résistance à la compression à 28 jours des micro-mortiers à base de laitier de synthèse. Ces laitiers contiennent entre 0,6 et 10%mass. de TiO ₂	211
Figure 7.10 : Evolution de la résistance en compression à 28 jours de mortiers industriels (4x4x16 cm ³) à base de ciment au laitier en fonction de la teneur en titane du laitier.....	212
Figure 7.11 : Découpe des micro-mortiers et stockage.	214
Figure 7.12 : Comparaison des résistances à la compression (Rc) des micro-mortiers μM_LS_0,6, μM_LS_2 et μM_LS_5 à 7 jours et 28 jours mesurées lors de la première session de mesure et celles mesurées lors de la seconde session de mesure.	215
Figure 7.13 : Evolution de la résistance en compression à 28 jours de mortiers industriels (4x4x16 cm ³) à base de ciment au laitier en fonction de la teneur en titane du laitier.....	216
Figure 7.14 : Comparaison des résistances à la compression (Rc) des ciments C1 à C6 à 28 jours et C2 et C5 à 7 jours mesurées sur micro-mortiers μM_C et sur mortiers normalisés de 4x4x16 cm ³ M_C.	217
Figure 7.15 : Paramètres influençant la réactivité du laitier. Celle-ci est mesurée industriellement au travers de la résistance à la compression d'un mortier à base de ciment au laitier.	218
Figure A1.1 : (a) Image MEB du laitier industriel LI α. (b) Image inversée en x et tournée pour comparaison avec les cartographies de fluorescence faites sur synchrotron.	231
Figure A1.2 : Image MEB du laitier industriel LI α et cartographie élémentaires de Ti, Ca, Si, Al et S du même échantillon réalisées par fluorescence X avec le micro-faisceau de la ligne LUCIA.	232
Figure A2.1 : (En haut à gauche) Image MEB d'une section d'un grain blanc partiellement hydraté du LI α. (En haut à droite) Cartographie EDS des différents éléments présents dans cette section. (Autres images) Cartographies élémentaires EDS de la section.	234
Figure A4.1 : Spectres XANES des références contenant du Ti ³⁺ et du Ti ⁴⁺ en coordinance 6.	238
Figure A4.2 : (Gauche) Seuils d'absorption des spectres XANES des références contenant du Ti ³⁺ et du Ti ⁴⁺ en coordinance 6. (Droite) Variation de la position du seuil rapportée au travers de l'énergie à mi-hauteur du seuil (E telle que I=0,5) ou de l'énergie à laquelle l'intensité I vaut 1 en fonction du degré d'oxydation moyen du Ti.....	238
Figure A4.3 : Pré-pics des spectres XANES des références cristallisées contenant du Ti ³⁺ et du Ti ⁴⁺ en coordinance 6.....	239

Table des tableaux

Tableau 1.1 : Composition-type d'un laitier vitrifié de hauts-fourneaux.....	27
Tableau 1.2 : Principaux oxydes en notation cimentière	30
Tableau 1.3 : Les différentes classes de ciment, d'après (AFNOR, 2012)	33
Tableau 1.4 : Classes de résistance des ciments, d'après (AFNOR, 2012).	34
Tableau 1.5 : Différents indices d'hydraulicité du laitier utilisés dans la littérature,	40
Tableau 2.1 : Composition des laitiers industriels étudiés (en %massique), déterminée par fluorescence X, et les indices chimiques associés.....	47
Tableau 2.2 : Composition des laitiers modèles synthétisés (en %massique), déterminée par microsonde électronique et les indices chimiques associés.....	50
Tableau 2.3 : Références cristallines pour l'environnement du Ca.....	51
Tableau 2.4 : Titane contenu dans les échantillons de référence T1, T3 et T5.....	53
Tableau 2.5 : Précision des mesures réalisées en fluorescence X (en pourcentage massique).....	55
Tableau 2.6 : Facteur de cavité pour des valeurs usuelles de hauteur d'échantillon	62
Tableau 2.7 : Pas de mesure utilisés pour l'enregistrement des spectres XANES aux seuils K du Ca (à gauche) et du Ti (à droite).....	68
Tableau 2.8 : Paramètres de mesure utilisés pour l'enregistrement des spectres EXAFS aux seuils K du Ca (à gauche) et du Ti (à droite).....	69
Tableau 3.1 : Composition du laitier industriel LI α mesurée par fluorescence X (en %mass.).....	90
Tableau 3.2 : Compositions des différents types de grains du LI α , mesurées par fluorescence X (en pourcentage massique).....	91
Tableau 4.1 : Composition des laitiers industriels étudiés (en %massique), déterminée par fluorescence X.....	108
Tableau 4.2 : Références cristallines et vitreuses pour l'environnement du Ca.....	109
Tableau 4.3 : Composition du verre à quatre oxydes MCAS choisie pour la simulation par dynamique moléculaire.....	110
Tableau 4.4 : Résultats de l'ajustement de l'EXAFS de l'anorthite cristallisée et comparaison avec la littérature. *Valeur fixée.....	119
Tableau 4.5 : Résultats de l'ajustement de l'EXAFS des verres de référence CAS2 et CS et comparaison avec la littérature.....	120
Tableau 4.6 : Résultats de l'ajustement de l'EXAFS des laitiers LI β et γ	122
Tableau 4.7 : Pics observés dans les fonctions de distribution de paires des laitiers des laitiers industriels et leurs différences ainsi que les attributions de paires associées à ces distances.....	125
Tableau 4.8 : Connectivité Q^n des tétraèdres SiO_4 et AlO_4 avec n le nombre d'oxygènes pontants du tétraèdre c'est-à-dire le nombre de liaison entre ce tétraèdre et un tétraèdre voisin.....	126
Tableau 4.9 : Distribution des sites du Ca dans le verre MCAS modélisant les laitiers. Cette distribution est déterminée à partir de la Figure 4.16 pour une distance $r_c=3,2 \text{ \AA}$	129

Tableau 5.1 : Compositions des laitiers industriels étudiés (en %massique), déterminées par fluorescence X.....	148
Tableau 6.1 : Compositions des laitiers modèles synthétisés (en %massique), déterminées par microsonde électronique.....	174
Tableau 6.2 : Résultats de l'ajustement de l'EXAFS de TiO ₂ rutil et comparaison avec des études précédentes. *Valeurs fixées.....	180
Tableau 6.3 : Résultats de l'ajustement de l'EXAFS de KTS2 et comparaison avec des études précédentes.....	182
Tableau 6.4 : Résultats de l'ajustement des spectres EXAFS des laitiers de synthèse LS 0,6, LS 2 et LS 5.....	184
Tableau 6.5 : Pics observés dans les fonctions de distribution de paires des laitiers de synthèse LS 0,6, LS 2 et LS 10 et leurs différences ainsi que les attributions de paires associées à ces distances.	188
Tableau 7.1 : Compositions des laitiers modèles synthétisés (en %mass.), déterminées par analyse à microsonde électronique.....	200
Tableau 7.2 : Compositions des laitiers industriels (en %mass.), déterminées par fluorescence X. ..	201
Tableau 7.3 : Composition du ciment CEM I noté C0 (en %mass.), déterminée par fluorescence X..	202
Tableau 7.4 : Echantillons pour les mesures de résistance à la compression.....	206
Tableau 7.5 : CEM III industriels utilisés pour la validation de la méthode « micro-mortiers ».....	213
Tableau A4.1 : Echantillons de références contenant du Ti ³⁺ et du Ti ⁴⁺ en coordinance 6.....	237

Chapitre 1. État de l'art

1.1. Les verres silicatés

1.1.1. Définition du verre

La définition d'un verre ne réside pas dans sa composition puisque la silice SiO_2 existe sous forme cristalline et sous forme vitreuse. Elle ne nécessite pas la présence de silice, ni même d'oxydes puisqu'il existe des verres d'halogénures comme BeF_2 ou des verres métalliques. Elle n'implique pas non plus une formation par fusion-trempe, des verres pouvant être obtenus par procédé sol-gel ou par irradiation de matériaux cristallins par des neutrons (Shelby, 2007). Si les travaux de cette thèse se limitent à l'étude de verres silicatés obtenus par fusion/trempe, il est cependant nécessaire de commencer par s'interroger sur ce qui définit un verre.

Il existe plusieurs définitions du verre parmi lesquelles on peut citer :

- « *D'un point de vue physico-chimique, le verre est un liquide surfondu figé.* » (Scholze, 1980)
- « *Le verre est un solide non-cristallin présentant le phénomène de transition vitreuse.* » (Zarzycki, 1982)

Les verres ont une nature amorphe. À la différence de la structure ordonnée des cristaux, la structure de ces solides s'apparente à celle des liquides car ils ne possèdent qu'un ordre à courte distance et pas d'ordre à grande distance. Les verres peuvent être obtenus par trempe rapide du liquide correspondant. Du fait de la rapidité de ce refroidissement, la cristallisation n'a pas le temps d'avoir lieu d'où sa structure de « *liquide surfondu figé* ». Les verres sont, par nature, des systèmes hors équilibre thermodynamique.

La seconde définition du verre, donnée par Zarzycki (1982), nécessite d'expliquer le phénomène de transition vitreuse et donc d'étudier l'évolution de l'enthalpie H d'un matériau (ou de son volume V , qui varie de la même façon) en fonction de la température (Figure 1.1). Le refroidissement d'un liquide conduit tout d'abord à une diminution linéaire de l'enthalpie. Dans le cas de la formation d'un cristal, il existe une température T_f , qui est la température de fusion, en dessous de laquelle le matériau cristallise. Cela conduit à une brutale variation d'enthalpie à $T=T_f$ ce qui introduit une discontinuité dans la courbe $H=f(T)$. Dans le cas de la formation d'un verre, l'évolution de l'enthalpie avec la température est continue. Aucune discontinuité n'apparaît pour $T=T_f$. Une rupture de pente de la courbe $H=f(T)$ est cependant observée à plus basse température. C'est le phénomène de transition vitreuse. La température où se produit le changement de pente est la température de transition vitreuse T_g avec $T_g < T_f$. Cette température n'est pas fixe, elle dépend de la vitesse de refroidissement (Neuville et al., 2013; Shelby, 2007; Zarzycki, 1982).

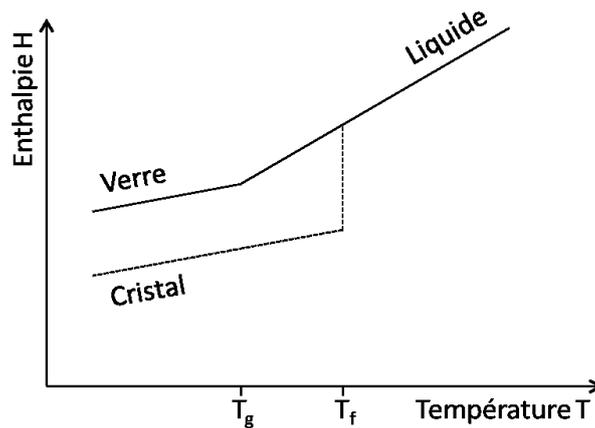


Figure 1.1 : Evolution de l'enthalpie H en fonction de la température T pour un verre et un cristal.

T_f est la température de fusion et T_g la température de transition vitreuse.

Le même comportement pourrait être observé en regardant l'évolution du volume à la place de l'enthalpie.

Cette thèse portant sur la structure des laitiers de hauts-fourneaux, matériaux vitreux silicatés, nous nous limiterons au cas des verres silicatés obtenus par fusion/trempe.

1.1.2. Structure des verres silicatés

D'après Zachariasen (1932), un verre d'oxyde ne peut se former que si :

- L'échantillon contient un pourcentage important de cations entourés de tétraèdres ou de triangles d'oxygènes.
- Ces tétraèdres ou triangles ne partagent que des sommets (pas d'arête ni de face).
- Certains atomes d'oxygène ne sont liés qu'à deux de ces cations et ne forment pas de nouvelles liaisons avec d'autres cations.

Zachariasen définit ainsi un modèle simple de « Réseau Aléatoire Continu » (*Continuous Random Network* ou CRN) aujourd'hui revu totalement par le modèle de réseau aléatoire modifié (*Modified Random Network*) (Greaves, 1985), qui sera présenté plus loin, pour les verres contenant des alcalins ou des alcalino-terreux.

La Figure 1.2 présente la structure du verre de silice (SiO_2 -vitreux) comparée à celle de la silice cristalline (SiO_2 -cristallin). Dans le cas particulier de ce verre ne contenant qu'un oxyde, le réseau vitreux est formé de tétraèdres SiO_4 (ordre à courte distance) liés par sommets selon des angles pouvant être variables ce qui conduit à la formation d'anneaux de tétraèdres de tailles différentes (absence d'ordre à grande distance). L'oxyde de silicium étant ainsi susceptible de former un verre en l'absence d'autres éléments, le Si est dit **formateur de réseau**. Les atomes d'oxygène reliant deux

cations formateurs de réseau sont dit **pontants**. Dans les verres non-silicatés, d'autres cations peuvent être formateurs de réseau, par exemple le bore, le germanium ou le phosphore.

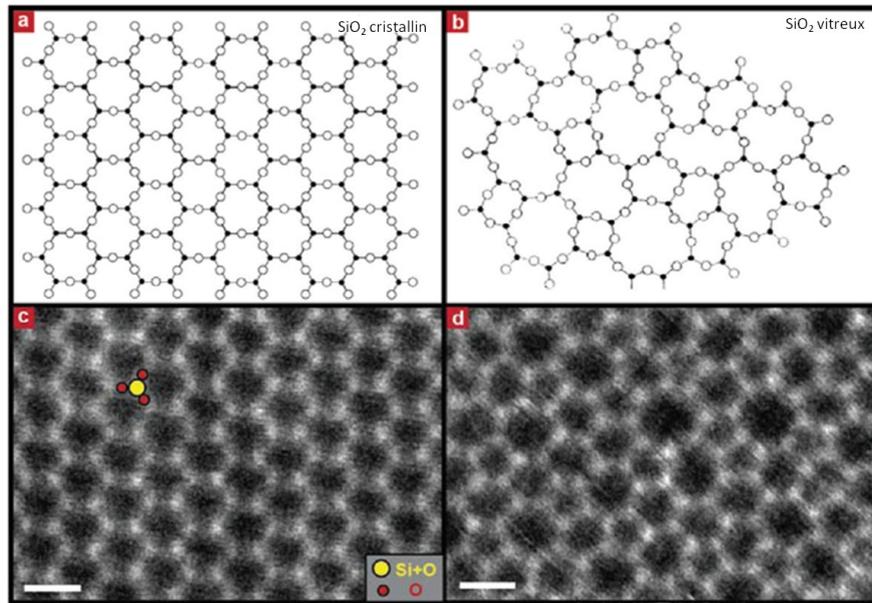


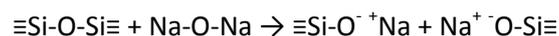
Figure 1.2 : Comparaison entre les structures de la silice SiO_2 cristalline (a, c) et vitreuse (b, d).

Barre d'échelle : 5 Å. Modifié d'après (Huang et al., 2012)

(a) Modèle structural de la silice cristalline composé de tétraèdres SiO_4 liés par sommets. Cette structure présente une périodicité et un ordre à grande distance. (b) Modèle structural de la silice vitreuse défini par Zachariasen (1932). Les tétraèdres SiO_4 sont liés par sommets mais selon des angles qui peuvent être variables. Les anneaux de tétraèdres ont alors des tailles différentes. La structure ne présente pas d'ordre à grande distance. (c) Structure 2D de silice cristalline observée par microscopie électronique. (d) Structure 2D de silice vitreuse observée par microscopie électronique.

Les images (c) et (d) montrent la justesse, pour cette composition de verre à un seul oxyde, des modèles structuraux (a) et (b) établis presque 80 ans plus tôt.

Ce réseau silicaté principal (réseau polymérique) peut être modifié par la présence de cations dits **modificateurs de réseau** comme, par exemple, des alcalins qui conduisent à sa dépolymérisation. Les modificateurs de réseau coupent les liaisons Si-O-Si ce qui entraîne la création de liaisons non-pontantes. Les oxygènes de type Si-O^- qui forment les liaisons ioniques avec les modificateurs sont dits **non-pontants**.



Si le modificateur est un alcalino-terreux, comme Ca^{2+} , il compense la charge de deux oxygènes non-pontants. De ce fait, il est plus fortement lié au réseau qu'un alcalin. Ca^{2+} peut ainsi limiter la diffusion d'autres ions dans la structure ce qui améliore la résistance chimique du verre (Le Bourhis, 2008; Shelby, 2007). Le magnésium Mg est un alcalino-terreux comme le calcium Ca. Il a cependant un rayon ionique plus faible et donc une densité de charge plus importante. Dans un verre silicaté ne

contenant pas d'Al, Mg a un environnement tétraédrique distordu (Trcera et al., 2011). Dans un verre d'aluminosilicate, il a une coordinance (nombre de premiers voisins) moyenne de 5 qui est donc plus faible que la coordinance 7 usuellement observée pour le Ca (Okuno et Marumo, 1993; Trcera et al., 2009). La substitution de Ca par Mg dans ces verres conduit à un réarrangement structural du verre créant une structure plus désordonnée (Libourel et al., 1992).

Le degré de polymérisation du réseau silicaté d'un matériau vitreux est représenté par la notation Q^n où n est le nombre de tétraèdres auquel est lié le tétraèdre SiO_4 considéré (Figure 1.3). En d'autres termes, n correspond au nombre d'oxygènes pontants du tétraèdre considéré. La valeur de n varie de 0 à 4 avec Q^0 un tétraèdre isolé et Q^4 un tétraèdre dont les 4 sommets sont partagés avec d'autres tétraèdres (Mysen et Richet, 2005; Shelby, 2007).

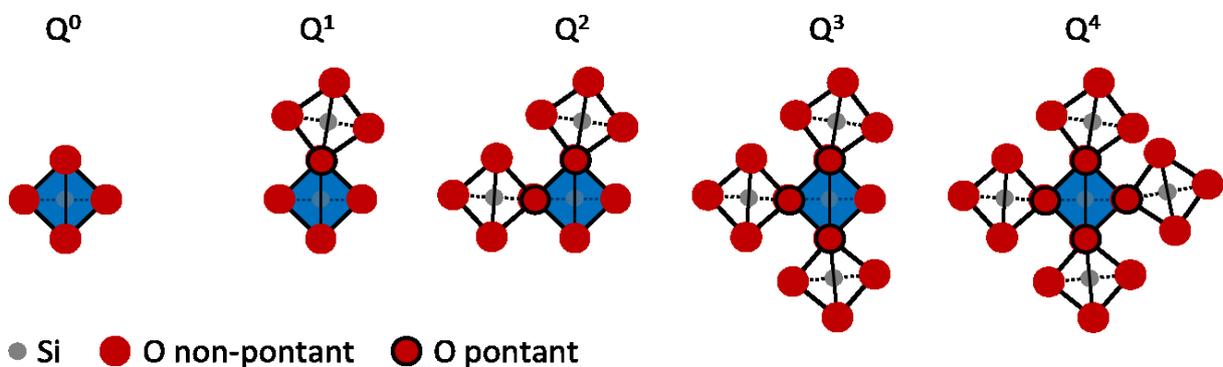


Figure 1.3 : Unités Q^n formant le réseau silicaté, avec n le nombre d'oxygènes pontants du tétraèdre considéré.

Greaves introduit en 1985 un nouveau modèle dit de « **Réseau Aléatoire Modifié** » (*Modified Random Network* ou MRN) pour les verres silicatés contenant des alcalins ou des alcalino-terreux (Greaves, 1985). Ce modèle décrit ces verres comme étant composés de deux sous-réseaux : le réseau d'oxydes formé par les formateurs de réseau (ici les tétraèdres silicatés) et constitué de liaisons pontantes, iono-covalentes, et un réseau de modificateurs, liés par des liaisons majoritairement ioniques (Figure 1.4). Ce dernier peut être percolant et former ainsi des canaux qui facilitent la diffusion au travers du réseau vitreux (Greaves et Sen, 2007).

Certains oxydes, dits **intermédiaires**, peuvent jouer le rôle de formateur ou de modificateur de réseau (Zarzycki, 1982). C'est le cas par exemple de l'oxyde d'aluminium. Al_2O_3 seul ne vitrifie pas mais lorsqu'il est ajouté à de la silice, Al peut remplacer certains atomes de Si en formant des tétraèdres $(AlO_4)^-$. Al joue alors le rôle de formateur de réseau. La différence de charge liée au remplacement d'un ion Si^{4+} par un ion Al^{3+} doit être compensée, par exemple par un alcalin (ou un alcalino-terreux). Ce dernier est alors appelé **compensateur de charge**. Pour des verres contenant autant d'alcalins que d'Al, tous les alcalins sont compensateurs de charge et la structure ne contient pas d'oxygène non-pontant. Il se forme ainsi un « Réseau Aléatoire Continu Compensé » (*Compensated Continuous Random Network* ou CCRN) (Greaves et Ngai, 1995). Comme dans le cas

du modèle du réseau aléatoire modifié, une micro-ségrégation des compensateurs conduit à l'existence de deux sous-réseaux : un réseau riche en compensateurs de charge et un réseau riche en formateurs de réseau.

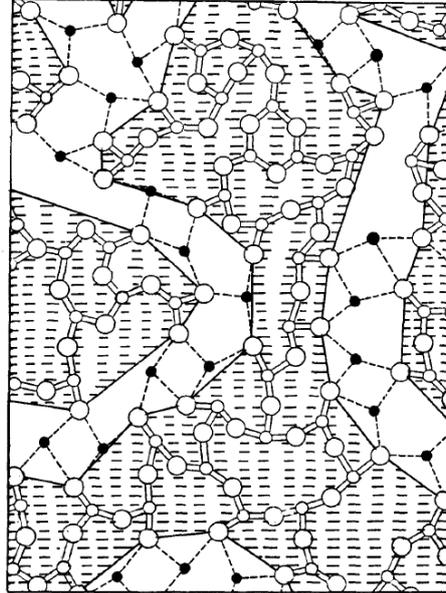


Figure 1.4 : Modèle du réseau aléatoire modifié d'un verre d'oxyde représenté en 2D, d'après (Greaves, 1985)

Les formateurs de réseaux sont représentés par les petits disques blancs, les oxygènes par les grands disques blancs et les modificateurs de réseaux par les petits disques noirs. Les liaisons majoritairement covalentes sont représentées en traits pleins et les liaisons majoritairement ioniques en pointillés. La région non-hachurée correspond au réseau percolant de modificateurs qui traverse le réseau polymérique.

Pour des verres contenant plus d'alcalins que d'Al, une partie des alcalins jouent un rôle de compensateurs de charge et une autre partie un rôle de modificateurs de réseau. Le réseau qui en résulte a alors une structure intermédiaire entre le « réseau aléatoire continu compensé » et le « réseau aléatoire modifié » (Greaves et Ngai, 1995). Cette structure intermédiaire et la présence d'un sous-réseau de modificateurs ont pu être mises en évidence par l'étude de verres aluminosilicatés par RMN de ^{17}O et RMN 2D $^{17}\text{O}\{^{27}\text{Al}\}$ et $^{17}\text{O}\{^{23}\text{Na}\}$ (Sukenaga et al., 2017). La présence de canaux percolant dans les verres aluminosilicatés a également été montrée par étude de la viscosité, mesures Raman et RMN et simulations par Dynamique Moléculaire (Le Losq et al., 2017). Le comportement des alcalino-terreux est similaire à celui des alcalins si ce n'est qu'ils ont une charge double et qu'il en faut donc deux fois moins pour compenser les charges résiduelles des atomes d'Al. Pour des verres de type CNAS ($\text{CaO-Na}_2\text{O-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$), Na^+ joue préférentiellement le rôle de compensateur de charge et Ca^{2+} celui de modificateur (Lee et Sung, 2008).

Lorsque le nombre d'atomes d'Al est supérieur au nombre de cations pouvant compenser cette différence de charge, tous les Al ne peuvent pas adopter une coordinance 4 et certains apparaissent alors dans des environnements octaédriques ou pentacoordonnés (Neuville et al., 2006; Scholze et Institut du verre (Paris), 1980).

L'étude de verres d'aluminosilicates de calcium (CAS) a montré que Si et Al étaient principalement sous la forme Q^4 lorsque $CaO/Al_2O_3=1$ mais qu'une plus grande quantité de calcium ($CaO/Al_2O_3>1$) conduisait à la dépolymérisation du réseau en unités Q^2 et Q^3 . Par ailleurs, Al est présent en coordinance 5 et 6 lorsqu'il y a un déficit de compensateur de charge ($CaO/Al_2O_3<1$), comme expliqué précédemment. De façon surprenante, quelques Al en coordinance 5 sont également observables lorsque $CaO/Al_2O_3>1$ sauf pour des verres pauvres en silice et riches en Ca (Neuville et al., 2006). La répartition de l'Al dans le réseau silicaté est controversée. La «règle d'évitement de Loewenstein», établie en 1954, indique que la liaison Al-O-Al est énergétiquement moins favorable qu'une liaison Al-O-Si ce qui contraint la répartition de l'aluminium dans le réseau (Loewenstein, 1954). Cette règle semble cependant souffrir de nombreuses exceptions. En particulier, l'étude de verres aluminosilicatés par dynamique moléculaire montre que l'Al est réparti de façon aléatoire dans le réseau silicaté lorsque les verres sont pauvres en Si (Cormier et al., 2003). De même, si cette règle d'évitement est respectée pour des verres aluminosilicatés au Na, elle ne l'est pas pour ceux au Ca. La densité électronique de Ca^{2+} étant supérieure à celle de Na^+ , les Al sont contraints d'être plus proches et donc de former des liaisons Al-O-Al (Lee et Stebbins, 1999).

1.1.3. Le titane dans les verres silicatés

Parmi les différents éléments de la structure vitreuse, une partie des travaux de cette thèse porte sur le rôle du titane dans les laitiers vitrifiés de hauts-fourneaux. Le Ti semble en effet impacter les propriétés du verre de laitier lorsque celui-ci est utilisé dans les ciments comme cela sera détaillé en 1.4.4. Le rôle du titane dépendant de sa spéciation (degré d'oxydation et coordinance), il est nécessaire de commencer par présenter les connaissances actuelles sur le titane dans les verres silicatés.

Le titane dans les verres peut exister sous la forme Ti^{3+} ou Ti^{4+} selon les conditions de formation du matériau. En conditions oxydantes, comme les conditions normales de synthèse de verre à l'air, le titane est majoritairement Ti^{4+} et peu d'études sur les verres traitent du Ti^{3+} (Lombard et al., 2011; Moringa et al., 1994). Cette partie se limitera donc au cas du Ti^{4+} dans les verres silicatés.

TiO_2 est un oxyde intermédiaire. Il ne peut pas former un verre seul mais Ti^{4+} peut se placer en position de formateur de réseau dans un verre silicaté en remplaçant un cation Si^{4+} bien qu'il ait un rayon presque deux fois plus important ($0,42\text{\AA}$ pour $^{[4]}Ti^{4+}$ et $0,26\text{\AA}$ pour $^{[4]}Si^{4+}$). Il est alors en coordinance tétraédrique $^{[4]}Ti$. Il peut également jouer un rôle de modificateur de réseau lorsqu'il se trouve en coordinance octaédrique $^{[6]}Ti$. Dans ce cas, il ne remplace pas un atome de Si. La coordinance du Ti^{4+} a été beaucoup étudiée dans les minéraux et les verres par spectroscopie Raman (Henderson et Fleet, 1995; Kusabiraki, 1987; Osipov et al., 2012), spectroscopie d'absorption des rayons X (Farges, Brown, et Rehr, 1996; Henderson et al., 2002) ou diffraction de neutrons (Cormier

et al., 1998; Yarker et al., 1986). Contrairement à ce qui était attribué dans les premières études, les coordinances 4 ($^{[4]}\text{Ti}$) et 6 ($^{[6]}\text{Ti}$) ne sont pas les seules possibles pour le titane. Il a ainsi été montré que celui-ci pouvait se placer en coordinance 5 ($^{[5]}\text{Ti}$) dans les verres et que cette coordinance y était souvent prépondérante (Dingwell et al., 1994; Farges, Brown, et Rehr, 1996; Mysen et Neuville, 1995; Waychunas, 1987; Yarker et al., 1986). Des études par diffraction de neutrons sur les verres silicatés au potassium ont prouvé que le $^{[5]}\text{Ti}$ était sous forme de pyramide à base carrée (Cormier et al., 1998; Yarker et al., 1986). Le rôle du $^{[5]}\text{Ti}$ dans la structure vitreuse sera discuté en partie B.

La coordinance du titane dans des verres silicatés contenant des alcalins ou des alcalino-terreux (Na, K ou Ca) dépend de contraintes de volume, l'incorporation de $^{[5]}\text{Ti}$ nécessitant un réseau relativement flexible (Henderson et al., 2002). Pour des verres aluminosilicatés au potassium $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2\text{-K}_2\text{O}$, la distribution entre les coordinances 4 et 5 est variable selon la composition (Farges, Brown, Navrotsky, et al., 1996). Par ailleurs, l'étude du titane dans des verres $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2\text{-MgO}$ montre qu'il se trouve principalement en coordinance 5 mais qu'il y a aussi des atomes de Ti en coordinance 4 et 6, avec une moyenne de 5,4 atomes d'oxygène par atome de titane (Guignard et al., 2009). Peu de travaux ont été menés sur l'environnement du titane dans des verres d'aluminosilicates de calcium $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ contenant du titane, si ce n'est une étude par spectroscopie d'absorption des rayons X au seuil K du Ti qui montre une prédominance de la coordinance 5 (Farges, Brown, Navrotsky, et al., 1996).

La détermination du rôle du titane dans la structure des verres silicatés reste une question importante car il impacte les propriétés macroscopiques du matériau, par exemple en réduisant son expansion thermique, en induisant de la nucléation ou en augmentant la viscosité de la fonte associée au verre silicaté peu polymérisé (Cormier et al., 2011; Greigor et al., 1983; Mysen et al., 1980; Mysen et Richet, 2005).

1.1.4. Contraintes liées à l'étude de structures vitreuses

Un cristal idéal ayant une structure périodique, il suffit de décrire la taille et l'arrangement d'une maille élémentaire pour connaître toute sa structure. Dans le cas d'un verre, cet ordre à longue distance n'existe pas ce qui rend l'étude de la structure vitreuse complexe. Il est cependant possible d'obtenir des informations sur l'ordre à courte et moyenne distance. À l'exception des modélisations réalisées sur un grand nombre d'atomes, les descriptions de structures vitreuses restent statistiques. Elles ne donnent pas les coordonnées de chaque atome mais permettent une description de la structure par l'intermédiaire des distributions de certaines grandeurs comme les distances interatomiques ou les coordinances.

L'environnement local moyen d'un atome donné peut être déterminé par l'usage de techniques spectroscopiques adaptées comme la Résonance Magnétique Nucléaire (RMN), la Résonance Paramagnétique Electronique (RPE), l'absorption des rayons X, la spectroscopie Mössbauer... La RMN du ^{29}Si permet ainsi d'obtenir des informations sur la connectivité des tétraèdres SiO_4 comme le montre par exemple Stebbins (1987). L'étude du verre CaO-FeO-2SiO_2 par spectroscopie Mössbauer a permis d'identifier la coordinance fer (entre [4] et [5]) (Rossano et al., 1999). Les mesures

d'absorption des rayons X (XANES et EXAFS), quant à elles, renseignent sur l'environnement local des différents cations présents dans le verre (Si, Al, Na, K, Ca, Ti, Fe, Ni, ... selon le seuil étudié) comme par exemple dans les travaux de (Calas et al., 1987; Galois et al., 2001; Neuville et al., 2004). Au seuil de l'Al, il a ainsi notamment été montré par XANES que l'aluminium était distribué entre des sites Q², Q³ et Q⁴ dans les verres d'aluminosilicates mais qu'il tendait vers une configuration uniquement Q⁴ quand les teneurs en Al et Si augmentaient (Neuville et al., 2004). Nous détaillerons au Chapitre 2 comment nous avons utilisé cette technique non-destructive et chimiquement sélective. D'autre part, il a pu être montré par EXAFS au seuil K du Ni, que les trois colorations observées dans des verres contenant du nickel (violet-bleu, brun ou vert) étaient directement liées au site du Ni²⁺ : tétraédrique (bleu), bipyramide trigonal (brun) ou octaédrique (vert) (Calas et al., 2002; Galois et Calas, 1993).

L'étude de la fonction de distribution de paires, obtenue par des mesures de diffusion des rayons X aux grands angles ou de diffusion de neutrons, permet l'obtention d'informations locales mais ne se limite pas à un atome donné. Il a ainsi été possible d'identifier par cette technique que Si et Al étaient présents en sites tétraédriques et Ca en sites octaédriques dans des verres d'aluminosilicates de calcium pauvres en silice (Cormier et al., 2000). De même, les spectroscopies infrarouge et Raman permettent d'analyser la symétrie de sites atomiques via l'étude des modes de vibrations des liaisons présentés dans le réseau (McMillan, 1984).

En plus de ces études locales, il est possible d'obtenir des informations sur l'ordre à moyenne distance en réalisant des études de la structure vitreuse par des simulations par exemple de dynamique moléculaire. De telles simulations ont ainsi permis de déterminer la distribution de taille des anneaux formés par les tétraèdres de silice dans des verres de silicates de sodium et ont également montré que Na n'était pas distribué de manière homogène dans le réseau, en accord avec le modèle de réseau aléatoire modifié (Du et Cormack, 2004).

1.2. Le laitier vitrifié de hauts-fourneaux

1.2.1. Fabrication du laitier vitrifié de hauts-fourneaux

Le laitier de hauts-fourneaux est un sous-produit de l'industrie sidérurgique. La réaction du minerai de fer avec le coke et le calcaire dans un haut-fourneau conduit à la formation de fonte en fusion et d'un liquide silicaté composé des minéraux de la gangue du minerai et de divers résidus de combustion : le laitier. Ce dernier étant moins dense ($d=2-2,5$) que la fonte ($d=7-8$), il surnage et peut facilement en être séparé. Entre 250 et 300 kg de laitiers sont ainsi générés pour chaque tonne de fonte produite (Centre Technique et de Promotion des Laitiers sidérurgiques (CTPL), 2004).

En sortie de haut-fourneau, le laitier en fusion subit un refroidissement très brutal, par arrosage violent et abondant d'eau sous forte pression et chute dans une piscine à eau, entraînant la formation d'un matériau vitreux sous forme de grains millimétriques, c'est l'étape de granulation (Figure 1.5). Ce laitier vitrifié est appelé laitier granulé, en comparaison au laitier cristallisé obtenu

par refroidissement plus lent (déversement dans une fosse à l'air libre). Cette thèse se limitera au cas des laitiers granulés et le terme laitier se référera ici uniquement au matériau vitreux.

Le laitier vitrifié de hauts-fourneaux est un verre silicaté riche en calcium, aluminium et magnésium. Il contient une dizaine d'oxydes dont les proportions peuvent varier en fonction de son origine. Sa composition dépend en effet de celle du minerai et des différents ajouts réalisés dans le haut-fourneau. Une composition-type est présentée en Tableau 1.1.

Oxyde	% massique
SiO ₂	~ 37%
CaO	~ 41%
Al ₂ O ₃	~ 11%
MgO	~ 7%
Fe ₂ O ₃ , TiO ₂ , SO ₃ , K ₂ O, Na ₂ O, Mn ₂ O ₃	~ 4%

Tableau 1.1 : Composition-type d'un laitier vitrifié de hauts-fourneaux

En 1862, l'allemand Emil Langen découvre que le laitier vitrifié possède des propriétés hydrauliques latentes : en présence d'un activateur (voir 1.4.2), il réagit avec l'eau pour former un liant. Cette réactivité sera détaillée dans la partie 1.4. Du fait de ses propriétés hydrauliques latentes, le laitier vitrifié est utilisé comme addition dans les ciments. Le processus de granulation a été mis en place par les sidérurgistes pour permettre la valorisation de ce sous-produit dans l'industrie cimentière.

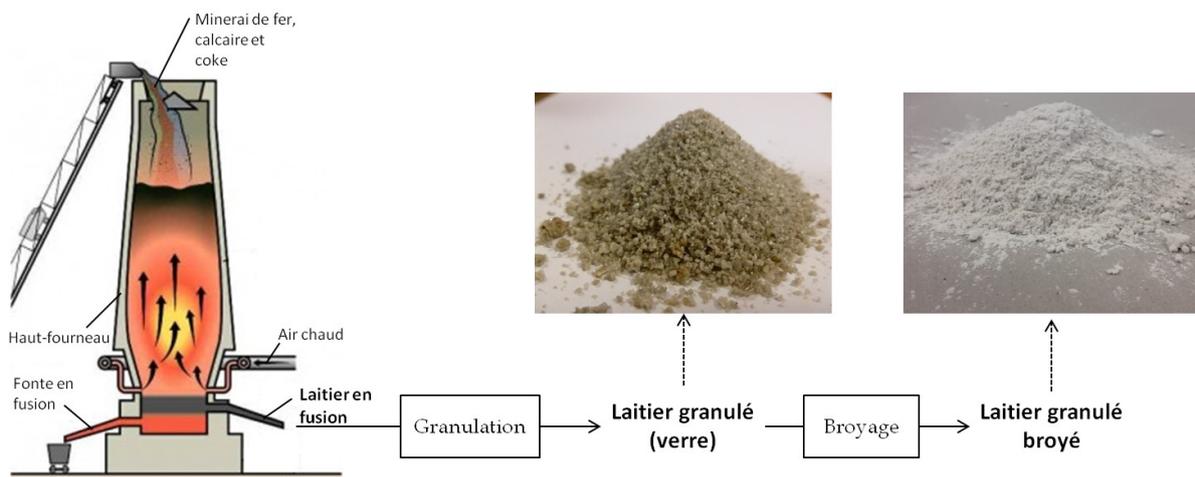


Figure 1.5 : Fabrication du laitier granulé de hauts-fourneaux

1.2.2. Structure du laitier vitrifié de hauts-fourneaux

Les laitiers vitrifiés sont amorphes à plus de 95% en masse (Taylor, 1990), ce qu'attestent les contrôles qualité des laitiers en cimenterie. Ces matériaux étant relativement pauvres en éléments formateurs de réseau (Si, Al) et riches en éléments modificateurs de réseau (Ca, Mg, ...), leur réseau vitreux est peu polymérisé. L'étude de laitiers par RMN du ^{29}Si et spectroscopie infrarouge a montré que les Si étaient principalement sous forme de monomères (Q^0) et dimères (Q^1) (Uchikawa, 1986). Al est également en position de formateur de réseau en étant en coordinance tétraédrique comme cela a pu être montré par l'étude RMN de ^{27}Al (Ben Haha et al., 2012; Shimoda et al., 2008) et par dynamique moléculaire sur des verres modèles (Shimoda et Saito, 2007).

L'étude de la structure du laitier par dynamique moléculaire sur un verre modèle $\text{CaO}(43\%\text{mass.})-\text{MgO}(7\%\text{mass.})-\text{Al}_2\text{O}_3(15\%\text{mass.})-\text{SiO}_2(35\%\text{mass.})$ indique que les Si sont principalement sous forme Q^2 et les Al sous forme Q^3 avec à chaque fois un voisin qui est un Al et les autres voisins qui sont des Si (Shimoda et Saito, 2007). La connectivité des tétraèdres de silice est ici supérieure à celle rapportée dans les travaux de Uchikawa (1986). La simulation fait également apparaître la présence de canaux percolants tels que présentés dans la partie 1.1.2 (Shimoda et Saito, 2007).

Les mêmes auteurs ont montré que Ca et Mg ont des coordinances de 6,7 et 5,5 respectivement (Shimoda et Saito, 2007) ce qui est cohérent avec les données de RMN du ^{25}Mg et ^{43}Ca qui indiquent des coordinances moyennes 7 et 6 respectivement en précisant que ces éléments occupent des sites multiples (Shimoda et al., 2008). Ils soulignent que la charge de $(\text{AlO}_4)^-$ est compensée préférentiellement par Ca^{2+} plutôt que par Mg^{2+} . La même conclusion est faite dans les travaux de (Ben Haha, Lothenbach, et al., 2011) qui montrent par RMN du ^{29}Si que l'augmentation de la concentration en MgO n'affecte pas la connectivité des tétraèdres SiO_4 .

La structure vitreuse des laitiers de hauts-fourneaux autour de ses oxydes majeurs sera étudiée au Chapitre 4. Le rôle des oxydes mineurs dans la structure des laitiers est, par contre, peu étudié dans la littérature. Une étude par cartographie de fluorescence X a montré la présence de particules de fer métallique, de taille nanométrique, dans des laitiers contenant 2,35%mass. de Fe_2O_3 , ce qui sera rediscuté au Chapitre 5. À de telles concentrations, une partie du fer ne serait donc pas dans la structure vitreuse (Bernal et al., 2014).

1.3. Le ciment et les matériaux cimentaires

Avant de détailler la réactivité du laitier vitrifié de hauts-fourneaux et son utilisation comme ajout cimentaire, il est nécessaire de s'arrêter sur le ciment.

Si les romains utilisaient déjà des liants hydrauliques comme en témoignent le Panthéon de Rome ou le pont du Gard, c'est le français Louis Vicat qui invente, en 1817, le « ciment artificiel » obtenu par cuisson d'un mélange de calcaire et d'argile. Il élabore les bases de la théorie de l'hydraulicité qui correspondent à la composition argile/calcaire permettant d'obtenir par cuisson à température convenable un produit qui, après broyage, fait prise sous l'eau. La production industrielle de ciment

se met alors en place. Louis Vicat choisi de laisser son invention dans le domaine public et c'est l'écossais Joseph Aspdin qui dépose en 1824 un brevet pour le « Ciment Portland ». La production annuelle de ciment atteint aujourd'hui près de 17 millions de tonnes en France métropolitaine (données 2017) et plus de 2 milliards de tonnes en Chine (données 2016) (Infociments, 2018).

1.3.1. Le ciment Portland (CEM I)

La fabrication du ciment commence par l'extraction des matières premières, calcaire et argile, de la carrière. Ces roches sont concassées en proportions appropriées à partir de l'analyse chimique et de la composition souhaitée puis déposées dans un hall dit de pré-homogénéisation. La matière y est en effet déposée de façon horizontale puis reprise de façon verticale ce qui assure une première homogénéisation. Ce mélange pré-homogénéisé est analysé en continu et d'éventuels ajouts (oxydes de fer, alumine...) sont réalisés afin d'obtenir la composition désirée.

Le mélange final obtenu est appelé **cru**. Sa composition varie selon les cimenteries, la qualité du gisement et les objectifs de composition avec en moyenne 80% de carbonate de calcium (CaCO_3), 15% de silice (SiO_2), 3% d'alumine (Al_2O_3) et 2% d'oxyde de fer (Fe_2O_3).

Il existe ensuite plusieurs procédés de fabrication, le plus courant étant aujourd'hui la « voie sèche » qui est la moins coûteuse en énergie. Le cru est séché et finement broyé dans un broyeur à galets ou à boulets puis introduit dans une tour de pré-chauffage/pré-calcination pour un traitement, allant de 20°C à 970-1 000°C, qui assure la déshydroxylation des argiles et la décarbonatation du calcaire. Le mélange ainsi décarbonaté est introduit dans un four horizontal rotatif cylindrique, légèrement incliné pour assurer le bon déplacement des matériaux. La température augmente à mesure que le mélange avance dans le four pour culminer à 1450°C. Le matériau obtenu après calcination est appelé **clinker**. Une fois refroidi, il possède des propriétés hydrauliques c'est-à-dire de réactivité à l'eau.

Les phases principales du clinker sont :

- Le silicate tricalcique ou alite : C_3S ($3\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$)
- Le silicate bicalcique ou bélite : C_2S ($2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$)
- L'aluminate tricalcique : C_3A ($3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$)
- L'aluminoferrite tétracalcique : C_4AF ($4\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$)
- La chaux libre résiduelle (CaO)

La notation cimentière utilisée ci-dessus est explicitée dans le Tableau 1.2 pour les oxydes les plus courants. Les notations chimiques et cimentières seront utilisées indifféremment par la suite.

Molécules/Minéraux	Formule chimique	Notation cimentière
Chaux	CaO	C
Dioxyde de carbone	CO ₂	\bar{C}
Silice	SiO ₂	S
Trioxyde de soufre	SO ₃	\bar{S}
Alumine	Al ₂ O ₃	A
Oxyde de fer (III)	Fe ₂ O ₃	F
Eau	H ₂ O	H
Oxyde de magnésium	MgO	M

Tableau 1.2 : Principaux oxydes en notation cimentière

Le **ciment** obtenu par broyage du clinker avec ajout de gypse (3 à 5%) est appelé ciment Portland ou CEM I.

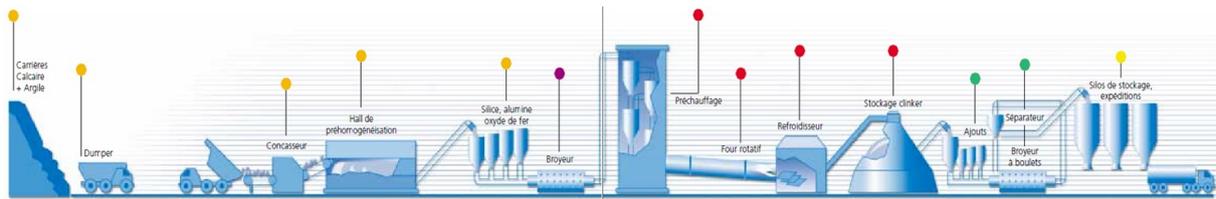


Figure 1.6 : Fabrication du ciment, d'après (Ciments Calcia, s. d.)

L'**hydratation**, obtenue par le mélange de l'eau et du ciment en proportions convenables (opération de gâchage), entraîne la prise du ciment par dissolution des phases anhydres puis précipitation des phases hydratées. Les phases anhydres ayant une solubilité plus grande que les phases hydratées, Le Chatelier a montré que le mécanisme était tel qui suit. La solution est initialement sous-saturée. La dissolution du ciment donne lieu à l'augmentation de la concentration des éléments en solution jusqu'à atteindre la limite de solubilité des hydrates qui est plus faible que celle des phases anhydres du ciment. Les hydrates précipitent alors. La limite de solubilité de la phase anhydre n'étant pas atteinte, celle-ci continue à se dissoudre jusqu'à épuisement (Le Chatelier, 1882).

L'hydratation du ciment Portland commence par une période dite « dormante » durant laquelle aucun changement macroscopique n'est notable et qui correspond à la dissolution des aluminates et silicates de calcium. Au bout de quelques heures, une forte augmentation de la viscosité est observée et le matériau se rigidifie rapidement, c'est la **prise**. Le **durcissement** se poursuit ensuite de façon plus lente.

L'hydratation des C₃S produit de la chaux hydratée ou portlandite Ca(OH)₂ ainsi qu'un gel de silicates de calcium hydratés ($n\text{CaO}, \text{SiO}_2, m\text{H}_2\text{O}$ avec n et m très variables) noté C-S-H. Ces C-S-H sont à l'origine de la cohésion du ciment et du durcissement (Gartner et al., 2002; Ollivier et Vichot, 2008;

Scrivener et al., 2015; Taylor, 1990). Les produits d'hydratation des C_2S sont les mêmes que ceux des C_3S mais la cinétique est beaucoup lente.

L'hydratation des C_3A conduit à la formation d'aluminates de calcium hydratés. Cette réaction est très rapide et peut conduire à une prise éclair du ciment. Pour éviter cela, du gypse $CaSO_4 \cdot 2H_2O$ ($C\bar{S}H_2$) est ajouté comme régulateur de prise. Il réagit avec l'eau et les C_3A pour former, par des réactions lentes, de l'ettringite $C_6A\bar{S}_3H_{32}$ puis des monosulfoaluminates de calcium hydratés $C_4A\bar{S}H_{32}$, souvent notés AFm. La formation d'ettringite ne doit pas être trop importante au risque d'entraîner un gonflement excessif du ciment. L'hydratation du C4AF conduit à la formation des mêmes composés que celle des C_3A mais avec du Fe^{3+} en remplacement d'une partie des Al^{3+} (Ollivier et Vichot, 2008; Taylor, 1990).

1.3.2. Les ajouts cimentaires

Différents constituants peuvent être ajoutés au clinker comme le laitier de hauts-fourneaux, présenté précédemment, mais aussi les cendres volantes, issues de la combustion de charbon, ou les pouzzolanes, matériau naturel d'origine volcanique. Il est alors possible de définir les 27 classes de ciment de la norme NF EN 197-1, présentées dans le Tableau 1.3.

Selon leur nature, ces ajouts permettent d'obtenir des propriétés intéressantes pour le ciment (résistance aux milieux agressifs, ouvrabilité,...), de valoriser des sous-produits, de limiter le coût du ciment ou de réduire son empreinte carbone. Ce dernier élément est d'autant plus important qu'en raison de sa production massive, le ciment représente aujourd'hui environ 5-6% des émissions de CO_2 mondiales d'origine humaine (Hoenig et al., 2007). La principale source de ces émissions est la décarbonatation du calcaire lors de la production de clinker (50%), à laquelle on peut ajouter la combustion d'énergie fossile nécessaire au fonctionnement de la cimenterie et du four (40%) (Humphreys et Mahasenan, 2002). L'utilisation d'ajouts cimentaires permet de limiter la quantité de clinker dans le ciment et donc d'en limiter l'empreinte carbone. Ainsi le laitier de hauts-fourneaux permet de réduire de 22% les émissions de CO_2 d'un béton usuel. Les cendres volantes, permettent quant à elles, une réduction d'environ 15% de ces émissions (Flower et Sanjayan, 2007).

Parmi les différents ajouts cimentaires, cette thèse porte sur l'étude des laitiers de hauts-fourneaux. Les ciments au laitier vont donc être présentés un peu plus en détails.

1.3.3. Les ciments au laitier

Les ciments au laitier correspondent aux classes CEM II/A-S et B-S, CEM III/A, B et C et CEM V/A et B définies dans le Tableau 1.3. Ils peuvent contenir jusqu'à 95% de laitier (CEM III/C).

D'après la norme EN 197-1, le laitier utilisé dans les ciments doit être constitué d'au moins deux tiers en masse de la somme des oxydes de calcium (CaO), magnésium (MgO) et silicium (SiO_2) et l'indice

de basicité $\frac{CaO + MgO}{SiO_2} = \frac{C+M}{S}$ doit être supérieur à 1 (AFNOR, 2012). Un autre indice de basicité $\frac{CaO}{SiO_2} = \frac{C}{S}$ est également utilisé. Il doit lui aussi être supérieur à l'unité (Van Rompaey et al., 2006).

L'utilisation de laitier confère au ciment des propriétés intéressantes. Ces ciments sont en particulier connus pour leur grande durabilité et leur haute résistance aux attaques d'agents agressifs comme les chlorures et les sulfates (Özbay et al., 2016). Les ciments CEM III sont donc souvent utilisés pour des fondations enterrées ou des applications en eaux agressives (ciments prise mer – eaux sulfatées). D'un point de vue esthétique, ils ont une luminance plus importante que les ciments traditionnels et permettent donc la construction d'édifices de couleur très claire, sans avoir recours à l'utilisation de ciment blanc, plus onéreux. Enfin, l'utilisation de laitier permet la valorisation de ce sous-produit et les limitations des émissions de CO₂ liées à la fabrication du ciment comme expliqué précédemment.

Lorsqu'ils sont hydratés en conditions anoxiques, les bétons à base de ciment au laitier exhibent, peu après décoffrage, une coloration bleu-vert. Celle-ci s'exprime dans tous les types de mise en œuvre des ciments à base de laitier : génie-civil, pré-fabrication ou maçonnerie. Cette coloration, connue pour être un marqueur de la présence de laitier dans la composition du liant hydraulique, est due à la présence d'ions polysulfures en conditions anoxiques (Le Cornec et al., 2017). Elle disparaît généralement de la surface du béton après quelques heures ou quelques jours d'exposition à l'air libre. Elle peut cependant être retrouvée plusieurs années après, au cœur du matériau. Les propriétés mécaniques n'en sont pas affectées.



Figure 1.7 : Verdissement observé sur une terrasse à base de ciment au laitier. (Photo : Lafarge)

1.3.4. Le mortier et le béton

Le mortier correspond à un mélange ciment, sable et eau. Le béton est, quant à lui, un mélange ciment, sable, granulats et eau (Figure 1.8). C'est le matériau manufacturé le plus utilisé au monde. Sa résistance mécanique, son ouvrabilité et son faible coût en font un matériau de choix pour l'industrie du bâtiment et le génie civil.

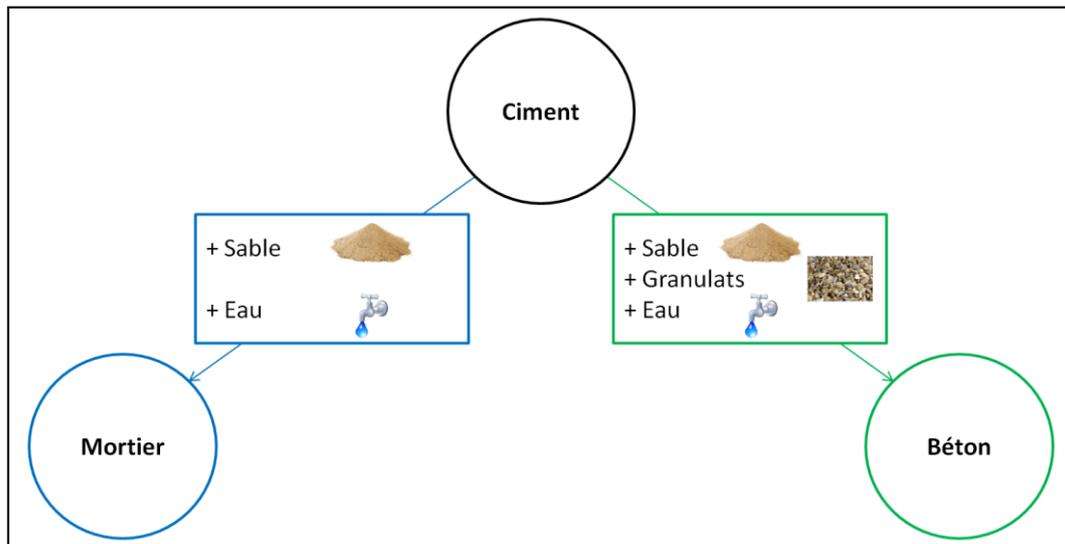


Figure 1.8 : Fabrication de mortier et de béton à partir de ciment

Classe de résistance	Résistance à la compression (MPa)			Temps de début de prise (min)	
	Résistance court terme		Résistance courante		
	2 jours	7 jours	28 jours		
32,5 L ⁽¹⁾	-	≥ 12,0			
32,5 N	-	≥ 16,0	≥ 32,5	≤ 52,5	≥ 75
32,5 R	≥ 10,0	-			
42,5 L ⁽¹⁾	-	≥ 16,0			
42,5 N	≥ 10,0	-	≥ 42,5	≤ 62,5	≥ 60
42,5 R	≥ 20,0	-			
52,5 L ⁽¹⁾	≥ 10,0	-			
52,5 N	≥ 20,0	-	≥ 52,5	-	≥ 45
52,5 R	≥ 30,0	-			

⁽¹⁾ Classe de résistance uniquement définie pour les ciments CEM III (voir Tableau 1.3)

Tableau 1.4 : Classes de résistance des ciments, d'après (AFNOR, 2012).

Les résistances en compression sont mesurées sur mortier d'après (AFNOR, 2006).

Pour toutes les classes de résistance, l'expansion doit être inférieure à 10 mm.

Que ce soit pour une préparation de béton, de mortier ou de pâte pure de ciment, il est important de contrôler le rapport eau/ciment, en particulier afin de permettre l'hydratation complète des différentes phases du ciment, d'obtenir la viscosité adaptée à la mise en place et de limiter la porosité pour optimiser la résistance mécanique et la résistance aux cycles gel/dégel.

La résistance mécanique des ciments est testée sur mortiers avec un sable normalisé, selon la norme NF EN 196-1 (AFNOR, 2006). Les mesures de résistance en compression sont réalisées 2 jours, 7 jours et 28 jours après le gâchage. Différentes classes de résistance peuvent être définies selon la norme NF EN 197-1 (Tableau 1.4).

1.4. Réactivité du laitier vitrifié

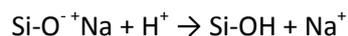
1.4.1. Réactivité à l'eau des verres silicatés

La **réactivité** à l'eau d'un verre peut prendre différentes appellations selon qu'il s'agisse d'un domaine où cette réactivité est voulue ou non. Ainsi les cimentiers parleront d'**hydratation** d'un laitier alors que dans le domaine du nucléaire où la matrice vitreuse des déchets radioactifs doit être durable et la moins réactive possible, on parlera de **corrosion** ou d'**altération**.

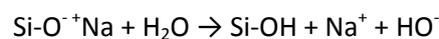
La dissolution d'un verre est dite « congruente » lorsqu'il se dissout de façon stœchiométrique. Lorsque que certains éléments sont extraits préférentiellement, cette dissolution est dite « sélective » ou « non-congruente ».

L'hydratation d'un verre silicaté contenant des modificateurs de réseau commence par un phénomène diffusif caractérisé par une évolution en \sqrt{t} des concentrations de différentes espèces en solution (Portal, 2001). Cette phase comprend une diffusion de l'eau dans le verre, des échanges ioniques et une réorganisation de la structure du verre due à ces échanges. La diffusion de l'eau dans la matrice vitreuse est d'autant plus rapide que la structure contient des pores de diamètre supérieur à celui d'une molécule d'eau (Bunker, 1994). De même, si le verre est réduit en poudre, sa surface en contact avec la solution est plus importante et donc sa réactivité augmente. Enfin, le verre est d'autant plus réactif que son réseau est peu polymérisé (Schöler et al., 2017). La présence de canaux percolants, tels que définis en 1.1.2 favorise la diffusion et l'eau dans la matrice vitreuse.

L'échange ionique proton-alcalin est favorisé à pH acide :



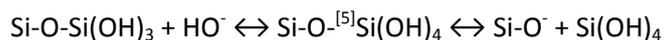
Mais il peut également avoir lieu en milieu neutre ou basique (Bunker, 1994) :



Cet échange ionique conduit à une élévation du pH.

Cette phase diffusive est qualifiée d'**interdiffusion** en référence à la diffusion de l'eau d'une part et des alcalins d'autre part (Bunker, 1994; Portal, 2001). Lorsqu'un alcalin est utilisé comme compensateur de charge d'un tétraèdre (AlO_4^-), son extraction par échange ionique est beaucoup plus lente que lorsqu'il est modificateur de réseau (Bunker, 1994).

Le phénomène qui prédomine ensuite est l'**hydrolyse** du réseau vitreux c'est-à-dire la rupture de liaisons pontantes telles que Si-O-Si ou Si-O-Al. Cette hydrolyse est facilitée en milieu basique (Le Bourhis, 2008; Portal, 2001) et la réaction se fait en passant par un intermédiaire de coordinance 5 (Bunker, 1994):

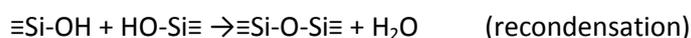
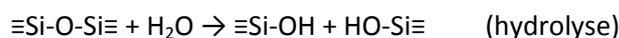


Le passage du Si en solution est d'autant plus difficile que le réseau est polymérisé. En effet, pour chaque espèce Q^n , n liaisons doivent être hydrolysées. Il a ainsi été montré qu'un verre contenant un plus grand nombre d'O non-pontants par tétraèdre avait une énergie libre plus faible ce qui signifie que ce verre est moins stable donc plus réactif (Clark et Zaitos, 1992). Lorsque le verre contient de l'aluminium, une partie des alcalins (ou alcalino-terreux) joue un rôle de compensateur de charge et non pas de modificateur de réseau. Le réseau vitreux est donc plus polymérisé que pour un verre silicaté sans Al qui aurait une même concentration d'alcalins (ou alcalino-terreux). Ce verre est alors moins réactif.

L'hydrolyse et l'interdiffusion ont lieu toutes les deux mais dans des proportions différentes. La diffusion conduit à des variations de concentrations en \sqrt{t} alors que l'hydrolyse conduit à des variations en t. La diffusion domine donc uniquement aux temps très courts puis c'est l'hydrolyse qui domine (Portal, 2001).

La présence de modificateurs de réseau alcalins entraîne la présence d'O non-pontants et conduit à un réseau vitreux moins polymérisé et donc plus facilement hydrolysable (Portal, 2001). Pour une même teneur en cation alcalin modificateur, la réactivité du verre est d'autant plus grande que le champ de force du cation Z/r^2 , avec Z la charge du cation et r le rayon ionique, est petit (Portal, 2001).

La réaction d'hydrolyse peut être suivie d'une **recondensation** reformant la liaison Si-O-Si :



L'hydrolyse-recondensation conduit au déplacement d'eau dans la structure vitreuse. La recondensation n'est cependant jamais totale et des groupements hydroxyles (non-pontants) sont donc formés ce qui conduit à la dépolymérisation du réseau (Bunker, 1994; Portal, 2001).

Le suivi de l'évolution temporelle de la concentration en Si en solution lors de l'hydratation d'un verre silicaté basaltique montre une rapide augmentation liée à l'hydrolyse du réseau comme expliqué ci-dessus puis un ralentissement jusqu'à atteindre un plateau de concentration. Ce ralentissement est dû à la recondensation d'une partie du Si dissous qui, avec d'autres éléments,

forme alors une phase amorphe et poreuse souvent appelée **gel** (Crovisier et al., 2003; Parruzot et al., 2015). Cette couche de gel située à la surface du verre est pauvre en alcalins et riche en eau. Sa composition et sa texture diffèrent de celles du verre (Portal, 2001).

L'altération des verres a été largement étudiée dans le cas des verres borosilicatés utilisés pour le stockage de déchets nucléaires. Dans ce domaine, il a été montré que selon la nature du verre et ses conditions d'altération, le gel peut former une IRP (Interface Réactive Passivante, en anglais PRI pour *passivating reactive interphase*) que le modèle GRAAL (*Glass Reactivity with Allowance for the Alteration Layer*) considère comme l'étape cinétiquement déterminante de la dissolution (Frugier et al., 2008). C'est une phase soluble dont la stabilité dépend de la nature des phases secondaires pouvant précipiter ainsi que de la solution aqueuse environnante (en particulier de ses conditions de renouvellement) (Frugier et al., 2008). La dissolution du verre est affectée par la capacité de l'eau à diffuser à travers le gel. Ainsi, la présence de Zr dans les verres borosilicatés ralentit la dissolution en réduisant la porosité du gel (Bergeron et al., 2010; Jollivet et al., 2013, 2019).

Par ailleurs, lors de l'altération d'un verre borosilicaté en système clos, la concentration de Si en solution atteint un plateau correspondant à l'équilibre entre la diffusion réactive des éléments hydratés dans le gel et la précipitation de phases secondaires comme expliqué précédemment (Frugier et al., 2008). Elle peut à nouveau augmenter en cas d'« altération résurgente » c'est-à-dire de précipitation d'une phase qui serait limitée cinétiquement ou bien activée uniquement lorsque le pH ou une activité particulière de la solution est atteinte (Frugier et al., 2008). La concentration de saturation, c'est-à-dire au niveau du plateau, est proportionnelle au rapport S/V avec S l'aire de la surface du verre en contact avec la solution et V le volume de la solution (Frugier et al., 2008; Vernaz et al., 2001).

Parmi les verres silicatés, cette thèse s'intéresse au cas particulier des laitiers de hauts-fourneaux. À l'inverse des verres silicatés basaltiques ou des verres borosilicatés de stockage nucléaire pour lesquels l'altération se fait à l'échelle des temps géologiques, l'hydratation des laitiers vitrifiés peut être réalisée en quelques heures à quelques mois.

1.4.2. Réactivité à l'eau des laitiers

Les laitiers vitrifiés de hauts-fourneaux possèdent des **propriétés hydrauliques latentes** c'est-à-dire que leur réactivité à l'eau se fait de façon lente par rapport aux autres liants hydrauliques comme le clinker (de l'ordre du mois pour un laitier broyé non activé). En effet, l'hydratation du laitier se fait par attaque hydroxylique (HO^-) alors que celle du clinker se fait par attaque hydrolytique (H_2O) (Van Rompaey et al., 2006). De plus, lorsque le laitier est mis en contact avec l'eau, un film protecteur pauvre en Ca^{2+} se forme et inhibe les réactions (Gruyaert, 2011; Taylor, 1997). Pour accélérer cette cinétique, il est donc nécessaire d'ajouter un activateur de réaction, on dit qu'on les active (Dron, 1974).

Il existe 3 principaux types d'**activation** : l'activation calcique, l'activation alcaline et l'activation sulfatique (Chapelle, 1958; Jacquemot, 2014). Pour l'activation calcique, l'ajout de chaux permet l'augmentation du pH, ce qui accélère la réaction de dissolution du laitier. Elle contribue également à la formation d'hydrates en tant que source de Ca. L'activation alcaline se fait généralement par ajout de soude NaOH qui permet d'obtenir un milieu basique. L'activation sulfatique, quant à elle, peut être réalisée avec du gypse ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) ou de l'anhydrite (CaSO_4). Ceux-ci réagissent pour former des C-S-H et de l'ettringite. Il est également possible de faire des activations « mixtes » calco-sulfatiques ou sodo-calciques.

Il est important de garder en tête qu'industriellement, la réactivité du laitier est mesurée au travers de la résistance à la compression à des échéances définies (2 jours, 7 jours, 28 jours après gâchage) d'un mortier normalisé fait à base de ciment au laitier. Ce terme de réactivité comprend donc la capacité d'un laitier à être dissous, sa capacité à produire des hydrates entraînant le durcissement et la cinétique de ces phénomènes, le tout en milieu cimentaire caractérisé par un pH basique et l'omniprésence des alcalins et des sulfates. La réalité physico-chimique complète qui préside à l'expression des résistances mécaniques attribuables au laitier dépend en fait de nombreux paramètres (Figure 1.9).

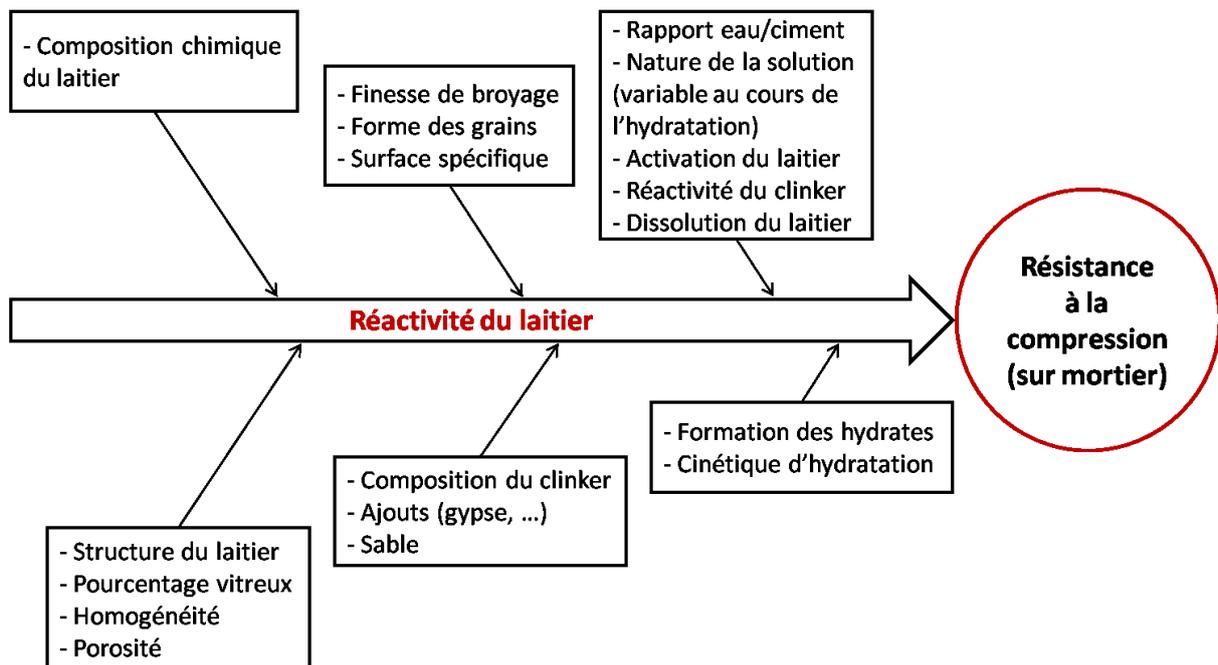


Figure 1.9 : Paramètres influençant la réactivité du laitier. Celle-ci est mesurée industriellement au travers de la résistance à la compression d'un mortier à base de ciment au laitier.

La réactivité du laitier est liée à sa structure vitreuse. Le laitier cristallisé n'a pas de propriétés hydrauliques (Dron, 1974). Le phénomène de prise du laitier en présence d'un activateur est

semblable à celui du ciment mais la prise est plus lente (Dron, 1974). Le produit majoritaire de l'hydratation activée du laitier est un **gel de C-(A)-S-H** (Chen et Brouwers, 2007a; Song et al., 2000) dont nous reparlerons au Chapitre 3. Comme dans le cas du ciment Portland, c'est ce gel qui est responsable de la prise et du durcissement du matériau. La composition du gel (rapport C/S, quantité d'Al incorporée...) et la longueur des chaînes qui le composent dépendent de nombreux paramètres dont la composition du laitier, la nature de l'activation et celle des autres produits d'hydratation (Ben Haha, Le Saout, et al., 2011; Chen et Brouwers, 2007a; Tänzler et al., 2015; Wang et Scrivener, 2003).

Différents indices permettent de rendre compte de la réactivité d'un laitier à partir de sa composition chimique comme par exemple l'indice de basicité C/S évoqué plus haut. Ces nombreux indices, dont certains sont reportés dans le Tableau 1.5, prennent en compte cette composition, de façon plus ou moins poussée, mais jamais la finesse ni la structure du matériau. Ils définissent donc des limites sans pour autant qu'il y ait de relation stricte avec l'hydraulité réelle du laitier.

Les indices présentés dans le Tableau 1.5 ne prennent en compte que la composition chimique du laitier. Cependant, la réactivité d'un laitier dépend également de sa finesse. Plus la poudre est fine, c'est-à-dire qu'elle a une surface spécifique importante, plus il y aura de contact entre le laitier, l'activateur et la solution et donc plus la réactivité sera importante (Houzé, 2013).

Pour aller plus loin que les indices chimiques, l'étude de (Pal et al., 2003) définit, par régression linéaire, l'indice H17 ci-dessous qui varie linéairement avec la résistance mécanique des mortiers contenant le laitier étudié :

$$H17 = -46,991 + 4,589 * C - 5,733 * S + 4,582 * A + 2,93 * M + 0,633 * \%v + 3,5 * Blaine$$

Avec :

- %v : le pourcentage vitreux
- Blaine : la finesse mesurée par la méthode Blaine de perméabilité à l'air, en unités de 500 m²/kg

Si cette relation traduit la variabilité de la réactivité d'un ciment au laitier en fonction de la composition et de certains de ses paramètres physiques, elle reste cependant purement empirique et ne découle pas d'une théorie sur la façon dont le matériau réagit à l'eau.

Pour pouvoir prévoir l'hydraulité d'un laitier, il est donc nécessaire de comprendre les mécanismes de réaction de ce matériau avec l'eau, qui seront discutés au Chapitre 3. De cette compréhension découlera le lien entre l'hydraulité et la nature du laitier, au niveau de sa composition mais également de sa structure moléculaire et de sa structure macroscopique (finesse).

Indice	Critères
Module de basicité $\frac{C}{S}$	>1 basique ; Bonnes performances : 1,3-1,4 <1 acide
Module de basicité $\frac{C+M}{S}$	>1 basique ; >1,4 Bonnes performances <1 acide
$\frac{C + M + S}{S+A}$	>66,7%
$\frac{C+M}{S+A}$	Bonnes performances : 1,0-1,3
$\frac{C+M+A}{S}$	>1 Bonnes performances
$\frac{C+56A+1,4M}{S+A}$	>1 Bonnes performances
$\frac{C+M+\frac{1}{3}A}{S+\frac{2}{3}A}$	-
Module d'activité $\frac{A}{S}$	0,45-0,55
Indice de Vicat $\frac{A+S}{C}$	-
F_{III} de Keil $\frac{C+CaS+\frac{1}{2}M+A}{S+MnO}$ Avec CaS : oldhamite	$F_{III} < 1,5$ Hydraulité moyenne $1,5 < F_{III} < 1,9$ Bonne hydraulité $1,9 < F_{III}$ Très bonne hydraulité
$\frac{C+\frac{1}{2}M+A}{S+FeO+(MnO)^2}$	-
Indice de Langavant i_L $i_L = 20 + C + A + \frac{1}{2}M - 2S$	$i_L < 12$ Hydraulité moyenne $12 < i_L < 16$ Bonne hydraulité $16 < i_L$ Très bonne hydraulité
$\frac{A}{A+M}$	-
$\frac{C}{A+S}$	-
$\frac{C}{A}$	-
$\frac{A}{A+S}$	-
$\frac{C+1,4M+0,56A}{S}$	Lorsque les valeurs de ces deux indices sont simultanément supérieures ou égales à 1, il existe une relation linéaire positive avec la résistance mécanique sur mortier
Module de Tetmayer $\frac{C}{56} + \frac{M}{40} + \frac{A}{102}$	

Tableau 1.5 : Différents indices d'hydraulité du laitier utilisés dans la littérature, d'après (Behim et al., 2002; Houzé, 2013; Low, 1980; Pal et al., 2003; Péra et al., 1999; Taylor, 1990; Van Rompaey et al., 2006)

Les premiers stades d'hydratation du laitier ont été étudiés notamment à partir d'un verre modèle d'aluminosilicate de calcium (CAS) de composition proche de celle d'un laitier (Newlands et al., 2017). Les auteurs observent un mécanisme de dissolution-reprécipitation caractérisé par une dissolution congruente dans un fin film liquide en contact avec le verre non-hydraté où les phases secondaires vont précipiter (Figure 1.10). Ce film se trouve à l'interface entre le verre non-hydraté et la couche de phases secondaires et non à la surface du matériau « verre hydraté »

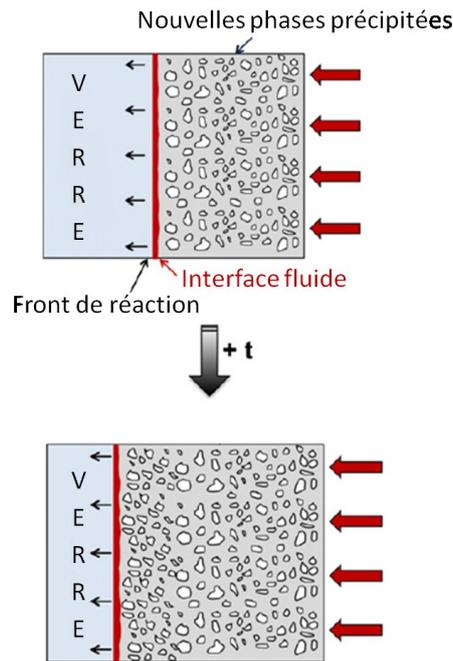


Figure 1.10 : Mécanisme de dissolution-reprécipitation, modifié d'après (Newlands et al., 2017)

Lors de la dissolution du verre modèle CAS, le calcium passe en solution et la couche extérieure du verre est donc appauvrie en Ca. Si la dissolution du verre modèle CAS a lieu en milieu neutre, Newlands *et al.* observent la ré-adsorption à la surface du verre d'ions Ca^{2+} ainsi que d'Al liés de façon covalente sous la forme Si-O-Al. La couche extérieure du matériau est donc modifiée. Au contraire, quand la dissolution du verre modèle CAS a lieu en milieu basique ($\text{pH} > 11$), ce qui est le cas du laitier en milieu cimentaire, le Ca peut se lier de façon covalente aux Si et Al via des atomes d'O. Des réactions de condensation conduisent alors à la précipitation de gels de type C-(A)-S-H de faible rapport C/S (Figure 1.11) (Newlands et al., 2017).

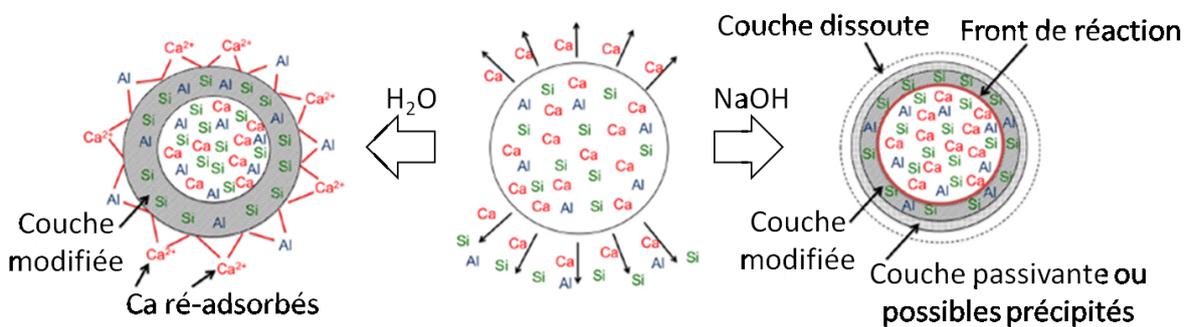


Figure 1.11 : Altération d'un verre modèle CAS en milieu neutre et basique, modifié d'après (Newlands et al., 2017)

Cette étude permet une première approche de la réactivité du laitier mais elle ne prend pas en compte le rôle des éléments mineurs comme Ti, Na, Fe...

1.4.3. Réactivité des ciments au laitier

Dans un ciment au laitier, toutes les activations du laitier décrites dans la partie précédente ont lieu naturellement. Celui-ci contient en effet de la portlandite $\text{Ca}(\text{OH})_2$, produit d'hydratation des C_2S et C_3S , qui entraîne une activation calcique. Il contient également du gypse, ajouté comme régulateur de prise, qui donne une activation sulfatique ainsi que des alcalins, qui même s'ils sont en faible quantité, permettent d'atteindre des pH élevés (Chapelle, 1958; Jacquemot, 2014).

L'hydratation du laitier dans le ciment est plus lente que celle du clinker. Ainsi, dans un ciment au laitier, 90 à 100% du clinker a réagi au bout d'un an alors que seulement 50 à 70% du laitier a réagi sur cette même période (Chen et Brouwers, 2007b). L'hydratation des ciments au laitier est donc plus lente que celle des ciments Portland correspondants. Cependant si dans les premiers jours, ces ciments ont une résistance mécanique plus faible que ceux sans laitier, celle-ci augmente peu à peu et leur résistance à long terme est plus élevée que celle des ciments Portland (Taylor, 1990). Il a également été montré qu'une augmentation de la finesse de broyage du laitier permet d'améliorer la résistance du ciment à court terme (2 et 7 jours) mais aucun effet n'est observé à long terme (Shi et Li, 1989).

L'hydratation des ciments au laitier est un phénomène complexe et dynamique. La composition de la solution d'hydratation résulte de la dissolution du clinker, du laitier et des différents ajouts ainsi que de la précipitation des produits d'hydratation. Elle varie donc au cours de l'hydratation. En retour, la dissolution du clinker et du laitier dépend de la composition de cette solution d'hydratation.

Les produits d'hydratation des ciments au laitier sont similaires à ceux des ciments Portland bien que leurs proportions puissent varier avec, en particulier, une quantité de Portlandite plus faible que dans les CEM I (Taylor, 1990). L'étude de la solution d'hydratation des ciments au laitier par Vernet *et al.* en 1980 conduit à la description de 4 grandes périodes. Les auteurs observent tout d'abord (période 1) une précipitation de C-S-H. Ils indiquent également que le laitier participe aux réactions dès les premiers instants. Cette première période est suivie d'une période dormante (période 2) pendant laquelle la concentration en Ca^{2+} en solution augmente. Le taux de réaction du laitier pendant cette période est très faible. Lorsque la concentration en Ca^{2+} est suffisante (période 3), la portlandite $\text{Ca}(\text{OH})_2$ précipite, le taux de réaction du laitier augmente et les réactions du clinker s'accroissent avec en particulier la dissolution des C_3A . Suite à la disparition du gypse, la concentration en sulfate diminue et l'ettringite se transforme en monosulfate. C'est pendant cette période que la réaction du laitier est la plus importante. Enfin (période 4), les réactions finissent par être ralenties par la diffusion à travers les hydrates (Vernet *et al.*, 1980).

Des simulations de l'hydratation du ciment au laitier, réalisées avec le code CEMHYD3D, permettent de prédire certaines propriétés des hydrates obtenus comme la composition des C-S-H (Chen *et al.*,

2007). Ces simulations sont basées sur des modèles d'hydratation développés dans la littérature et il est donc important que des études expérimentales sur les mécanismes d'hydratation soient réalisées. D'autres simulations ont été réalisées à partir de modèles thermodynamiques. C'est le cas de celle faite avec le code PHREEQC (Elakneswaran et al., 2016). L'évolution des différentes phases en présence lors de l'hydratation d'un ciment au laitier, modélisée par ces auteurs, est présentée en Figure 1.12.

Lorsque les ciments sont utilisés en mortiers ou bétons, la présence des granulats introduit une inhomogénéité dans le matériau. En particulier, l'hydratation du ciment peut être différente aux abords des granulats. Il existe ainsi, dans les mortiers contenant du ciment au laitier, une zone de 20 à 50 μm d'épaisseur autour des granulats dont la composition est différente de celle du ciment hydraté en masse (San Nicolas et Provis, 2015). La réactivité des ciments au laitier étant testée via la résistance mécanique à la compression sur mortier, il est donc important que la préparation de ces mortiers soit standardisée (nature du sable, quantité de sable...).

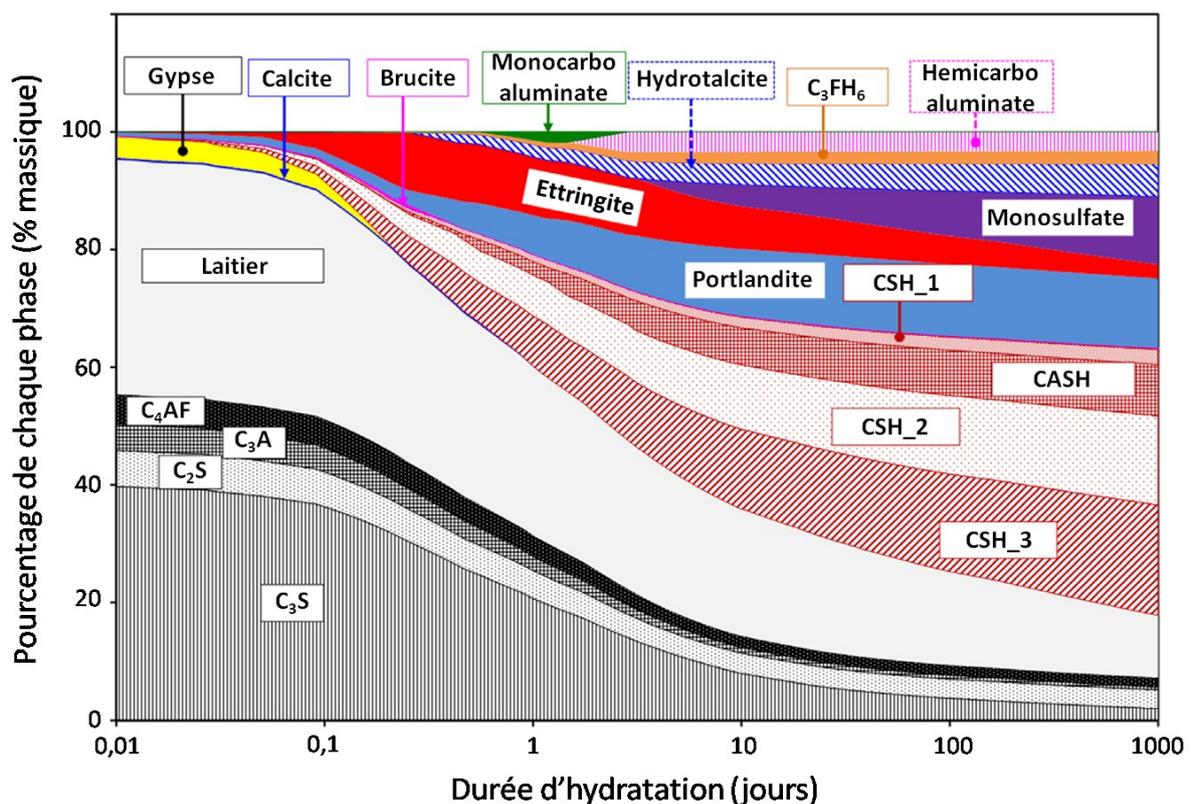


Figure 1.12 : Simulation de l'évolution des différentes phases en présence lors de l'hydratation d'un ciment au laitier avec le code PHREEQC, modifié d'après (Elakneswaran et al., 2016).

1.4.4. Impact du titane sur la réactivité des ciments au laitier

Dans son étude sur l'utilisation du laitier dans les ciments de 1988, Brunelot rapporte que la teneur en titane du laitier a un rôle néfaste sur la résistance mécanique des mortiers. Il n'explique pas l'origine de ce problème mais il fixe une limite de 1% de TiO_2 dans le laitier à ne pas dépasser pour ne pas rencontrer ce problème de chute de résistance mécanique (Brunelot, 1988; San Nicolas et Provis, 2015). Cette valeur seuil de 1% sera rediscutée au Chapitre 6.

Cette problématique apparaît peu dans la littérature mais une étude industrielle a été réalisée sur des mortiers à base de ciments industriels contenant 40, 62% et 70% de laitier. Les données de cette étude, transmises par l'ATILH, sont rapportées en Figure 1.13. Elles montrent une corrélation entre la teneur en titane du laitier et la baisse de résistance mécanique du mortier mesurée en conditions normalisées NF EN 196-1 (éprouvettes de $4 \times 4 \times 16 \text{ cm}^3$ avec des proportions massiques ciment:sable:eau de 1:3:0,5 (AFNOR, 2006)) et ce, même pour des teneurs en TiO_2 inférieures à 1%. On notera que la teneur en titane des laitiers reste du domaine des éléments mineurs (inférieure au pourcent massique). Les variations de résistances mécaniques observées sont cependant de l'ordre de 10 MPa ce qui est très élevé devant l'écart-type sur la production industrielle globale de ciments au laitier de type CEM III/A et B qui est de l'ordre de 1,5 à 1,8 MPa à l'échéance de 28 jours.

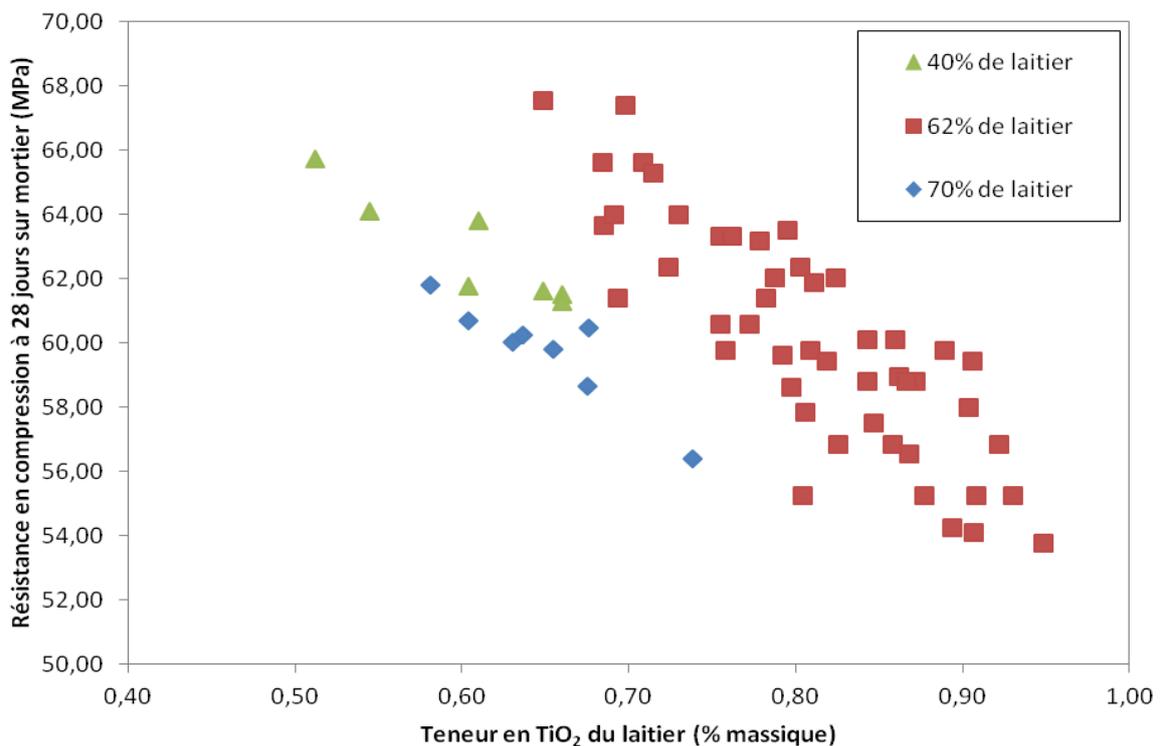


Figure 1.13 : Évolution de la résistance en compression à 28 jours de mortiers à base de ciments au laitier en fonction de la teneur en titane du laitier.

Les ciments contiennent 40, 62 ou 70% de laitier. Données : ATILH.

Ces corrélations suggèrent une perte de réactivité du laitier lorsque la teneur en titane augmente, ce qui sera étudié au Chapitre 7. Elles ne permettent cependant pas d'établir un lien de causalité, les deux phénomènes pouvant être corrélés parce qu'ils résultent d'une même cause, et n'expliquent pas non plus l'origine de ce problème.

1.5. Démarche de la thèse

Comme nous l'avons vu en Introduction générale, les ciments au laitier présentent parfois des résistances mécaniques non comprises au vu de leurs compositions qui montrent les limites des connaissances actuelles sur leur réactivité. Parmi les paramètres pouvant influencer sur la réactivité du laitier (voir 1.4.2), la structure vitreuse du matériau a été, jusqu'à présent, peu étudiée. Nous proposons donc d'analyser cette structure dans ces travaux de thèse. Par ailleurs, il a été rapporté qu'une augmentation de la teneur en titane du laitier pouvait avoir un impact négatif sur sa réactivité et diminuer drastiquement les propriétés mécaniques des mortiers associés (voir 1.4.4). L'origine de ce phénomène n'a cependant jamais été identifiée et nous pouvons nous demander si elle est structurale.

Afin d'étudier la structure vitreuse des laitiers de hauts-fourneaux ainsi que son impact sur les propriétés physico-chimiques du matériau, et plus particulièrement la réactivité à l'eau en milieu cimentaire, nous avons adopté la démarche suivante. Nous avons principalement travaillé sur le laitier non-hydraté pour analyser de façon approfondie sa structure. La connaissance du matériau initial permettra d'identifier des paramètres qui influenceront sur sa réactivité à l'eau. Nous sommes partis d'une étude de cas sur un laitier industriel particulier puis avons mené une étude structurale sur un panel plus large d'échantillons industriels, d'origines et de compositions variées. Nous avons couplé des techniques chimiquement sélectives (spectroscopie d'absorption des rayons X XANES et EXAFS) à des techniques permettant une analyse moyenne du matériau (microscopie électronique à balayage, résonance paramagnétique électronique, fonction de distribution de paires) et complété ces résultats expérimentaux par une modélisation. Ces points de vue complémentaires nous permettront d'avoir une vision plus large de la structure des laitiers industriels et des relations structures/propriétés.

Suite à cela, nous nous sommes intéressés au rôle du Ti dans les laitiers. Nous avons commencé par identifier sa spéciation (degré d'oxydation et coordinance) dans les laitiers industriels afin comprendre le rôle de cet élément dans la structure vitreuse et son impact sur la réactivité du matériau. Nous avons ensuite synthétisé des compositions modèles à teneurs croissantes en Ti afin d'isoler l'influence de la teneur en Ti par rapport autres paramètres impactant les propriétés physico-chimiques. Ces synthèses nous ont également permis d'aller au-delà des teneurs usuelles en Ti dans les laitiers industriels afin d'identifier un éventuel changement structural autour du Ti pour des concentrations plus élevées dans le matériau. Cela a permis de s'attaquer à la question de l'existence ou non d'une concentration seuil à 1% de TiO_2 au-dessus de laquelle la réactivité du laitier serait impactée (voir 1.4.4). Nous avons enfin utilisé ces laitiers modèles pour réaliser une étude exploratoire visant à isoler l'impact du titane sur la résistance mécanique du matériau final.

Chapitre 2. Matériaux et méthodes

Ce chapitre présente les échantillons étudiés pendant la thèse, leur préparation et les différentes techniques d'analyse qui ont été utilisées.

2.1.Échantillons

2.1.1. Laitiers industriels

Les laitiers industriels (LI) étudiés ont été fournis par l'ATILH ou les industries cimentières associées. Ils ont été choisis afin de présenter un large panel de compositions en particulier en ce qui concerne leur teneur en titane. Les compositions sont rapportées dans le Tableau 2.1.

Chapitres 3-4	LI α	LI β	LI γ	LI δ	LI ϵ	-	-	-	-
Chapitre 5	Slag 4	Slag 2	Slag 1	-	-	-	Slag 3	Slag 5	Slag 6
Chapitres 6-7	LI 1,21	LI 0,59	LI 0,48	LI 1,58	LI 0,44	LI 0,68	LI 0,96	LI 1,31	LI 1,88
SiO ₂	37,16	37,20	38,53	42,68	34,52	37,52	36,34	35,93	35,96
Al ₂ O ₃	10,56	11,50	9,79	15,37	10,37	10,65	11,50	11,54	10,90
Fe ₂ O ₃	0,39	0,41	1,33	1,28	0,82	0,80	1,08	0,36	0,91
CaO	41,32	43,80	37,82	27,56	43,94	41,78	42,26	41,01	41,42
MgO	6,39	6,33	8,64	8,04	6,95	6,85	6,45	6,28	7,51
K ₂ O	0,43	0,51	0,59	0,87	0,23	0,38	0,46	0,53	0,38
Na ₂ O	0,31	0,36	0,51	0,57	0,33	0,18	0,28	0,14	0,22
SO ₃	2,08	0,12	0,14	0,13	0,29	0,67	1,88	-	1,70
P ₂ O ₅	0,00	0,01	0,25	0,01	0,05	0,01	0,01	0,00	0,00
TiO ₂	1,21	0,59	0,48	1,58	0,44	0,68	0,96	1,31	1,88
Mn ₂ O ₃	0,34	0,30	0,33	1,22	0,11	0,23	0,33	0,24	0,27
Total	99,77	99,90	100,85	99,93	98,05	99,80	99,60	99,08	99,19
C/S	1,11	1,18	0,98	0,65	1,27	1,11	1,16	1,14	1,15
(C+M)/S	1,28	1,35	1,21	0,83	1,47	1,30	1,34	1,32	1,36
C+M+S	84,9	87,3	85,0	78,3	85,4	86,2	85,1	83,2	84,9

Tableau 2.1 : Composition des laitiers industriels étudiés (en %massique), déterminée par fluorescence X, et les indices chimiques associés.

Pour ces indices, la notation cimentière (C=CaO, S=SiO₂ et M=MgO) est utilisée.

Trois notations seront utilisées dans cette thèse. Pour les chapitres 3 et 4 qui traitent de la structure globale des laitiers, les échantillons seront notés LI α à ϵ . Pour les chapitres 6 à 7 qui portent plus particulièrement sur le Ti dans les laitiers, ils seront notés Llx avec x la teneur en TiO₂ (en pourcentage massique). Enfin, le Chapitre 5 comporte le manuscrit d'un article tel que déposé dans le *Journal of the American Ceramic Society*. Dans cet article, les laitiers sont notés slag 1 à 6. Cette notation sera conservée pour l'ensemble du chapitre.

À l'exception des laitiers LI γ , δ et ϵ , tous ces échantillons sont sous forme granulée en grains millimétriques poreux (voir 1.2.1). Selon les besoins de l'étude, ils peuvent être étudiés tels quels ou réduits en poudre comme cela sera précisé dans les chapitres correspondants.

2.1.2. Laitiers industriels refondus

Afin d'étudier l'impact des conditions de formation et de la trempe, certains laitiers industriels (slag 2 et slag 5) sont refondus en laboratoire à 1400°C pendant 1h dans un creuset en platine. Le fond du creuset est ensuite trempé dans l'eau à température ambiante, sans que le verre ne soit en contact avec l'eau, pour effectuer un refroidissement brutal et obtenir une vitrification du liquide silicaté. Le verre obtenu est de couleur brun-orangé (Figure 2.1).



Figure 2.1 : Laitier industriel refondu au laboratoire

2.1.3. Laitiers de synthèse de composition contrôlée

Les laitiers industriels ont des compositions non contrôlées qui varient selon la composition du minerai et des ajouts introduits dans le haut-fourneau comme le calcaire, utilisé comme fondant. La concentration de chaque élément varie ainsi d'un échantillon à l'autre. Afin de mener une étude

systematique sur l'impact de la concentration en titane sur les propriétés hydrauliques du laitier, des laitiers vitrifiés de synthèse de compositions contrôlées ont donc été élaborés par fusion-trempe.

Huit laitiers modèles ont été synthétisés à raison d'environ 20g chacun. La quantité est fixée par la taille des creusets en platine. Le volume de laitier en fusion doit être assez faible pour pouvoir être refroidi rapidement à cœur pour obtenir la vitrification.

Les compositions choisies sont les suivantes : tout d'abord, une première composition à 9 oxydes (CaO , SiO_2 , Al_2O_3 , MgO , TiO_2 , K_2O , Na_2O , Fe_2O_3 , MnO_2) similaire à celle d'un laitier industriel usuel. À la différence des laitiers industriels, elle ne contient pas de soufre afin de ne pas risquer d'endommager les creusets en platine utilisés. Les compositions des autres laitiers de synthèse sont obtenues en augmentant la quantité de TiO_2 sans varier les masses des autres oxydes introduits. La quantité de verre synthétisée est donc alors légèrement supérieure à 20g. Il en résulte ainsi une diminution du pourcentage des oxydes autres que TiO_2 dans la composition finale.

Ces laitiers de synthèse (LS) seront par la suite notés de la façon suivante : LSx avec x le pourcentage massique de TiO_2 .

Les laitiers de synthèse serviront de modèles structuraux. Ils sont synthétisés à partir de poudres de CaCO_3 , SiO_2 , Al_2O_3 , MgO , TiO_2 , K_2CO_3 , Na_2CO_3 , Fe_2O_3 , MnO_2 . Ces poudres sont séchées et conservées en dessiccateur. Les masses correspondant aux compositions souhaitées sont pesées et les poudres sont mélangées avec de l'éthanol jusqu'à obtention d'une pâte homogène. Une attention particulière est portée à cette étape afin que les oxydes en faibles quantités soient bien mélangés. L'éthanol est ensuite évaporé dans une étuve à 80°C . Le mélange sec est décarbonaté à 800°C pendant 2h puis fondu à 1400°C pendant 1h dans un creuset en platine. Le mélange est refroidi rapidement par trempe du fond du creuset en platine dans un cristalliseur d'eau à température ambiante afin d'obtenir un verre. Le matériau n'est pas mis en contact avec l'eau. Le verre obtenu est rebroyé puis à nouveau fondu et trempé afin d'assurer une composition homogène. Comme dans le cas des laitiers industriels refondus, les laitiers de synthèse sont des verres de couleur brun-orangé.



Figure 2.2 : Laitier modèle synthétisé au laboratoire

L'absence de cristallisation est vérifiée par diffraction des rayons X. Les compositions sont vérifiées par analyse à la microsonde électronique et correspondent bien à celles attendues. Elles sont présentées dans le Tableau 2.2.

	LS 0,6	LS 0,8	LS 1	LS 1,2	LS 1,5	LS 2	LS 5	LS 10
SiO ₂	37,81	37,21	37,70	37,52	37,37	37,22	35,96	33,91
Al ₂ O ₃	11,08	10,96	10,97	10,96	10,85	10,82	10,47	9,85
Fe ₂ O ₃	0,85	0,82	0,85	0,85	0,81	0,82	0,80	0,75
CaO	42,81	42,25	42,57	42,42	42,36	42,09	40,51	38,23
MgO	6,73	6,68	6,74	6,72	6,68	6,66	6,41	6,20
K ₂ O	0,38	0,38	0,39	0,40	0,38	0,37	0,37	0,35
Na ₂ O	0,25	0,27	0,27	0,28	0,27	0,27	0,27	0,31
TiO ₂	0,60	0,80	1,01	1,20	1,50	2,04	5,00	9,92
Mn ₂ O ₃	0,31	0,35	0,32	0,38	0,36	0,36	0,35	0,32
Total	100,83	99,71	100,81	100,73	100,57	100,65	100,14	99,84
C/S	1,13	1,14	1,13	1,13	1,13	1,13	1,13	1,13
(C+M)/S	1,31	1,31	1,31	1,31	1,31	1,31	1,30	1,31
C+M+S	87,3	86,1	87,0	86,7	86,4	86,0	82,9	78,3

Tableau 2.2 : Composition des laitiers modèles synthétisés (en %massique), déterminée par microsonde électronique et les indices chimiques associés.

Pour ces indices, la notation cimentière (C=CaO, S=SiO₂ et M=MgO) est utilisée.

2.2. Références cristallines et vitreuses

Des références cristallines et vitreuses sont utilisées pour déterminer l'environnement du Ca et du Ti dans les échantillons de laitiers lors des mesures d'absorption X (seuils K du Ca et du Ti).

2.2.1. Références pour l'environnement du Ca

Des cristaux contenant du Ca en coordinance 6, 7 et 8, prêtés par Laurent Cormier, sont utilisés comme références. Ils sont présentés dans le Tableau 2.3. Leur structure est vérifiée par diffraction des rayons X (DRX).

Nom	Formule	Coordinance du Ca
Calcite	CaCO_3	[6]
Wollastonite	CaSiO_3	[6]
Anorthite	$\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$	[7]
Grossulaire	$\text{Ca}_3\text{Al}_2\text{Si}_3\text{O}_{12}$	[8]

Tableau 2.3 : Références cristallines pour l'environnement du Ca

En plus de ces références cristallines, 3 références vitreuses sont synthétisées (Figure 2.3). Elles sont choisies pour représenter les différents rôles du Ca dans une structure vitreuse. La première est un verre de composition CaSiO_3 , noté CS. Ce verre ne contient que de la silice et de l'oxyde de calcium, le Ca y est donc modificateur de réseau. La seconde est un verre de $\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$, noté CAS2. Ce verre contient deux fois moins de Ca que d'Al c'est-à-dire exactement assez de Ca^{2+} pour compenser toutes les charges des tétraèdres $(\text{AlO}_4)^-$ comme expliqué en 1.1.2. Le Ca y est donc principalement compensateur de charge. Ces deux références sont également choisies parce qu'elles sont les analogues vitreux des références cristallines de wollastonite et d'anorthite. Enfin, la troisième référence vitreuse correspond à une composition intermédiaire entre les deux premières $\text{Ca}_{1,5}\text{AlSi}_2\text{O}_7$. Dans cette structure, la quantité de Ca est supérieure à celle nécessaire pour compenser tous les $(\text{AlO}_4)^-$, les Ca sont donc en partie compensateurs de charge et en partie modificateurs de réseau.

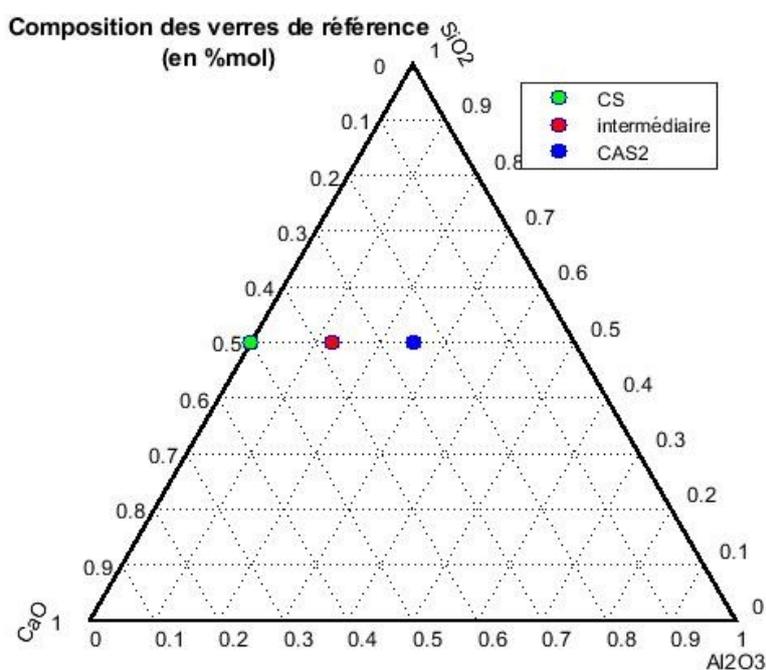


Figure 2.3 : Composition des verres de référence pour l'environnement du Ca (en %mol)

Ces trois références vitreuses sont synthétisées à partir des quantités appropriées de poudres sèches de CaCO_3 , Al_2O_3 et SiO_2 . Les poudres sont mélangées avec de l'éthanol jusqu'à obtention d'une pâte homogène puis l'éthanol est évaporé dans une étuve à 80°C . Le mélange sec est décarbonaté à 800°C puis fondu à 1600°C pendant 4h dans un creuset en platine. Le mélange est refroidi rapidement par trempe du fond du creuset en platine dans un cristalliseur d'eau à température ambiante afin d'obtenir un verre. L'absence de cristaux est vérifiée par DRX. La composition est vérifiée par analyse à la microsonde électronique et correspond bien à celle attendue.

2.2.2. Références pour l'environnement du Ti

Dans les verres, le Ti peut se trouver sous deux degrés d'oxydations, Ti^{3+} et Ti^{4+} , et trois coordinances, $^{[4]}\text{Ti}$, $^{[5]}\text{Ti}$ et $^{[6]}\text{Ti}$. Le degré d'oxydation Ti^{4+} est le plus courant. Des références cristallines de rutile TiO_2 et de fresnoite $\text{Ba}_2\text{TiSi}_2\text{O}_8$ contenant du $^{[6]}\text{Ti}^{4+}$ et $^{[5]}\text{Ti}^{4+}$ respectivement sont donc utilisées. Ces cristaux ont été prêtés par Laurent Cormier et leur structure vérifiée par DRX. Du fait des difficultés de synthèse de Na_4TiO_4 et Ba_2TiO_4 , cristaux contenant du $^{[4]}\text{Ti}^{4+}$, les références de Ti^{4+} en coordinance 4 seront uniquement prises à partir de résultats publiés dans la littérature.

En plus de ces références cristallines, un verre de $\text{K}_2\text{O} \cdot \text{TiO}_2 \cdot 2\text{SiO}_2$, noté KTS2, est synthétisé à partir de poudres sèches de K_2CO_3 , TiO_2 et SiO_2 . Les poudres sont mélangées avec de l'éthanol jusqu'à obtention d'une pâte homogène puis l'éthanol est évaporé dans une étuve à 80°C . Le mélange sec est décarbonaté à 800°C puis fondu à 1250°C pendant 2h dans un creuset en platine. Le mélange est refroidi rapidement par trempe du fond du creuset en platine dans un cristalliseur d'eau à température ambiante afin d'obtenir un verre. Le verre obtenu est broyé et refondu deux fois pour en assurer l'homogénéité. L'absence de cristallisation est vérifiée par DRX. La composition est vérifiée par analyse à la microsonde électronique et correspond bien à celle attendue. Dans KTS2, le Ti se trouve dans une configuration de pyramide à base carrée (Cormier et al., 1998). Ce verre est donc utilisé comme référence vitreuse de $^{[5]}\text{Ti}^{4+}$.

Afin de différencier le Ti^{3+} du Ti^{4+} , une référence cristalline de Ti_2O_3 , fournie par Etienne Balan, est utilisée. Elle contient du $^{[6]}\text{Ti}^{3+}$ et sera comparée au TiO_2 qui contient du $^{[6]}\text{Ti}^{4+}$. Trois échantillons cristallisés contenant des mélanges $^{[6]}\text{Ti}^{3+}/^{[6]}\text{Ti}^{4+}$ sont également pris comme références. Il s'agit de scories de production de rutile et d'anatase. Ces références sont fournies par Etienne Balan et correspondent aux échantillons DB187, DB188 et DB189 de de Villiers et al. (2008). Elles sont notées T1, T2 et T3 et leur ratio $\text{Ti}^{3+}/\text{Ti}^{4+}$ est présenté dans le Tableau 2.4.

	Ti^{3+}/Ti^{4+}	Ti total (TiO_2) (%mass.)	Ti_2O_3 (%mass.)
T1	0,11	69,2	6,2
T3	0,32	81,2	17,7
T5	0,52	88,1	27,1

Tableau 2.4 : Titane contenu dans les échantillons de référence T1, T3 et T5.

Le titane total est noté en pourcentage massique de TiO_2 indépendamment de la spéciation réelle, il comprend donc à la fois le Ti^{4+} et le Ti^{3+} . Le % Ti_2O_3 correspond au titane sous forme Ti^{3+} d'après mesures XAS. Les données sont extraites de (de Villiers et al., 2008).

2.3. Préparation de sections d'échantillons et de surfaces planes polies

Pour les analyses réalisées sur des sections de grains de laitiers industriels massifs ou des surfaces polies de verres de référence et de laitiers de synthèse, les échantillons sont enrobés dans les plots de résine qui sont ensuite polis. Cette préparation est, en particulier, nécessaire pour les analyses à la microsonde électronique et pour les mesures d'analyse dispersive en énergie (EDS) faites en microscopie électronique à balayage (MEB).

Pour les échantillons de verres de référence ou de laitiers de synthèse, l'enrobage est fait dans une résine acrylique (Résine KM-U, PRESI). Le mélange résine/catalyseur est préparé selon les indications du fournisseur (proportions volumiques 2/1) et ajouté dans le moule contenant les échantillons. La mise en œuvre et la prise sont rapides, de l'ordre d'une dizaine de minutes.

Les laitiers industriels granulés se présentent sous la forme de grains millimétriques poreux et friables. Afin de pouvoir analyser des sections planes de ces échantillons, il est nécessaire de les enrober dans une résine qui pénètre bien à l'intérieur des porosités et stabilise ainsi les grains. L'enrobage est réalisé sous vide avec une résine epoxy (résine IP, PRESI) ayant une prise plus lente (8-10h) que celle utilisée pour les échantillons non poreux (environ 10 minutes). La préparation du mélange résine/durcisseur est réalisée selon les indications du fournisseur (proportions massiques 10/1). Les grains de laitiers sont disposés dans le moule et un peu de résine est déposée au fond. Le moule est mis dans un dessiccateur relié à une pompe à vide. Un vide partiel est réalisé afin que la résine pénètre facilement dans les porosités des grains. Le moule est ensuite ramené à pression ambiante. De la résine est ajoutée et l'opération est répétée jusqu'à ce que les grains soient entièrement recouverts de résine. La quantité de résine est ensuite ajustée dans le moule afin d'obtenir la hauteur de plot souhaitée puis le tout est laissé à température et pression ambiantes pour durcissement.

Dans les deux configurations, les plots obtenus font 2,5 cm de diamètre. Les deux résines sont incolores ce qui permet de localiser facilement les échantillons. Les plots sont polis avec des disques abrasifs de SiC puis des suspensions diamantées dont la plus fine a des grains de $1\mu m$.

2.4. Analyse des compositions et phases

2.4.1. Spectrométrie de fluorescence X

La composition des laitiers industriels a été analysée industriellement par spectrométrie de fluorescence X sur perle et est reportée dans le Tableau 2.1. Cette technique est celle qui est couramment utilisée par les cimentiers. Elle a donc été choisie pour se conformer à la réalité industrielle. Pour ces analyses, les échantillons sont broyés et chauffés à 950°C en présence d'un fondant pour former une perle de verre. Celle-ci est ensuite irradiée par un faisceau de rayons X. Les photons X arrachent des électrons aux atomes composant le matériau. Les électrons des couches externes relaxent et viennent combler les lacunes formées (Figure 2.4). Cette relaxation s'accompagne de l'émission d'un photon X, c'est la fluorescence. L'énergie du photon émis dépend des niveaux énergétiques et donc de la nature de l'atome ce qui permet une analyse élémentaire.

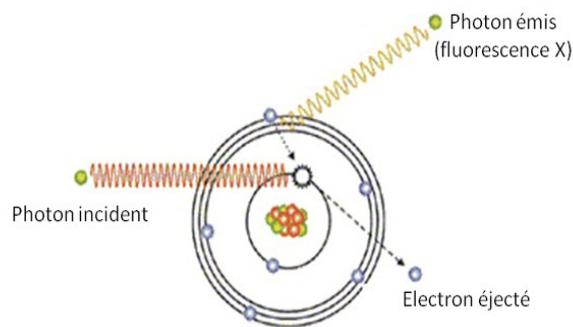


Figure 2.4 : Schéma de la fluorescence X

Cette technique ne permet pas de quantifier les éléments de faible numéro atomique tels que le carbone ou l'oxygène. De plus, l'intensité des raies obtenues n'est pas directement proportionnelle à la concentration en élément, elle dépend également de la matrice. L'analyse élémentaire est donc déduite par comparaison avec un étalon industriel. Les industries cimentières peuvent ainsi analyser la composition d'un laitier de hauts-fourneaux par comparaison avec un étalon de matrice similaire.

La spectrométrie de fluorescence X mesure la concentration en un atome donné (Si, Ca...) sans spécifier son degré d'oxydation ou son environnement. Les résultats sont cependant traditionnellement recalculés sous forme de concentration en oxydes (SiO_2 , CaO ...) sans refléter la spéciation des éléments dans l'échantillon initial.

La précision des mesures est donnée dans le Tableau 2.5.

	Précision (+/- 2 σ)
SiO ₂	+/- 0,14
Al ₂ O ₃	+/- 0,06
Fe ₂ O ₃	+/- 0,02
CaO	+/- 0,32
MgO	+/- 0,02
K ₂ O	+/- 0,01
Na ₂ O	+/- 0,02
SO ₃ FX	+/- 0,11
TiO ₂	+/- 0,01
Mn ₂ O ₃	+/- 0,01
P ₂ O ₅	+/- 0,01
CaO	+/- 0,04

Tableau 2.5 : Précision des mesures réalisées en fluorescence X (en pourcentage massique). Cette précision correspond à 2 écart-types σ .

2.4.2. Microsonde électronique

La composition des laitiers de synthèse et des verres de référence pour les mesures de spectroscopie d'absorption des rayons X (XAS) a été analysée par microsonde électronique. Cette analyse a été choisie parce qu'elle est quantitative et non destructive, contrairement à la fluorescence X sur perle. Elle permet également d'analyser des échantillons autres que les laitiers dont les matrices ne sont pas usuelles dans l'industrie cimentière et pour lesquels ces industries ne possèderaient pas d'étalon. La microsonde électronique représente une analyse ponctuelle et non une analyse globale moyennée comme la fluorescence X sur perle. Le choix a donc été fait d'analyser la composition globale des laitiers industriels par fluorescence X pour conserver la technique industrielle usuelle et d'utiliser la microsonde pour les analyses ponctuelles, les analyses d'échantillons non industriels et celles d'échantillons dont la quantité est limitée.

Un faisceau d'électrons est envoyé sur l'échantillon, provoquant l'éjection d'un électron puis l'émission d'un photon X par relaxation. L'analyse du spectre de rayons X en résultant permet l'analyse élémentaire de l'échantillon. Celle-ci est réalisée par analyse dispersive en longueur d'onde (*Wavelength-Dispersive X-ray Spectroscopy* ou WDS). Des cristaux analyseurs sont utilisés pour sélectionner les longueurs d'onde correspondant aux éléments d'intérêt et chaque détecteur analyse un unique élément. Cette technique nécessite donc de connaître la nature des éléments présents dans l'échantillon, contrairement à l'analyse dispersive en énergie (*Energy-Dispersive X-ray*

Spectroscopy ou EDS) qui sera présentée plus loin. Il est cependant possible de réaliser une première mesure EDS à la microsonde pour s'assurer de la composition qualitative et connaître les éléments à analyser. En comparaison à l'analyse par EDS, les mesures WDS peuvent être plus longues car la microsonde ne peut analyser que 4 éléments simultanément (4 détecteurs). La quantification effectuée est cependant plus précise d'où son intérêt.

L'appareil utilisé est une microsonde SX-100 Cameca du service Camparis de Sorbonne Université. Les calibrations sont réalisées avec des standards d'albite ($\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$) pour Na, d'orthose (KAlSi_2O_8) pour K et Al, de Fe_2O_3 pour Fe, de pyroxène (phn9) pour Mg, Si et Ca et de MnTiO_3 pour Mn et Ti. Les mesures sont réalisées à 15 keV et le courant de travail est de 10nA sauf pour le verre KTS2. En effet, pour cet échantillon riche en potassium, on observe une volatilité du K sous le faisceau. La mesure est donc réalisée à courant faible (4nA) et en déplaçant le faisceau d'électrons sur l'échantillon.

Les mesures sont effectuées sur les échantillons enrobés dans des plots de résine et polis. Pour éviter les effets de charge, une métallisation au carbone est réalisée. Les compositions présentées résultent de moyennes effectuées sur 10 à 20 mesures faites en différents points de l'échantillon. L'homogénéité des échantillons est vérifiée en comparant la cohérence des mesures.

2.4.3. Diffraction des rayons X

Afin de savoir si les échantillons étudiés, normalement vitreux, contiennent des phases cristallines et en quelle proportion, on utilise la diffraction des rayons X (DRX). Cette technique est également utilisée pour vérifier que les références cristallines utilisées (voir 2.2) correspondent bien à celles attendues. C'est une méthode d'analyse non destructive qui permet de déterminer la présence de phases cristallines dans un échantillon et leurs natures. Les rayons X sont produits par impact d'un faisceau d'électrons de haute énergie sur une cible métallique, ici du cuivre. Lors de cet impact, ces électrons arrachent des électrons de cœur du métal. Les électrons des couches externes relaxent ensuite vers ces niveaux vacants produisant l'émission d'un rayonnement X caractéristique de l'écart entre les niveaux d'énergie.

Ce rayonnement X monochromatique, correspondant ici à la bande K_α du cuivre, est envoyé sur l'échantillon. Il interagit avec les nuages électroniques et est diffusé élastiquement. Les rayons X diffusés interfèrent alors entre eux. Dans le cas d'une distribution atomique périodique, il existe des conditions d'interférences constructives (phénomène de diffraction) c'est-à-dire des angles pour lesquels le signal mesuré est non nul et qui donnent lieu à des pics de diffraction.

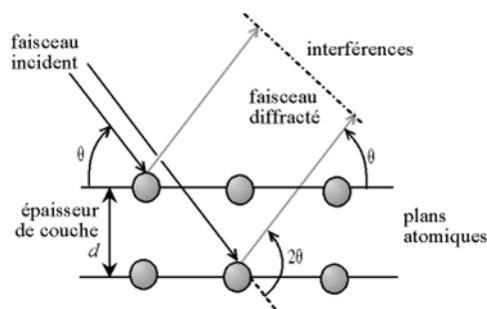


Figure 2.5 : Principe de la diffraction des rayons X

Ces conditions de diffraction sont données par la loi de Bragg :

$$2 d_{hkl} \sin \theta = n \lambda$$

Avec d_{hkl} la distance interréticulaire, θ la moitié de l'angle entre le faisceau incident et le faisceau diffracté, n un entier (ordre de la réflexion) et λ la longueur d'onde du faisceau X incident (Bragg, 1913).

Les mesures sont réalisées sur les échantillons réduits en poudre, en configuration θ - θ . Le porte-échantillon est fixe. La source et le détecteur sont mobiles et ils se déplacent en faisant chacun un angle θ avec le plan de l'échantillon. Pour l'analyse, les échantillons sont broyés et déposés sur un support de sorte que les grains soient orientés de façon aléatoire, sans orientation préférentielle.

Pour un angle θ donné, s'il existe des plans (hkl) parallèles au plan du porte-échantillon tels que la loi de Bragg soit vérifiée, un pic d'intensité est mesuré par le détecteur. Les grains de la poudre étant orientés de façon aléatoire, pour chaque famille de plan hkl présente dans l'échantillon, il existe des grains pour lesquels ces plans sont parallèles au plan du porte-échantillon et qui engendrent donc un signal. Cette mesure donne ainsi accès aux différentes distances interréticulaires des phases cristallines présentes dans l'échantillon.

Chaque phase cristalline est donc caractérisée par un ensemble de pics de diffraction. En revanche, les parties amorphes de l'échantillon, qui possèdent un ordre local mais pas d'ordre à grande distance, sont caractérisées par un large halo de diffusion.

Les mesures sont réalisées pour $2\theta \in [5^\circ ; 100^\circ]$ à l'aide d'un diffractomètre X'Pert Pro PANalytical avec un rayonnement $\text{CuK}\alpha$ ($\lambda=1,5419 \text{ \AA}$) composé des raies $\text{K}\alpha_1$ ($\lambda=1,5405 \text{ \AA}$) et $\text{K}\alpha_2$ ($\lambda=1,5443 \text{ \AA}$) non séparables. La tension d'accélération est de 40 kV et le courant de 40 mA. Pour les laitiers et les verres de référence, l'absence de cristallisation est vérifiée via l'absence de pics sur le diffractogramme et la présence du halo de diffusion décrit précédemment. Pour les composés cristallisés comme les références cristallines utilisées pour les analyses par spectroscopie d'absorption des rayons X, les diffractogrammes sont analysés avec X'Pert HighScore Plus. Le fond continu et la contribution de la raie $\text{K}\alpha_2$ du cuivre sont soustraits avant analyse et les phases cristallines sont identifiées par comparaison avec la base de données PDF-2 de l'ICDD.

2.5. Microscopie électronique à balayage (MEB) et analyse dispersive en énergie (EDS)

La microscopie électronique à balayage (MEB) est utilisée pour imager des laitiers industriels bruts ou partiellement hydratés sous forme de grains massifs ou de sections polies. Elle permet d'observer les porosités, l'éventuelle présence de cristaux à la surface des grains vitreux ainsi que l'existence de zones hydratées dans les échantillons à une échelle micrométrique. En la couplant à l'analyse dispersive en énergie, on obtient également des informations sur la composition des différentes phases observées.

2.5.1. Principe du MEB et de l'EDS

La microscopie, du grec *μικρος* (petit) et *σκοπειν* (examiner), consiste à obtenir une image d'objets de très petite taille. Si la microscopie optique permet l'observation de détails non visibles à l'œil nu, elle est cependant limitée par la diffraction et sa résolution maximale est de l'ordre de 0,2 μm . La profondeur de champ associée est également limitée. Afin de pallier ces inconvénients, il est possible de faire de la microscopie électronique c'est-à-dire d'utiliser un faisceau d'électrons pour faire de l'imagerie. C'est ainsi que les travaux d'Ernst Ruska (prix Nobel de physique 1986), Max Knoll et Manfred Van Ardenne ont permis la création dans les années 1930 des premiers microscopes électroniques. La longueur d'onde des électrons étant plus faible que celle de la lumière visible, il est alors possible d'atteindre une meilleure résolution. La résolution ultime (théorique) en microscopie électronique est ainsi d'environ 0,002 nm pour une tension d'accélération de 60 kV.

La microscopie électronique à balayage est une technique non destructive permettant l'imagerie de surfaces en relief avec une résolution pouvant aller jusqu'à quelques nanomètres. L'image est obtenue par balayage point par point de l'échantillon. Pour chaque point, un faisceau d'électrons, d'énergie E_0 , est envoyé sur l'échantillon. Les différentes interactions, élastiques et inélastiques, conduisent aux émissions présentées dans la Figure 2.6. Parmi celles-ci, l'émission électronique secondaire résulte d'interactions inélastiques entre les électrons incidents et l'échantillon. Ces électrons sont faiblement énergétiques et ont donc un faible libre parcours moyen. La partie de cette émission qui est détectable correspond donc aux électrons issus de la surface du matériau, sur une épaisseur typique de quelques nanomètres. L'imagerie d'électrons secondaire est ainsi très sensible à la topographie du matériau.

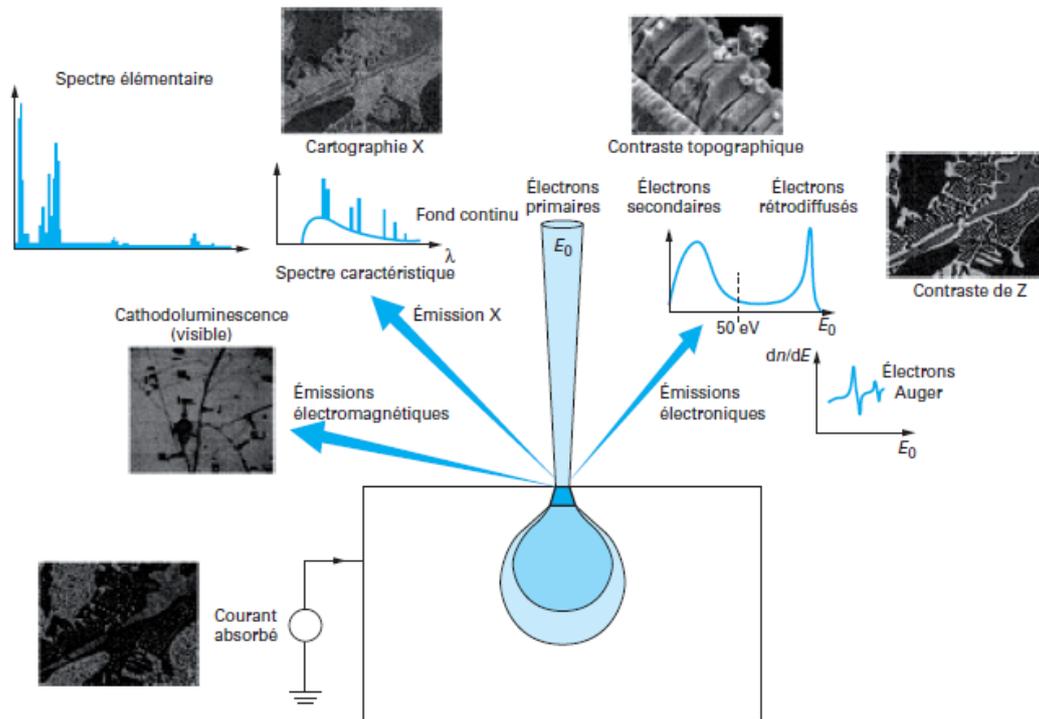


Figure 2.6 : Principales émissions dues aux interactions d'un faisceau d'électrons avec un échantillon, d'après (Ruste, 2013)

Le MEB peut être couplé à un détecteur de rayons X pour l'analyse élémentaire. Comme dans le cas de la microsonde électronique, l'analyse de l'émission X résultant de l'interaction entre le faisceau électronique incident et l'échantillon permet de déterminer la nature des éléments qui le composent et de les quantifier par comparaison à des standards. Celle-ci se fait cependant par analyse dispersive en énergie (*Energy Dispersive X-ray Spectroscopy*, EDS ou EDX) contrairement au cas de l'analyse dispersive en longueur d'onde (WDS) présentée précédemment pour les mesures en microsonde électronique. Dans le cas de l'EDS, toutes les longueurs d'onde sont collectées dans le même détecteur. Tous les éléments sont donc analysés simultanément. Le spectre obtenu est composé de bandes aux énergies caractéristiques des émissions des éléments qui composent l'échantillon. Il est possible de faire des analyses ponctuelles mais également des profils et des cartographies de surface. L'analyse n'est quantitative que si elle est réalisée sur une surface plane à une distance fixée du détecteur. Pour des échantillons texturés, l'EDS permet une analyse semi-quantitative de la composition.

2.5.2. Mise en œuvre expérimentale

Le MEB utilisé est un Zeiss ULTRA55 doté d'une source électronique type FEG-Schottky et équipé de la colonne électronique Ultra Haute Résolution Gemini®. Le pouvoir de résolution de cet instrument

pour un échantillon idéal est de 1,1 nm à 20 kV. Les images sont réalisées par détection d'électrons secondaires. La tension d'accélération utilisée est de 15 kV.

L'analyse élémentaire est réalisée avec un Microanalyseur EDS Bruker QUANTAX. La calibration est faite par mesure du courant de sonde sur un échantillon de Cu de référence et la quantification à partir de bibliothèques de standards.

Les mesures sont effectuées sur des échantillons de laitiers granulés massifs ou sur des sections polies obtenues après enrobage dans un plot de résine comme décrit précédemment. Pour éviter les effets de charge, une métallisation carbone est réalisée.

2.6. Spectroscopie par Résonance Paramagnétique Electronique (RPE)

Les laitiers industriels résultent de la fusion de la matrice du minerai de fer en conditions réductrices dans les hauts-fourneaux. Ces conditions réductrices sont nécessaires pour réduire les oxydes de fer en fer métallique et former la fonte. Les verres de laitiers industriels sont ensuite obtenus par trempe ultra-rapide du liquide silicaté dans l'eau induisant une granulation du matériau. En raison de ces conditions de formation, le laitier peut contenir des éléments sous forme totalement ou partiellement réduite. Afin de détecter et quantifier la présence de Ti^{3+} dans les échantillons de laitiers industriels, on utilise la spectroscopie par Résonance Paramagnétique Electronique (RPE).

2.6.1. Principe de la RPE

La spectroscopie par résonance paramagnétique électronique (RPE) est une technique sensible à la nature, à l'environnement et à l'état d'oxydation d'un élément. Elle est basée sur la détection de la transition d'un spin entre deux niveaux d'énergies différentes d'une espèce **paramagnétique**. Seules les espèces présentant un ou plusieurs électrons non-appariés sont actives en RPE. La sensibilité de sa détection ($\sim 10^{12}$ spins/cm³ (Henderson, 2015)) et la possibilité qu'elle offre de sonder l'état d'oxydation d'un élément en font une technique de choix en sciences des matériaux.

De nombreux éléments de transition possèdent des ions actifs en RPE comme Ti^{3+} (d^1), Fe^{3+} (d^5), Mn^{2+} (d^5)... La RPE peut ainsi être utilisée pour quantifier le Fe^{3+} et étudier la distorsion de son site dans les verres (Balan et al., 2000; Vercamer et al., 2015). Dans cette thèse, elle est utilisée pour détecter et quantifier le degré d'oxydation du titane dans les laitiers vitrifiés de hauts-fourneaux étudiés. La configuration électronique du Ti à l'état fondamental ($Z=22$) est la suivante $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^2$ soit $[Ar] 4s^2 3d^2$. Le Ti^{3+} , de configuration $[Ar] 4s^0 3d^1$ est donc une espèce paramagnétique, détectable en RPE, alors que le Ti^{4+} , de configuration $[Ar] 4s^0 3d^0$ est diamagnétique, non visible en RPE. Lorsque le titane est présent sous ces deux degrés d'oxydation et que la quantité totale de titane est connue, la concentration en Ti^{4+} peut cependant être déduite de celle du Ti^{3+} . Le Ti^{3+} possédant un unique électron non-apparié, nous nous limiterons à la description de la RPE pour des espèces de spin $S=1/2$.

La RPE est basée sur l'effet Zeeman c'est à dire la séparation des niveaux énergétiques sous l'effet d'un champ magnétique externe. Pour un électron libre, ou une espèce possédant un seul électron non-apparié (spin total $S=1/2$), l'application d'un champ magnétique externe entraîne ainsi une levée de dégénérescence en deux niveaux correspondants aux moments magnétiques de spin $m_s=-1/2$ et $m_s=1/2$. L'écart entre ces deux niveaux est alors

$$\Delta E = g\mu_B H$$

avec μ_B magnéton de Bohr et g le facteur de Landé qui dépend de la nature et de l'environnement de l'élément étudié (Eaton et al., 2010).

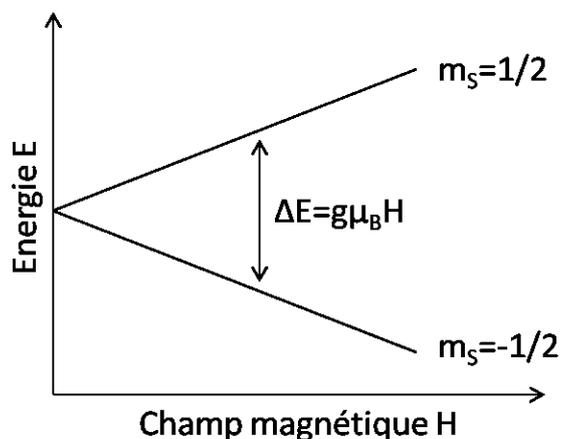


Figure 2.7 : Levée de dégénérescence due à l'effet Zeeman pour $S=1/2$

Dans un champ électromagnétique de fréquence ν , la résonance peut avoir lieu si l'énergie du champ, $h\nu$ avec h la constante de Planck, est égale à l'écart entre les niveaux énergétiques c'est-à-dire :

$$h\nu = g\mu_B H$$

Les mesures RPE sont traditionnellement effectuées à fréquence fixée en faisant varier le champ magnétique H . Les signaux observés sur le spectre permettent de déterminer le facteur de Landé g associé et d'obtenir ainsi des informations sur la nature et l'environnement de l'élément à l'origine de cette résonance. Afin d'améliorer le rapport signal sur bruit, une modulation de champ est effectuée. Il en résulte que le signal mesuré est la dérivée première du signal RPE.

Le signal RPE étant proportionnel à la concentration en électron non-apparié, cette technique peut être utilisée pour faire de la quantification (Eaton et al., 2010; Henderson, 2015).

2.6.2. Mise en œuvre expérimentale et traitement des spectres

Les mesures sont effectuées en bande X ($\nu=9,4\text{GHz}$) à l'aide d'un spectromètre Bruker EMXplus. Elles sont réalisées sur des échantillons de laitier réduits en poudre dans des tubes en Suprasil® (quartz synthétique SiO_2), à une température de 90K obtenue en utilisant un cryostat à azote liquide. Pour toutes les mesures, la puissance utilisée est de 1mW.

Une référence de 2,2-diphényl-1-picrylhydrazyl (DPPH) dont la résonance est connue ($g=2.0036$ (Krzystek et al., 1997)) est utilisée pour calibrer le champ magnétique. Un échantillon d'alanine de référence (Bruker ER213ASC) ayant une concentration connue de $1,75 \cdot 10^{17} \pm 10\%$ spin est utilisé pour quantifier le Ti^{3+} dans les échantillons. Cet échantillon a une résonance à $g=2,0023$ liée aux radicaux libres qu'il contient (Heydari et al., 2002).

Pour quantifier le Ti^{3+} dans les échantillons de laitier, le signal mesuré est normalisé de la façon suivante :

$$I_{\text{normalisée}} = \frac{I_{\text{mesurée}}}{m * G * f * AM * g}$$

avec m la masse de l'échantillon, G le gain, f le facteur de cavité, AM l'amplitude de modulation et g le facteur de Landé à la résonance (Aasa, 1975; Eaton et al., 2010).

Le facteur de cavité est un paramètre dépendant de la cavité RPE utilisée et de la hauteur de l'échantillon dans le tube RPE. Il a été déterminé expérimentalement sur l'appareil utilisé. Quelques valeurs sont rapportées dans le Tableau 2.6. L'existence de ce facteur provient de l'inhomogénéité du champ électromagnétique dans la cavité. Ce champ est en effet plus intense au centre que sur les bords. Il en résulte donc qu'un échantillon, de masse fixée, réparti sur une hauteur h_1 donnera un signal plus important que s'il est réparti sur une hauteur $h_2 > h_1$. Il est donc nécessaire d'introduire une correction : le facteur de cavité. Le signal n'est pas normalisé par la racine de la puissance comme cela peut être fait usuellement car tous les spectres, y compris la référence, sont enregistrés à la même puissance (1mW).

Hauteur de l'échantillon (mm)	Facteur de cavité f
9	1,3587
10	1,3109
11	1,2607
12	1,2073
13	1,1497
14	1,0865

Tableau 2.6 : Facteur de cavité pour des valeurs usuelles de hauteur d'échantillon

Le signal mesuré étant la dérivée première du signal RPE, la quantification nécessite une double intégration de ce signal normalisé. Pour tous les échantillons de laitier, le signal normalisé est intégré entre 0 et 6000G. Le fond continu, défini point par point en dehors du signal d'intérêt est soustrait. La position du signal RPE est définie comme celle du maximum du pic RPE après soustraction du fond. L'aire du pic RPE résultant est obtenue par intégration entre 3300 et 3900G. La concentration en Ti^{3+} par gramme d'échantillon est proportionnelle à la valeur de cette double intégrale.

La référence d'alanine, de concentration connue, est utilisée pour obtenir la relation spin/coup entre la concentration en spin et l'intensité de la double intégrale. Le spectre de cette référence est traité de la même façon à la différence près que le signal n'est pas normalisé par la masse. La quantité de spin indiquée par le fournisseur correspond, en effet, à celle contenue dans tout l'échantillon.

La relation spin/coup est obtenue en connaissant la concentration en spin de la référence d'alanine et la valeur de la double intégrale de son signal. Cette relation permet de remonter à la concentration en spin des échantillons à partir de la double intégrale de leur signal et donc de déterminer leur concentration en Ti^{3+} . L'incertitude sur la concentration obtenue est évaluée à environ 30% en considérant les incertitudes sur la mesure de la masse, la détermination du facteur de cavité, le facteur de Landé et la concentration de la référence d'alanine.

2.7. Spectroscopie d'absorption des rayons X (XANES et EXAFS)

La spectroscopie d'absorption X (*X-ray Absorption Spectroscopy* ou XAS) est ici utilisée aux seuils K du Ca et du Ti. Cette méthode est chimiquement sélective. Elle permet de sonder l'état d'oxydation et l'environnement d'un atome spécifique (ici Ca ou Ti) dans une matrice vitreuse ou cristallisée. Il est ainsi possible de déterminer la nature des atomes voisins de l'atome sondé, leur nombre et la distance à laquelle ils se trouvent. Dans le cas spécifique des matrices amorphes, le fort désordre de la structure ne permet pas d'aller au-delà des seconds voisins en général.

Dans le cadre de ces travaux, la spectroscopie d'absorption X a été utilisée au seuil K du Ca afin d'étudier l'environnement de cet élément majeur dans la composition des laitiers et d'approfondir ainsi les connaissances sur leur réseau vitreux. Des mesures ont également été faites au seuil K du Ti pour déterminer le rôle de cet élément dans la structure des laitiers, en lien avec les problèmes de pertes de résistance mécanique des mortiers à base de ciment au laitier observées industriellement lorsque la teneur en Ti du laitier augmente (voir 1.4.4).

2.7.1. Principe de la spectroscopie d'absorption des rayons X (XAS)

Le principe de la spectroscopie d'absorption X au seuil K d'un élément consiste à analyser l'intensité absorbée lors de l'excitation d'un électron 1s (électron de cœur) de cet élément. On distingue deux parties dans le spectre d'absorption X : la partie XANES (*X-ray Absorption Near-Edge Structure*) qui contient le seuil d'absorption et s'étend jusqu'à 50 eV après le seuil et la partie EXAFS (*Extended X-*

ray Absorption Fine Structure) qui suit et peut aller jusqu'à plus de 1000 eV après le seuil. Ces deux parties vont être succinctement présentées dans le cas des seuils K du Ca et du Ti. Pour plus de détails sur la spectroscopie d'absorption X, le lecteur est invité à se référer à (Beran et Libowitzky, 2004; Henderson, 2015; Van Bokhoven et Lamberti, 2016).

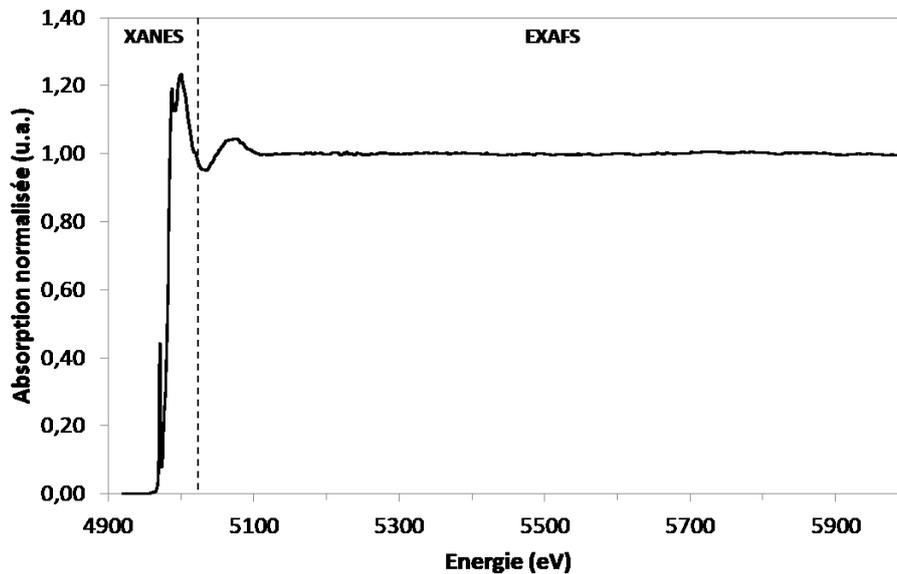


Figure 2.8 : Exemple d'un spectre d'absorption X au seuil K du Ti.

La partie XANES (*X-ray Absorption Near-Edge Structure*) correspond à la partie contenant le seuil d'absorption, jusqu'à environ 50 eV après le seuil. La partie EXAFS (*Extended X-ray Absorption Fine Structure*) correspond à la suite du spectre.

XANES

Le seuil d'absorption correspond à l'énergie E_0 nécessaire pour exciter un électron 1s vers les états p inoccupés de la bande de conduction.

Lorsque l'énergie du faisceau incident est trop faible pour exciter l'électron 1s ($E \ll E_0$), il n'y a pas d'absorption. C'est la zone du pré-seuil d'intensité nulle (Figure 2.9, (1)). Si cette énergie est inférieure à l'énergie du seuil mais cependant assez importante pour exciter l'électron 1s vers le premier niveau partiellement non-occupé, une absorption peut avoir lieu. Dans ce cas, un pic d'absorption appelé pré-pic est observé (Figure 2.9, (2)). Pour le Ca et le Ti, cela correspond à une transition $1s \rightarrow 3d$. Cette transition n'est pas autorisée par les règles de Laporte ($\Delta l=2$). Cependant, lorsque l'élément se trouve dans un environnement non-centrosymétrique, une hybridation $3d-4p$ est possible et la transition devient partiellement autorisée. Le pré-pic permet ainsi d'obtenir des informations sur la coordinance et la symétrie de l'environnement de l'élément étudié soit son site cristallographique.

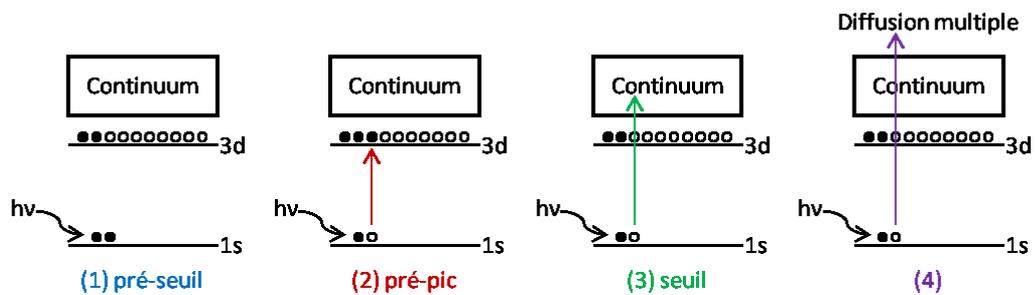
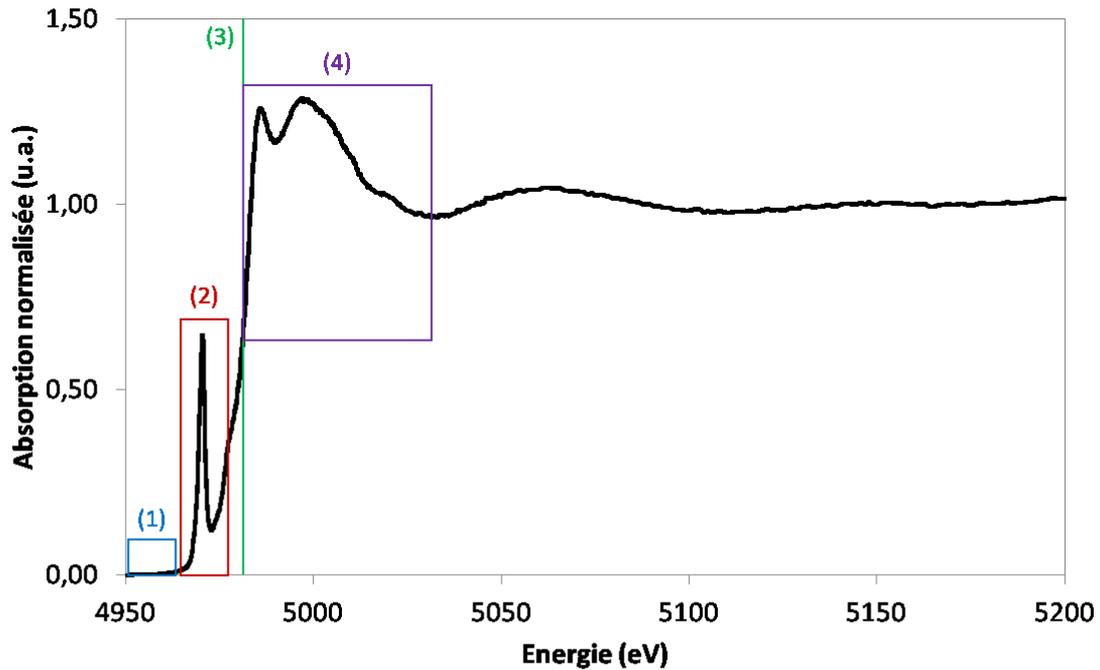


Figure 2.9 : Exemple d'un spectre XANES au seuil K du Ti.

Ce spectre est composé : (1) d'une zone de pré-seuil d'intensité nulle, (2) d'un pré-pic, (3) d'un seuil d'absorption et (4) de bandes d'absorption liées à des processus de diffusion multiple.

Lorsque l'énergie du faisceau incident est égale à l'énergie du seuil ($E=E_0$), une forte absorption est observée (Figure 2.9, (3)). La position du seuil dépend de l'état d'oxydation de l'élément étudié. Dans le cas du titane, un écart de 2 eV est ainsi observé entre le seuil de Ti_2O_3 où le titane est sous forme Ti^{3+} et celui de TiO_2 où il est sous forme Ti^{4+} (Waychunas, 1987). Le premier pic d'absorption qui suit le seuil est appelé « raie blanche » et est généralement très intense.

Lorsque l'énergie du faisceau incident est légèrement supérieure à l'énergie du seuil ($E_0 < E < E_0 + 50\text{eV}$), les phénomènes observés sont liés aux processus de diffusion multiple de l'électron éjecté de l'élément étudié par les atomes voisins (Figure 2.9,(4) et Figure 2.10).

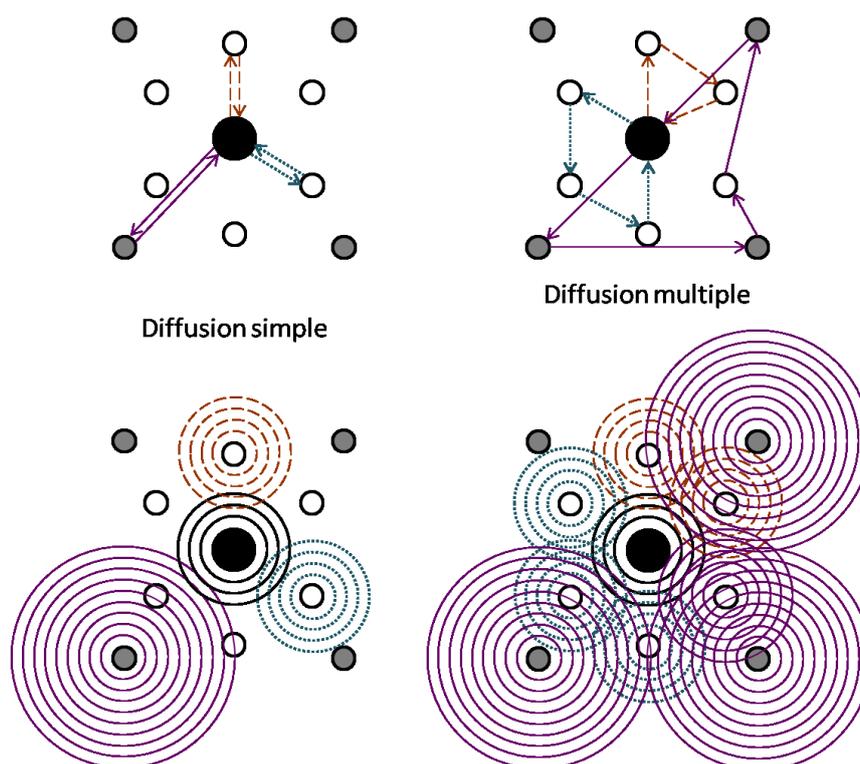


Figure 2.10 : Principe de la diffusion simple et de la diffusion multiple.

Le spectre EXAFS résulte des interférences entre l'onde issue de l'atome central et celle rediffusée par un atome dans le cadre d'une diffusion simple. Pour le spectre XANES, le phénomène majoritaire est la diffusion multiple.

EXAFS

Pour des énergies significativement supérieures au seuil d'absorption ($E > E_0 + 50\text{eV}$), le phénomène majoritaire est la diffusion simple $A \rightarrow B \rightarrow A$ (Figure 2.10). Les diffusions multiples peuvent être négligées à l'exception éventuelle de certains chemins d'ordre 3 ($A \rightarrow B \rightarrow C \rightarrow A$), en particulier aux plus faibles énergies où le libre parcours moyen du photoélectron est plus important (Seah et Dench, 1979). L'onde associée au photoélectron est diffusée par les atomes voisins et interfère avec ces ondes diffusées. Les oscillations observées résultent de ces interférences. Cette figure d'interférence dépend de la nature des atomes voisins, de leur nombre et de leur distance.

Le spectre EXAFS est décrit par l'équation suivante :

$$\chi(k) = S_0^2 \sum_i N_i \frac{|f_i(k)|}{kR_i^2} e^{-\frac{2R_i}{\lambda(k)}} e^{-2k^2\sigma_i^2} \sin(2kR_i + \delta_i(k))$$

Avec :

- $k = \sqrt{\frac{2m_e}{h^2} (E - E_0)}$ le nombre d'onde du photoélectron où m_e est la masse de l'électron, E l'énergie du photon incident et E_0 l'énergie d'ionisation de l'élément.

- S_0^2 : le facteur de réduction d'amplitude dû aux effets multiélectroniques.
- i : l'indice référant à un chemin de diffusion.
- N_i : le nombre de chemins i identiques pour un atome central donné. Pour des chemins de diffusion simple ($A \rightarrow B \rightarrow A$), cela correspond au nombre d'atomes B identiques à une même distance de l'atome central A. Pour des chemins de diffusion multiple, il faut prendre en compte les différentes possibilités correspondant au même chemin. Ainsi, le chemin $A \rightarrow B \rightarrow C \rightarrow A$ peut également être parcouru dans le sens $A \rightarrow C \rightarrow B \rightarrow A$, le N associé est donc égal à deux. N est un nombre positif. Il peut ne pas être entier si tous les atomes absorbateurs n'ont pas le même environnement car il est ramené à un atome absorbeur et se rapporte donc à un environnement moyen.
- $f_i(k)$: l'amplitude de rétrodiffusion de l'onde.
- $R_i(k)$: la moitié de la longueur du chemin parcouru par le photoélectron entre son éjection de l'atome central et sa réabsorption par ce même atome. Pour un chemin de diffusion simple $A \rightarrow B \rightarrow A$ qui est le cas le plus usuel, cela correspond à la distance interatomique A-B. Pour un chemin de type $A \rightarrow B \rightarrow C \rightarrow A$, il s'agit de la moitié de la longueur du chemin A-B-C-A.
- $\lambda(k)$: le libre parcours moyen du photoélectron. Il correspond à la longueur moyenne que le photoélectron peut parcourir avant de subir des phénomènes autres que la diffusion élastique et avant que le trou de cœur soit comblé.
- σ^2 : le facteur de Debye-Waller. Celui-ci correspond à la variance de R. Il rend compte du désordre dû à l'agitation thermique et à l'éventuelle inhomogénéité du matériau.
- $\delta(k)$: le déphasage pouvant être introduit par l'atome central, les atomes rétrodiffuseurs ou les contributions anharmoniques dues au désordre.

2.7.2. Mise en œuvre expérimentale

Les mesures d'absorption X sont réalisées aux seuils K du Ca (4038,5 eV) et du Ti (4966 eV) sur la ligne LUCIA du synchrotron SOLEIL (Saint Aubin, France) (Flank et al., 2006). L'anneau de stockage fonctionne à une énergie de 2,75 GeV et un courant de 450 mA.

XANES aux seuils K du Ti et du Ca

Pour les deux seuils, les spectres XANES sont enregistrés d'environ 40 eV avant le seuil jusqu'à environ 200eV après le seuil. Le pas de mesure est adapté afin d'avoir un pas fin et donc une bonne résolution au niveau du pré-pic et du seuil. Au niveau du pré-seuil et des plus hautes énergies qui sont des zones utiles à la normalisation mais pour lesquelles il n'est pas nécessaire d'avoir une bonne résolution, un pas plus large est utilisé afin de limiter la durée d'enregistrement d'un spectre (Tableau 2.7).

Début (eV)	Fin (eV)	Pas (eV)	Début (eV)	Fin (eV)	Pas (eV)
4000	4035	2	4920	4960	2
4037	4044	0,2	4962	4978	0,1
4044,2	4069	0,3	4978,1	5015	0,2
4069,3	4120	0,5	5015,2	5050	0,5
4120,5	4200	1	5050,5	5200	1

Tableau 2.7 : Pas de mesure utilisés pour l'enregistrement des spectres XANES aux seuils K du Ca (à gauche) et du Ti (à droite)

Les mesures sont effectuées en mode fluorescence qui est un mode de détection indirect : c'est l'intensité du signal fluorescent lié à la désexcitation de l'atome absorbeur excité qui est mesurée. La profondeur sondée est de l'ordre de la dizaine de micromètres. L'énergie du faisceau incident est sélectionnée à l'aide d'un monochromateur à double réflexion de Bragg composé de deux cristaux. La résolution en énergie dépend de la nature des cristaux et des plans réticulaires utilisés pour la diffraction (réflexion). Pour le seuil K du Ti, le monochromateur utilisé est un double cristal de Si(311) car c'est celui qui permet d'obtenir la meilleure résolution (0,15 eV à 5 keV). Pour le seuil K du Ca, il n'est pas possible d'utiliser ce monochromateur du fait de limitations angulaires. Les mesures sont donc réalisées avec un monochromateur Si(111) qui donne une résolution théorique de 0,57 eV à 4 keV. Le temps de comptage et la position du détecteur sont adaptés à la concentration de l'échantillon en éléments absorbants. Pour chaque échantillon, 3 spectres sont enregistrés pour être moyennés. Moyenner les spectres permet d'améliorer le rapport signal/bruit qui est proportionnel à la racine du nombre de spectres.

Les échantillons en poudre sont collés sur des pastilles de scotch au carbone (Figure 2.11, (1)) et leurs spectres sont enregistrés avec un faisceau incident de quelques millimètres de large. Des échantillons massifs partiellement hydratés sont également étudiés. Pour ces échantillons massifs qui sont des sections de grains de laitier partiellement hydratés enrobés dans un plot de résine (Figure 2.11, (2)), des spectres XANES sont enregistrés sur différentes zones d'intérêt avec un micro-faisceau incident focalisé de $4 \times 3 \mu\text{m}^2$. Il est ainsi possible de comparer l'environnement de l'élément étudié (Ca ou Ti) en différents points de l'échantillon et en particulier de comparer les parties hydratées des grains avec les parties non-hydratées. Afin de pouvoir localiser les zones d'intérêt (zone de cœur non-hydratée, zone hydratée, zone concentrée en Ca,...), une cartographie de fluorescence X de l'échantillon est effectuée. Cette cartographie est enregistrée directement sur la ligne LUCIA avec le micro-faisceau. Il est ainsi possible de localiser des zones d'intérêt préalablement repérées par microscopie électronique à balayage (voir Annexe A1). Par exemple, les zones hydratées sont identifiables à leur faible concentration en Ca, Al, S et Ti par rapport aux zones de cœur.

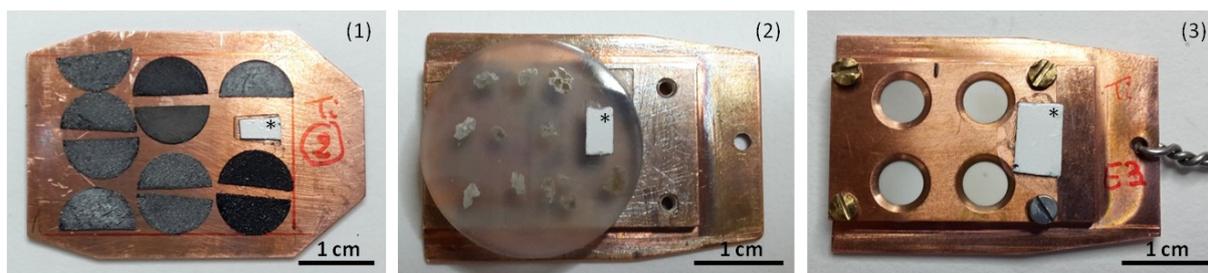


Figure 2.11 : Échantillons pour mesures XAS.

- (1) Échantillons en poudre collés sur du scotch carbone pour mesure XANES.
 (2) Sections polies d'échantillons massifs enrobés dans un plot de résine pour mesure XANES.
 (3) Pastille d'échantillons dans une matrice cellulose pour les mesures EXAFS à froid.
 * « Papier blanc » fluorescent sous rayons X. Ce papier permet de localiser à l'écran le faisceau incident avant de faire les pointés sur les échantillons ou zones à analyser.

EXAFS aux seuils K du Ti et du Ca

Les spectres EXAFS sont enregistrés avec un monochromateur Si(111) pour les deux seuils afin de maximiser le flux et d'améliorer ainsi le rapport signal/bruit. Les mesures sont réalisées à froid à l'aide d'un cryostat à azote liquide (77K) pour limiter le désordre lié à l'agitation thermique. Au seuil K du Ti, les spectres sont enregistrés entre 4920 eV et 6000 eV. Pour le seuil K du Ca, on se place entre 3970 eV et 4900 eV. Le pas de mesure est adapté afin d'être plus fin aux faibles énergies qu'aux hautes énergies (Tableau 2.8). En effet, lorsque les spectres seront traités en fonction du nombre d'onde (k) et non plus de l'énergie (E), la partie à basse énergie sera dilatée. Pour chaque échantillon, 6 à 8 spectres sont enregistrés pour être moyennés.

Début (eV)	Fin (eV)	Pas (eV)	Temps de comptage (s/pas)	Début (eV)	Fin (eV)	Pas (eV)	Temps de comptage (s/pas)
3970	4035	2	1	4920	4960	2	1
4035,5	4069	0,5	1	4960,5	4990	0,5	1
4070	4300	1	2	4992	5100	2	2
4302	4900	2	4	5102	5300	2	4
				5303	6000	3	6

Tableau 2.8 : Paramètres de mesure utilisés pour l'enregistrement des spectres EXAFS aux seuils K du Ca (à gauche) et du Ti (à droite)

Le signal EXAFS a une intensité faible aux hautes énergies à cause de la décroissance exponentielle avec k et du désordre à longue distance pour les verres. Il est donc nécessaire de faire des acquisitions plus longues à hautes énergies (Tableau 2.8) et d'enregistrer un nombre plus important de spectres que pour les mesures XANES afin d'obtenir un bon rapport signal/bruit.

Les échantillons et références ayant une teneur élevée en Ca (environ 30 %mass. de Ca pour les laitiers et jusqu'à 40 %mass. pour les références), les spectres EXAFS au seuil K du Ca sont enregistrés en mode transmission : c'est l'intensité du signal ayant traversé l'échantillon qui est mesurée. Toute l'épaisseur de l'échantillon est alors sondée. Pour le seuil K du Ti, les spectres EXAFS des références concentrées en Ti sont également enregistrés en transmission mais ceux des échantillons, peu concentrés en Ti, sont réalisés en fluorescence. En effet, la détection en transmission n'est pas assez sensible pour des échantillons peu concentrés car leur absorbance est trop faible (saut de seuil trop faible). A l'inverse, pour un échantillon concentré (%élément absorbant $\gg 1\%$), la détection par fluorescence n'est pas adaptée car une partie du signal émis par l'échantillon peut être réabsorbé (auto-absorption) ce qui induit une non linéarité : le rapport de l'intensité de fluorescence sur l'intensité du signal incident n'est plus proportionnel à l'absorbance de l'échantillon. Quel que soit le mode de détection, transmission ou fluorescence, les échantillons sont préparés sous forme de pastilles (Figure 2.11, (3)).

Pour les mesures en transmission, la quantité d'échantillon est calculée de sorte à avoir un saut d'absorption important au niveau du seuil sans pour autant avoir une transmission totale trop faible qui serait difficile à mesurer par le détecteur ou aurait un mauvais rapport signal/bruit. On cherche ainsi idéalement à avoir $1 < \mu(E)x < 4$ tout au long de la mesure et $\Delta\mu(E_0)x \approx 1$ au niveau du seuil avec $\mu(E)$ l'absorbance de l'échantillon à une énergie E et x son épaisseur. Il n'est en général pas possible de trouver une épaisseur de pastille permettant de satisfaire à ces deux conditions et il faut alors opter pour un compromis. L'épaisseur calculée permet de connaître la masse d'échantillon à mettre dans la pastille. Cependant cette épaisseur est usuellement de quelques dizaines de micromètres. Comme il n'est pas possible de réaliser des pastilles aussi fines, de la poudre de cellulose est ajoutée. Celle-ci joue le rôle de matrice non-absorbante et sa quantité est ajustée en fonction de la masse d'échantillon afin d'obtenir des pastilles faisant toujours la même épaisseur. L'échantillon et la cellulose sont longuement mélangés par broyage pour garantir l'homogénéité de la pastille et l'absence de « trou » c'est-à-dire de zone ne contenant que de la cellulose et qui laisserait donc entièrement passer le faisceau sans l'absorber et fausserait la mesure.

Pour les mesures en fluorescence, il est également nécessaire d'avoir des échantillons sous forme de pastilles. En effet, il n'est pas possible d'utiliser de scotch au carbone comme pour les mesures à température ambiante car celui-ci ne résiste pas aux basses températures. Les pastilles sont réalisées par mélange homogène de l'échantillon avec de la poudre de cellulose. L'ajout de cellulose est nécessaire pour assurer la cohésion de la pastille. La quantité de cellulose est cependant limitée autant que possible afin de ne pas diluer l'échantillon déjà peu concentré en élément absorbant. Les pastilles sont ainsi réalisées avec une masse de cellulose égale à la masse d'échantillon.

2.7.3. Traitement des spectres

XANES aux seuils K du Ti et du Ca

Les spectres XANES bruts enregistrés par fluorescence sont notés FY pour *fluorescence yield*. Le temps mort du détecteur est corrigé (FYc) et le signal obtenu est divisé par l'intensité du faisceau

incident (F_{Yc}/I_0). Ce spectre est ensuite normalisé à l'aide du logiciel ATHENA (Ravel et Newville, 2005) de sorte que l'intensité avant seuil soit nulle et que l'intensité converge vers 1 aux hautes énergies. Les trois spectres d'un même échantillon sont moyennés. Pour les références concentrées en Ti ou en Ca, l'auto-absorption est corrigée avec le même logiciel. Il est également vérifié que l'auto-absorption est négligeable pour les échantillons.

Pour les spectres XANES au seuil K du Ti, l'intensité et la position du pré-pic sont déterminées par ajustement par une base arctangente et un pic lorentzien. Ce modèle est choisi pour pouvoir comparer les résultats à ceux de la littérature et en particulier aux travaux de Farges et al. (1996). Au seuil K du Ca, le pré-pic est ajusté par une base arctangente et un pic pseudo-voigt pour être comparé avec le travail de Cicconi et al. (2016). Tous ces ajustements sont réalisés avec le logiciel Fityk (Wojdyr, 2010).

Lorsqu'elles sont étudiées, la position du seuil est définie comme l'énergie pour laquelle l'intensité vaut 0,5 et la position de la raie blanche comme celle où la dérivée du spectre s'annule.

EXAFS aux seuils K du Ti et du Ca

Les spectres EXAFS sont traités avec les logiciels ATHENA et ARTEMIS (Ravel et Newville, 2005). Les oscillations EXAFS sont extraites de la partie post-seuil du spectre XAS. Le spectre χ ainsi obtenu est tracé en fonction du nombre d'onde k et pondéré par un facteur k^2 . Cette pondération permet d'intensifier le spectre aux grands nombres d'onde. Le facteur k^2 est préféré à k^3 pour permettre d'obtenir de l'information aux grands nombres d'onde sans trop exacerber le bruit. La transformée de Fourier de ce signal est effectuée après avoir appliqué une fenêtre d'apodisation de type Kaiser-Bessel. Cela permet d'obtenir une fonction de distribution pseudo-radiale R dans l'espace réel.

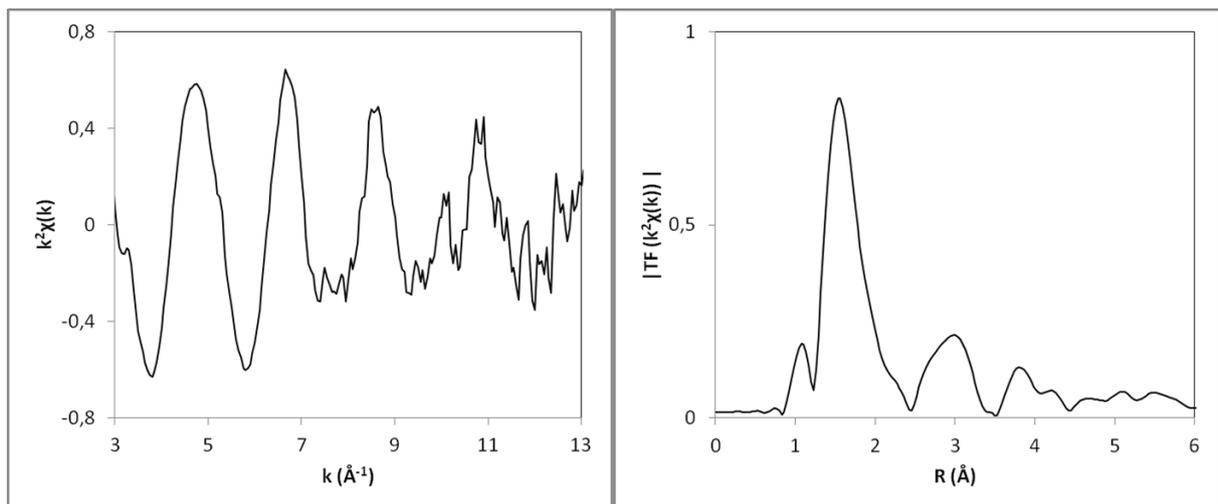


Figure 2.12 : Spectre EXAFS au seuil K du Ti du verre $K_2O.TiO_2.2SiO_2$
 (gauche) EXAFS normalisé $\chi(k)$ pondéré par k^2 .
 (droite) Fonction de distribution pseudo-radiale obtenue par transformée de Fourier de $k^2\chi(k)$.

Afin de quantifier les données EXAFS et de déterminer la distance entre l'atome absorbeur et ses voisins ainsi que le nombre de voisins, un ajustement des données expérimentales est réalisé à l'aide de spectres calculés à partir de modèles structuraux. Pour cela, les chemins de diffusion sont calculés à partir d'une structure modèle puis leurs paramètres sont affinés pour ajuster les données expérimentales.

2.8. Fonction de distribution de paires (PDF)

L'analyse par fonction de distribution de paires est ici utilisée pour étudier le réseau vitreux des laitiers industriels ou de synthèse. Il permet une vision globale du réseau en donnant accès aux différentes distances interatomiques présentes dans le matériau.

2.8.1. Principe de la PDF

La fonction de distribution de paires (*Pair Distribution Function* ou PDF) rend compte des distances interatomiques existant au sein d'un matériau. Chaque paire d'atomes donne lieu à un pic dont la position est égale à la distance r entre ces deux atomes. Les contributions de toutes les paires s'additionnent pour former la PDF. En raison des vibrations thermiques et du désordre structural qui peut exister dans le matériau, la distance entre deux atomes peut être plus ou moins distribuée autour d'une valeur moyenne ce qui conduit à un pic ayant une largeur plus ou moins importante. L'intensité du pic est quant à elle proportionnelle au produit des facteurs de diffusion des atomes formant la paire.

Contrairement à la spectroscopie EXAFS qui ne donne accès qu'aux paires atomiques réalisées avec l'atome au seuil duquel la mesure est effectuée, la PDF résulte du signal de toutes les paires atomiques du matériau. Elle permet ainsi d'obtenir des informations sur différents éléments et sur la structure globale. Cependant, pour un matériau contenant de multiples éléments et ayant une structure composée de nombreuses distances différentes, la superposition des pics de toutes les paires peut donner lieu à une PDF complexe à analyser.

La PDF est ici déterminée à partir de diagrammes de diffraction de rayons X mais elle peut également être calculée à partir de diagrammes de diffraction de neutrons. Elle peut être mesurée pour des matériaux cristallins ou non. Pour des matériaux amorphes, elle permet d'analyser l'ordre à courte distance qui n'est pas accessible en diffraction des rayons X classique. Dans le cas d'un verre silicaté, on observe ainsi des pics à courte distance qui correspondent aux paires Si-O des tétraèdres ($r \approx 1,6 \text{ \AA}$). La PDF d'un matériau qui ne possède pas d'ordre à longue distance (Figure 2.13) est caractérisée par la présence de pics pour des petites valeurs de r . Ceux-ci s'élargissent et diminuent en intensité lorsque r augmente. Pour des grandes valeurs de r , la PDF est nulle.

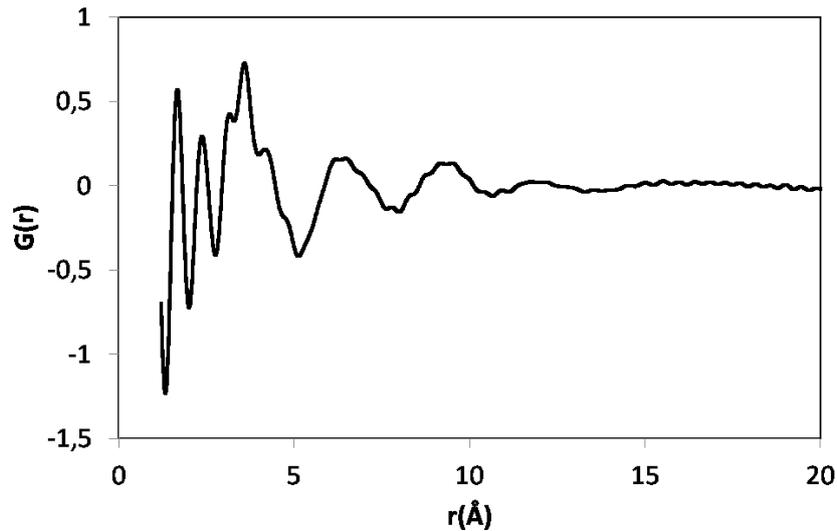


Figure 2.13 : Fonction de distribution de paires d'un matériau amorphe (laitier industriel), présentant un ordre à courte distance mais pas à longue distance.

La PDF peut être calculée à partir d'un diffractogramme de rayons X dont l'intensité expérimentale sera notée $I_{exp}(Q)$ avec $Q = 4\pi \frac{\sin \theta}{\lambda}$, le vecteur de diffusion. Cette intensité dépend de plusieurs contributions :

$$I_{exp}(Q) = I_C(Q) + I_I(Q) + I_{DM}(Q) + I_{FC}(Q)$$

Avec :

- I_C la contribution provenant de la diffusion cohérente
- I_I celle provenant de la diffusion inélastique
- I_{DM} celle provenant de la diffusion multiple
- I_F celle provenant du fond continu

Afin d'isoler la partie provenant de la diffusion cohérente, il est nécessaire de soustraire toutes les autres. La partie liée au fond continu est déterminée par la mesure d'un « blanc » comme par exemple le capillaire vide dans le cas d'une mesure sur poudre dans un capillaire. Les autres contributions peuvent être éliminées à l'aide de logiciels adaptés tels que PDFgetx3 (Juhás et al., 2013).

Une fois l'intensité cohérente $I_C(Q)$ obtenue, celle-ci est normalisée par la moyenne des facteurs de diffusion f pour obtenir la fonction de structure totale $S(Q)$

$$S(Q) = \frac{I(Q) - \langle f^2 \rangle + \langle f \rangle^2}{\langle f \rangle^2}$$

La fonction de structure réduite $F(Q)$ est alors définie par :

$$F(Q) = Q[S(Q) - 1]$$

La fonction de distribution de paires $G(r)$ est enfin obtenue en faisant la transformée de Fourier de $F(Q)$ (Egami et Billinge, 2003; Farrow et Billinge, 2009).

$$G(r) = \frac{2}{\pi} \int_0^{\infty} Q[S(Q) - 1] \sin(Qr) dQ = 4\pi r[\rho(r) - \rho_0]$$

Avec $\rho(r)$ la densité de paires microscopiques et ρ_0 la densité de paires moyenne du matériau. Dans un matériau amorphe, à longue distance $\rho(r)$ converge vers ρ_0 donc $G(r)$ converge vers 0.

La fonction $G(r)$ est parfois appelée fonction de distribution de paires réduite, considérant dans ce cas la fonction de distribution de paires comme la transformée de Fourier de $S(Q)$. Dans ce manuscrit, l'appellation fonction de distribution de paires ou PDF réfèrera à $G(r)$ telle que définie dans l'équation ci-dessus.

En pratique, le diffractogramme est mesuré sur une gamme finie de Q . La transformée de Fourier ne peut donc pas être faite pour Q entre 0 et l'infini. Cela conduit à un élargissement des pics, un amortissement à longue distance et l'apparition d'oscillations dites de coupure. Afin de limiter au maximum ces dégradations, il est donc nécessaire d'effectuer des mesures jusqu'à de grandes valeurs de Q . Dans le cas des rayons X, cela peut être atteint par l'utilisation d'un rayonnement synchrotron. En laboratoire, l'utilisation d'une source au molybdène ($Q_{\max}=17\text{\AA}^{-1}$ pour Mo $K\alpha$) ou à l'argent ($Q_{\max}=22\text{\AA}^{-1}$ pour Ag $K\alpha$) plutôt qu'une source au cuivre ($Q_{\max}=7\text{\AA}^{-1}$ pour Cu $K\alpha$) permet l'obtention de PDF de bonnes qualités.

2.8.2. Mise en œuvre expérimentale

L'étude par analyse de la fonction de distribution de paires présentée ici est effectuée à partir de mesures de diffusion de rayons X à grands angles (Wide angle X-ray Scattering ou WAXS) sur des échantillons en poudre placés dans un capillaire en kapton de 1,5mm de diamètre.

Ces mesures de diffraction ont été réalisées à la plateforme de diffraction des rayons X de l'IMPMC sur un diffractomètre 4-cercles équipé d'un tube scellé en molybdène ($\lambda K\alpha_1 = 0.709319\text{\AA}$, $\lambda K\alpha_2 = 0,713609\text{\AA}$) et d'un détecteur bidimensionnel Sapphire. L'usage de cet instrument habituellement utilisé pour les mesures sur monocristaux en lieu et place d'un diffractomètre de poudre permet de travailler sur de faibles quantités de matière et surtout d'obtenir un diagramme avec un bien meilleur rapport signal/bruit aux grands angles. Dans cette configuration, les données ont été mesurées jusqu'à $Q_{\max}= 15.9\text{\AA}^{-1}$, Q étant l'amplitude du vecteur de diffusion, $Q = 4\pi \frac{\sin \theta}{\lambda}$.

La même stratégie d'acquisition (images prises tous les 2° en 2θ pour obtenir un maximum de recouvrement et une meilleure intégration ensuite) a été utilisée pour l'ensemble des échantillons, y compris pour le capillaire kapton vide, de manière à soustraire son signal à chacune des mesures. La mesure dure environ 5h. L'intégration des images a été réalisée directement avec le programme CrysAlisPro (Rigaku Oxford Diffraction, 2015). Ensuite, le calcul des PDF expérimentales à partir des diagrammes obtenus a été réalisé par Benoît Baptiste avec le programme PDFgetx3 (Juhás et al., 2013).

Références des chapitres 1 et 2

- Aasa, R. (1975). « EPR signal intensity and powder shapes: a reexamination ». *Journal of Magnetic Resonance (1969)* 19, 308- 315.
- AFNOR. (2006). « Norme NF EN 196-1 | Méthodes d'essai des ciments | Partie 1 : Détermination des résistances mécaniques ».
- AFNOR. (2012). « Norme NF EN 197-1 | Ciment | Partie 1 : Composition, spécifications et critères de conformité des ciments courants ».
- Balan, E., Allard, T., Boizot, B., Morin, G. et Muller, J.-P. (2000). « Quantitative measurement of paramagnetic Fe³⁺ in kaolinite ». *Clays and clay minerals* 48, 439- 445.
- Behim, M., Redjel, B. et Jauberthie, R. (2002). « Réactivité du laitier de hauts fourneaux d'Annaba (Algérie) en substitution partielle du ciment ». *Journal de Physique IV (Proceedings)* 12, 223- 228.
- Ben Haha, M., Le Saout, G., Winnefeld, F. et Lothenbach, B. (2011). « Influence of activator type on hydration kinetics, hydrate assemblage and microstructural development of alkali activated blast-furnace slags ». *Cement and Concrete Research* 41, 301- 310.
- Ben Haha, M., Lothenbach, B., Le Saout, G. et Winnefeld, F. (2011). « Influence of slag chemistry on the hydration of alkali-activated blast-furnace slag — Part I: Effect of MgO ». *Cement and Concrete Research* 41, 955- 963.
- Ben Haha, M., Lothenbach, B., Le Saout, G. et Winnefeld, F. (2012). « Influence of slag chemistry on the hydration of alkali-activated blast-furnace slag — Part II: Effect of Al₂O₃ ». *Cement and Concrete Research* 42, 74- 83.
- Beran, A. et Libowitzky, E. (2004). *Spectroscopic methods in Mineralogy*. The Mineralogical Society of Great Britain and Ireland.
- Bergeron, B., Galois, L., Jollivet, P., Angeli, F., Charpentier, T., Calas, G. et Gin, S. (2010). « First investigations of the influence of IVB elements (Ti, Zr, and Hf) on the chemical durability of soda-lime borosilicate glasses ». *Journal of Non-Crystalline Solids* 356, 2315- 2322.
- Bernal, S. A., Rose, V. et Provis, J. L. (2014). « The fate of iron in blast furnace slag particles during alkali-activation ». *Materials Chemistry and Physics* 146, 1- 5.
- Bragg, W. L. (1913). « The structure of some crystals as indicated by their diffraction of X-rays ». *Proceedings of the Royal Society of London. Series A, Containing papers of a mathematical and physical character* 89, 248- 277.
- Brunelot, R. (1988). *Utilisation du laitier de Haut Fourneau et de la scorie LD*. Commission des Communautés Européennes.
- Bunker, B. C. (1994). « Molecular mechanisms for corrosion of silica and silicate glasses ». *Journal of Non-Crystalline Solids* 179, 300- 308.

- Calas, G., Brown, G. E., Waychunas, G. A. et Petiau, J. (1987). « X-ray absorption spectroscopic studies of silicate glasses and minerals ». *Physics and Chemistry of Minerals* 15, 19- 29.
- Calas, G., Cormier, L., Galoisy, L. et Jollivet, P. (2002). « Structure–property relationships in multicomponent oxide glasses ». *Comptes Rendus Chimie* 5, 831–843.
- Centre Technique et de Promotion des Laitiers sidérurgiques (CTPL). (2004). « Laitier de Haut-Fourneau Vitrifié (granulé ou bouleté) ».
- Chapelle, J. (1958). *Attaque sulfo-calcique des laitiers et des pouzzolanes*. Imprimerie Centrale de l'Ortois-Orras.
- Chen, W. et Brouwers, H. J. H. (2007a). « The hydration of slag, part 1: reaction models for alkali-activated slag ». *Journal of Materials Science* 42, 428- 443.
- Chen, W. et Brouwers, H. J. H. (2007b). « The hydration of slag, part 2: reaction models for blended cement ». *Journal of Materials Science* 42, 444- 464.
- Chen, W., Brouwers, H. J. H. et Shui, Z. H. (2007). « Three-dimensional computer modeling of slag cement hydration ». *Journal of Materials Science* 42, 9595- 9610.
- Cicconi, M. R., de Ligny, D., Gallo, T. M. et Neuville, D. R. (2016). « Ca neighbors from XANES spectroscopy: A tool to investigate structure, redox, and nucleation processes in silicate glasses, melts, and crystals ». *American Mineralogist* 101, 1232- 1235.
- Ciments Calcia. (s. d.). « La fabrication du ciment ».
- Clark, D. E. et Zaitos, B. K. (1992). « Corrosion of glass, ceramics and ceramic superconductors: principles, testing, characterization and applications ».
- Cormier, L., Dargaud, O., Menguy, N., Henderson, G. S., Guignard, M., Trcera, N. et Watts, B. (2011). « Investigation of the Role of Nucleating Agents in MgO–SiO₂–Al₂O₃–SiO₂–TiO₂ Glasses and Glass-Ceramics: A XANES Study at the Ti K- and L_{2,3}-Edges ». *Crystal Growth & Design* 11, 311- 319.
- Cormier, L., Gaskell, P. H., Calas, G. et Soper, A. K. (1998). « Medium-range order around titanium in a silicate glass studied by neutron diffraction with isotopic substitution ». *Physical Review B* 58, 11322- 11330.
- Cormier, L., Ghaleb, D., Neuville, D. R., Delaye, J.-M. et Calas, G. (2003). « Chemical dependence of network topology of calcium aluminosilicate glasses: a computer simulation study ». *Journal of Non-Crystalline Solids* 332, 255- 270.
- Cormier, L., Neuville, D. R. et Calas, G. (2000). « Structure and properties of low-silica calcium aluminosilicate glasses ». *Journal of Non-Crystalline Solids* 274, 110- 114.
- Crovisier, J.-L., Advocat, T. et Dussossoy, J.-L. (2003). « Nature and role of natural alteration gels formed on the surface of ancient volcanic glasses (Natural analogs of waste containment glasses) ». *Journal of Nuclear Materials* 321, 91- 109.

- de Villiers, J., Balan, E., Calas, G., Bessinger, D., Eeckhout, S. et Glatzel, P. (2008). « The determination of Ti₂O₃ in titania slags: a comparison of different methods of analysis ». *Mineral Processing and Extractive Metallurgy* 117, 166- 170.
- Dingwell, D. B., Paris, E., Seifert, F., Mottana, A. et Romano, C. (1994). « X-ray absorption study of Ti-bearing silicate glasses ». *Physics and Chemistry of Minerals* 21, 501- 509.
- Dron, R. (1974). *Mécanisme de la prise du laitier granulé sous activation alcaline* (No. 38). Ministère de l'équipement - Laboratoire des Ponts et Chaussées.
- Du, J. et Cormack, A. (2004). « The medium range structure of sodium silicate glasses: a molecular dynamics simulation ». *Journal of Non-Crystalline Solids* 349, 66- 79.
- Eaton, G. R., Eaton, S. S., Barr, D. P. et Weber, R. T. (2010). *Quantitative EPR*. Springer Science & Business Media.
- Egami, T. et Billinge, S. J. (2003). *Underneath the Bragg peaks: structural analysis of complex materials*. Elsevier.
- Elakneswaran, Y., Owaki, E., Miyahara, S., Ogino, M., Maruya, T. et Nawa, T. (2016). « Hydration study of slag-blended cement based on thermodynamic considerations ». *Construction and Building Materials* 124, 615- 625.
- Farges, F., Brown, G. E., Navrotsky, A., Gan, H. et Rehr, J. J. (1996). « Coordination chemistry of Ti (IV) in silicate glasses and melts: II. Glasses at ambient temperature and pressure ». *Geochimica et Cosmochimica Acta* 60, 3039- 3053.
- Farges, F., Brown, G. E. et Rehr, J. J. (1996). « Coordination chemistry of Ti (IV) in silicate glasses and melts: I. XAFS study of titanium coordination in oxide model compounds ». *Geochimica et Cosmochimica acta* 60, 3023- 3038.
- Farrow, C. L. et Billinge, S. J. (2009). « Relationship between the atomic pair distribution function and small-angle scattering: implications for modeling of nanoparticles ». *Acta Crystallographica Section A: Foundations of Crystallography* 65, 232- 239.
- Flank, A.-M., Cauchon, G., Lagarde, P., Bac, S., Janousch, M., Wetter, R., Dubuisson, J.-M., et al. (2006). « LUCIA, a microfocus soft XAS beamline ». *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms* 246, 269- 274.
- Flower, D. J. M. et Sanjayan, J. G. (2007). « Green house gas emissions due to concrete manufacture ». *The International Journal of Life Cycle Assessment* 12, 282- 288.
- Frugier, P., Gin, S., Minet, Y., Chave, T., Bonin, B., Godon, N., Lartigue, J.-E., et al. (2008). « SON68 nuclear glass dissolution kinetics: Current state of knowledge and basis of the new GRAAL model ». *Journal of Nuclear Materials* 380, 8- 21.
- Galoisy, L. et Calas, G. (1993). « Structural environment of nickel in silicate glass/melt systems: Part 1. Spectroscopic determination of coordination states ». *Geochimica et Cosmochimica Acta* 57, 3613- 3626.
- Galoisy, L., Calas, G. et Arrio, M. A. (2001). « High-resolution XANES spectra of iron in minerals and glasses: structural information from the pre-edge region ». *Chemical Geology* 174, 307- 319.

- Gartner, E., Young, J., Damidot, D. et Jawed, I. (2002). « Hydration of Portland cement ». *Structure and performance of cements 2*, 57- 113.
- Greaves, G. N. (1985). « EXAFS and the structure of glass ». *Journal of Non-Crystalline Solids 71*, 203–217.
- Greaves, G. N. et Ngai, K. L. (1995). « Reconciling ionic-transport properties with atomic structure in oxide glasses ». *Physical Review B 52*, 6358.
- Greaves, G. N. et Sen, S. (2007). « Inorganic glasses, glass-forming liquids and amorphizing solids ». *Advances in Physics 56*, 1- 166.
- Gregor, R. B., Lytle, F. W., Sandstrom, D. R., Wong, J. et Schultz, P. (1983). « Investigation of TiO₂-SiO₂ glasses by X-ray absorption spectroscopy ». *Journal of Non-Crystalline Solids 55*, 27- 43.
- Gruyaert, E. (2011). *Effect of Blast-Furnace Slag as Cement Replacement on Hydration Microstructure, Strength and Durability of Concrete*.
- Guignard, M., Cormier, L., Montouillout, V., Menguy, N., Massiot, D. et Hannon, A. C. (2009). « Environment of titanium and aluminum in a magnesium alumino-silicate glass ». *Journal of Physics: Condensed Matter 21*, 375107.
- Henderson, G., Liu, X. et Fleet, M. (2002). « A Ti L-edge X-ray absorption study of Ti-silicate glasses ». *Physics and Chemistry of Minerals 29*, 32- 42.
- Henderson, G. S. (2015). *Spectroscopic Methods in Mineralogy and Material Sciences*. Mineralogical Society of America, Geochemical Society.
- Henderson, G. S. et Fleet, M. E. (1995). « The structure of Ti silicate glasses by micro-Raman spectroscopy ». *The Canadian Mineralogist 33*, 399- 408.
- Heydari, M. Z., Malinen, E., Hole, E. O. et Sagstuen, E. (2002). « Alanine radicals. 2. The composite polycrystalline alanine EPR spectrum studied by ENDOR, thermal annealing, and spectrum simulations ». *The Journal of Physical Chemistry A 106*, 8971- 8977.
- Hoening, V., Hoppe, H. et Emberger, B. (2007). « Carbon capture technology-options and potentials for the cement industry ». *PCA R&D Serial 3022*, 98.
- Houzé, C. (2013). *Étude de la valorisation des laitiers de l'industrie sidérurgique et de production des alliages silico manganèse*. Paris Est.
- Huang, P. Y., Kurasch, S., Srivastava, A., Skakalova, V., Kotakoski, J., Krasheninnikov, A. V., Hovden, R., et al. (2012). « Direct imaging of a two-dimensional silica glass on graphene ». *Nano letters 12*, 1081- 1086.
- Humphreys, K. et Mahasenana, M. (2002). « Towards a sustainable cement industry-Substudy 8: Climate Change ». *World Business Council for Sustainable Development 2*.
- Infociments. (2018). « Infociments 2018 - L'essentiel ».
- Jacquemot, F. (2014, novembre 27). *Accélération du durcissement des liants à base de laitier de haut fourneau pour les produits préfabriqués en béton*. Lille 1.

-
- Jollivet, P., Calas, G., Galoisy, L., Angeli, F., Bergeron, B., Gin, S., Ruffoni, M. P. et Trcera, N. (2013). « An enhanced resolution of the structural environment of zirconium in borosilicate glasses ». *Journal of Non-Crystalline Solids* 381, 40- 47.
- Jollivet, P., Galoisy, L., Calas, G., Angeli, F., Gin, S., Ruffoni, M. et Trcera, N. (2019). « Zirconium local environment in simplified nuclear glasses altered in basic, neutral or acidic conditions: Evidence of a double-layered gel ». *Journal of Non-Crystalline Solids* 503, 268- 278.
- Juhás, P., Davis, T., Farrow, C. L. et Billinge, S. J. (2013). « PDFgetX3: a rapid and highly automatable program for processing powder diffraction data into total scattering pair distribution functions ». *Journal of Applied Crystallography* 46, 560- 566.
- Krzystek, J., Sienkiewicz, A., Pardi, L. et Brunel, L. (1997). « DPPH as a Standard for High-Field EPR ». *Journal of magnetic resonance* 125, 207- 211.
- Kusabiraki, K. (1987). « Infrared and raman spectra of vitreous silica and sodium silicates containing titanium ». *Journal of Non-Crystalline Solids* 95- 96, 411- 417.
- Le Bourhis, E. (2008). *Glass: Mechanics and Technology*. Weinheim: Wiley-VCH.
- Le Chatelier, H. (1882). « Recherches expérimentales sur la constitution des ciments et la théorie de leur prise ». *Paris Acad. Sci. Compt. Rend* 94, 867- 869.
- Le Cornec, D., Wang, Q., Galoisy, L., Renaudin, G., Izoret, L. et Calas, G. (2017). « Greening effect in slag cement materials ». *Cement and Concrete Composites*.
- Le Losq, C., Neuville, D. R., Chen, W., Florian, P., Massiot, D., Zhou, Z. et Greaves, G. N. (2017). « Percolation channels: a universal idea to describe the atomic structure and dynamics of glasses and melts ». *Scientific Reports* 7.
- Lee, S. K. et Stebbins, J. F. (1999). « The degree of aluminum avoidance in aluminosilicate glasses ». *American Mineralogist* 84, 937- 945.
- Lee, S. K. et Sung, S. (2008). « The effect of network-modifying cations on the structure and disorder in peralkaline Ca–Na aluminosilicate glasses: O-17 3QMAS NMR study ». *Chemical Geology* 256, 326- 333.
- Libourel, G., Geiger, C. A., Merwin, L. et Sebal, A. (1992). « ²⁹Si and ²⁷Al MAS-NMR spectroscopy of glasses in the system CaSiO₃-MgSiO₃-Al₂O₃ ». *Chemical Geology* 96, 387- 397.
- Loewenstein, W. (1954). « The distribution of aluminum in the tetrahedra of silicates and aluminates ». *American Mineralogist: Journal of Earth and Planetary Materials* 39, 92- 96.
- Lombard, P., Ollier, N. et Boizot, B. (2011). « EPR study of Ti³⁺ ions formed under beta irradiation in silicate glasses ». *Journal of Non-Crystalline Solids* 357, 1685- 1689.
- Low, C. A. (1980). *Sulphate resistance of slag cements*. McMaster University.
- McMillan, P. (1984). « Structural studies of silicate glasses and melts—applications and limitations of Raman spectroscopy ». *American Mineralogist* 69, 622- 644.
-

- Moringa, K., Yoshida, H. et Takebe, H. (1994). « Compositional dependence of absorption spectra of Ti³⁺ in silicate, borate, and phosphate glasses ». *Journal of the American Ceramic Society* 77, 3113- 3118.
- Mysen, B. et Neuville, D. (1995). « Effect of temperature and TiO₂ content on the structure of Na₂Si₂O₅-Na₂Ti₂O₅ melts and glasses ». *Geochimica et Cosmochimica Acta* 59, 325–342.
- Mysen, B. O., Ryerson, F. J. et Virgo, D. (1980). « The influence of TiO₂ on the structure and derivative properties of silicate melts ». *American Mineralogist* 65, 1150–1165.
- Mysen, B. et Richet, P. (2005). *Silicate Glasses and Melts: Properties and Structure*, 1. ed. Amsterdam: Elsevier.
- Neuville, D. R., Cormier, L. et Caurant, D. (2013). *Du verre au cristal: Nucléation, croissance et démixtion, de la recherche aux applications*. EDP sciences.
- Neuville, D. R., Cormier, L., Flank, A.-M., Briois, V. et Massiot, D. (2004). « Al speciation and Ca environment in calcium aluminosilicate glasses and crystals by Al and Ca K-edge X-ray absorption spectroscopy ». *Chemical Geology* 213, 153- 163.
- Neuville, D. R., Cormier, L. et Massiot, D. (2006). « Al coordination and speciation in calcium aluminosilicate glasses: Effects of composition determined by ²⁷Al MQ-MAS NMR and Raman spectroscopy ». *Chemical Geology* 229, 173- 185.
- Newlands, K. C., Foss, M., Matchei, T., Skibsted, J. et Macphee, D. E. (2017). « Early stage dissolution characteristics of aluminosilicate glasses with blast furnace slag- and fly-ash-like compositions ». *Journal of the American Ceramic Society*.
- Okuno, M. et Marumo, F. (1993). « The structure analyses of pyrope (Mg₃Al₂Si₃O₁₂) and grossular (Ca₃Al₂Si₃O₁₂) glasses by X-ray diffraction method ». *Mineralogical Journal* 16, 407- 415.
- Ollivier, J.-P. et Vichot, A. (2008). *La durabilité des bétons: bases scientifiques pour la formulation de bétons durables dans leur environnement*. Presses de l'école nationale des Ponts et chaussées.
- Osipov, A. A., Korinevskaya, G. G., Osipova, L. M. et Muftakhov, V. A. (2012). « Titanium coordination in TiO₂-Na₂O-SiO₂ glasses of xTiO₂ · (100 – x) [2Na₂O · 3SiO₂] (0 ≤ x ≤ 30) composition based on Raman spectroscopy ». *Glass Physics and Chemistry* 38, 357- 360.
- Özbay, E., Erdemir, M. et Durmuş, H. İ. (2016). « Utilization and efficiency of ground granulated blast furnace slag on concrete properties – A review ». *Construction and Building Materials* 105, 423- 434.
- Pal, S. C., Mukherjee, A. et Pathak, S. R. (2003). « Investigation of hydraulic activity of ground granulated blast furnace slag in concrete ». *Cement and Concrete Research* 33, 1481- 1486.
- Parruzot, B., Jollivet, P., Rébiscoul, D. et Gin, S. (2015). « Long-term alteration of basaltic glass: Mechanisms and rates ». *Geochimica et Cosmochimica Acta* 154, 28- 48.
- Péra, J., Ambroise, J. et Chabannet, M. (1999). « Properties of blast-furnace slags containing high amounts of manganese ». *Cement and Concrete Research* 29, 171–177.

- Portal, S. (2001, décembre 19). *Corrosion de verres de silicate analyse texturale de la couche d'altération* (Thèse de doctorat). Université Montpellier II - Sciences et Techniques du Languedoc.
- Ravel, B. et Newville, M. (2005). « ATHENA, ARTEMIS, HEPHAESTUS: data analysis for X-ray absorption spectroscopy using IFEFFIT ». *Journal of synchrotron radiation* 12, 537- 541.
- Rigaku Oxford Diffraction. (2015). *CrysAlisPro 1.171.38.46*.
- Rossano, S., Balan, E., Morin, G., Bauer, J.-P., Calas, G. et Brouder, C. (1999). « 57 Fe Mössbauer spectroscopy of tektites ». *Physics and chemistry of minerals* 26, 530- 538.
- Ruste, J. (2013). « Microscopie électronique à balayage - Principe et équipement ». *Techniques de l'ingénieur. Mesures - Analyses | Techniques d'analyse*.
- San Nicolas, R. et Provis, J. L. (2015). « The Interfacial Transition Zone in Alkali-Activated Slag Mortars ». *Frontiers in Materials* 2.
- Schöler, A., Winnefeld, F., Haha, M. B. et Lothenbach, B. (2017). « The effect of glass composition on the reactivity of synthetic glasses ». *Journal of the American Ceramic Society* 100, 2553- 2567.
- Scholze, H. (1980). *Le verre : nature, structure et propriétés*. Institut du verre.
- Scrivener, K. L., Juilland, P. et Monteiro, P. J. (2015). « Advances in understanding hydration of Portland cement ». *Cement and Concrete Research* 78, 38- 56.
- Seah, M. P. et Dench, W. (1979). « Quantitative electron spectroscopy of surfaces: A standard data base for electron inelastic mean free paths in solids ». *Surface and interface analysis* 1, 2- 11.
- Shelby, J. E. (2007). *Introduction to glass science and technology*. Royal Society of Chemistry.
- Shi, C. et Li, Y. (1989). « Investigation on some factors affecting the characteristics of alkali-phosphorus slag cement ». *Cement and Concrete Research* 19, 527- 533.
- Shimoda, K. et Saito, K. (2007). « Detailed structure elucidation of the blast furnace slag by molecular dynamics simulation ». *ISIJ international* 47, 1275- 1279.
- Shimoda, K., Tobu, Y., Kanehashi, K., Nemoto, T. et Saito, K. (2008). « Total understanding of the local structures of an amorphous slag: Perspective from multi-nuclear (²⁹Si, ²⁷Al, ¹⁷O, ²⁵Mg, and ⁴³Ca) solid-state NMR ». *Journal of Non-Crystalline Solids* 354, 1036- 1043.
- Song, S., Sohn, D., Jennings, H. M. et Mason, T. O. (2000). « Hydration of alkali-activated ground granulated blast furnace slag ». *Journal of Materials Science* 35, 249–257.
- Stebbins, J. F. (1987). « Identification of multiple structural species in silicate glasses by ²⁹Si NMR ». *Nature* 330, 465.
- Sukenaga, S., Florian, P., Kanehashi, K., Shibata, H., Saito, N., Nakashima, K. et Massiot, D. (2017). « Oxygen speciation in multicomponent silicate glasses using through bond double resonance NMR spectroscopy ». *The journal of physical chemistry letters* 8, 2274- 2279.

- Tänzer, R., Buchwald, A. et Stephan, D. (2015). « Effect of slag chemistry on the hydration of alkali-activated blast-furnace slag ». *Materials and Structures* 48, 629- 641.
- Taylor, H. F. W. (1990). *Cement Chemistry*. London: Academic Pr.
- Taylor, H. F. W. (1997). *Cement chemistry*. Thomas Telford Publishing.
- Trcera, N., Cabaret, D., Rossano, S., Farges, F., Flank, A.-M. et Lagarde, P. (2009). « Experimental and theoretical study of the structural environment of magnesium in minerals and silicate glasses using X-ray absorption near-edge structure ». *Physics and Chemistry of Minerals* 36, 241- 257.
- Trcera, N., Rossano, S., Madjer, K. et Cabaret, D. (2011). « Contribution of molecular dynamics simulations and ab initio calculations to the interpretation of Mg K-edge experimental XANES in K₂O–MgO–3SiO₂ glass ». *Journal of Physics: Condensed Matter* 23, 255401.
- Uchikawa, H. (1986). « Effect of blending components on hydration and structure formation », p. 249- 280. Invited Paper, 8th International Congress on the Chemistry of Cement, Rio de Janeiro.
- Van Bokhoven, J. A. et Lamberti, C. (2016). *X-ray absorption and X-ray emission spectroscopy: theory and applications*, Vol. 1. John Wiley & Sons.
- Van Rompaey, G., Bernard, A. et Delplancke, M.-P. (2006, février 17). *Etude de la réactivité des ciments riches en laitier, à basse température et à temps court, sans ajout chloruré*. Université Libre de Bruxelles.
- Vercamer, V., Lelong, G., Hijiya, H., Kondo, Y., Galois, L. et Calas, G. (2015). « Diluted Fe³⁺ in silicate glasses: Structural effects of Fe-redox state and matrix composition. An optical absorption and X-band/Q-band EPR study ». *Journal of Non-Crystalline Solids* 428, 138- 145.
- Vernaz, E., Gin, S., Jegou, C. et Ribet, I. (2001). « Present understanding of R7T7 glass alteration kinetics and their impact on long-term behavior modeling ». *Journal of Nuclear Materials* 298, 27- 36.
- Vernet, C., Demoulian, E., Gourdin, P. et Hawthorn, F. (1980). « Cinétique de l'hydratation des ciments au laitier ».
- Wang, S.-D. et Scrivener, K. L. (2003). « ²⁹Si and ²⁷Al NMR study of alkali-activated slag ». *Cement and Concrete Research* 33, 769- 774.
- Waychunas, G. A. (1987). « Synchrotron Radiation Xanes Spectroscopy of Ti in Minerals: Effects of Ti Bonding Distances, Ti Valence, and Site Geometry on Absorption Edge Structure ». *American Mineralogist; (USA)* 72:1- 2.
- Wojdyr, M. (2010). « Fityk: a general-purpose peak fitting program ». *Journal of Applied Crystallography* 43, 1126- 1128.
- Yarker, C. A., Johnson, P. A. V., Wright, A. C., Wong, J., Greigor, R. B., Lytle, F. W. et Sinclair, R. N. (1986). « Neutron diffraction and exafs evidence for TiO₅ units in vitreous K₂O · TiO₂ · 2SiO₂ ». *Journal of Non-Crystalline Solids* 79, 117- 136.

Zachariasen, W. H. (1932). « The atomic arrangement in glass ». *Journal of the American Chemical Society* 54, 3841- 3851.

Zarzycki, J. (1982). *Les verres et l'état vitreux*. Masson.

Partie A. Étude de laitiers industriels amorphes

Introduction à la partie A

Dans cette partie, nous allons nous intéresser aux laitiers vitrifiés de hauts-fourneaux de façon globale. Pour cela, nous partirons du cas particulier d'un laitier industriel conservé en conditions humides non-contrôlées. Cet exemple nous permettra d'observer l'impact des conditions de conservation du matériau, d'étudier le mécanisme d'hydratation des laitiers industriels et d'identifier les éléments ayant un rôle majeur dans cette réactivité comme le Ca. Nous élargirons ensuite cette étude à des laitiers industriels d'origines et de compositions variées dont nous contrôlerons les conditions de stockage. Nous étudierons la structure de ces laitiers de façon globale et avec une attention particulière à l'environnement du Ca. Pour cela, nous couplerons des études expérimentales et de la modélisation.

Chapitre 3. Cas d'un laitier industriel conservé en conditions humides non contrôlées

L'essentiel du chapitre

- Lorsqu'il est stocké en conditions humides non-contrôlées, le laitier peut s'hydrater partiellement et de manière hétérogène.
- Les hydrates formés avant l'utilisation du laitier comme ajout cimentaire ne participent pas au caractère liant qui sera développé par le ciment au laitier.
- La microscopie électronique à balayage (MEB), couplée à des analyses dispersives en énergie (EDS), permet l'étude de sections de grains partiellement hydratés obtenues après enrobage sous vide dans une résine epoxy.
- Les résultats obtenus montrent que l'hydratation du laitier se fait par un mécanisme de dissolution non-congruente puis re-précipitation.
- Le principal produit d'hydratation est un gel de C-A-S-H. Des cristaux d'ettringite et de calcite peuvent aussi être observés ponctuellement.
- Le calcium est préférentiellement relargué de la structure vitreuse lors de l'hydratation du laitier et participe à la formation des produits d'hydratation. L'étude structurale autour de cet élément pourrait donc permettre une meilleure compréhension de l'impact de la structure vitreuse du laitier sur sa réactivité.

3.1. Introduction

Le laitier de hauts-fourneaux utilisé dans l'industrie cimentière est un matériau vitreux obtenu par granulation brutale dans l'eau (voir 1.2.1). En sortie de granulateur, le laitier est stocké en tas à l'air libre pendant un temps variable, pouvant aller de quelques jours à plusieurs années. Il sera ensuite broyé, séché et mélangé avec du clinker et les ajouts nécessaires pour former les ciments souhaités. Avant ce broyage, le laitier peut donc se trouver dans des conditions d'humidités non-contrôlées dues à l'eau de granulation encore présente dans le matériau et aux éventuelles intempéries, ce qui peut entraîner une hydratation partielle, préliminaire à son utilisation industrielle.

Dans ce chapitre, nous nous appuierons sur le cas particulier d'un laitier qui a été conservé en conditions non-contrôlées pour étudier l'impact des conditions de stockage sur le laitier et identifier les mécanismes d'hydratation de ce matériau. Nous verrons qu'un stockage en milieu humide conduit à une hydratation partielle du laitier. L'imagerie par microscopie électronique à balayage et l'analyse EDS nous permettront ensuite d'identifier les phases en présence et d'en déduire que l'hydratation se fait par un mécanisme de dissolution-reprécipitation. Cette étude de cas montre l'importance du calcium (Ca) dans le mécanisme d'hydratation du laitier, en lien avec les études structurales qui seront faites autour de cet élément, de façon directe (Chapitre 4) ou indirecte avec son rôle autour du titane (Chapitre 5).

3.2. Présentation du matériau

Visuellement, ce laitier présente plusieurs types de grains. Les grains millimétriques de couleur marron, habituels pour les laitiers, sont mélangés avec des grains blancs et noirs de même taille (Figure 3.1, (a, b, c)). Les grains ne sont pas de couleur uniforme, les grains marron pouvant par exemple présenter quelques zones blanches. Il est cependant possible de distinguer des tendances principales. Les grains ont donc été triés pour être analysés séparément.

D'autre part, ce laitier contient aussi des agrégats centimétriques ayant une configuration cœur-coquille avec une coquille blanche cohésive et un cœur marron plus friable, qui est composé de grains millimétriques agrégés (Figure 3.1, (d)). Enfin, quelques agrégats de taille intermédiaire ayant une coquille blanche et un cœur d'une couleur bleu-vert caractéristique des laitiers hydratés en conditions anoxiques (Le Cornec et al., 2017) sont également observés (Figure 3.1, (e)).

	LI α (%mass.)
SiO ₂	37,16%
Al ₂ O ₃	10,56%
Fe ₂ O ₃	0,39%
CaO	41,32%
MgO	6,39%
K ₂ O	0,43%
Na ₂ O	0,31%
SO ₃	2,08%
TiO ₂	1,21%
Mn ₂ O ₃	0,34%
Total	99,77%

Tableau 3.1 : Composition du laitier industriel LI α mesurée par fluorescence X (en %mass.). Ces mesures ont été réalisées par le laboratoire technico-commercial de LafargeHolcim à Viviers (Ardèche, France).

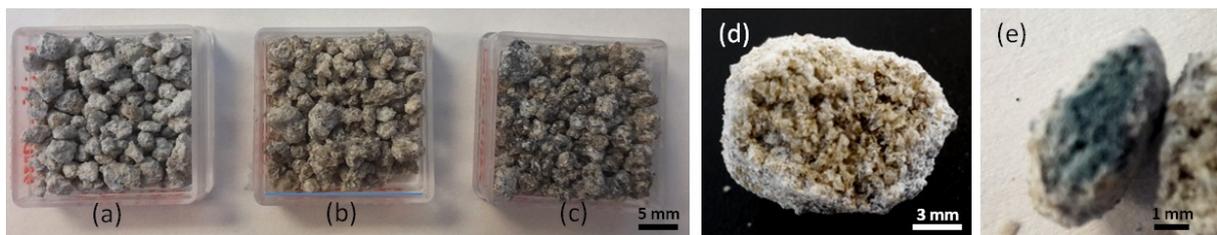


Figure 3.1 : Différents grains du LI α .

(a) Grains millimétriques blancs. (b) Grains millimétriques marron. (c) Grains millimétriques noirs. (d) Agrégats cœur-coquille avec une coquille blanche cohésive et un cœur marron plus friable composé de grains millimétriques agrégés. (e) Agrégat ayant une coquille blanche et un cœur d'une couleur bleu-vert caractéristique des laitiers hydratés en conditions anoxiques.

Les 3 types de grains millimétriques sont broyés séparément et analysés par fluorescence X pour comparer leurs compositions (Tableau 3.2). La question se pose de savoir si l'hétérogénéité de composition entre les grains peut avoir un impact sur la réactivité du matériau. Industriellement, le laitier sera cependant utilisé sous forme broyée ce qui limite les inhomogénéités.

Les analyses par fluorescence X montrent en particulier que les grains noirs sont deux fois plus riches en fer (Fe) que les autres grains. Le Fe n'est donc pas réparti de façon homogène dans le laitier. On peut se demander si le Fe se trouve sous forme de particules nanométriques de fer métallique comme observé par Bernal et al. (2014) dans d'autres laitiers. Cette question n'a cependant pas été approfondie dans cette étude qui s'est plutôt concentrée sur les grains marron, qui correspondent au

laitier non-hydraté, et aux grains blancs. Nous allons en effet montrer que ces derniers sont des grains dont la surface a été hydratée lors du stockage humide. L'étude de ces grains nous permettra ensuite d'identifier les phases en présence et les mécanismes d'hydratation.

LI α	Grains blancs	Grains marron	Grains noirs
SiO ₂	36,88%	36,15%	36,67%
Al ₂ O ₃	10,60%	10,53%	10,36%
Fe ₂ O ₃	0,34%	0,35%	0,72%
CaO	41,24%	39,88%	39,68%
MgO	6,11%	7,63%	7,94%
K ₂ O	0,42%	0,43%	0,41%
Na ₂ O	0,33%	0,25%	0,30%
SO ₃	3,11%	2,49%	2,40%
TiO ₂	1,16%	1,29%	1,34%
Mn ₂ O ₃	0,31%	0,32%	0,37%
Total	99,97%	100,12%	99,48%

Tableau 3.2 : Compositions des différents types de grains du LI α , mesurées par fluorescence X (en pourcentage massique).

Ces mesures ont été réalisées par le laboratoire technico-commercial de LafargeHolcim à Viviers (Ardèche, France).

3.3. Identification de l'hydratation partielle lors du stockage en conditions humides non contrôlées.

3.3.1. Hydratation partielle de grains isolés

L'analyse des grains blancs par diffraction des rayons X (Figure 3.2) montre la présence d'une large bande de diffraction pour $2\theta \in [20^\circ; 40^\circ]$ indiquant qu'ils sont majoritairement amorphes. Ce diffractogramme présente également des pics de faibles intensités qui sont difficiles à attribuer de façon certaine mais qui révèlent la présence de phases cristallisées. Le pic le plus intense pourrait être attribué à de la calcite.

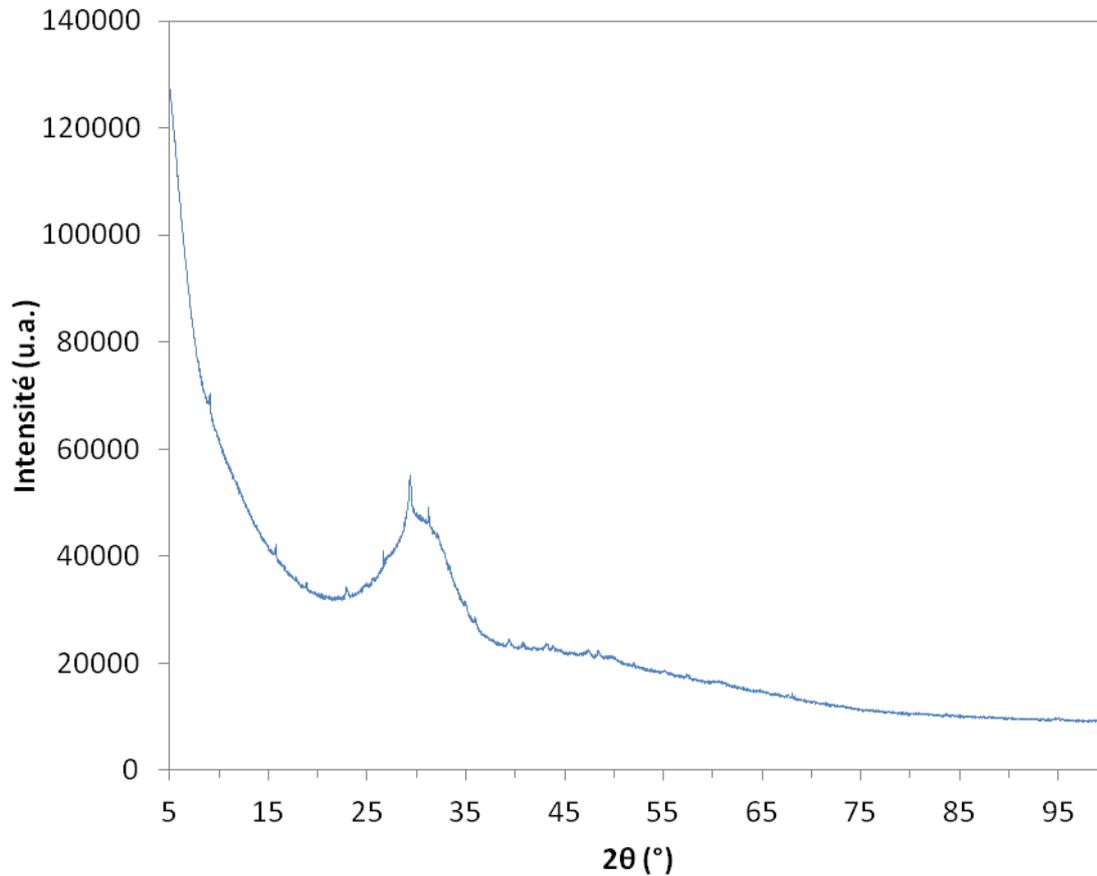


Figure 3.2 : Diffractogramme de rayons X de grains blancs broyés.

Des grains massifs blancs et marron sont étudiés par microscopie électronique à balayage (MEB). Les images des surfaces de ces grains sont présentées en Figure 3.3 et Figure 3.4. La surface des grains blancs est recouverte de composés en forme de baguettes et de mousses. Les mousses pourraient correspondre à la présence d'un gel de C-S-H ou C-A-S-H, produit majoritaire de l'hydratation des laitiers. La forme en baguette, quant à elle, est caractéristique de l'ettringite, produit d'hydratation usuel des laitiers activés (Chen et Brouwers, 2007). Différentes tailles de baguettes, entre 100 nm et 1 μm de large, peuvent être observées sur la Figure 3.3, ce qui reflète la croissance de l'ettringite durant l'hydratation. L'observation de ces différentes phases confirme que les grains blancs sont des grains hydratés, au moins en surface. Contrairement aux grains blancs, les grains marron ne présentent que peu de composés à leur surface (Figure 3.4) ce qui confirme l'hypothèse que les grains marron ne sont pas (ou peu) hydratés.

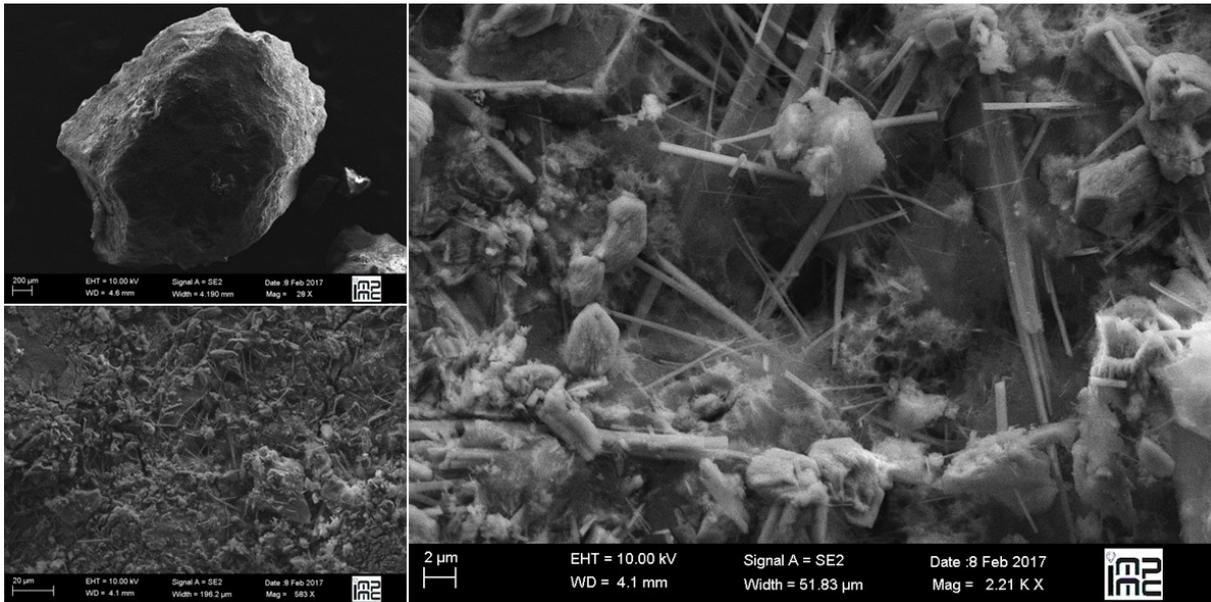


Figure 3.3 : Surface d'un grain blanc du LI α (microscopie électronique à balayage).

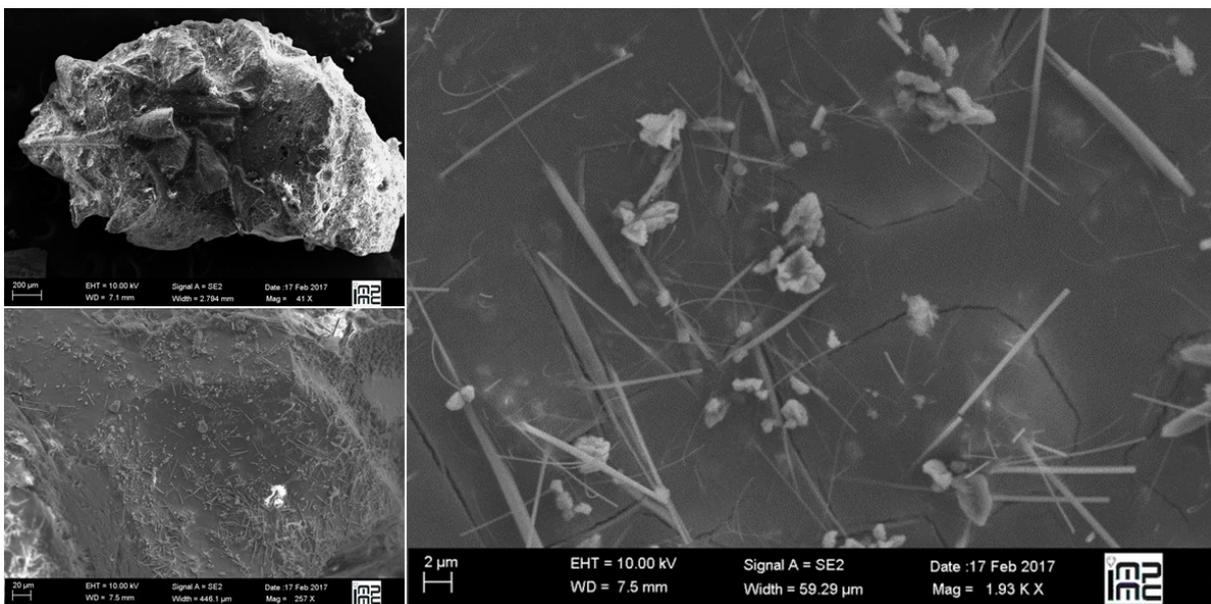


Figure 3.4 : Surface d'un grain marron du LI α (microscopie électronique à balayage).

D'après ces premières analyses et observations, les parties blanches semblent correspondre à du laitier hydraté en raison de l'humidité dans laquelle il a été conservé. Cette couleur blanche est caractéristique des laitiers hydratés à l'air.

La section d'un grain partiellement hydraté (blanc) est réalisée afin d'étudier une vue en coupe du matériau. Elle est présentée en Figure 3.5. L'observation par microscopie électronique à balayage de cette section montre la présence de deux zones distinctes en plus de la résine. D'une part, le cœur correspondant au laitier initial, non-hydraté, noté I sur la figure. Ce laitier contient de nombreuses porosités résultant de sa granulation. D'autre part, une zone de produits d'hydratation, notée P, qui se trouve à la surface du grain et à l'intérieur des porosités. Nous verrons en 3.4.2 qu'elle résulte de la dissolution et reprécipitation du laitier lors de son hydratation.

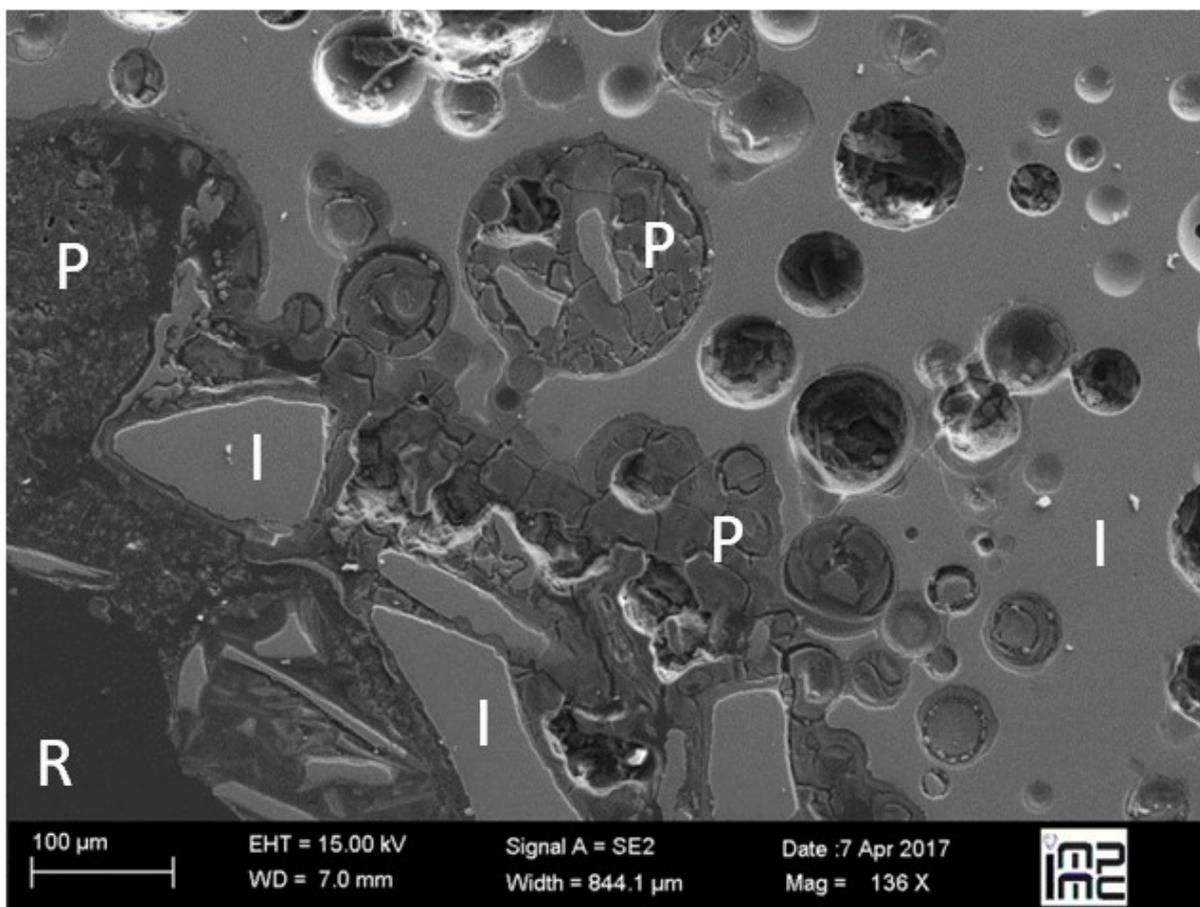


Figure 3.5 : Section d'un grain de laitier partiellement hydraté (grain blanc). Les zones « I » correspondent au laitier initial (cœur non-hydraté). Les zones « P » correspondent aux précipités produits d'hydratation. La zone « R » correspond à la résine dans laquelle le grain partiellement hydraté a été enrobé.

Il est également possible de distinguer une troisième zone en zoomant sur l'interface entre le laitier non-hydraté et les produits d'hydratation (Figure 3.6). Celle-ci, notée M pour couche modifiée, a une épaisseur d'environ 1 μm . Elle correspond à la surface altérée du laitier dont la dissolution est en cours et sera étudiée en 3.4.1.

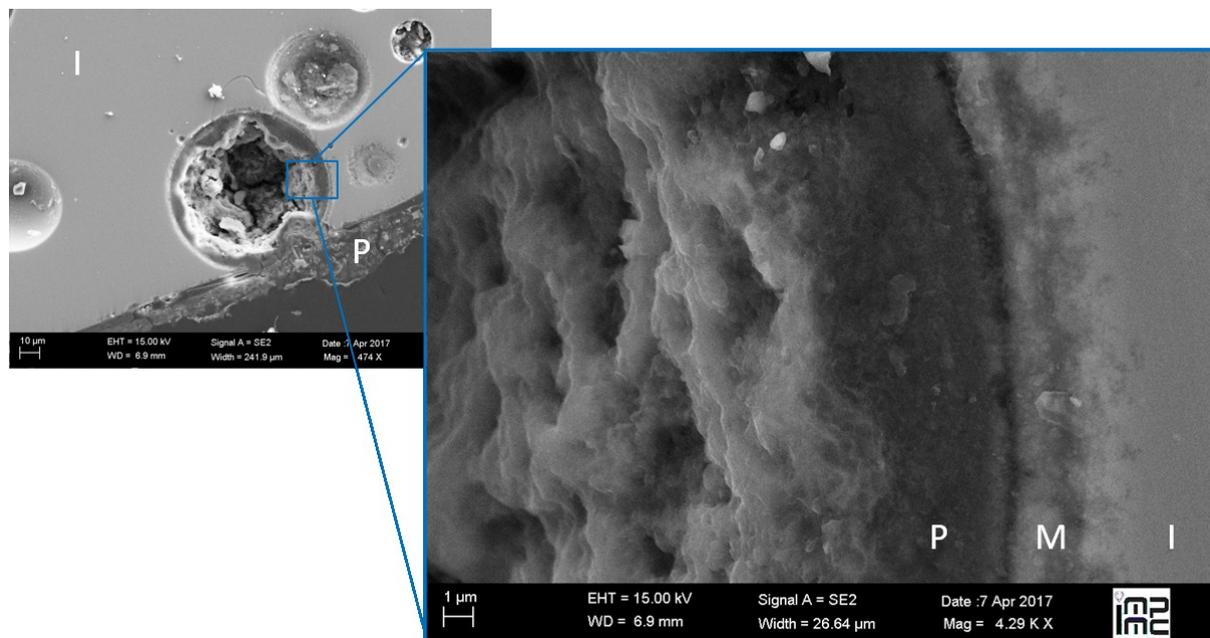


Figure 3.6 : Section d'un grain de laitier partiellement hydraté (grain blanc).

La zone « I » correspond au laitier initial non-altéré. La zone « P » correspond aux produits d'hydratation. La zone « M » correspond à la couche modifiée à la surface du laitier au cours de l'altération.

3.3.2. Propriétés de liant hydraulique du laitier

L'hydratation en conditions humides non-contrôlées du laitier étudié conduit à la formation d'un liant qui constitue la coquille blanche des agrégats observés (Figure 3.1, (d et e)). Selon la taille des agrégats et les conditions d'humidités qu'ils ont rencontrées, deux cas sont observés. Dans un premier cas, l'hydratation s'est faite seulement à la surface de l'agrégat. Elle a conduit à la formation d'une coquille liante (blanche) mais le cœur n'est pas hydraté (marron) (Figure 3.1, (d)). Dans ce cas, il n'y a pas de cohésion entre les grains du cœur, ceux-ci étant uniquement maintenus ensemble par la coquille. Dans un second cas, l'hydratation s'est faite jusqu'au cœur de l'agrégat (Figure 3.1, (e)). Il n'est plus possible de distinguer entre les différents grains constituant l'agrégat, celui-ci formant un matériau cohésif homogène en texture. Dans ce cas, l'hydratation se fait au cœur de l'agrégat en conditions relativement protégées de l'oxygène (conditions anoxiques) ce qui entraîne l'apparition d'une couleur bleu-vert, caractéristique de l'hydratation des laitiers en conditions anoxiques et due à la présence d'ions polysulfures (Le Cornec et al., 2017). Cette couleur bleu-vert n'est pas observée à

la surface des agrégats hydratés (coquille blanche), celle-ci étant au contact de l'air (conditions oxydantes).

La section d'un agrégat cœur-coquille enrobé dans une résine époxy est présentée en Figure 3.7. L'image MEB montre que cet agrégat est composé de multiples grains de laitiers maintenus ensemble par une couche de produits d'hydratation (coquille hydratée) comme expliqué précédemment. L'épaisseur de la coquille est ici d'environ 200 μm . Les grains au cœur de l'agrégat semblent relativement peu altérés, seuls certains sont entourés d'une couche de précipités de quelques micromètres d'épaisseur. L'agrégat présenté est très poreux à cœur, avec d'une part la porosité intrinsèque des grains de laitier et d'autre part l'écart entre les grains (rempli de résine lors de l'enrobage).

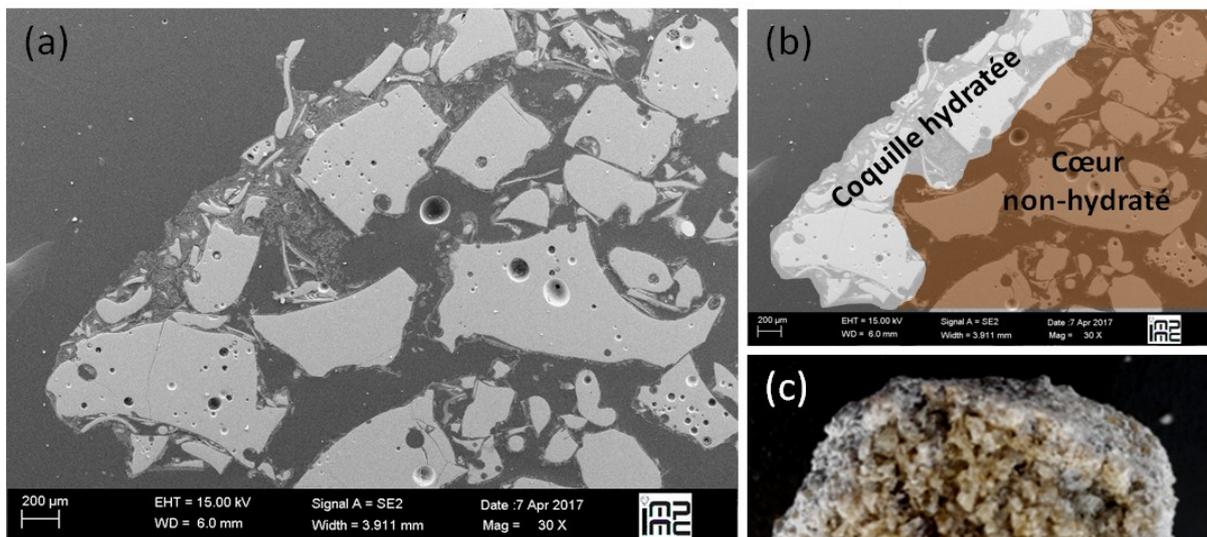


Figure 3.7 : Section d'un agrégat formé d'une coquille blanche hydratée et d'un cœur composé de grains marron non-hydratés.

(a et b) Images de microscopie électronique à balayage réalisées sur une section obtenue après enrobage dans une résine epoxy. (c) Photo d'un agrégat ayant la même configuration cœur-coquille que celui observé en MEB.

Ces premières observations montrent que le stockage du laitier granulé en conditions humides non-contrôlée conduit à son hydratation partielle. Le laitier hydraté forme un liant en développant des produits d'hydratation cohésifs. Afin d'en savoir plus sur les mécanismes d'hydratation et sur la nature des produits d'hydratation, une étude par MEB sur des sections des grains et agrégats partiellement hydratés est mise en place. Cette étude MEB est couplée à des mesures d'analyse dispersive en énergie (EDS) pour identifier la composition des différentes phases observées.

3.4. Identification des mécanismes d'hydratation

3.4.1. Dissolution du verre de laitier et formation d'une couche modifiée

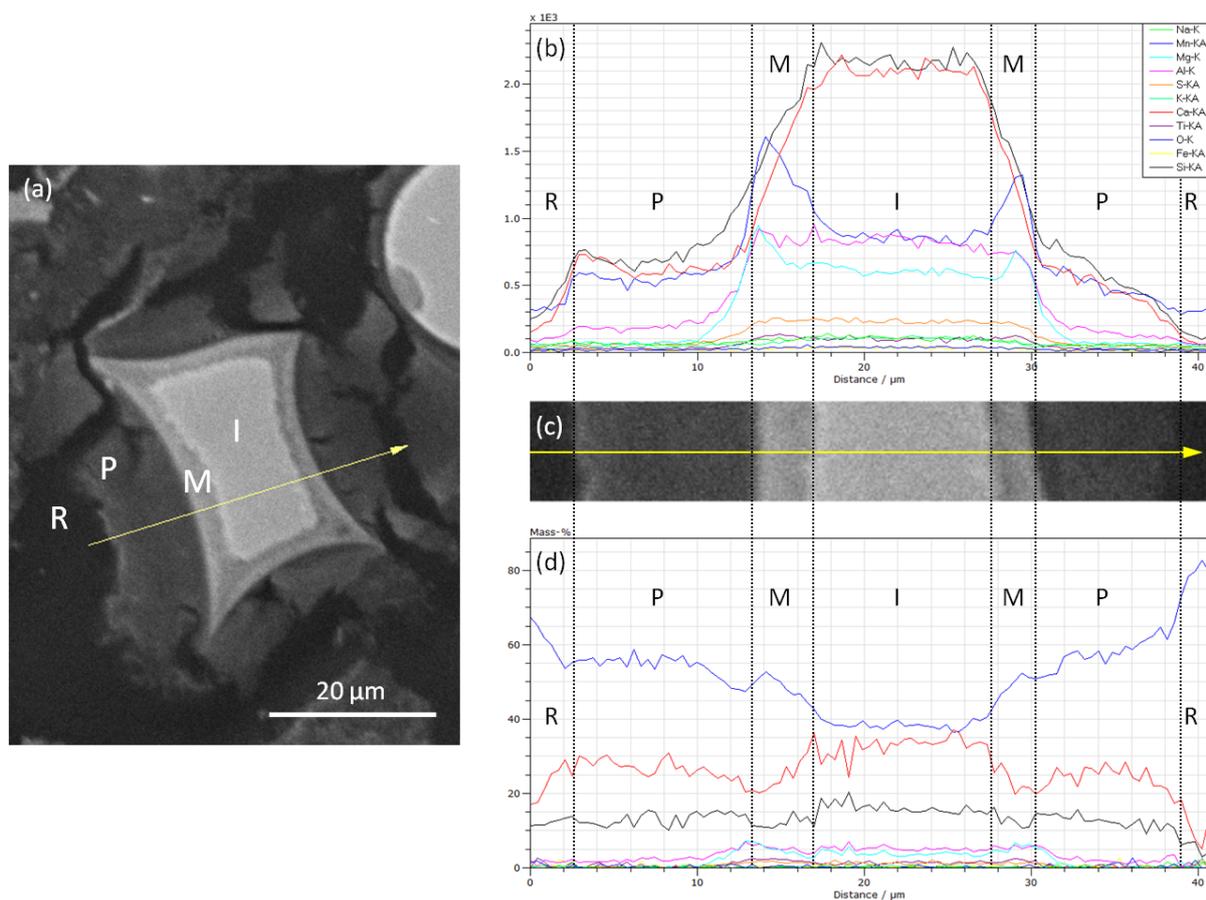


Figure 3.8 : Analyse EDS d'un laitier partiellement hydraté le long d'un profil.

(a) Image MEB du laitier partiellement hydraté. L'analyse EDS est réalisée le long de la flèche jaune.

(b) Analyse élémentaire EDS, le long du profil, représentée comme l'intensité du signal de chaque élément (en nombre de coups) en fonction de la position sur le profil.

(d) Analyse élémentaire EDS, le long du profil, représentée comme la teneur en chaque élément (en pourcentage massique) en fonction de la position sur le profil. La légende correspondant à chaque courbe est la même que pour (b).

Pour les graphiques (b) et (d), la zone d'analyse correspondant à chaque position est reportée en (c).
 R : résine ; P : produits d'hydratation ; M : zone modifiée à la surface du laitier ; I : laitier initial non-hydraté.

La Figure 3.8 (a) présente l'image MEB d'un grain de laitier partiellement hydraté. On y retrouve les zones correspondant au laitier initial non-hydraté (I), à la couche modifiée (M) et à la zone de produits d'hydratation (P) définies précédemment. La couche modifiée présente un contour et des

angles bien définis qui marquent la forme du grain avant hydratation. Le cœur non-altéré a un contour plus arrondi qui montre la limite de l'hydratation.

La composition des différentes zones du laitier partiellement hydraté est étudiée par analyse dispersive en énergie (*Energy Dispersive x-ray Spectroscopy* ou EDS) comme expliqué au chapitre 2. Cette analyse est présentée en Figure 3.8. L'hydrogène n'est pas mesuré car il est trop léger pour être détecté par cette technique. La teneur en carbone n'est pas non plus évaluée car elle serait faussée par la métallisation carbone qui a été réalisée sur l'échantillon. La partie (b) de cette figure donne l'évolution de l'intensité (en nombre de coups) du signal de chaque élément en fonction de la position sur le profil. Pour chaque élément, cette intensité est proportionnelle à la teneur en l'élément concerné. Chacune des courbes retranscrit les différences de teneur en un élément donné selon la zone analysée. Il n'est cependant pas possible de comparer directement les valeurs d'intensité de deux courbes d'éléments différents et d'en déduire directement leur différence de teneur, le facteur de proportionnalité intensité/teneur dépendant de l'élément. Le laitier initial, non-hydraté, a une composition homogène. En plus de l'oxygène, il contient principalement du Ca, Si, Al et Mg ce qui est en accord avec la composition usuelle des laitiers. Quelques éléments mineurs comme S, Ti, Na et K sont également détectables. La Figure 3.8 (b), montre un appauvrissement en Ca et Si de la zone modifiée par rapport au laitier initial. Les teneurs en Mg et Al, quant à elles, restent similaires pour ces deux zones. Il en va de même pour les autres éléments détectables.

La partie (d) de la Figure 3.8 présente l'évolution de la teneur en chaque élément (en pourcentage massique) en fonction de la position sur le profil. Il s'agit ici de pourcentage massique d'élément (par exemple %Si) et non de pourcentage massique d'oxyde (par exemple %SiO₂) comme cela a été rapporté pour les compositions mesurées en fluorescence X au début de ce chapitre. La composition mesurée en EDS sur la partie I non-hydratée est proche des données de fluorescence X sur perle même si elle est moins précise. La teneur en Ca est un peu supérieure à celle attendue. Cela peut être dû à des dispersions de compositions entre les grains ainsi qu'à l'incertitude de la mesure EDS. La Figure 3.8 (d) montre un appauvrissement de 10% massique du Ca de la zone modifiée par rapport au laitier initial. La diminution du signal EDX de la Si dans cette couche vue dans la partie (b) de la figure se traduit par une faible diminution du pourcentage de Si par rapport au laitier non-altéré (-3% massique).

Ces résultats montrent la création, lors de l'hydratation, d'une **couche modifiée appauvrie en Ca et Si** à la surface du verre de laitier. La diffusion de l'eau dans la matrice vitreuse conduit à un échange ionique et au relargage d'ions calcium en solution. C'est le phénomène d'interdiffusion expliqué en 1.4.1. L'appauvrissement en Si observé résulte de l'hydrolyse du réseau vitreux. On observe que Si est hydrolysé préférentiellement à Al qui est lui aussi en position de formateur de réseau. Nous verrons au Chapitre 4 que $Q^n(\text{Al})$ est plus élevé que $Q^n(\text{Si})$. La polymérisation du réseau aluminosilicaté est donc plus importante autour des tétraèdres $(\text{AlO}_4)^-$ qu'autour des tétraèdres SiO_4 . Ceci pourrait expliquer le fait que Si soit hydrolysé préférentiellement à Al. De plus, Al à un environnement à moyenne distance différent de celui de Si car $(\text{AlO}_4)^-$ nécessite la présence d'un compensateur de charge, ce qui peut également influencer sur leur lixiviation. La présence de la couche

modifiée confirme l'existence des phénomènes d'interdiffusion et d'hydrolyse du réseau. Elle montre que **la dissolution du verre est sélective**, c'est-à-dire non-congruente, avec un relargage préférentiel du Ca et du Si par rapport aux autres éléments.

3.4.2. Formation des produits d'hydratation

En plus de la couche modifiée, on observe la présence d'une zone de produits d'hydratation (Figure 3.8). La teneur en chaque élément est plus faible dans cette zone que dans le laitier initial (Figure 3.8 (b)). Il s'agit donc d'une zone moins dense. L'analyse EDS des produits d'hydratation (Figure 3.8 (d)) montre qu'ils contiennent, en plus de l'oxygène, environ 27% de Ca, 12% de Si et 2% d'Al (en pourcentage massique). Cette composition est cohérente avec celle d'un gel de C-A-S-H (silicate de calcium hydraté C-S-H contenant de l'aluminium), l'hydrogène étant trop léger pour être détecté par EDS. Ce gel C-A-S-H est connu pour être le principal produit d'hydratation des laitiers (Chen et Brouwers, 2007; Puertas et al., 2014). La présence d'Al entraîne une polymérisation du gel plus importante que celle d'un C-S-H ce qui peut conduire à une amélioration des propriétés mécaniques des ciments au laitier s'il se forme lors du gâchage de ce ciment (Wan et al., 2017). Les propriétés mécaniques des C-A-S-H peuvent cependant varier avec les conditions d'hydratation du laitier (Puertas et al., 2011).

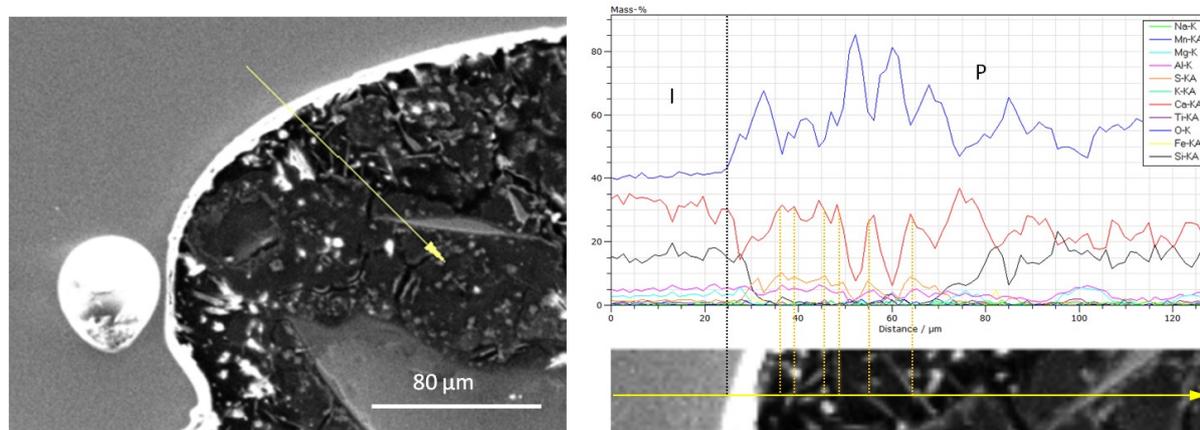


Figure 3.9 : Analyse EDS d'un laitier partiellement hydraté présentant des précipités de type ettringite.

(Gauche) Image MEB du laitier partiellement hydraté présentant des précipités en forme de baguette. L'analyse EDS est réalisée le long de la flèche jaune. (Droite) Analyse élémentaire EDS le long du profil représentée comme la teneur en chaque élément (en pourcentage massique) en fonction de la position sur le profil. La composition des précipités en forme de baguettes est signalée par les traits pointillés orange. Cette composition contient de l'O, du Ca, de l'Al et du S.

L'analyse d'autres grains de laitier partiellement hydratés (grains blancs) révèle la présence d'autres produits d'hydratation comme des précipités en forme de baguette dont la composition contient, en plus de l'oxygène, du Ca, de l'Al et du S (Figure 3.9). La forme de ces précipités et leur composition riche en soufre (S) correspond à celles de l'ettringite ce qui confirme l'hypothèse d'attribution faite à partir de la forme seule lors de l'observation de la surface de grains blancs par MEB. L'analyse EDS donne des proportions massiques pour Ca:Al:S de 3,4:0,6:1 alors que celles attendues pour l'ettringite, qui a une composition $\text{Ca}_6\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3(\text{OH})_{12}\cdot 26\text{H}_2\text{O}$, est de 2,5:0,6:1. La surestimation du Ca par la mesure EDS provient sans doute du fait que l'analyse ne soit pas ponctuelle et qu'elle peut donc être parasitée par des composés proches qui seraient riches en Ca.

La Figure 3.10, quant à elle, rapporte la présence d'un précipité riche en Ca et O mais qui ne contenant pas de Si ni d'Al ou de S. Il pourrait donc s'agir de calcite CaCO_3 ou de portlandite $\text{Ca}(\text{OH})_2$, le carbone et l'hydrogène n'étant pas analysés. Les proportions massiques Ca/O permettent cependant de distinguer ces deux phases. Elles sont de 45%/55%, il s'agit donc de calcite.

Des résultats similaires à ceux présentés ici sont obtenus par cartographie EDS d'une section de laitier partiellement hydraté (voir Annexe A2).

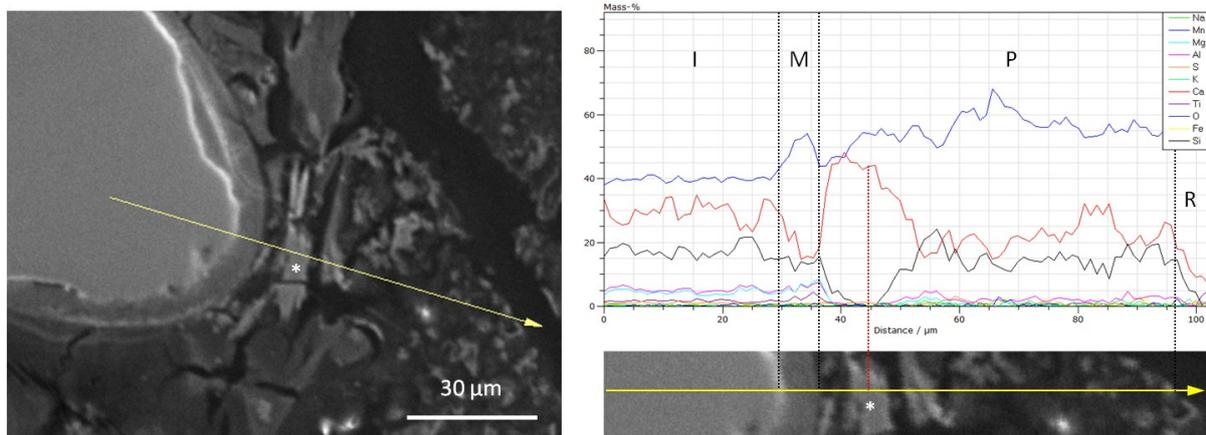


Figure 3.10 : Analyse EDS d'un laitier partiellement hydraté présentant un précipité riche en Ca. (Gauche) Image MEB du laitier partiellement hydraté. Le précipité riche en Ca est marqué par une *.

L'analyse EDS est réalisée le long de la flèche jaune. (Droite) Analyse élémentaire EDS, le long du profil, représentée comme la teneur en chaque élément (en pourcentage massique) en fonction de la position sur le profil. La composition du précipité * est signalée par les traits pointillés rouge. Cette composition contient de l'O et du Ca.

Les **produits d'hydratations** observés résultent de la précipitation d'éléments présents dans la solution suite à l'altération du verre de laitier. Le principal produit d'hydratation est un **gel de C-A-S-H** qui, avec les éventuels gels de C-S-H, est à l'origine de la cohésion des ciments au laitier et de leur durcissement. Des phases cristallisées sont également présentes dans les produits d'hydratation

comme l'**ettringite** ou la **calcite**. Dans la partie précédente, nous avons vu que l'hydratation du laitier conduisait au relargage de Ca et de Si au niveau de la couche modifiée. La présence de produits d'hydratation contenant de l'Al (C-A-S-H) et du S (ettringite) nous indique que l'hydratation ne se limite pas au relargage des deux éléments précédents. La couche modifiée n'est donc pas protectrice au point d'arrêter l'hydratation. La matrice vitreuse continue à se dissoudre ce qui conduit au passage en solution des autres éléments. La précipitation des produits d'hydratation a lieu lorsque la solution est localement saturée par rapport à une phase.

3.5. Conclusion et description globale des premiers stades d'hydratation

L'étude du cas de ce laitier stocké en conditions humides non-contrôlées montre la présence de grains partiellement hydratés. Comparée à l'hydratation des laitiers en milieu cimentaire, cette hydratation n'est que partielle en raison de la faible quantité d'eau (conditions humides), du fait que les grains de laitiers ne soient pas broyés et de l'absence d'activation. Cette étude renseigne sur les mécanismes des premiers stades d'hydratation. Elle atteste de **l'importance de contrôler les conditions de stockage du laitier** pour éviter une pré-hydratation c'est-à-dire une hydratation partielle avant utilisation comme ajout cimentier. En effet, la partie pré-hydratée du laitier ne sera plus réactive lorsque celui-ci sera utilisé en ajout cimentaire car elle a déjà réagi. Les hydrates formés avant l'utilisation du laitier comme ajout cimentaire ne participent pas au caractère liant qui sera développé par le ciment au laitier.

Le **mécanisme d'hydratation du laitier par dissolution-reprécipitation** est schématisé en Figure 3.11. L'hydratation commence par un relargage préférentiel du Ca en solution qui conduit à la création d'une couche modifiée d'épaisseur micrométrique à la surface du grain. Cette couche est principalement appauvrie en Ca par rapport au laitier non-hydraté. Elle correspond à la couche modifiée observée par Newlands *et al.* lors de l'hydratation d'un verre d'aluminosilicate de calcium CAS (Newlands *et al.*, 2017). Un peu de silicium (Si) est également relargué ainsi que des alcalins (Na et K) mais les teneurs de ces derniers sont très faibles comparé à celle du Ca et n'engendrent pas de précipitation visible de phases liées à ces éléments. Le Ca étant extrait de la structure vitreuse préférentiellement aux autres éléments, la dissolution est sélective ou non-congruente. On observe que le relargage du Ca est plus important au niveau des angles des grains ce qui conduit à un lissage des aspérités et minimise ainsi la surface de contact du grain non-hydraté avec l'eau. Le fait qu'il reste des grains de laitier non-hydraté à cœur même après plusieurs mois peut être expliqué d'une part par la teneur en eau limitée, puisqu'il s'agit d'un stockage en milieu humide et non d'une hydratation en présence d'une importante quantité d'eau. D'autre part, il est possible que la couche modifiée ralentisse l'hydratation (Gruyaert, 2011; Taylor, 1997). Elle peut en cela être rapprochée de la couche de gel, potentiellement passivante, observée lors de l'altération à l'eau des verres de stockage nucléaire (Frugier *et al.*, 2008).

Lorsque l'hydratation se poursuit, la surface du grain s'altère peu à peu et d'autres éléments comme Si et Al passent également en solution jusqu'à ce que la concentration de saturation des C-A-S-H soit atteinte. Le gel de C-A-S-H précipite alors et forme la zone précipitée observée. D'autres précipités comme l'ettringite et la calcite peuvent également être formés lorsque la solution atteint ponctuellement la saturation par rapport à ces phases, même si elle peut rester sous-saturée en moyenne.

Le Ca est préférentiellement relargué de la structure vitreuse lors de l'hydratation du laitier et participe à la formation des produits d'hydratation. L'étude structurale autour de cet élément pourrait donc permettre une meilleure compréhension de l'impact de la structure vitreuse du laitier sur sa réactivité.

Suite à ces résultats, nous allons nous intéresser à la structure vitreuse des laitiers avec une attention particulière pour l'environnement du Ca. Afin d'éviter toute modification structurale résultant d'une hydratation partielle liée à un stockage en milieu humide non contrôlé, nous travaillerons avec des laitiers industriels stockés de façon contrôlée en milieu sec.

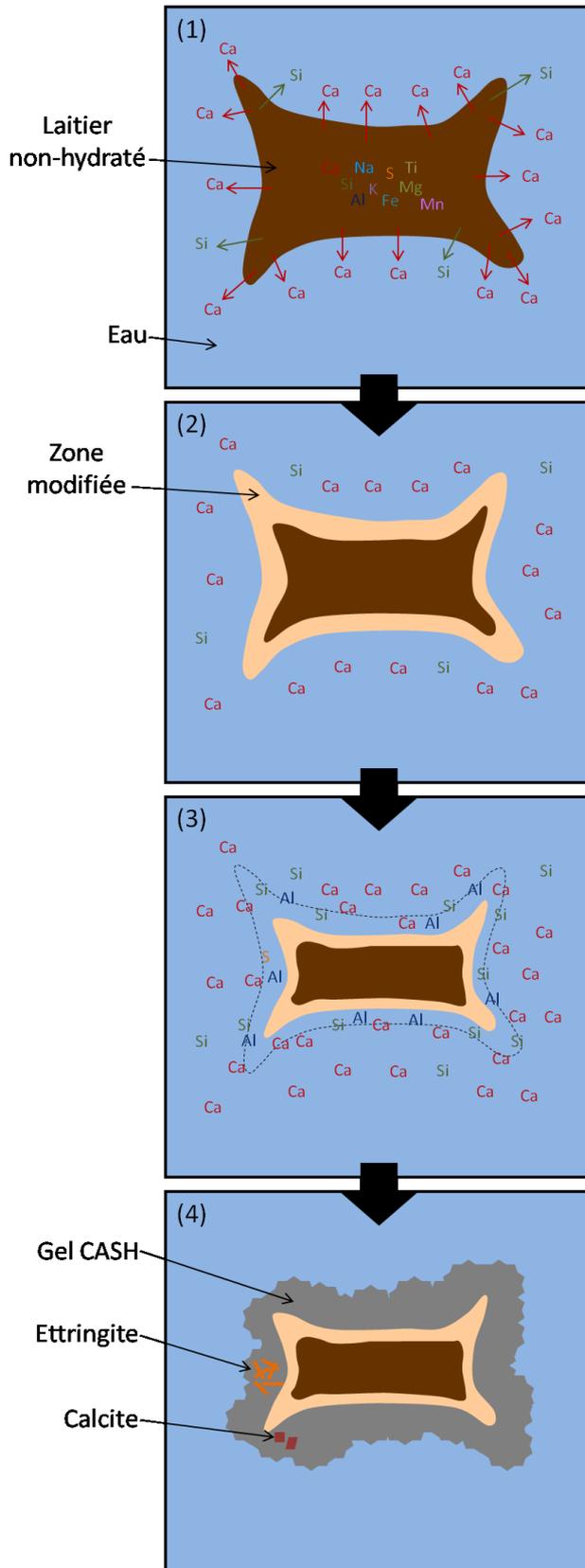


Figure 3.11 : schéma des premiers stades d'hydratation du laitier.

(1) Dissolution sélective du Ca et d'un peu de Si.

(2) La dissolution sélective entraîne l'apparition d'une zone modifiée appauvrie en Ca et légèrement en Si.

(3) La dissolution continue et la solution se charge en éléments.

(4) Lorsque la concentration de saturation d'une phase est atteinte, celle-ci précipite. Le principal produit d'hydratation est un gel de silicate de calcium et d'aluminium hydraté (C-A-S-H). Localement, d'autres précipités comme l'ettringite et la calcite peuvent également se former.

Chapitre 4. Structure des laitiers industriels

L'essentiel du chapitre

- Dans les laitiers industriels, le calcium (Ca) se trouve dans un environnement local complexe de par la coexistence de plusieurs coordinances différentes avec des sites de géométries variables (distorsion).
- La coordinance moyenne du Ca est de 6,2.
- Le réseau vitreux des laitiers est peu polymérisé avec en moyenne des espèces Q^2 pour le silicium (Si) et Q^3 pour l'aluminium (Al).
- Le Ca n'est pas réparti de façon aléatoire dans la structure vitreuse. Les sites du Ca sont liés par arête et forment des feuillets fractals relativement plans.
- Ca et Mg forment un sous-réseau percolant complexe de modificateurs de réseau et compensateurs de charge qui pourrait faciliter la dissolution du laitier.

4.1. Introduction

Afin de comprendre la réactivité des laitiers, il est nécessaire de s'intéresser à leur structure. Comme nous l'avons vu au Chapitre 1, l'hydraulicité du laitier est en effet liée à sa structure vitreuse. En particulier, un verre est d'autant plus réactif que son réseau est peu polymérisé (Schöler et al., 2017). De plus, l'étude de la structure du laitier permet d'améliorer les connaissances théoriques sur ce matériau en vue d'une compréhension globale de ses propriétés physico-chimique et des applications qui en découlent. Elle constitue également un apport à l'étude des verres aluminosilicatés de façon plus large.

Dans ce chapitre, nous étudierons donc la structure des laitiers industriels de façon globale et en portant une attention particulière à l'environnement du Ca. Celui-ci constitue est en effet un élément majeur de la composition des laitiers et joue un rôle important dans sa structure et sa réactivité. Le Ca peut être modificateur de réseau ou compensateur de charge (Scholze et Institut du verre (Paris), 1980; Shelby, 2007). Les modèles de structure vitreuse présentés au Chapitre 1 suggèrent que le Ca n'est pas réparti aléatoirement dans la structure mais qu'il existe une micro-ségrégation à l'origine de la présence de deux sous-réseaux : un réseau riche en éléments formateurs de réseau et un réseau riche en éléments modificateurs de réseau et compensateurs de charge (Greaves, 1985). L'étude du Ca permet d'obtenir des informations sur ce second sous-réseau. De plus, le Ca étant un des premiers éléments relargué de la structure lors de l'hydratation du laitier, comme nous l'avons vu au Chapitre 3, sa position dans le réseau vitreux constitue un chemin préférentiel de diffusion de l'eau dans le laitier.

L'environnement du Ca dans les laitiers industriels sera d'abord étudié par spectroscopie d'absorption des rayons X (XANES et EXAFS). Cette technique est chimiquement sélective. Le réseau vitreux des laitiers sera ensuite analysé de façon plus globale à travers une étude par fonction de distribution de paires, complétée par la modélisation d'une composition simplifiée, par dynamique moléculaire et Monte-Carlo inverse.

4.2. Matériel et méthodes

4.2.1. Echantillons

La structure des laitiers industriels est étudiée sur 5 échantillons de compositions différentes (Tableau 4.1). Ils ont en particulier été choisis pour leurs différences de teneur en Ca et de rapport CaO/SiO_2 . Ces laitiers ont été conservés en conditions contrôlée à l'abri de l'humidité.

	LI α	LI β	LI γ	LI δ	LI ϵ
SiO ₂	37,16	37,20	38,53	42,68	34,52
Al ₂ O ₃	10,56	11,50	9,79	15,37	10,37
Fe ₂ O ₃	0,39	0,41	1,33	1,28	0,82
CaO	41,32	43,80	37,82	27,56	43,94
MgO	6,39	6,33	8,64	8,04	6,95
K ₂ O	0,43	0,51	0,59	0,87	0,23
Na ₂ O	0,31	0,36	0,51	0,57	0,33
SO ₃	2,08	0,12	0,14	0,13	0,29
P ₂ O ₅	0,00	0,01	0,25	0,01	0,05
TiO ₂	1,21	0,59	0,48	1,58	0,44
Mn ₂ O ₃	0,34	0,30	0,33	1,22	0,11
Total	99,77	99,90	100,85	99,93	98,05

Tableau 4.1 : Composition des laitiers industriels étudiés (en %massique), déterminée par fluorescence X.

Des grains massifs des laitiers industriels LI α et LI β ont été hydratés à l'eau, avec un rapport massique eau/laitier de 0,5, respectivement sans activation et avec une activation par une solution de soude à 0,1 mol/L. Afin d'homogénéiser la solution d'hydratation et d'assurer un bon contact entre le laitier et la solution, une agitation continue est mise en place. Contrairement à ce qui est fait lors de leur utilisation industrielle, les laitiers étudiés ne sont pas broyés. La surface de contact entre la solution d'hydratation et le matériau est donc faible et l'hydratation lente. A bout de 66 jours, les grains présentent une surface hydratée et un cœur non-hydraté. Ils sont enrobés dans une résine et des sections polies sont préparées (voir 2.3).

A l'exception de ces échantillons hydratés, tous les autres échantillons sont broyés et analysés en poudre.

4.2.2. Spectroscopie d'absorption des rayons X (XANES et EXAFS)

Des mesures XANES au seuil K du Ca sont réalisées sur les laitiers LI α , β , γ et δ selon les paramètres présentés en 2.7.2. Les spectres de ces échantillons sont comparés à ceux des références cristallines et vitreuses rappelées Tableau 2.3. Les laitiers non-hydratés et les références sont broyés. Pour ces échantillons en poudre, les mesures sont réalisées avec un faisceau incident millimétrique. Pour les sections polies de laitier massif partiellement hydratés, des spectres XANES sont enregistrés en différents points des zones hydratées et non-hydratées avec un faisceau incident focalisé de $3 \times 4 \mu\text{m}^2$ (micro-faisceau). La position et l'intensité du pré-pic des spectres XANES sont déterminées par ajustement d'une base arctangente et d'un pic pseudo-voigt.

Références cristallines	Formule	Coordinance du Ca	Références vitreuses	Formule
Calcite	CaCO ₃	[6]	Verre CS	CaSiO ₃
Wollastonite	CaSiO ₃	[6]	Verre intermédiaire	Ca _{1,5} AlSi ₂ O ₇
Anorthite	CaAl ₂ Si ₂ O ₈	[7]	Verre CAS2	CaAl ₂ Si ₂ O ₈
Grossulaire	Ca ₃ Al ₂ Si ₃ O ₁₂	[8]		

Tableau 4.2 : Références cristallines et vitreuses pour l'environnement du Ca

Les spectres EXAFS au seuil K du Ca des laitiers LI β et γ sont enregistrés entre 3970 et 4900 eV à froid (77 K) avec les paramètres définis en 2.7.2. Ceux de l'anorthite cristalline ainsi que des verres CAS2 et CS sont également enregistrés pour servir de référence et permettre l'analyse des spectres des laitiers industriels.

4.2.3. Fonction de distribution de paires (PDF)

Les fonctions de distribution de paires (*Pair Distribution Function* ou PDF) de 4 laitiers industriels broyés (LI β , γ , δ et ϵ) ont été obtenues à partir de mesures de diffusion de rayons X à grands angles comme présenté en 2.8.2. Ces échantillons ont été choisis pour leurs compositions variées (Tableau 4.1) afin de pouvoir identifier des contributions particulières en faisant des différences entre les PDF. Par exemple, le laitier LI β est riche en Ca par rapport à LI γ mais leurs teneurs en Si sont proches. La différence entre leur PDF permettra donc d'étudier l'impact de la teneur en Ca sur la structure.

L'analyse par fonction de distribution de paires permet une vision globale du réseau en donnant accès aux différentes distances interatomiques présentes dans le matériau.

4.2.4. Modélisation

Pour générer un modèle structural détaillé basé sur les données de PDF pour l'échantillon LI β , des simulations ont été réalisées. Elles ont été faites avec Laurent Cormier. Une composition simplifiée, limitée aux 4 oxydes majeurs (SiO₂, CaO, Al₂O₃ et MgO) et notée MCAS, a été choisie pour être représentative d'un laitier tout en limitant le temps de calcul (Tableau 4.3). Tout d'abord, une boîte cubique de côté 30.25 Å et contenant 2000 atomes a été obtenue par Dynamique Moléculaire (*Molecular Dynamics* ou MD). La densité a été prise en référence à celle de verres d'aluminosilicate de calcium de composition proche (Neuvill, 1992).

Les simulations par dynamique moléculaire ont été réalisées avec le programme DIPoly, en utilisant les potentiels d'interaction entre les paires atomiques, de type Morse, développés par Pedone et al. (2006). La structure a été équilibrée à 5000 K pour perdre la mémoire de la configuration initiale aléatoire en réalisant une simulation dans l'ensemble NVT (nombre d'atomes N, volume V et température T fixés, thermostat Berendsen) durant 0.1 ns puis dans l'ensemble NVE (nombre

d'atomes N, volume V et énergie E fixés) durant 0.1 ns avec un pas en temps de 1 fs. Le liquide a été ensuite trempé de 5000 K à 300 K durant 1.175 ns ce qui correspond à une vitesse de trempé de 4.10^{12} K/s.

Nombre d'atomes dans la boîte de dynamique moléculaire		%mol %mass.	
Si	296	SiO ₂	38 % 39 %
Al	98	Al ₂ O ₃	6 % 11 %
Ca	535	CaO	45 % 43 %
Mg	80	MgO	10 % 7 %
O	1173	Total	100 % 100 %
Total	2000		

Tableau 4.3 : Composition du verre à quatre oxydes MCAS choisie pour la simulation par dynamique moléculaire

Le modèle obtenu par dynamique moléculaire est qualitativement proche de l'expérience puisqu'on retrouve les principales structures du facteur de structure (Figure 4.1) ou de la PDF mais des différences d'intensité indiquent que le modèle de dynamique moléculaire ne représente pas une structure quantitativement en accord avec les données.

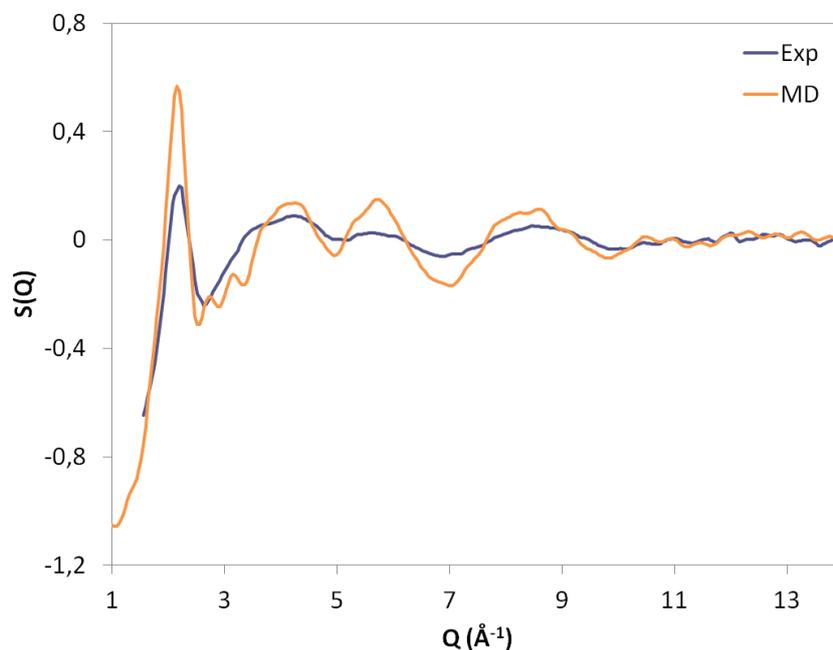


Figure 4.1 : Facteur de structure total $S(Q)$ obtenue expérimentalement pour le laitier LI β (exp) et modélisée par dynamique moléculaire (MD) sur une composition à 4 oxydes MCAS.

Le modèle de dynamique moléculaire a donc été utilisé comme configuration de départ pour un affinement en utilisant la méthode de Monte-Carlo inverse (*Reverse Monte Carlo* ou RMC). Cette méthode consiste à déplacer de façon aléatoire un atome et, pour chaque déplacement, à comparer le facteur de structure simulé et celui obtenu expérimentalement. Si le déplacement améliore l'accord, il est conservé. Si le déplacement n'améliore pas l'accord, il n'est conservé qu'avec une certaine probabilité de façon à éviter de piéger le système dans un puits de solution et permettre de sonder un domaine plus vaste de solutions. Au cours de la simulation, un certain nombre de contraintes sont appliquées pour éviter des modèles peu réalistes : tout d'abord la densité est maintenue à celle déterminée expérimentalement. Des contraintes également sont appliquées sur les distances entre atomes de façon à éviter que les atomes s'approchent trop près les uns des autres. Ces distances de plus proche approche ont été définies comme suit : Si-O > 1,45 Å, Al-O > 1,5 Å, Ca-O > 2,15 Å, Mg-O > 1,8 Å, O-O > 2,1 Å, T-T > 2,6 Å (T=Si ou Al), M-M ou M-T > 2,4 Å (M= Ca ou Mg). Enfin, une coordinence de 4 voisins oxygènes a été imposée pour Si et Al. La correspondance entre les données expérimentales et le résultat de la modélisation suite à l'affinement par RMC (Figure 4.2) montre que la structure obtenue par le calcul est un bon modèle de celle du laitier. Si on réalise la dynamique moléculaire avec les potentiels définis par Karalis et al. (2016) puis qu'on effectue un affinement par la méthode de Monte-Carlo inverse, le résultat obtenu est similaire.

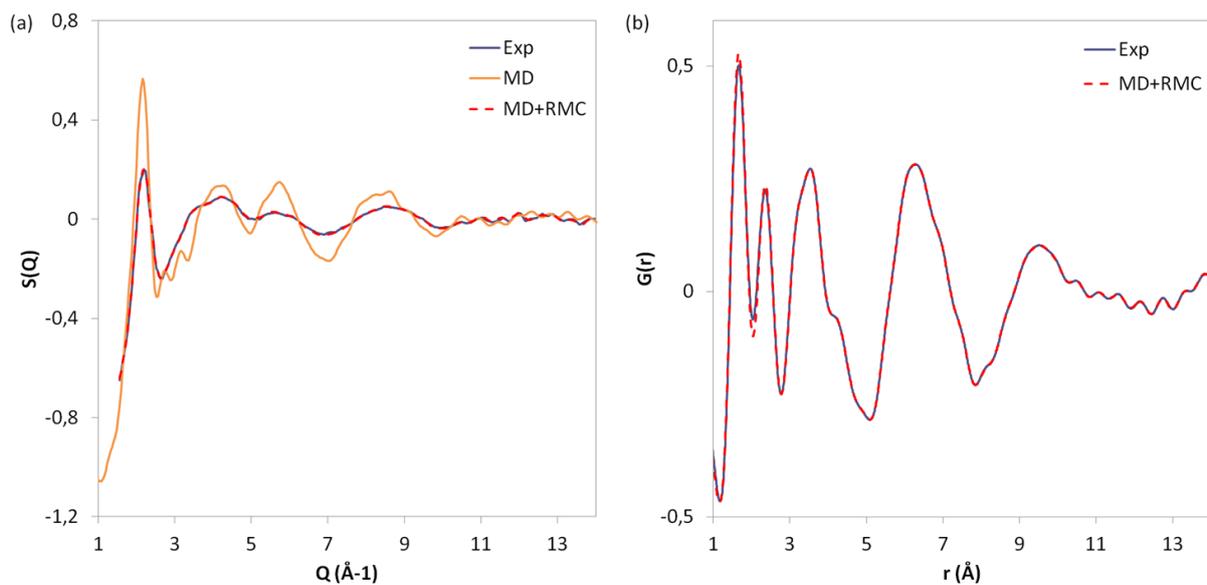


Figure 4.2 : Résultats de l'affinement par Monte-Carlo inverse (RMC)

- (a) Facteur de structure total $S(Q)$ obtenue expérimentalement pour le laitier LI β (exp), modélisée par dynamique moléculaire, sans affinement (MD) et avec affinement (MD+RMC) sur une composition à 4 oxydes MCAS. (b) PDF $G(r)$ du laitier LI β (exp) et de la structure obtenue par dynamique moléculaire et affinement (MD+RMC)

4.3. Résultats

4.3.1. XANES

Laitiers industriels non-hydratés (poudres)

Le spectre XANES au seuil K du Ca (4038,5 eV) du laitier LI β présente un pré-pic à 4040 eV (noté A), suivi d'un épaulement (noté B) vers 4045 eV et d'une raie blanche (notée C) à 4050 eV (Figure 4.3). Comparé aux 4 références cristallines, l'allure générale du spectre du laitier LI β ainsi que la position de ses pics sont proches de celles du spectre de l'anorthite qui contient du ^{77}Ca dans un site distordu ce qui montre une similitude d'environnement du Ca dans ces matériaux. Le spectre du laitier est cependant peu structuré après la raie blanche, contrairement à ce qui est observé pour cette référence cristalline. Cela résulte de l'absence d'ordre à longue distance caractéristique des matériaux vitreux.

Les spectres XANES des 3 références vitreuses (verres CS, intermédiaire et CAS2) présentent un pré-pic, un épaulement et une raie blanche aux mêmes positions que les pics A, B et C du laitier. Les intensités de ces pics varient d'une référence vitreuse à l'autre et d'un échantillon à l'autre comme cela sera détaillé plus loin. L'allure générale de ces spectres indique, à première vue, que le Ca dans les laitiers se trouve dans un environnement similaire à celui qu'il peut avoir dans les verres de silicate de calcium utilisés comme références.

Le pré-pic A résulte d'une transition de l'orbitale 1s vers les orbitales 3d éventuellement hybridées. La transition 1s \rightarrow 3d est interdite d'après la règle de Laporte. Cependant, lorsque l'environnement du Ca n'est pas centrosymétrique, une hybridation p-d peut avoir lieu et la transition est alors partiellement autorisée. Le pré-pic est donc peu intense lorsque le Ca se trouve dans un site centrosymétrique comme un site octaédrique régulier tel que dans la calcite (^{64}Ca régulier). Il est au contraire plus intense lorsque le site n'est pas centrosymétrique comme par exemple pour ^{77}Ca ou pour ^{64}Ca dans un site distordu.

Les pré-pics des spectres des différents laitiers industriels étudiés sont similaires à celui du laitier LI β présenté en Figure 4.3. Le pré-pic des spectres de la calcite et la wollastonite qui contiennent du ^{64}Ca en site octaédrique, respectivement régulier et distordu, est dédoublé et de faible intensité (0,02-0,05 u.a.) (Figure 4.3). Comme expliqué ci-dessus, l'intensité du pré-pic est faible car l'environnement du Ca est centrosymétrique. Ce pré-pic est dédoublé en raison de la levée de dégénérescence des orbitales 3d dans un environnement octaédrique, avec une déstabilisation des orbitales e_g (d_{z^2} et $d_{x^2-y^2}$) par rapport aux t_{2g} (d_{xy} , d_{xz} et d_{yz}) (Martin-Diaconescu et al., 2015).

Le pré-pic du spectre des laitiers est simple et son intensité est d'environ 0,2 u.a. Le pré-pic étant sensible à la coordinance du Ca et à la symétrie de son environnement, cela montre que le Ca ne se trouve pas en coordinance 6 (site octaédrique). De même, l'intensité du pré-pic du spectre XANES du grossulaire qui contient du ^{81}Ca est de faible intensité et ne correspond pas à ce qui est observé pour le laitier.

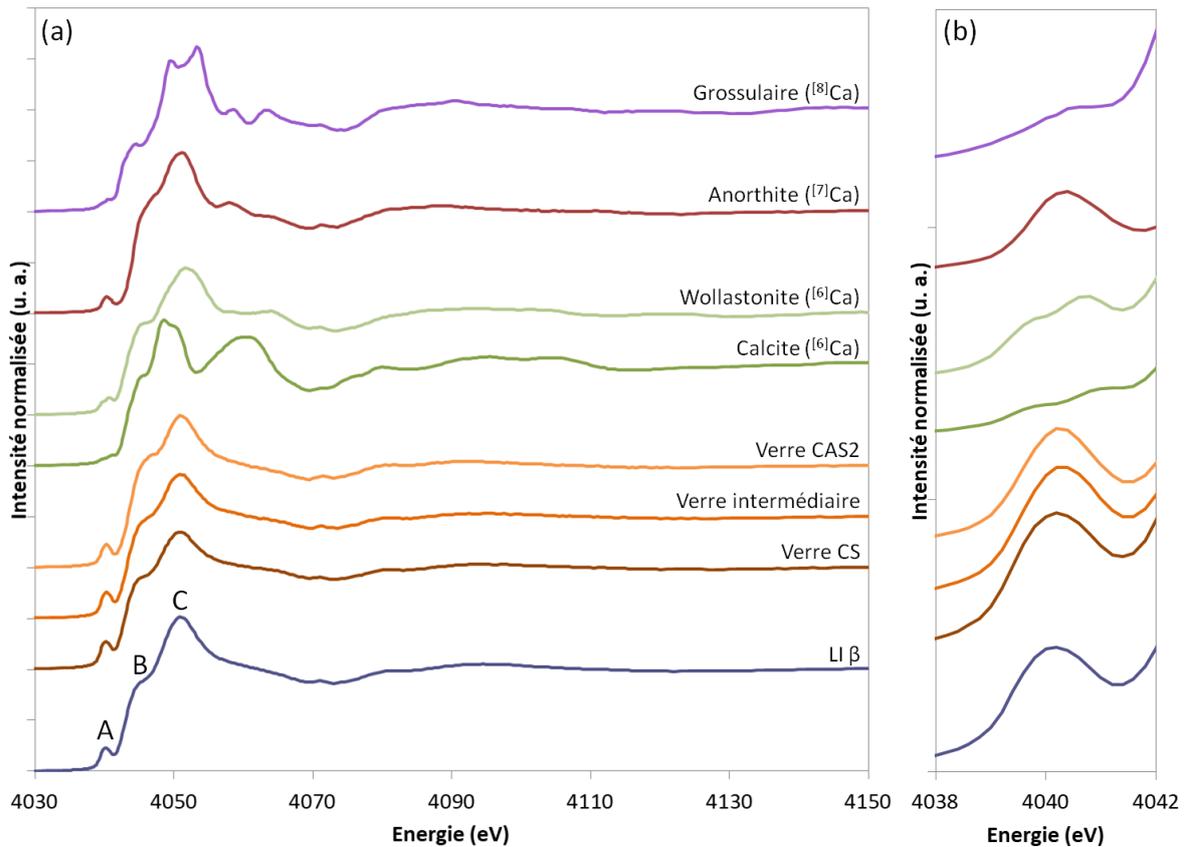


Figure 4.3 : (a) Spectres XANES au seuil K du Ca du laitier LI β et des références cristallines et vitreuses. (b) Pré-pics de ces spectres.

Les pré-pics (A) des spectres des laitiers et des verres de référence ont une position, une intensité et une largeur à mi-hauteur proches de celles observées dans l'anorthite, comparées aux autres références cristallines. Ce résultat suggère que le Ca se trouverait en coordinance 7 dans ces verres. L'intensité du pré-pic des laitiers et des références vitreuses (0,19-0,22 u.a.) est cependant supérieure à celle du pré-pic de l'anorthite (0,13 u.a.). Dans les laitiers et les verres de référence, **le Ca se trouverait donc en coordinance 7 dans un site très distordu**. C'est ce qui est observé pour les verres d'aluminosilicate contenant du Ca et du Na (Cormier et Neuville, 2004). Il est également possible que le Ca se trouve dans plusieurs sites de géométries différentes.

D'après les travaux de Sowrey et al. (2004), la position du seuil d'absorption dépend de la coordinance du Ca. L'étude de ces auteurs montre cependant une large dispersion des données (1 eV) pour une même coordinance et ne permet pas de discriminer entre les coordinances 6 et 7. La position du seuil d'absorption des laitiers et des références, déterminée par ajustement du spectre

par une fonction arctangente, varie ici de moins de 1 eV. Elle ne constitue donc pas un bon paramètre pour déterminer la coordinance du Ca dans les laitiers.

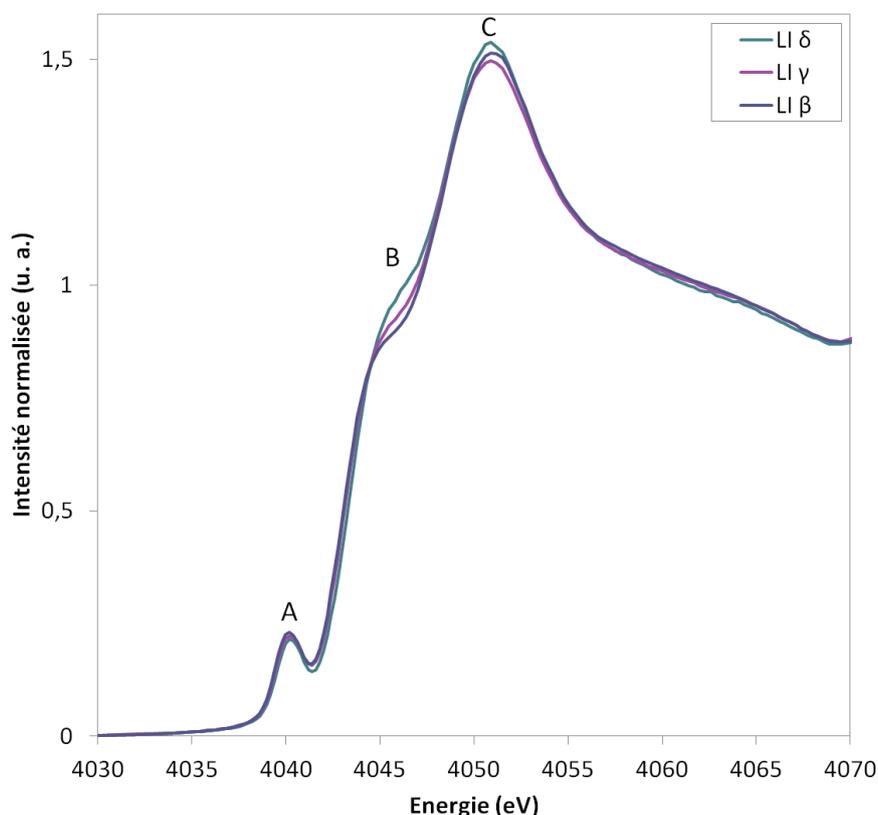


Figure 4.4 : Spectres XANES de 3 laitiers industriels dont l'intensité de l'épaulement (B) est différente.

L'épaulement B résulte d'une transition d'une orbitale 1s vers une orbitales 4s éventuellement hybridée avec une orbitale p. La comparaison entre les spectres XANES de différents laitiers industriels montrent une variation de l'intensité de l'épaulement B (Figure 4.4). Pour comprendre l'origine de ces variations, nous avons étudié cet épaulement sur les spectres de 22 verres d'aluminosilicates de calcium (CAS) de compositions variées. Les données de ces 22 verres, enregistrées au synchrotron LURE à Orsay, nous ont été fournies par Laurent Cormier et seront ici utilisées comme références. Nous les avons traitées avec les mêmes paramètres que les laitiers industriels pour pouvoir comparer les données. Le début et la fin de l'épaulement B sont définis au niveau des points d'inflexion, c'est-à-dire du maximum et du minimum de la dérivée respectivement.

L'analyse des données des 22 verres CAS montre que l'épaulement peut être étudié indifféremment au travers de la position en énergie du début ou de la fin de l'épaulement, l'intensité du début ou de la fin de l'épaulement ou encore l'intensité de l'épaulement à 4045 eV, les valeurs de ces 5 paramètres variant linéairement entre elles. Le choix est fait de comparer les intensités de fin d'épaulement (au niveau du point d'inflexion) dont les valeurs sont plus dispersées que celles des

autres paramètres ce qui permet d'exacerber les variations observées. Ces intensités sont rapportées en fonction de la composition du verre en Figure 4.5 (à gauche). Ces données sont ensuite interpolées par une surface (Figure 4.5 (à droite)). Cette représentation en diagramme ternaire permet de visualiser les variations de cette intensité avec la composition.

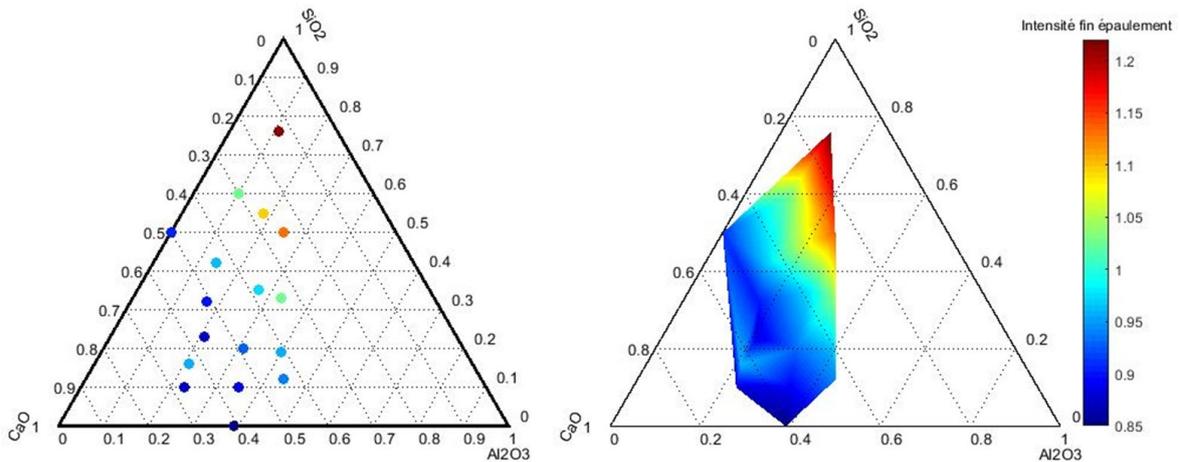


Figure 4.5 : (à gauche) Intensité de la fin de l'épaulement B des spectres XANES de 22 verres CAS. (à droite) Interpolation de ces données.

La Figure 4.5 montre que l'intensité de la fin de l'épaulement B des spectres XANES des verres CAS augmente quand leur teneur en Ca diminue. On peut montrer de la même façon **que la position en énergie de l'épaulement B et son intensité augmentent quand la teneur en Ca du verre diminue.**

D'après ces analyses, les différences observées au niveau de l'épaulement B des spectres XANES des laitiers industriels (Figure 4.4) sont liés à leur teneur en Ca. Comme pour les verres CAS, il est observé dans les laitiers industriels que la position en énergie de l'épaulement B et son intensité augmentent quand la teneur en Ca diminue. Les spectres XANES correspondent à des analyses de la structure du matériau autour des atomes de Ca. Les variations de cet épaulement montrent donc un changement de l'environnement du Ca dans les laitiers quand sa teneur diminue. Les mesures XANES seules ne permettent cependant pas d'identifier la nature de ce changement structural (distorsion du site, présence de multiples coordinances dans des proportions différentes...). Il est nécessaire d'adopter une approche multi-technique comme nous le verrons plus loin.

Laitiers industriels hydratés (massifs)

L'environnement du Ca dans les laitiers hydratés est également étudié par mesures XANES au seuil K du Ca. Les différences d'environnement du Ca entre les laitiers hydratés et non-hydratés sont illustrées au travers de deux cas représentatifs des deux types de spectres obtenus pour les laitiers hydratés.

Le spectre du laitier hydraté rapporté en Figure 4.6 présente un pré-pic (A) à 4040,2 eV suivi d'un épaulement (B) vers 4045 eV et d'une raie blanche (C) à 4050,3 eV. Lorsque le laitier est hydraté, il est observé une diminution de l'intensité du pré-pic (-0,1 u.a.) et de l'épaulement (-0,1 u.a. à 4045 eV) ainsi qu'une augmentation de l'intensité de la raie blanche (+0,4 u.a.) comparée au spectre du laitier non-hydraté. Le pré-pic résulte d'une transition des orbitales 1s vers les orbitales 3d éventuellement hybridées p et l'épaulement résulte d'une transition des orbitales 1s vers les orbitales 4s éventuellement hybridées p (Combes et al., 1991; Eichert et al., 2005; Hesse et al., 2016). Ces deux pics sont d'autant plus intenses que les hybridations avec les orbitales p peuvent avoir lieu ce qui est le cas lorsque l'environnement n'est pas centrosymétrique (Cormier et Neuville, 2004; Martin-Diaconescu et al., 2015). Le fait que le pré-pic et l'épaulement soient peu intenses dans le laitier hydraté, comparé au laitier non-hydraté, indique que l'environnement du Ca dans le laitier hydraté est plus centrosymétrique que dans le laitier non-hydraté.

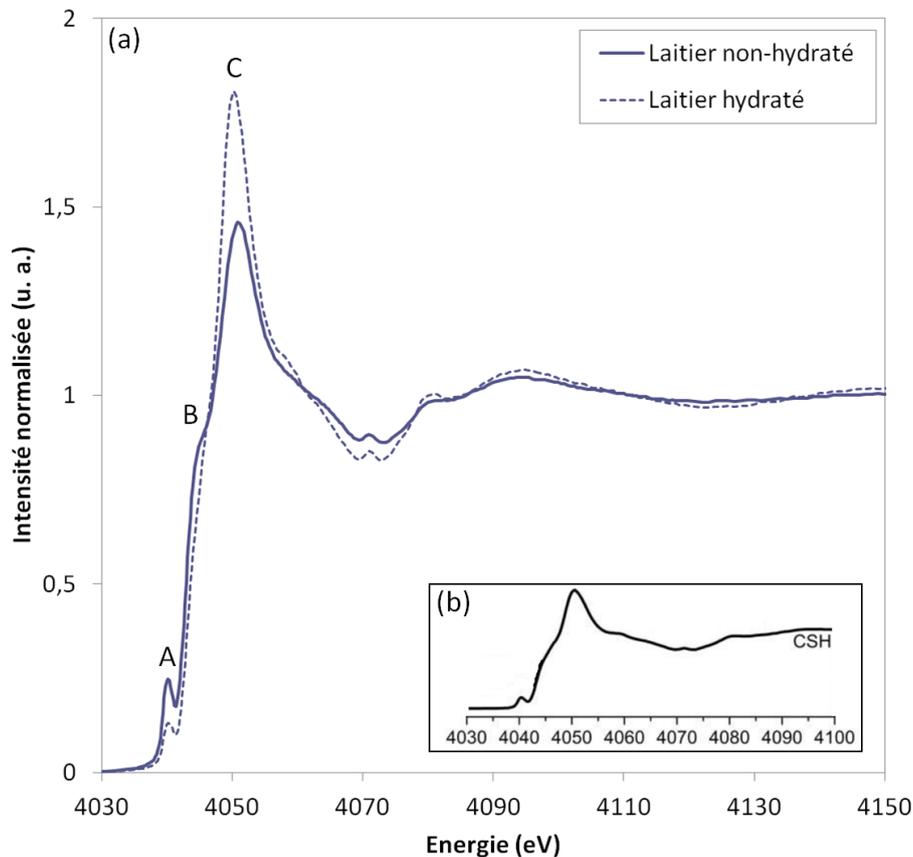


Figure 4.6 : (a) Spectres XANES au seuil K du Ca du laitier LI β non-hydraté et hydraté sous forme de grain massif avec activation à la soude pendant 66 jours.

Les mesures ont été effectuées sur une section de grain massif avec un micro-faisceau focalisé. Le spectre de la zone non-hydraté a été mesuré dans une zone de cœur du grain. Celui de la zone hydraté a été mesuré dans une zone correspondant aux produits d'hydratation. (b) Spectre XANES au seuil K du Ca de silicates de calcium hydratés (C-S-H), modifié d'après (Guo et al., 2015).

La raie blanche (C) résulte d'une transition $1s \rightarrow 4p$ (Hesse et al., 2016; Quartieri et al., 1995). Son intensité est anti-corrélée avec celles du pré-pic et de l'épaulement. En effet, l'intensité de ces deux derniers pics augmente quand il y a une hybridation des orbitales $3d$ et $4s$ respectivement avec les orbitales p . Une partie des orbitales $4p$ est donc hybridé et n'est alors plus disponible pour la transition $1s \rightarrow 4p$ (Briois et al., 1992). L'intensité de la raie blanche est donc plus faible.

L'allure générale du spectre XANES du laitier hydraté est proche de celle des spectres du laitier non-hydraté et des verres de référence. La faible structuration du spectre à hautes énergie suggère que la Ca se trouve dans une phase amorphe ou peu cristallisée. Parmi les produits d'hydratation du laitier, ce spectre pourrait correspondre à celui du **Ca dans les C-S-H**, tant au niveau de la position des bandes que de leurs intensités relatives et du fait que l'épaulement soit peu marqué (voir Figure 4.6 (b)) (Guo et al., 2015). L'environnement du Ca étant similaire dans les C-A-S-H et les C-S-H (Li et al., 2019), il est également possible qu'il s'agisse ici de **Ca dans des C-A-S-H** comme observé au Chapitre 3.

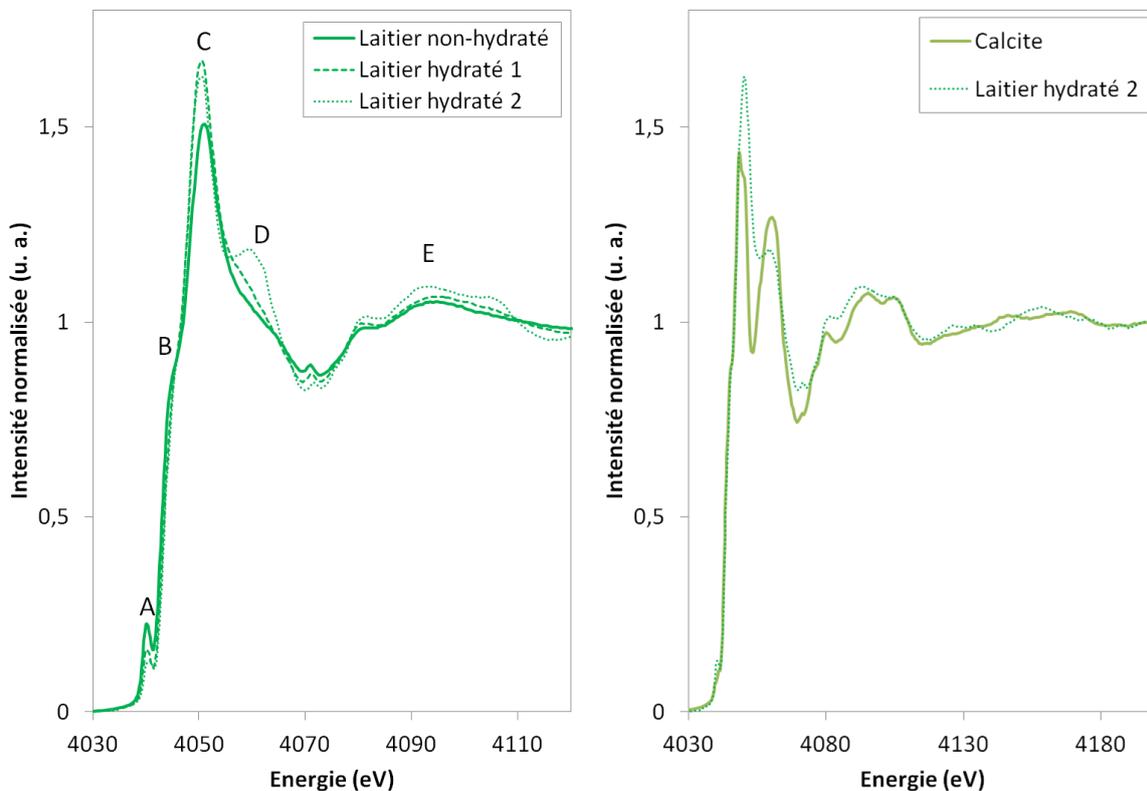


Figure 4.7 : (à gauche) Spectres XANES d LI α non-hydraté et hydraté sous forme de grain massif pendant 66 jours.

Les mesures ont été effectuées sur une section de grain massif avec un micro-faisceau focalisé. Le spectre de la zone non-hydraté a été mesuré dans une zone de cœur du grain. Les spectres des laitiers hydratés ont été mesurés dans deux zones correspondant aux produits d'hydratation.

(à droite) Spectres XANES de la calcite et de la zone hydratée 2 de LI α

La Figure 4.7 présente les spectres XANES au seuil K du Ca du LI α non-hydraté et de deux zones correspondant aux produits d'hydratations. Le spectre de la zone hydratée 1 correspond au Ca dans des C-S-H comme dans le cas précédent. Celui de la zone hydratée 2 présente un pré-pic (A) à 4040,2 eV suivi d'un épaulement (B) vers 4045 eV et d'une raie blanche (C) à 4050,1 eV. Il présente également un pic, noté D, à environ 4060 eV et une large bande triple (E) vers 4090 eV. Comme pour la zone 1, l'intensité du pré-pic et de l'épaulement sont plus faibles que pour le laitier non-hydraté mais la raie blanche est plus intense. Cela montre que **le Ca dans le laitier hydraté se trouve dans un site plus régulier que dans le laitiers non-hydraté.**

Comparé aux deux autres spectres, la partie après le seuil est très structurée ce qui montre la présence d'un ordre à longue distance. Le Ca se trouverait donc dans un composé plus organisé à longue distance voire cristallisé. Parmi les produits d'hydratation cristallisés du laitier, le spectre de la portlandite ne correspond pas à ce qui est ici observé car il ne présente pas de pic intense à 4060 eV (Poo-arporn et al., 2015). Le spectre de la zone hydratée 2 du laitier est **proche de celui de la calcite**, en particulier au niveau des pics D et E. La présence de calcite dans le laitier LI α hydraté avait également été identifiée au Chapitre 3. La raie blanche est cependant plus large et moins structurée que pour la calcite et le pré-pic est plus intense et n'est pas dédoublé. De plus, les deux ne correspondent plus après la bande E, c'est-à-dire au-dessus de 4115 eV. Plusieurs hypothèses peuvent être émises pour expliquer ces différences. Tout d'abord, il est possible que le Ca dans la zone 2 du laitier hydraté se trouve dans plusieurs sites différents ou plusieurs composés différents dont l'un serait de la calcite, même si la mesure a été effectuée avec un micro-faisceau (environ 3 μm x 4 μm). Il se peut également que le Ca se trouve dans un composé cristallisé qui n'est pas de la calcite mais dont la structure est proche ou encore dans des clusters.

4.3.2. EXAFS

Le spectre EXAFS au seuil K du Ca de l'anorthite cristalline est enregistré comme référence afin de pouvoir ensuite analyser et quantifier les données EXAFS des laitiers industriels. Le spectre EXAFS de l'anorthite, normalisé et pondéré en k^2 , ainsi que sa transformée de Fourier réalisée entre 3 et 11 \AA^{-1} sont présentés en Figure 4.8. La pondération en k^2 est choisie pour le traitement de tous les spectres EXAFS afin de les intensifier aux grands nombres d'onde tout en limitant l'exacerbation du bruit. L'ajustement de ces données est réalisé pour R entre 1,3 et 2,4 \AA en fixant le nombre d'atomes premiers voisins à 7 d'après le modèle cristallographique (Wainwright et Starkey, 1971). L'anorthite possède 4 Ca non-équivalents qui sont chacun entourés de 7 atomes d'O à des distances variant de 2,29 à 3,1 \AA . L'environnement moyen du Ca correspond donc à une coordinance 7 très distordue.

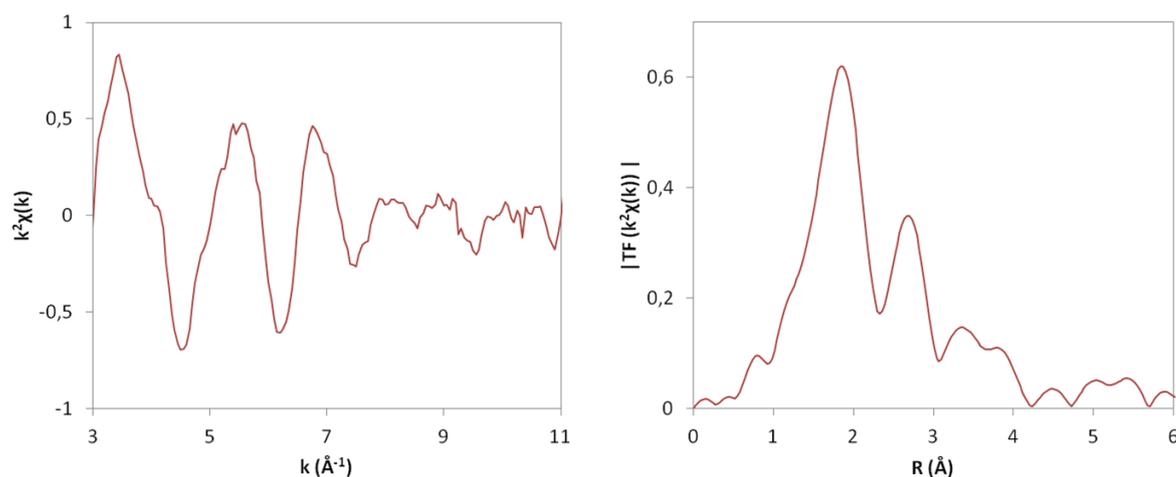


Figure 4.8 : Spectre EXAFS normalisé et pondéré par k^2 de l'anorthite cristallisée (à gauche) et l'amplitude de sa transformée de Fourier (à droite).

La distance Ca-O obtenue ainsi que le facteur de Debye-Waller associé sont présentés dans le Tableau 4.4. Cette distance Ca-O de 2,39 Å est légèrement plus courte que celles données dans la littérature (2,43-2,45 Å) (Binsted et al., 1985). L'écart entre ces valeurs peut s'expliquer par la forte dispersion des longueurs Ca-O présentes dans l'anorthite qui conduisent à des sites très distordus. La valeur du facteur de réduction d'amplitude S_0^2 étant corrélée au nombre d'atomes N de chaque sphère, elle est déterminée par ajustement avec N fixé. Le résultat obtenu est $S_0^2=0,67$. Du fait de la forte distorsion du site du Ca et de la présence de distances Ca-O très grandes (jusqu'à 3,1 Å), il est cependant possible que le premier pic de la transformée de Fourier du spectre EXAFS ne correspondent pas à 7 oxygènes mais un peu moins. Cela conduirait à une sous-estimation du S_0^2 et donc une surestimation des coordinances du Ca dans les échantillons.

Anorthite		Cette étude	(Binsted et al., 1985)	
		EXAFS	EXAFS	Cristallographie
O	N	7*	7	7
	R (Å)	2,39	2,43	2,45
	σ^2 (Å ²)	0,0103	0,09	-

Tableau 4.4 : Résultats de l'ajustement de l'EXAFS de l'anorthite cristallisée et comparaison avec la littérature. *Valeur fixée

Le spectre EXAFS normalisé et pondéré en k^2 des verres de référence CAS2 et CS ainsi que leurs transformées de Fourier sont présentés en Figure 4.9. Ils présentent un pic entre 1 et 2,4 Å dû aux contributions des premiers voisins O dont l'asymétrie montre que le Ca se trouve dans un site asymétrique ou qu'il existe une distribution de sites.

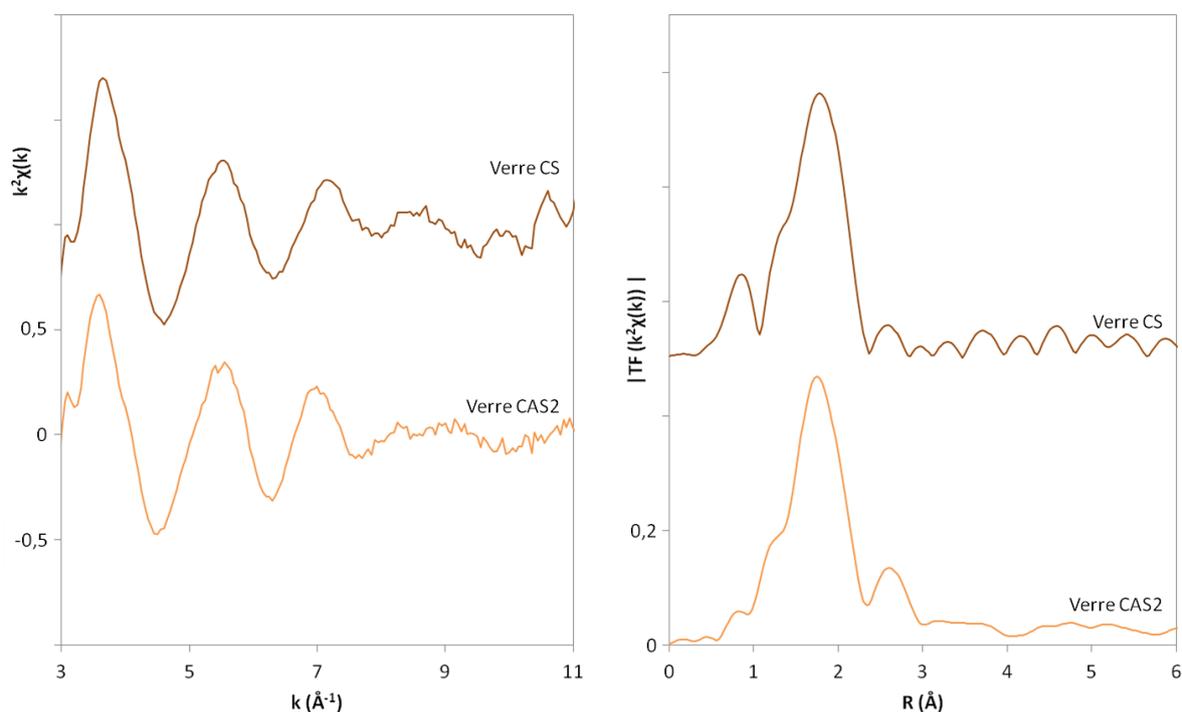


Figure 4.9 : Spectre EXAFS normalisé et pondéré par k^2 des verres de référence CAS2 et CS (à gauche) et l'amplitude de leurs transformées de Fourier (à droite).

L'ajustement de ces données est réalisé pour R entre 1,3 et 2,4 Å en fixant $S_0^2=0,67$ d'après les résultats précédents. Les résultats de ces ajustements sont présentés dans le Tableau 4.5. Dans le verre CAS2, la coordinance du Ca est estimée à 6,5 et la distance Ca-O à 2,35 Å. Dans le verre CS, la distance Ca-O est similaire mais la coordinance du Ca est un peu plus faible (6,1). Pour ces verres, la présence d'aluminium et les teneurs en Ca et Si semblent ici peu influencer sur l'environnement local du Ca.

Verre CAS2			Cette étude	(Binsted et al., 1985)	Verre CS			Cette étude	(Taniguchi et al., 1997)	(Mastelaro et al., 2000)	
			EXAFS	EXAFS				EXAFS	DRX	EXAFS	EXAFS
O	N		6,5	7	O	N		6,1	-	5,6	6
		R (Å)	2,35	2,42			R (Å)	2,34	2,44	2,45	3,36
		σ^2 (Å ²)	0,0140	0,09			σ^2 (Å ²)	0,0137	-	0,0006	0,13

Tableau 4.5 : Résultats de l'ajustement de l'EXAFS des verres de référence CAS2 et CS et comparaison avec la littérature.

Les spectres EXAFS normalisés et pondérés en k^2 des laitiers LI β et γ ainsi que leurs transformées de Fourier sont présentés en Figure 4.10. Ils comportent un pic entre 1 et 2,4 Å dû aux contributions des premiers voisins O. Comme pour les verres CAS2 et CS, l'asymétrie de ce pic montre que le Ca se trouve dans un site asymétrique ou qu'il existe une distribution de sites dans les laitiers.

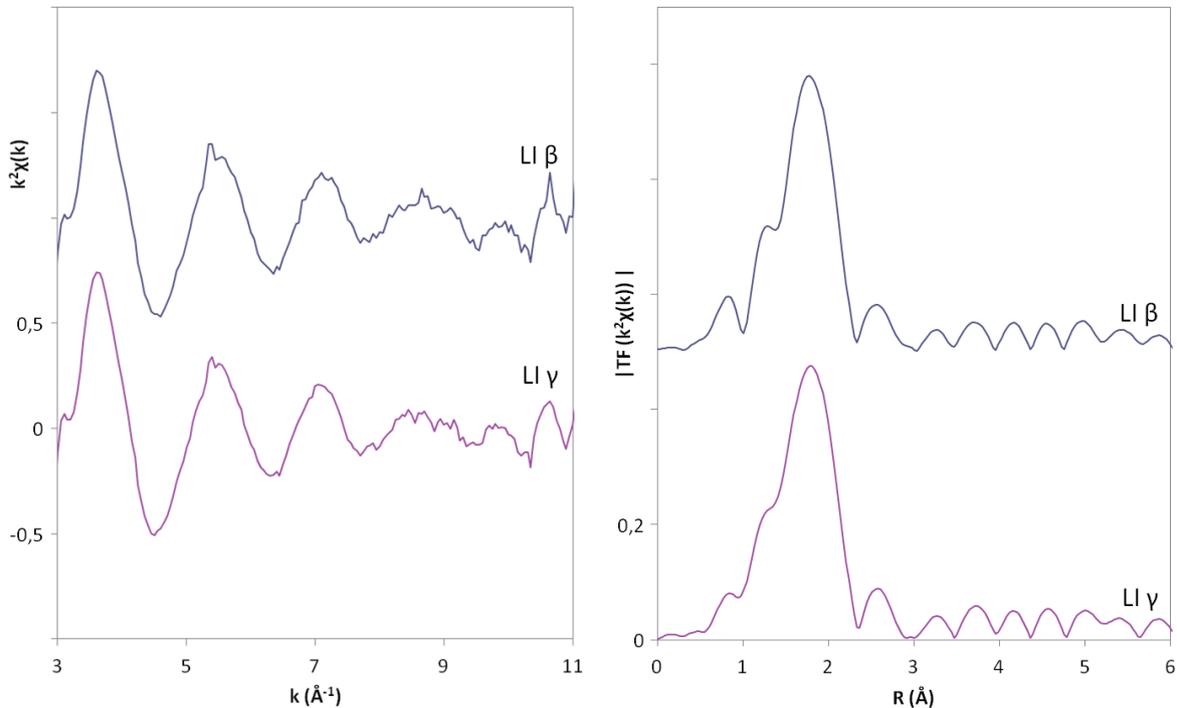


Figure 4.10 : Spectre EXAFS normalisé et pondéré par k^2 des laitiers LI β et γ (à gauche) et l'amplitude de leurs transformées de Fourier (à droite).

L'ajustement des données avec les mêmes paramètres que pour les références montrent des distances Ca-O similaires dans les laitiers LI β et γ , respectivement 2,35 et 2,36 Å (Tableau 4.6). Cette distance est également similaire à celle observée dans les verres de référence CAS2 et CS (Tableau 4.5). La coordinance du Ca est plus élevée dans le laitier LI γ (6,8) que dans LI β (5,9). Comme expliqué précédemment, il est possible que les valeurs de ces coordinances soient surestimées mais cela ne change pas la comparaison faite ici. La valeur de la coordinance du Ca sera évaluée plus précisément plus loin, au travers d'une modélisation par dynamique moléculaire.

		LI β	LI γ
		EXAFS	EXAFS
O	N	5,9	6,8
	R (Å)	2,35	2,36
	σ^2 (Å ²)	0,0127	0,0147

Tableau 4.6 : Résultats de l'ajustement de l'EXAFS des laitiers LI β et γ .

Les mesures EXAFS au seuil K du Ca effectuées sur deux laitiers permettent d'obtenir des informations sur la première sphère de coordinance du Ca dans ces matériaux. Aucun pic lié à l'environnement moyen du Ca n'est visible ce qui indique que cet environnement varie d'un atome de Ca à l'autre. Il existe ainsi une large distribution de seconds et plus lointains voisins, que ce soit au niveau de leur nature ou de leur distance au Ca. L'environnement local (premiers voisins) du Ca dans les laitiers est également complexe avec une distribution de sites et des sites distordus. En raison de ce désordre, les spectres EXAFS au seuil k du Ca sont rapidement bruités à hautes énergies. La spectroscopie EXAFS permet d'obtenir des premières informations moyennes sur les premiers voisins du Ca mais elle reste limitée pour étudier cet environnement très complexe. Il est nécessaire d'utiliser d'autres techniques, et en particulier la modélisation, pour affiner ces résultats. C'est ce qui sera fait plus loin.

Dans la structure vitreuse, le Ca peut être modificateur de réseau ou compensateur de charge. De plus, parmi les oxygènes premiers voisins du Ca, certains sont non-pontants et donc directement lié au Ca par une liaison ionique, alors que d'autres sont pontants c'est-à-dire lié à deux formateurs de réseau et donc faiblement liés au Ca. Contrairement au Si, qui se trouve dans un site tétraédrique bien défini, **le Ca se trouve donc dans des sites complexes** (Binsted et al., 1985; Greaves, 1985; Neuville et al., 2004). **La distance Ca-O moyenne est d'environ 2,35 Å** mais l'asymétrie du pic EXAFS montre qu'il existe une distribution de distances Ca-O autour de cette valeur.

La coordinance du Ca varie entre 6 et 9 dans les verres d'oxyde avec en particulier des coordinances de 6-7 dans les verres d'aluminosilicates de calcium (Cormier et al., 2003; Greaves, 1985; Neuville et al., 2004). C'est ce que l'on observe également à partir des spectres EXAFS des verres CS et CAS2 présentés ci-dessus dans lesquels la coordinance du Ca est de 6,1 et 6,5 respectivement. **Pour les laitiers**, qui sont aussi des verres d'aluminosilicates de calcium, **la coordinance du Ca est également d'environ 6-7**. Il est observé que cette coordinance peut varier d'un laitier à l'autre, sans changement significatif de la distance moyenne Ca-O. Cette distance moyenne ne donnant cependant qu'une vision partielle de la réalité de la distribution des distances Ca-O, il est possible qu'il y ait des différences de distances Ca-O entre les deux laitiers. La différence de coordinance entre les deux laitiers étudiés pourrait être liée à leur différence de teneur en Ca, avec une augmentation de la coordinance du Ca quand sa teneur diminue. La coordinance exacte du Ca dans les laitiers reste cependant difficile à évaluer à partir des mesures EXAFS en raison de la forte distorsion du site. Elle sera rediscutée plus loin au regard des résultats de l'étude par fonction de distribution de paires et de la modélisation structurale réalisée.

4.3.3. PDF

Afin d'étudier le réseau vitreux des laitiers industriels de façon plus large, une étude par fonction de distribution de paires (*pair distribution function* ou PDF) est réalisée. Ces PDF donnent la probabilité de trouver une paire d'atomes séparée par une distance r . Il est entendu que ces paires ne correspondent pas forcément à des liaisons.

Pour une paire d'atome X-Y donnée, l'aire du pic correspondant à $r(X-Y)$ dépend de la teneur en paires X-Y de longueur $r(X-Y)$ c'est-à-dire d'une part de la teneur en X et Y et d'autre part de leur connectivité c'est-à-dire du nombre d'atome Y qui se trouve à cette distance d'un atome X donné. Lorsqu'il s'agit d'une paire de premiers voisins, cette connectivité correspond à la coordinance. Pour une connectivité donnée, le nombre de liaisons X-Y augmente lorsque la teneur en X et en Y augmente. De même, pour une teneur en X et Y fixée, plus la connectivité entre ces atomes est élevée, plus il y aura de paires X-Y à la distance donnée.

Les PDF seront ici étudiées en comparant l'intensité des pics, et non leur aire, en faisant l'hypothèse que leur largeur ne varie pas. Les mesures ayant été effectuées dans les mêmes conditions pour tous les échantillons et les données ayant été traitées avec les mêmes paramètres, il est possible de comparer les intensités d'un même pic de deux PDF différentes et d'en déduire des informations qualitatives sur le nombre de paires associé.

Les PDF des 4 laitiers industriels sont présentées en Figure 4.11. La position des 5 pics principaux et leurs attributions sont récapitulées dans le Tableau 4.7. L'absence d'oscillations au-dessus de 15 Å (Figure 4.11 (a)) montre l'absence d'ordre à longue distance dans ce matériau amorphe.

Le premier pic, à 1,66-1,68 Å, correspond aux paires T-O c'est-à-dire Si-O et Al-O. Cette distance est supérieure au 1,62 Å attendu pour des liaisons Si-O du fait de la présence d'Al dont la liaison avec O est de 1,73-1,76 Å (Cormier et al., 2000; Guignard et al., 2009). Ces deux longueurs sont trop proches pour être séparées, c'est pourquoi un pic unique, contenant les deux contributions, est observé. Il est cependant possible d'extraire la distance Al-O à 1,75 Å en faisant la différence entre les PDF de LI β et LI γ (Figure 4.12). Si et Al sont a priori en coordinance tétraédrique dans tous les échantillons. Le nombre de liaison T-O dépend donc principalement de la teneur en Si et Al avec 4 liaisons T-O par atome T. Il est effectivement observé que l'intensité du pic augmente avec la teneur en SiO₂ et Al₂O₃. En comparant les PDF de différents laitiers, il est possible de déterminer une distance O-O moyenne de 2,77 Å dans les tétraèdres SiO₄ et AlO₄ et même de séparer ces contributions avec une distance de O-O de 2,68 Å dans SiO₄ et de 2,86 Å dans AlO₄ (Figure 4.12 et Tableau 4.7).

Un pic correspondant à la paire Ca-O est observé à une position variant entre 2,37 et 2,47 Å. La longueur de cette liaison décroît linéairement avec les rapports des teneurs atomiques $\frac{Ca}{Si}$ ou $\frac{Ca}{Si+Al}$ ($R^2=0,99$ pour les deux régressions linéaires) c'est-à-dire qu'elle est d'autant plus courte que le réseau est peu polymérisé. L'intensité de ce pic dépend de la teneur en Ca et sa coordinance. La comparaison de la PDF du laitier LI γ avec celle de LI β montre une intensité plus élevée du pic Ca-O

alors que la teneur en Ca est plus faible ce qui implique que cet atome a une coordinance plus élevée dans LI γ que dans LI β . **La coordinance du Ca n'est donc pas la même dans tous les laitiers.**

Les PDF des 4 laitiers étudiés présentent un 3^{ème} pic à 3,11-3,16 Å correspondant aux paires T-T c'est-à-dire Si-Si, Si-Al et Al-Al. Celui-ci rend compte de la polymérisation du réseau silicaté, tout comme le pic à 4,13-4,18 Å qui correspond aux paires T-O2 entre un atome Si/Al et un oxygène du tétraèdre voisin. Dans les deux cas, les contributions observées sont majoritairement dues au Si dont la teneur est plus importante que celle de l'Al. Les positions des pics sont donc plus proches de celles rapportées pour Si-T (3-3,1 Å) et Si-O2 (4,2 Å) que pour Al-T (3,25 Å) et Al-O2 (4,4 Å) (Cormier et al., 2000, 2003, 2005).

En faisant la différence entre les PDF des laitiers LI β et γ d'une part et LI β et δ d'autre part, il est possible de séparer les contributions dues au Si de celles dues à Al dans les paires T-O2, avec une contribution Si-O2 à 4,11-4,18 Å et une contribution Al-O2 à 4,39-4,46 Å (Figure 4.12). Pour chacune de ces contributions, la différence d'intensité entre les deux échantillons correspond à leur différence de teneur en Si et Al et ne permet pas d'obtenir plus d'informations sur la connectivité de ces tétraèdres $Q^n(\text{Si})$ et $Q^n(\text{Al})$. Celle-ci pourra être déterminée grâce à la modélisation (voir Tableau 4.8).

Enfin, le pic observé à 3,53-3,58 Å correspond aux paires Ca-Ca et Ca-T. Son intensité dépend de la teneur en Ca, Si et Al.

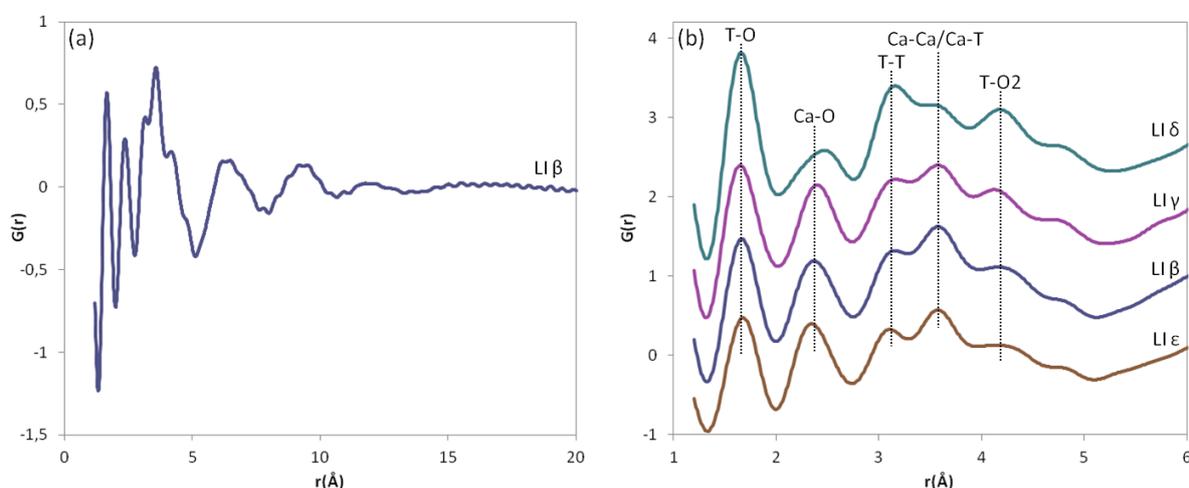


Figure 4.11 : (a) Fonction de distribution de paires du laitier LI β (b) Fonctions de distribution de paires des laitiers industriels LI β , γ , δ et ϵ . T correspond à Si ou Al et O2 à un O second voisin. Un décalage a été introduit pour améliorer la lisibilité.

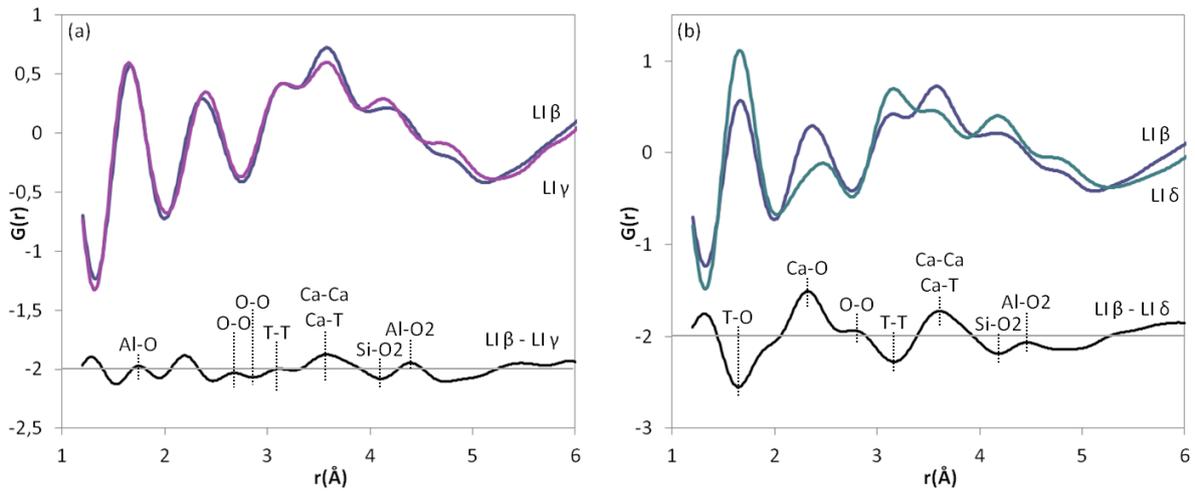


Figure 4.12 : (a) Fonctions de distribution de paires des laitiers $LI \beta$ et γ et leur différence. (b) Fonctions de distribution de paires des laitiers $LI \beta$ et δ et leur différence. Les différences sont tracées avec un décalage pour une meilleure lisibilité.

	$LI \beta$	$LI \gamma$	$LI \delta$	$LI \epsilon$	$LI \beta - LI \gamma$	$LI \beta - LI \delta$
T-O	1,66	1,65	1,66	1,68	-	1,65
Al-O	-	-	-	-	1,75	-
Ca-O	2,37	2,40	2,47	2,34	-	2,32
O-O dans SiO_4	-	-	-	-	2,68	2,77
O-O dans AlO_4	-	-	-	-	2,86	
T-T	3,15	3,16	3,16	3,11	-	3,17
Ca-Ca / Ca-T	3,58	3,58	3,53	3,58	3,58	3,61
Si-O2	4,17	4,13	4,18	4,13	4,11	4,18
Al-O2	-	-	-	-	4,39	4,46

Tableau 4.7 : Pics observés dans les fonctions de distribution de paires des laitiers des laitiers industriels et leurs différences ainsi que les attributions de paires associées à ces distances.

4.3.4. Modélisation

Une modélisation de la structure des laitiers est réalisée par dynamique moléculaire et affinement par Monte-Carlo inverse sur une composition simplifiée à 4 oxydes MgO-CaO-Al₂O₃-SiO₂ noté MCAS (voir Tableau 4.3). La structure du verre MCAS obtenue est présentée en Figure 4.13. Elle présente des hétérogénéités montrant que les atomes qui la composent ne sont pas distribués de façon aléatoire. Elle sera décrite au travers de l'environnement à courte et moyenne distances des différents atomes la composant.

La distance moyenne Si-O est estimée à 1,65 Å et Al-O à 1,85 Å. La polymérisation du réseau peut être étudiée au travers de la connectivité des tétraèdres des espèces en position de formateur de réseau, Si et Al. Elle est rapportée avec la notation Qⁿ avec n le nombre d'oxygènes pontants du tétraèdre c'est-à-dire le nombre de liaison entre ce tétraèdre et un tétraèdre voisin. Q⁰ correspond donc à un tétraèdre isolé et Q⁴ à la polymérisation maximale d'un tétraèdre. SiO₄ et AlO₄ sont tous deux présents sous les 5 connectivités possibles : Q⁰, Q¹, Q², Q³ et Q⁴ (Tableau 4.8). **La connectivité moyenne des AlO₄ est Q³ ce qui est supérieure à celle des SiO₄ qui est Q^{2,1}.**

	Connectivité moyenne	Q ⁰	Q ¹	Q ²	Q ³	Q ⁴
Si	2,1	7,8%	25,7%	30,1%	27,0%	9,5%
Al	3,0	1,0%	8,2%	21,4%	38,8%	22,4%

Tableau 4.8 : Connectivité Qⁿ des tétraèdres SiO₄ et AlO₄ avec n le nombre d'oxygènes pontants du tétraèdre c'est-à-dire le nombre de liaison entre ce tétraèdre et un tétraèdre voisin.

La coordinance moyenne de Al est de 4,1 et environ 92% des atomes d'Al se trouvent en coordinance 4 tétraédrique. Bien que l'affinement ait été réalisé en fixant, autant que faire se peut, la coordinance de l'Al à 4, quelques Al se trouvent cependant en coordinance 5 (7%) ou 6 (1%). Pour ces deux espèces, tous les O premiers voisins peuvent être considérés comme pontants car ils sont liés à l'Al considéré et à un autre Al ou Si.

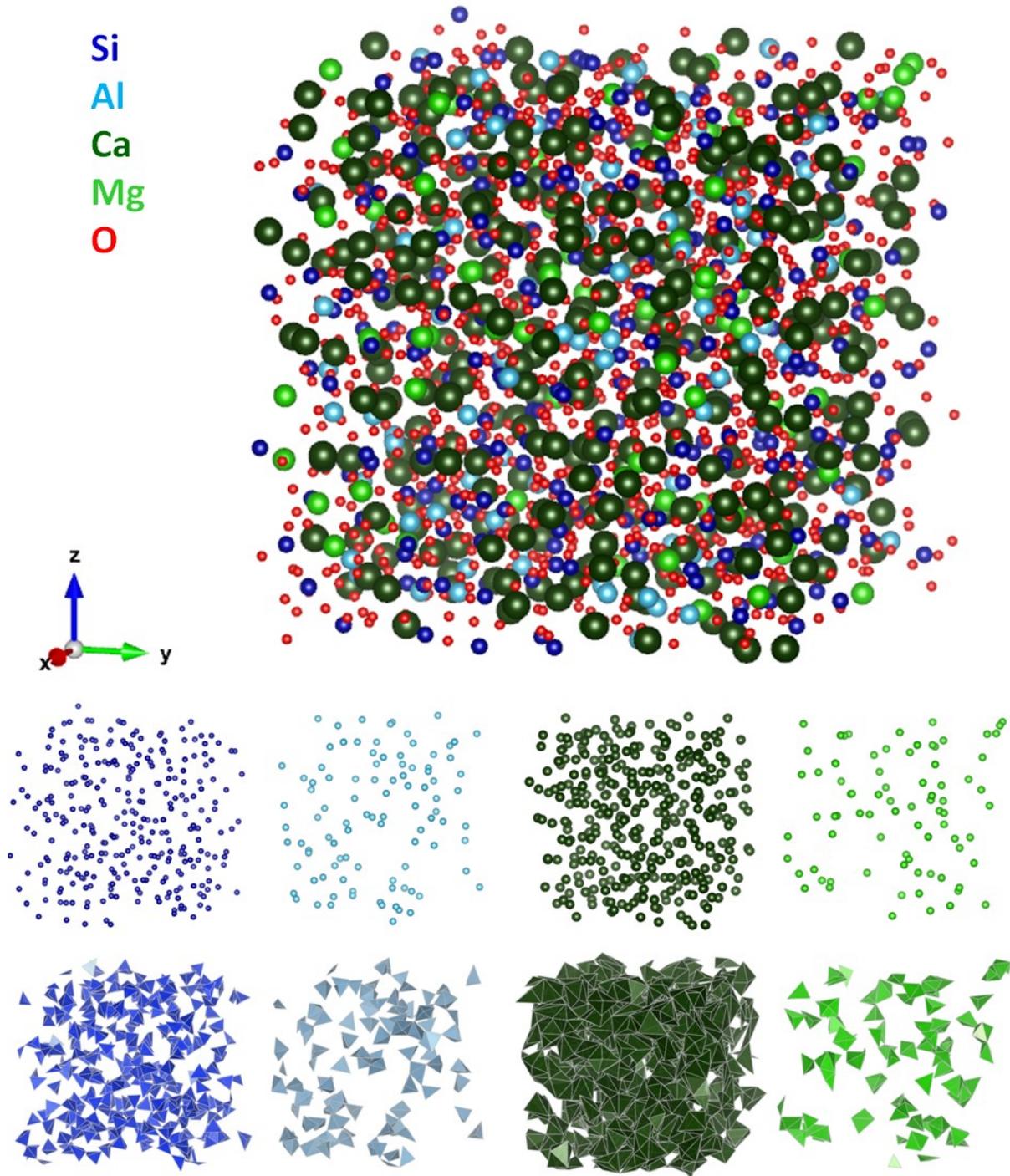


Figure 4.13 : (En haut) Structure globale du verre MCAS obtenue par dynamique moléculaire et Monte-Carlo inverse. (Au milieu) Structure partielle atomique. (En bas) Structure partielle représentée par les polyèdres de coordination d'un atome donné. Les atomes de Si sont représentés en bleu foncé, Al en bleu ciel, Ca en vert foncé, Mg en vert clair et O en rouge.

Les fonctions de distribution de paires partielles des paires Si-Si, Si-Al et Al-Al montrent que les distances entre ces atomes sont très similaires et valent 3,15 Å (Figure 4.14). La présence d'un pic entre 2,6 et 3,7 Å sur la fonction de distribution de paire partielle de Al-Al montre qu'il **existe des tétraèdres AlO_4 reliés entre eux**. Pour les 98 atomes d'Al présent dans notre modélisation, on observe 29 liaisons Al-O-Al, formant des chaînes de 2 à 4 tétraèdres AlO_4 .

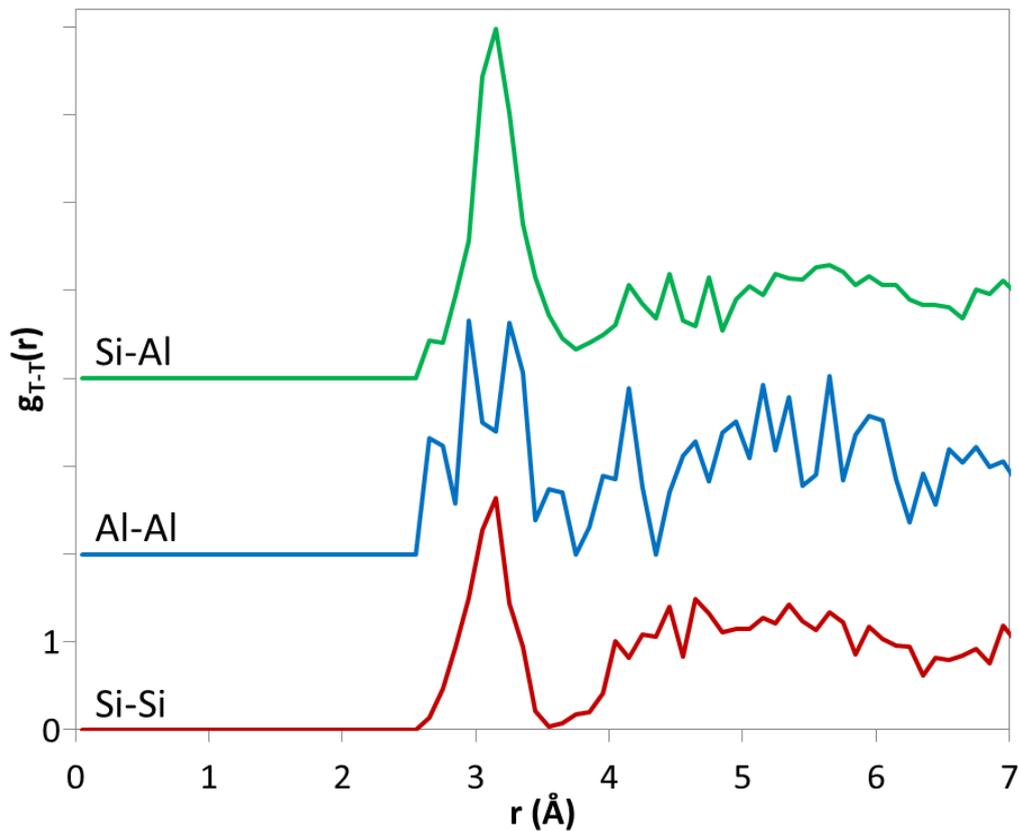


Figure 4.14 : Fonctions de distribution de paires partielles des paires Si-Si, Al-Al et Si-Al

La coordinance du Ca peut être déterminée à partir de la courbe représentant son évolution en fonction de la distance r à l'atome de Ca (*running coordination number*) c'est-à-dire l'évolution avec r du nombre d'atomes d'O se trouvant à une distance inférieure à r du Ca (Figure 4.16 (b)). Lorsqu'un atome X se trouve dans un site régulier comportant N_0 premiers voisins O avec une unique distance X-O, noté r_0 , suivi de seconds voisins à une distance r_1 , cette courbe présente un plateau : pour $r < r_0$, aucun atome d'O n'est observé, pour $r_0 < r < r_1$, N_0 atomes sont observés (plateau à la valeur N_0). Ce plateau correspond à la coordinance de l'élément. C'est le cas par exemple pour le Si pour lequel un plateau correspondant à une coordinance 4 peut être observé (Figure 4.15).

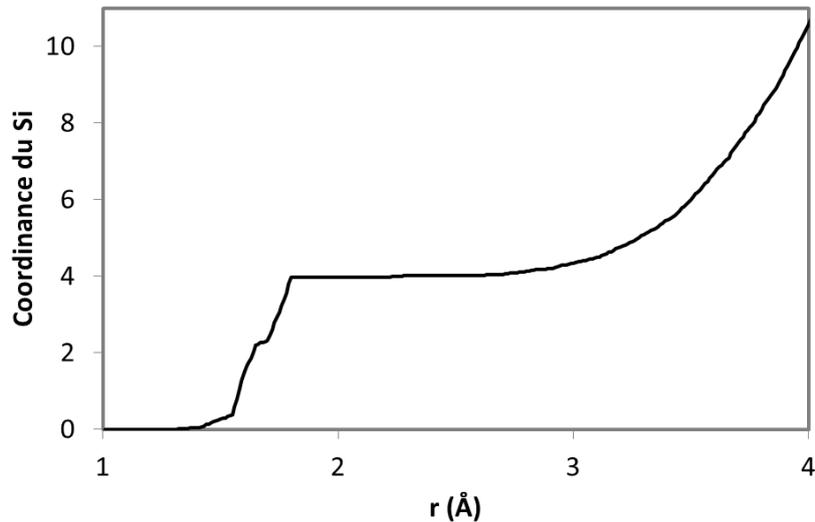


Figure 4.15 : Coordination du Si

Dans le cas du Ca, il existe une large distribution de distances Ca-O qui créent un continuum d'oxygènes et non une sphère de coordination bien définie. Dans ce cas, la courbe représentant l'évolution de la coordination avec r ne présente pas de plateau mais elle croît avec r . Pour déterminer la coordination du Ca, il est donc nécessaire de définir une distance de coupure r_c au-dessus de laquelle on considère que les atomes d'oxygène ne font plus partie de la coordination. Cette distance r_c peut être déterminée à partir de la fonction de distribution partielle de la paire Ca-O (Figure 4.16 (a)). Celle-ci montre que les premiers voisins O du Ca se trouvent à des distances entre 2,1 et 3,2 Å. On choisit donc une distance de coupure $r_c=3,2$ Å. D'après la Figure 4.16 (b), cette distance correspond à une **coordination moyenne du Ca de 6,2**. La distribution des sites à cette distance r_c est extraite de la Figure 4.16 (c) est rapportée dans le Tableau 4.9 avec environ 5% de $^{[4]}\text{Ca}$, 20% de $^{[5]}\text{Ca}$, 40% de $^{[6]}\text{Ca}$, 25% de $^{[7]}\text{Ca}$ et 10% $^{[8]}\text{Ca}$.

$^{[4]}\text{Ca}$	$^{[5]}\text{Ca}$	$^{[6]}\text{Ca}$	$^{[7]}\text{Ca}$	$^{[8]}\text{Ca}$	Coordination moyenne du Ca
5%	19%	38%	26%	9%	6,2

Tableau 4.9 : Distribution des sites du Ca dans le verre MCAS modélisant les laitiers. Cette distribution est déterminée à partir de la Figure 4.16 pour une distance $r_c=3,2$ Å.

De la même façon, il est possible de montrer que la coordination moyenne du Mg est de 4,5 avec principalement une répartition entre les sites $^{[4]}\text{Mg}$ (51%) et $^{[5]}\text{Mg}$ (41%). Un peu de $^{[6]}\text{Mg}$ est également présent (6%). En raison de son faible rayon ionique (78 pm), le magnésium se trouve dans une coordination plus faible que le calcium et il est moins distribué entre différents sites.

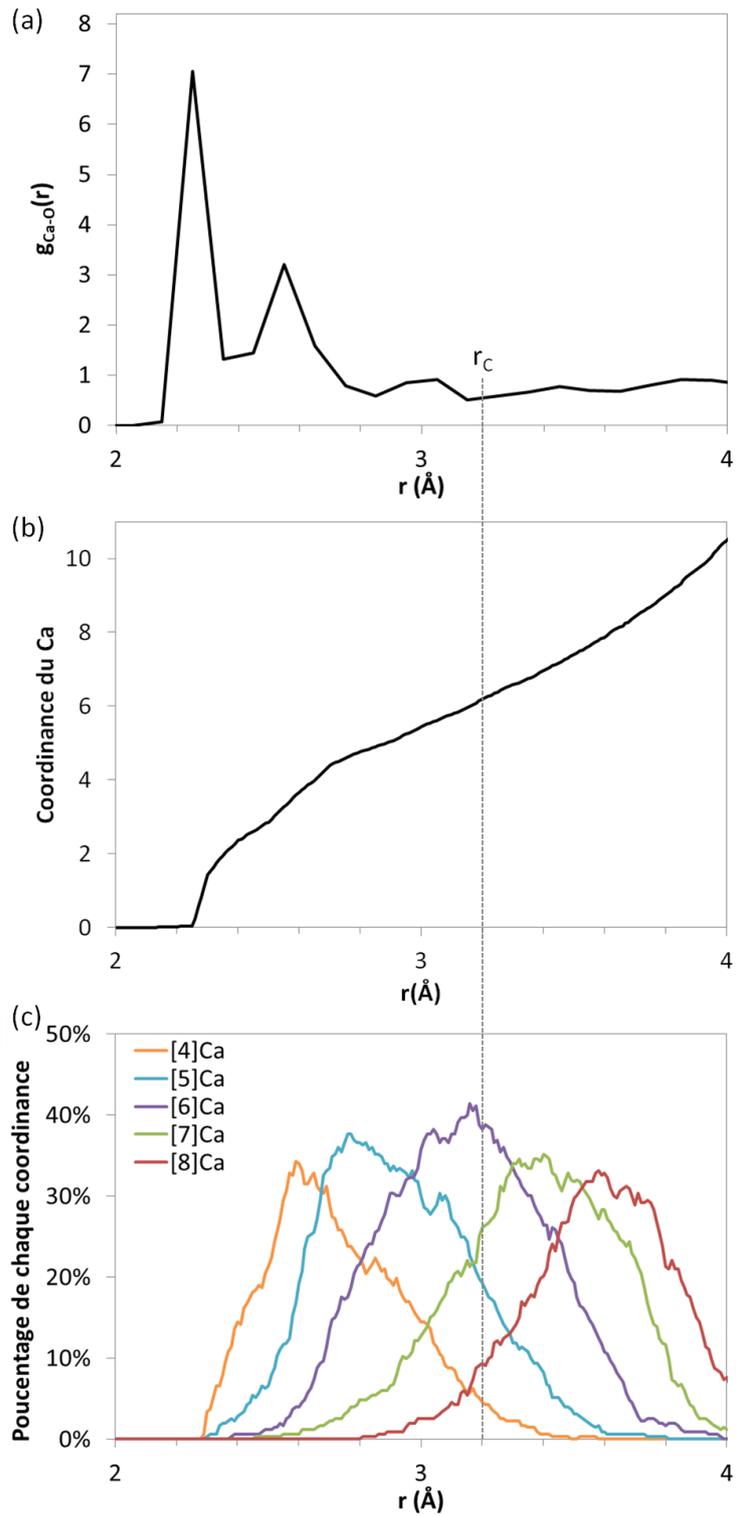


Figure 4.16 : (a) Fonction partielle de distribution de la paire Ca-O. (b) Coordination du Ca en fonction de la distance au Ca. (c) Evolution de la distribution des sites (pourcentages de chaque coordination) en fonction de la distance r à l'atome de Ca considérée.

La fonction de distribution partielle de la paire Ca-Ca obtenue pour notre verre MCAS peut être discutée au regard des travaux de Gaskell et al. (1991) sur les verres d'aluminosilicates de calcium CAS que nous allons commencer par détailler. Ces travaux montrent que le Ca n'est pas distribué aléatoirement dans la structure vitreuse mais que les sites du Ca, liés par arête, s'agencent en feuillets. La fonction de distribution partielle de la paire Ca-Ca du verre CAS de composition $(\text{CaO})_{48}(\text{SiO}_2)_{49}(\text{Al}_2\text{O}_3)_3$ est rapportée en Figure 4.17 (a). La partie avant 0,3 nm n'a pas de signification physique et résulte d'un problème de traitement des données. Un pic est observé entre 0,36 et 0,39 nm (3,6-3,9 Å) correspondant à une distance R_1 entre les atomes de Ca. Les auteurs rapportent une distance Ca-O d'environ 2,4 Å et modélisent l'environnement du Ca par un octaèdre régulier. La distance R_1 rapporté pour ce verre CAS correspond à deux octaèdres CaO_6 liés par arête et n'est pas cohérente avec une distribution aléatoire du Ca dans la structure. Le pic centré sur 0,64 nm (6,4 Å), soit une distance $\sqrt{3}R_1$, correspond à des Ca seconds voisins dans un feuillet d'octaèdres liés par arêtes (Figure 4.17 (b)). Les auteurs notent l'absence de pic de corrélation à 0,53 nm (5,3 Å), soit une distance $\sqrt{2}R_1$, qui correspondrait à des Ca se trouvant dans deux plans différents (voir Figure 4.17 (b)). Les feuillets calcium-oxygène sont donc principalement plans. De plus, la faible intensité du pic de corrélation à 0,75 nm (7,5 Å), soit une distance $2R_1$, montre que les feuillets Ca-O sont désordonnés et fractals (Figure 4.18).

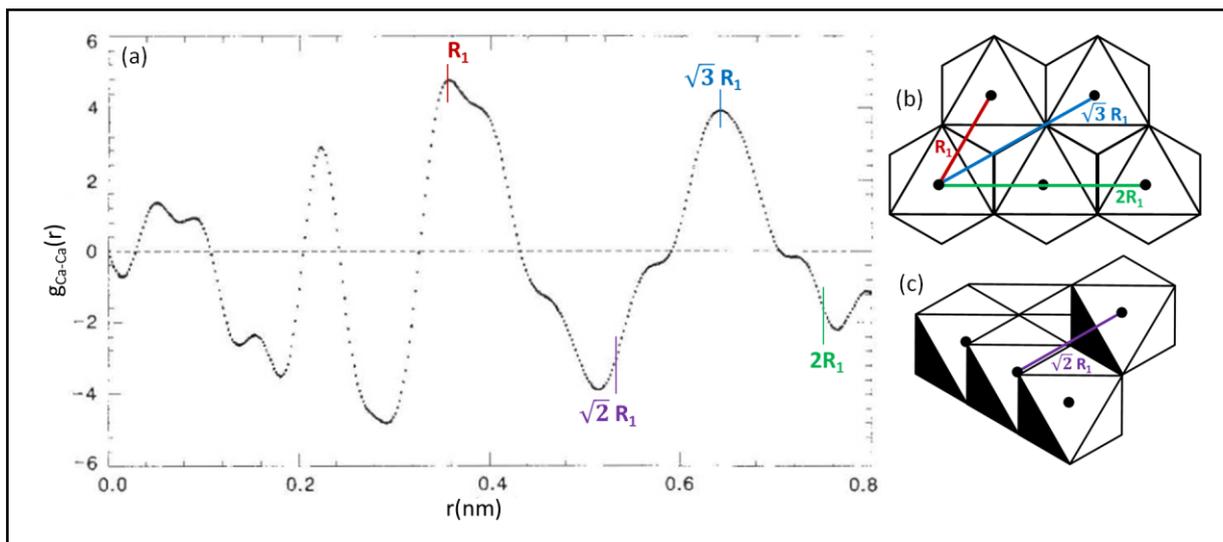


Figure 4.17 : (a) Fonction partielle de distribution de paire Ca-Ca d'un verre d'aluminosilicate de calcium $(\text{CaO})_{48}(\text{SiO}_2)_{49}(\text{Al}_2\text{O}_3)_3$.

(b et c) Schémas des distances Ca-Ca pour des octaèdres CaO_6 liés par arêtes.

Figures modifiées d'après (Gaskell et al., 1991)

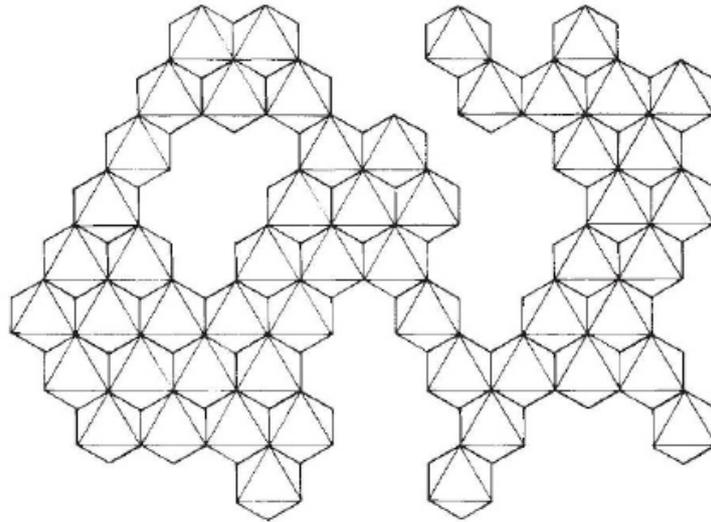


Figure 4.18 : Feuillet fractal composé d’octaèdre CaO_6 liés par arêtes, d’après (Gaskell et al., 1991)

La fonction de distribution partielle de la paire Ca-Ca obtenue pour notre verre MCAS est présentée en Figure 4.19. Cette fonction est relativement bruitée car elle est déterminée à partir d’un nombre limité d’atomes (2000 atomes utilisés pour modéliser la structure). Elle présente un premier pic, centrée vers 3,4-3,6 Å, correspondant à la distance entre deux atomes de Ca premiers voisins. Cette distance sera notée R_0 . Pour le verre $(\text{CaO})_{48}(\text{SiO}_2)_{49}(\text{Al}_2\text{O}_3)_3$ riche en Si décrit précédemment, ce pic se trouvait à une distance plus importante, entre 3,6 et 3,9 Å (Gaskell et al., 1991). Pour des verres CAS pauvres en Si (10-20%mol. de SiO_2), la distance Ca-Ca rapportée est plus courte et vaut 3,4 Å (Cormier et al., 2000, 2005). Le verre MCAS ici étudié a une composition intermédiaire $(\text{MgO})_{10}(\text{CaO})_{45}(\text{SiO}_2)_{28}(\text{Al}_2\text{O}_3)_6$ ce qui peut expliquer la distance intermédiaire observée.

Le second pic est centré autour de 6,2 Å soit une distance $\sqrt{3}R_0$ ce qui correspond à des Ca seconds voisins dans un plan composé d’octaèdre CaO_6 liés par arêtes. Le même raisonnement que pour le verre CAS précédent peut être effectué en utilisant la distance R_0 à la place de R_1 . L’absence de pic de corrélation à une distance $\sqrt{2}R_0$ soit 5,1 Å montre qu’il existe peu de liaison entre des Ca se trouvant dans deux plans différents (voir Figure 4.19 (c)). Les feuillets calcium-oxygènes sont donc relativement plans. De plus, la faible intensité du pic de corrélation à une distance $2R_0$, soit 7,2 Å, montre que les feuillets Ca-O sont désordonnés et fractals. **Le Ca n’est donc pas réparti de façon aléatoire dans la structure des laitiers. Il s’agence sous forme de feuillets fractals relativement plans.**

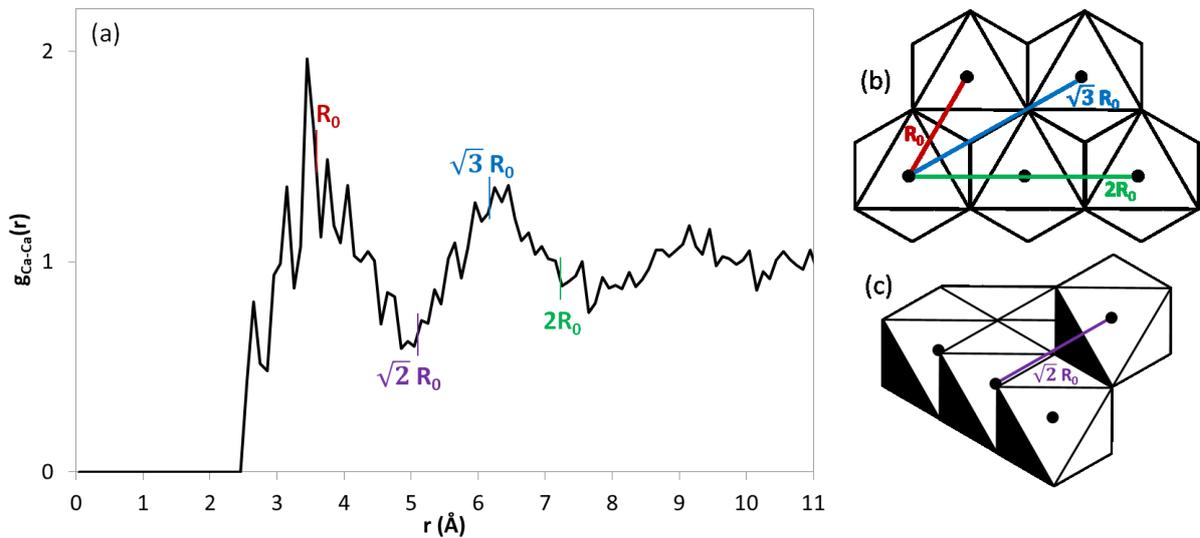


Figure 4.19 : (a) Fonction partielle de distribution de paire Ca-Ca du verre MCAS utilisé pour modéliser les laitiers. (b et c) Schémas des distances Ca-Ca pour des octaèdres CaO_6 liés par arêtes.

4.4. Discussion

4.4.1. Environnement local du Ca dans les laitiers industriels

Les résultats de cette étude montrent que, dans les laitiers industriels, **le Ca se trouve dans un environnement local complexe de par la coexistence de plusieurs coordinances différentes et la distorsion des sites**. Les mesures d'absorption X au seuil K du Ca suggèrent que le Ca se trouve dans un site de coordinance 7 distordu mais que cette coordinance varie avec la teneur en Ca. Ce résultat est similaire à ce qui est observé pour des verres d'aluminosilicate de calcium et de sodium CNAS (Cormier et al., 2003; Cormier et Neuville, 2004). Les PDF indiquent de la même façon que la coordinance du Ca n'est pas la même dans tous les laitiers. Pour un verre à 4 oxydes MCAS modélisant un laitier, la modélisation montre que **le Ca est réparti entre différents sites, principalement ^{5}Ca , ^{6}Ca et ^{7}Ca , avec une coordinance moyenne de 6,2**. La différence entre cette valeur et celle obtenue par XANES (coordinance 7 en moyenne) est due à la complexité de l'environnement du Ca qui rend difficile la définition précise d'une coordinance. Ces résultats sont en accord d'autres modélisations de la structure des laitiers par dynamique moléculaire qui avaient été également faites sur un verre modèle à 4 oxydes et qui indiquent une coordinance du Ca d'environ 6,7 (Shimoda et Saito, 2007). Les études en RMN du ^{43}Ca indiquent, quant à elles, une coordinance moyenne de 7 en précisant que le Ca occupe des sites multiples (Shimoda et al., 2008).

Les spectres EXAFS indiquent une distance Ca-O moyenne de 2,35 Å mais les PDF montrent que cette distance moyenne diminue quand les rapports atomiques $\frac{\text{Ca}}{\text{Si}}$ ou $\frac{\text{Ca}}{\text{Si}+\text{Al}}$ augmentent. La distance Ca-O est plus faible lorsque Ca est modificateur de réseau que lorsqu'il est compensateur de charge

(Angeli et al., 2007). Cela suggèrerait une corrélation avec le rapport atomique $\frac{Ca}{Al}$ qui n'est pas celle observée ici. Le nombre d'échantillon étudié est cependant faible et il pourrait être intéressant de l'étendre à plus de compositions différentes pour s'assurer de la nature de la corrélation entre la distance Ca-O et la composition du laitier. Il est également possible que le rôle du Ca (modificateur ou compensateur) ne soit pas le seul facteur influant sur cette distance.

L'étude du Ca dans les laitiers hydratés montre que celui-ci se trouve dans des environnements de type C-S-H et calcite. Ces espèces sont formées par dissolution-reprécipitation comme discuté aux Chapitre 1 et 3. Ces résultats constituent une étude préliminaire sur les laitiers hydratés, cette thèse portant de façon plus approfondie sur la structure vitreuse des laitiers avant leur hydratation.

4.4.2. Structure vitreuse des laitiers industriels

La structure vitreuse des laitiers est constituée de tétraèdres de SiO_4 et $(AlO_4)^-$. L'Al est en effet principalement en coordinance 4, il se trouve donc en position de formateur de réseau. La distance Al-O est cependant de 1,85 Å ce qui est supérieur à la distance Si-O (1,65 Å), et la charge résiduelle du tétraèdre $(AlO_4)^-$ nécessite la présence d'un compensateur de charge. **Le réseau vitreux des laitiers est peu polymérisé** avec en moyenne des espèces Q^2 pour Si et Q^3 pour Al, en accord avec les travaux de Shimoda et Saito (2007). Cette faible polymérisation est à l'origine de la réactivité des laitiers à l'eau, la dissolution du matériau vitreux étant d'autant plus facile que sa polymérisation est faible (Schöler et al., 2017).

Le fait que $(AlO_4)^-$ présente plus d'oxygènes pontants que SiO_4 a également été observé dans d'autres verres d'aluminosilicate de calcium pauvre en Si (Cormier et al., 2003). Les oxygènes non-pontants présents dans les tétraèdres $(AlO_4)^-$ ont une charge négative plus importante que ceux présents dans les tétraèdres SiO_4 , ce qui nécessite une plus forte compensation cationique et est donc défavorable (Cormier et al., 2003). C'est pourquoi, la proportion d'oxygènes non-pontants est plus faible dans $(AlO_4)^-$ que dans SiO_4 , Al a donc un Q^n plus élevé que Si.

La modélisation de la structure du laitier à partir de celle d'un verre modèle MCAS montre la présence de liaisons Al-O-Al. Nous avons vu au Chapitre 1 que la «règle d'évitement de Loewenstein», établie en 1954, indique que la liaison Al-O-Al est énergétiquement moins favorable qu'une liaison Al-O-Si ce qui contraint la répartition de l'aluminium dans le réseau (Loewenstein, 1954). Cette règle semble cependant souffrir de nombreuses exceptions comme c'est le cas pour le verre MCAS ici étudié. La règle d'évitement de Loewenstein n'est pas implémentée en soi dans la modélisation de la structure et on observe que l'équilibre énergétique et la correspondance avec les données expérimentale ne conduisent pas à cet évitement.

L'étude de verres aluminosilicatés par dynamique moléculaire montre que l'Al est réparti de façon aléatoire dans le réseau silicaté lorsque les verres sont pauvres en Si (Cormier et al., 2003). De même, si cette règle d'évitement est respectée pour des verres aluminosilicatés au Na, elle ne l'est

pas pour ceux au Ca. La densité électronique de Ca^{2+} étant supérieure à celle de Na^+ , les Al sont contraints d'être plus proches et donc de former des liaisons Al-O-Al (Lee et Stebbins, 1999). Ceci peut expliquer pourquoi la présence de liaison Al-O-Al est observée dans le cas du verre MCAS étudié ici comme modèle de la structure des laitiers.

La structure vitreuse des laitiers est également définie par les modificateurs de réseau comme Ca et Mg. L'environnement local du Ca, complexe et distordu, a été discuté en détails en 4.4.1. Les distances moyennes Ca-O et Ca-Ca varient avec la composition du verre. Les Ca^{2+} peuvent être compensateurs de charge, en particulier pour les sites $(\text{AlO}_4)^-$, et également modificateurs de réseau. Le Mg est, quant à lui, modificateur de réseau et il se trouve distribué entre les sites $^{[4]}\text{Mg}$ (51%) et $^{[5]}\text{Mg}$ (41%). La coordinance du Mg dans le verre modèle MCAS est plus faible que celle observée par d'autres auteurs dans des verres de compositions proches et pour lesquels cette coordinance est estimée à 5,5 ou 6 (Shimoda et al., 2008; Shimoda et Saito, 2007). Elle est dans tous les cas inférieure à celle du Ca.

Le Ca n'est pas réparti de façon aléatoire dans la structure vitreuse. **Les sites du Ca sont liés par arête et forment des feuillets fractals relativement plans.** Ils sont liés par sommets aux sites du Mg ce qui forme un **sous-réseau complexe riche en modificateurs de réseau et compensateurs de charge** correspondant aux canaux percolants définis en 1.1.2 (Greaves, 1985). Ceci pourrait faciliter la dissolution du laitier. Le Ca étant l'un des premiers éléments à être lixivié, ce sous-réseau agirait comme générateur de canaux facilitant la diffusion de l'eau dans la matrice vitreuse.

4.5. Conclusion

Ces résultats décrivent la structure vitreuse des laitiers autour de ses 4 oxydes majoritaires (SiO_2 , Al_2O_3 , CaO et MgO). Ils montrent que le laitier a un réseau vitreux peu polymérisé. Le Ca se trouve dans un environnement local complexe avec plusieurs coordinance (entre 4 et 8) et différentes géométries de sites. La structure vitreuse des laitiers industriels présente un sous-réseau complexe formé des éléments modificateurs de réseau et compensateurs de charge. Cette structure est à l'origine de la dissolution rapide de laitier dans l'eau.

Conclusion de la partie A

Dans cette partie, nous avons étudié la structure globale des laitiers avec une attention particulière pour l'environnement du Ca. Nous sommes partis d'une étude de cas pour attester de l'importance de contrôler les conditions de stockage des laitiers et établir un modèle phénoménologique de leur hydratation. Nous avons montré que celle-ci se faisait au travers d'un mécanisme de dissolution-reprécipitation et mis en avant le rôle important du Ca. Cet élément est, en effet, le premier à être relargué lors de l'hydratation et il se trouve également dans les précipités formés. Dans les laitiers industriels, Ca se trouve dans un environnement local complexe. Il est, en effet, présent sous plusieurs coordinances différentes (entre 4 et 8) et on peut observer une distribution de la géométrie de ses sites. Le réseau vitreux des laitiers industriels est peu polymérisé, avec principalement des espèces Q^2 pour Si et Q^3 pour Al. Les atomes de Ca ne sont pas répartis aléatoirement dans la structure vitreuse. Ils forment un sous-réseau complexe d'éléments modificateurs de réseau et compensateurs de charge qui peut être à l'origine de la dissolution rapide du laitier dans l'eau. Cette partie permet d'avoir une vision globale du réseau vitreux. On peut ensuite s'interroger sur le rôle des éléments mineurs dans la structure et plus particulièrement sur celui du Ti.

Références de la partie A

- Angeli, F., Gaillard, M., Jollivet, P. et Charpentier, T. (2007). « Contribution of ^{43}Ca MAS NMR for probing the structural configuration of calcium in glass ». *Chemical Physics Letters* 440, 324- 328.
- Bernal, S. A., Rose, V. et Provis, J. L. (2014). « The fate of iron in blast furnace slag particles during alkali-activation ». *Materials Chemistry and Physics* 146, 1- 5.
- Binsted, N., Greaves, G. N. et Henderson, C. M. B. (1985). « An EXAFS study of glassy and crystalline phases of compositions $\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$ (anorthite) and $\text{CaMgSi}_2\text{O}_6$ (diopside) ». *Contributions to Mineralogy and Petrology* 89, 103–109.
- Briois, V., Lequan, R., Lequan, M., Cartier, C., Van der Laan, G., Michalowicz, A. et Verdaguer, M. (1992). « X-ray absorption spectroscopy of manganese, cobalt, copper and zinc inorganic salts of tetrathiafulvalene and bis (ethylenedithio) tetrathiafulvalene ». *Chemistry of Materials* 4, 484- 493.
- Chen, W. et Brouwers, H. J. H. (2007). « The hydration of slag, part 1: reaction models for alkali-activated slag ». *Journal of Materials Science* 42, 428- 443.
- Combes, J., Brown Jr, G. et Waychunas, G. (1991). « X-ray absorption study of the local Ca environment in silicate glasses », p. 312- 314. XAFS VI, Sixth Int'l Conf on X-ray Absorption Fine Structure Edited by SS Hasnain, Ellis Horwood, Chichester, UK.
- Cormier, L., Ghaleb, D., Neuville, D. R., Delaye, J.-M. et Calas, G. (2003). « Chemical dependence of network topology of calcium aluminosilicate glasses: a computer simulation study ». *Journal of Non-Crystalline Solids* 332, 255- 270.
- Cormier, L. et Neuville, D. R. (2004). « Ca and Na environments in $\text{Na}_2\text{O}-\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ glasses: influence of cation mixing and cation-network interactions ». *Chemical Geology* 213, 103- 113.
- Cormier, L., Neuville, D. R. et Calas, G. (2000). « Structure and properties of low-silica calcium aluminosilicate glasses ». *Journal of Non-Crystalline Solids* 274, 110- 114.
- Cormier, L., Neuville, D. R. et Calas, G. (2005). « Relationship between structure and glass transition temperature in low-silica calcium aluminosilicate glasses: the origin of the anomaly at low silica content ». *Journal of the American Ceramic Society* 88, 2292- 2299.
- Eichert, D., Salomé, M., Banu, M., Susini, J. et Rey, C. (2005). « Preliminary characterization of calcium chemical environment in apatitic and non-apatitic calcium phosphates of biological interest by X-ray absorption spectroscopy ». *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy* 60, 850- 858.
- Frugier, P., Gin, S., Minet, Y., Chave, T., Bonin, B., Godon, N., Lartigue, J.-E., et al. (2008). « SON68 nuclear glass dissolution kinetics: Current state of knowledge and basis of the new GRAAL model ». *Journal of Nuclear Materials* 380, 8- 21.

- Gaskell, P., Eckersley, M., Barnes, A. et Chieux, P. (1991). « Medium-range order in the cation distribution of a calcium silicate glass ». *Nature* 350, 675.
- Greaves, G. N. (1985). « EXAFS and the structure of glass ». *Journal of Non-Crystalline Solids* 71, 203–217.
- Gruyaert, E. (2011). *Effect of Blast-Furnace Slag as Cement Replacement on Hydration Microstructure, Strength and Durability of Concrete*.
- Guignard, M., Cormier, L., Montouillout, V., Menguy, N., Massiot, D. et Hannon, A. C. (2009). « Environment of titanium and aluminum in a magnesium aluminosilicate glass ». *Journal of Physics: Condensed Matter* 21, 375107.
- Guo, X., Wang, Z., Wu, J., Hu, Y., Wang, J., Zhu, Y.-J. et Sham, T.-K. (2015). « Tracking the transformations of mesoporous microspheres of calcium silicate hydrate at the nanoscale upon ibuprofen release: a XANES and STXM study ». *CrystEngComm* 17, 4117- 4124.
- Hesse, B., Salome, M., Castillo-Michel, H., Cotte, M., Fayard, B., Sahle, C. J., De Nolf, W., et al. (2016). « Full-Field Calcium K-Edge X-ray Absorption Near-Edge Structure Spectroscopy on Cortical Bone at the Micron-Scale: Polarization Effects Reveal Mineral Orientation ». *Analytical Chemistry* 88, 3826- 3835.
- Karalis, K. T., Dellis, D., Antipas, G. S. et Xenidis, A. (2016). « Bona-fide method for the determination of short range order and transport properties in a ferro-aluminosilicate slag ». *Scientific reports* 6, 30216.
- Le Cornec, D., Wang, Q., Galoisy, L., Renaudin, G., Izoret, L. et Calas, G. (2017). « Greening effect in slag cement materials ». *Cement and Concrete Composites*.
- Lee, S. K. et Stebbins, J. F. (1999). « The degree of aluminum avoidance in aluminosilicate glasses ». *American Mineralogist* 84, 937- 945.
- Li, J., Geng, G., Myers, R., Yu, Y.-S., Shapiro, D., Carraro, C., Maboudian, R. et Monteiro, P. J. (2019). « The chemistry and structure of calcium (aluminosilicate) hydrate: A study by XANES, ptychographic imaging, and wide- and small-angle scattering ». *Cement and Concrete Research* 115, 367- 378.
- Loewenstein, W. (1954). « The distribution of aluminum in the tetrahedra of silicates and aluminates ». *American Mineralogist: Journal of Earth and Planetary Materials* 39, 92- 96.
- Martin-Diaconescu, V., Gennari, M., Gerey, B., Tsui, E., Kanady, J., Tran, R., Pécaut, J., et al. (2015). « Ca K-Edge XAS as a Probe of Calcium Centers in Complex Systems ». *Inorganic Chemistry* 54, 1283- 1292.
- Mastelaro, V. R., Zanutto, E. D., Lequeux, N. et Cortes, R. (2000). « Relationship between short-range order and ease of nucleation in Na₂Ca₂Si₃O₉, CaSiO₃ and PbSiO₃ glasses ». *Journal of Non-Crystalline Solids* 262, 191- 199.
- Neuville, D. R. (1992). « Propriétés thermodynamiques et rhéologiques des silicates fondus ».

-
- Neuville, D. R., Cormier, L., Flank, A.-M., Briois, V. et Massiot, D. (2004). « Al speciation and Ca environment in calcium aluminosilicate glasses and crystals by Al and Ca K-edge X-ray absorption spectroscopy ». *Chemical Geology* 213, 153- 163.
- Newlands, K. C., Foss, M., Matchei, T., Skibsted, J. et Macphee, D. E. (2017). « Early stage dissolution characteristics of aluminosilicate glasses with blast furnace slag- and fly-ash-like compositions ». *Journal of the American Ceramic Society*.
- Pedone, A., Malavasi, G., Menziani, M. C., Cormack, A. N. et Segre, U. (2006). « A new self-consistent empirical interatomic potential model for oxides, silicates, and silica-based glasses ». *The Journal of Physical Chemistry B* 110, 11780- 11795.
- Poo-arporn, Y., Thachepan, S. et Palangsuntikul, R. (2015). « Investigation of damaged interior walls using synchrotron-based XPS and XANES ». *Journal of synchrotron radiation* 22, 86- 90.
- Puertas, F., Palacios, M., Manzano, H., Dolado, J. S., Rico, A. et Rodríguez, J. (2011). « A model for the C-A-S-H gel formed in alkali-activated slag cements ». *Journal of the European Ceramic Society* 31, 2043- 2056.
- Puertas, F., Palacios, M., Manzano, H., Dolado, J. S., Rico, A. et Rodríguez, J. (2014). « C-A-S-H gels formed in alkali-activated slag cement pastes. Structure and effect on cement properties and durability ». *MATEC Web of Conferences* 11, 01002.
- Quartieri, S., Chaboy, J., Merli, M., Oberti, R. et Ungaretti, L. (1995). « Local structural environment of calcium in garnets: a combined structure-refinement and XANES investigation ». *Physics and Chemistry of Minerals* 22, 159- 169.
- Schöler, A., Winnefeld, F., Haha, M. B. et Lothenbach, B. (2017). « The effect of glass composition on the reactivity of synthetic glasses ». *Journal of the American Ceramic Society* 100, 2553- 2567.
- Scholze, H. et Institut du verre (Paris). (1980). *Le verre : nature, structure et propriétés*. Institut du verre.
- Shelby, J. E. (2007). *Introduction to glass science and technology*. Royal Society of Chemistry.
- Shimoda, K. et Saito, K. (2007). « Detailed structure elucidation of the blast furnace slag by molecular dynamics simulation ». *ISIJ international* 47, 1275- 1279.
- Shimoda, K., Tobu, Y., Kanehashi, K., Nemoto, T. et Saito, K. (2008). « Total understanding of the local structures of an amorphous slag: Perspective from multi-nuclear (²⁹Si, ²⁷Al, ¹⁷O, ²⁵Mg, and ⁴³Ca) solid-state NMR ». *Journal of Non-Crystalline Solids* 354, 1036- 1043.
- Sowrey, F. E., Skipper, L. J., Pickup, D. M., Drake, K. O., Lin, Z., Smith, M. E. et Newport, R. J. (2004). « Systematic empirical analysis of calcium–oxygen coordination environment by calcium K-edge XANES ». *Phys. Chem. Chem. Phys.* 6, 188- 192.
- Taniguchi, T., Okuno, M. et Matsumoto, T. (1997). « X-ray diffraction and EXAFS studies of silicate glasses containing Mg, Ca and Ba atoms ». *Journal of Non-Crystalline Solids* 211, 56- 63.
- Taylor, H. F. (1997). *Cement chemistry*. Thomas Telford.
-

Wainwright, J. et Starkey, J. (1971). « A refinement of the structure of anorthite ». *Zeitschrift für Kristallographie-Crystalline Materials* 133, 75- 84.

Wan, X., Hou, D., Zhao, T. et Wang, L. (2017). « Insights on molecular structure and micro-properties of alkali-activated slag materials: A reactive molecular dynamics study ». *Construction and Building Materials* 139, 430- 437.

Partie B. Le titane dans les laitiers

Introduction à la partie B

Dans la partie précédente, nous avons étudié le réseau vitreux du laitier dans sa globalité. Cette partie s'intéresse maintenant au rôle d'un élément particulier dans la structure du laitier : le titane. Parmi les éléments mineurs composants le laitier, il a été rapporté qu'une augmentation de la teneur en Ti pouvait avoir un impact négatif sur la réactivité du laitier et les propriétés mécaniques des ciments et mortiers associés. Pour comprendre le rôle du Ti dans les laitiers, nous allons commencer par identifier sa spéciation (degré d'oxydation et coordinance). Cette spéciation impacte en effet le rôle du Ti dans le réseau vitreux et donc son influence sur les propriétés physico-chimique du laitier. Nous commencerons par étudier le Ti dans les laitiers industriels puis nous synthétiserons des laitiers modèles de compositions contrôlées à teneurs croissantes en Ti. Ces laitiers de synthèse permettront d'étudier l'influence du Ti en s'affranchissant des autres paramètres. Ils serviront également à déterminer s'il existe un changement structural autour du Ti lorsque sa concentration augmente. L'objectif est ainsi de questionner l'existence d'une concentration seuil à 1% de TiO_2 au-dessus de laquelle la réactivité du laitier serait impactée (voir 1.4.4).

Chapitre 5. Le Ti dans les laitiers industriels

L'essentiel du chapitre

- En raison de ses conditions réductrices de formation dans le haut-fourneau, le laitier contient des éléments sous forme réduite, en particulier Ti^{3+} .
- Le titane (Ti) dans les laitiers est cependant majoritairement sous la forme Ti^{4+} . Le rapport $\frac{Ti^{3+}}{Ti_{total}}$ est estimé à 24 % (+/- 7,2 %).
- Le Ti dans les laitiers est majoritairement en coordinance 5 ($^{[5]}Ti$). Un peu de $^{[4]}Ti$ est également présent.
- Le $^{[5]}Ti$ stabilise la structure vitreuse du laitier en requérant une compensation de charge par Ca^{2+} . Il limite ainsi la proportion de modificateurs de réseau parmi ces ions ce qui conduit à un réseau vitreux plus polymérisé, donc plus stable.
- Cette stabilisation pourrait expliquer les pertes de résistance mécaniques observées sur les mortiers à base de ciment contenant du laitier riche en Ti.

5.1. Introduction

La présence de Ti dans les verres peut affecter leurs propriétés thermodynamiques et optiques selon le site occupé par cet élément dans la structure vitreuse (Cardinal et al., 1995; Lange et Navrotsky, 1993). La coordinance du Ti dans les verres peut également impacter les propriétés physiques du matériau comme la densité, l'expansion thermique, la viscosité ou sa nucléation, et ce même pour de faibles teneurs en TiO_2 (Cormier et al., 2011; Dingwell et al., 1994; Greeger et al., 1983; Mukherjee et Das, 2014; Mysen et al., 1980). Dans le cas des verres phosphatés, la solubilité du matériau dans l'eau décroît lorsque sa teneur en TiO_2 augmente. La bioactivité de ces verres, qui dépend de leur solubilité, peut ainsi être contrôlée en ajustant cette teneur (Devi et al., 2010). Ces exemples montrent l'importance de déterminer le rôle structural du Ti dans les laitiers vitrifiés de hauts-fourneaux pour comprendre l'influence de cet élément sur les futures propriétés physiques des ciments, mortiers et béton à base de laitier.

La présence de Ti peut avoir une influence néfaste sur la réactivité des laitiers vitrifiés dans l'eau. En particulier, il a été observé que des pertes de résistances mécaniques de mortiers à base de ciment au laitier pouvaient être liées à une augmentation de la teneur en Ti du laitier (Brunelot, 1988). Un comportement similaire a été rapporté pour des laitiers riches en Ti (jusqu'à 16,6%mass. de TiO_2) provenant de la vitrification de résidus de gestion de pollution atmosphérique (Keeley et al., 2017).

Comprendre l'influence du Ti sur la réactivité d'un verre dans l'eau est cependant difficile en raison des nombreuses spéciations possibles de cet élément : le titane peut, en effet, avoir 2 degrés d'oxydation différents, Ti^{3+} et Ti^{4+} et 3 coordinances $^{[4]}\text{Ti}$, $^{[5]}\text{Ti}$ et $^{[6]}\text{Ti}$ (Devi et al., 2010; Farges, Brown, Navrotsky, et al., 1996; Fargin et al., 1994; Ollier et al., 2008). Ti^{4+} correspond au degré d'oxydation le plus courant dans les verres et les minéraux. La forme réduite Ti^{3+} est présente dans les minéraux de la croûte lunaire (Burns et al., 1973), l'hibonite (Doyle et al., 2016) ou encore dans le TiO_2 dopé Ti^{3+} pour des applications photo-catalytiques (Xing et al., 2013). La coordinance du Ti a, quant à elle, beaucoup été étudiée pour le Ti^{4+} dans des verres silicatés par spectroscopie Raman (Henderson et Fleet, 1995; Kusabiraki, 1987; Osipov et al., 2012), spectroscopie d'absorption des rayons X (Farges, Brown, et Rehr, 1996; Henderson et al., 2002) ou diffraction de neutrons (Cormier et al., 1998; Yarker et al., 1986). Historiquement, le Ti^{4+} a d'abord été identifié en position de formateur de réseau avec une coordinance tétraédrique ($^{[4]}\text{Ti}$) ou comme modificateur de réseau sous la forme $^{[6]}\text{Ti}$ octaédrique dans les verres silicatés. L'existence de $^{[5]}\text{Ti}$ a ensuite été montrée et cette coordinance a alors souvent été identifiée comme prédominante (Dingwell et al., 1994; Farges, Brown, et Rehr, 1996; Mysen et Neuville, 1995; Waychunas, 1987; Yarker et al., 1986). La configuration de $^{[5]}\text{Ti}$ dans les verres silicatés potassiques au titane correspond à une pyramide à base carrée comportant une liaison double titanyle $\text{Ti}=\text{O}$ dont l'oxygène n'est pas lié au réseau silicaté (Cormier et al., 1998; Yarker et al., 1986).

Les laitiers étant formés en conditions réductrices dans les hauts-fourneaux, ils sont susceptibles de contenir du Ti sous forme réduite Ti^{3+} . Cette espèce étant paramagnétique, sa teneur sera quantifiée par spectroscopie de résonance paramagnétique (RPE). L'environnement local sera ensuite étudié par spectroscopie d'absorption des rayons X qui est une méthode chimiquement sélective. L'impact

de la spéciation du Ti sur la stabilité du réseau vitreuse et la réactivité du laitier dans l'eau seront ensuite discutés.

5.2. Mise en œuvre expérimentale et traitement des résultats

5.2.1. Laitiers étudiés

Six laitiers ont été choisis pour cette étude afin d'avoir une large gamme de teneurs en TiO_2 (entre 0,48 et 1,88 %mass.). Ils ont été fournis par les industries cimentières affiliées à l'ATILH. Leurs compositions, déterminées par fluorescence X dans les laboratoires industriels associés, sont présentées dans le Tableau 5.1. La notation de l'article rapporté en 5.4.2 sera utilisée pour l'ensemble de ce chapitre.

	Slag 1	Slag 2	Slag 3	Slag 4	Slag 5	Slag 6
SiO_2	38,53	37,20	36,34	37,16	35,93	35,96
Al_2O_3	9,79	11,50	11,50	10,56	11,54	10,90
Fe_2O_3	1,33	0,41	1,08	0,39	0,36	0,91
CaO	37,82	43,80	42,26	41,32	41,01	41,42
MgO	8,64	6,33	6,45	6,39	6,28	7,51
K_2O	0,59	0,51	0,46	0,43	0,53	0,38
Na_2O	0,51	0,36	0,28	0,31	0,14	0,22
SO_3	0,14	0,12	1,88	2,08	-	1,70
P_2O_5	0,25	0,01	0,01	0,00	0,00	0,00
TiO_2	0,48	0,59	0,96	1,21	1,31	1,88
Mn_2O_3	0,33	0,30	0,33	0,34	0,24	0,27
Total	100,85	99,90	99,60	99,77	99,08	99,19

Tableau 5.1 : Compositions des laitiers industriels étudiés (en %massique), déterminées par fluorescence X.

Les laitiers slag 2 et slag 5 sont refondus et trempés en laboratoire (voir Chapitre 2). Cette fusion se fait à l'air donc en conditions oxydantes. Ces échantillons seront notés laitiers refondus

5.2.2. Spectroscopie d'absorption des rayons X (XAS) au seuil K du Ti

XANES

Les mesures XANES ont été réalisées comme décrites en 2.7.2. Pour les échantillons en poudre (laitiers et laitiers refondus), les mesures sont réalisées avec un faisceau incident millimétrique. Des mesures sont également réalisées sur des grains massifs (laitiers granulés non-broyés). Pour cela, les échantillons sont enrobés dans une résine et des sections polies sont préparées (voir 2.3). Les spectres XANES de différents points d'une section polie de laitier massif sont enregistrés avec un faisceau incident focalisé de $3 \times 4 \mu\text{m}^2$ (micro-faisceau) (voir Annexe A1). Ces mesures permettent d'étudier l'homogénéité de l'environnement du Ti dans un même grain, par comparaison entre les spectres enregistrés en différents points, et avec le reste de l'échantillon par comparaison entre les spectres ponctuels et les spectres moyens enregistrés sur poudre.

EXAFS

Le spectre EXAFS au seuil K du Ti d'un laitier industriel (slag 2) est enregistré selon les paramètres définis en 2.7.2 (Figure 5.1). En plus du seuil d'absorption du Ti à 4966 eV, ce spectre présente un seuil d'absorption à 5247 eV qui correspond au seuil L_3 du barium (Thompson et Vaughan, 2001). La présence de Ba dans le laitier était totalement insoupçonnée car cet élément n'est pas analysé chimiquement par les industriels qui ont fourni l'échantillon. Sa concentration est donc probablement faible. Parmi les autres laitiers industriels disponibles au moment des mesures, le laitier slag 5 est le seul pour lequel la teneur en Ba a été analysée. Ce laitier contient 0,09% de BaO. Cet échantillon est donc mis de côté et son spectre EXAFS n'est pas mesuré. Pour deux autres laitiers industriels, pour lesquels la présence ou non de Ba n'est pas rapportée, des mesures rapides de spectres EXAFS sont effectuées. Dans les deux cas, la présence de seuil L_3 du Ba est observée. La présence de ce deuxième seuil d'absorption rend inexploitable les spectres EXAFS au seuil K du Ti des laitiers industriels. En effet, la partie du spectre avant le seuil du Ba est trop courte en énergie pour permettre d'obtenir des informations intéressantes sur la structure et la partie après le seuil du Ba correspond à la superposition des spectres EXAFS aux seuils K du Ti et L_3 du Ba sans qu'il soit possible de séparer ces contributions. Le choix est donc fait de mesurer uniquement les spectres EXAFS des laitiers de synthèse pour lesquels la composition est contrôlée et l'absence de Ba avérée. Ces spectres seront présentés au Chapitre 6.

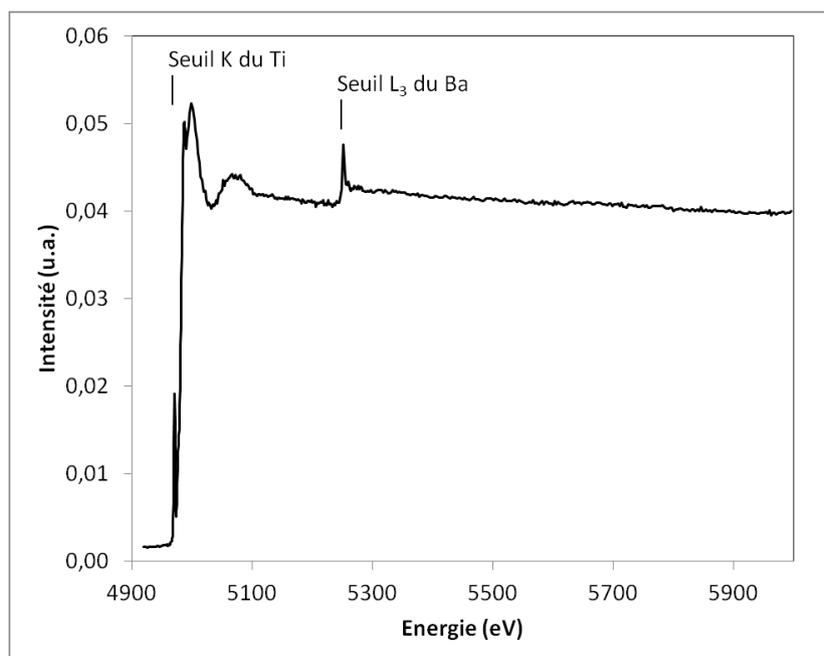


Figure 5.1 : Spectre EXAFS au seuil K du Ti d'un laitier industriel (slag 2). Sur ce spectre, est également présent le seuil d'absorption L_3 du Ba.

5.2.3. Résonance paramagnétique électronique (RPE)

Les mesures de RPE ont été réalisées et traitées comme décrites en 2.6.2. Elles permettent de déterminer la présence d'espèces paramagnétiques comme Ti^{3+} ou Fe^{3+} . Il est ainsi possible de connaître le degré d'oxydation du Ti dans les échantillons de laitiers ainsi que de le quantifier. Lorsque la teneur en Ti totale dans un échantillon est connue, la quantification du Ti^{3+} à partir d'un spectre RPE permet d'obtenir les proportions de Ti^{4+}/Ti^{3+} . La précision sur la teneur en Ti^{3+} est estimée à 30% de la valeur obtenue. Le calcul de cette incertitude est détaillé en Annexe A3.

5.3. Etat d'oxydation des laitiers industriels

Commençons par nous intéresser au degré d'oxydation du Ti dans les laitiers. Celui-ci peut en effet se trouver sous forme réduite Ti^{3+} ou oxydée Ti^{4+} . Les conditions de formation du laitier dans un haut-fourneau sont réductrices du fait de la présence de coke, le but étant de réduire les oxydes de fer du minerai pour former la fonte. En sortie du haut-fourneau, le laitier en fusion est trempé dans l'eau à l'air ambiant c'est-à-dire dans les conditions oxydantes. On peut donc s'interroger sur le degré d'oxydation du Ti dans le laitier vitrifié et le comparer à celui du Ti dans un laitier refondu en laboratoire en conditions oxydantes (air).

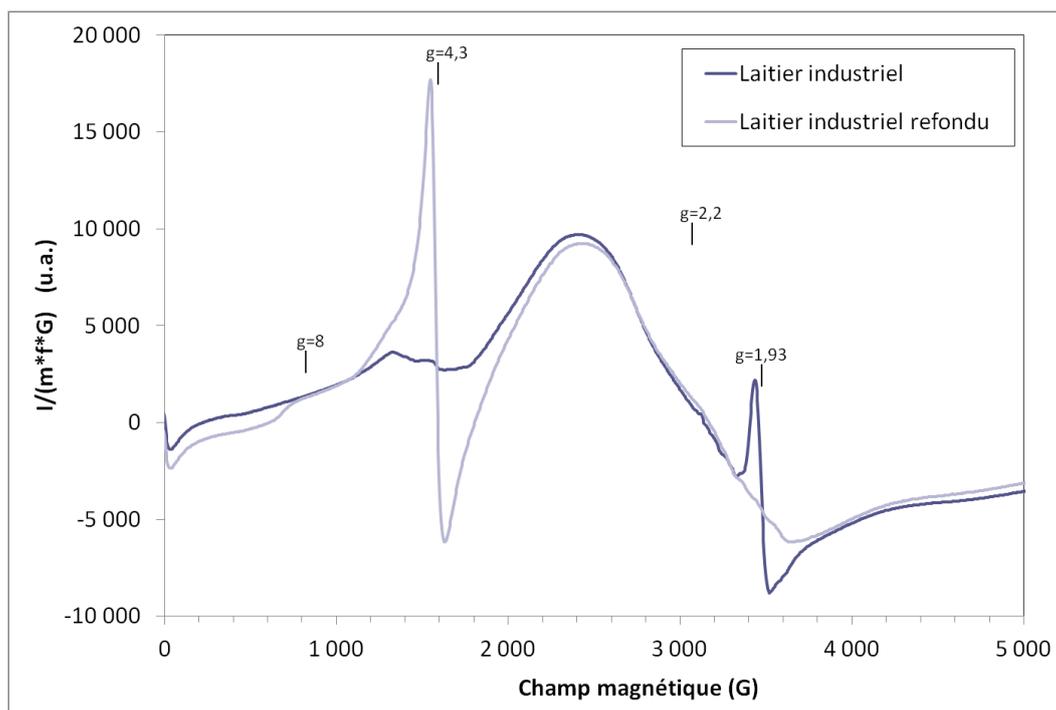


Figure 5.2 : Spectre RPE du laitier industriel slag 2 et du même laitier refondu en conditions oxydantes en laboratoire.

Le spectre RPE du laitier industriel slag 2 et celui de ce même laitier refondu en conditions oxydantes en laboratoire sont donc enregistré à basse température (90 K). L'intensité de ces spectres est normalisée par la masse de l'échantillon m , un facteur de cavité f dépendant de la hauteur de l'échantillon dans le tube et le gain G , les autres paramètres étant identiques pour les deux mesures. Ces spectres sont présentés en Figure 5.2. Les spectres enregistrés pour un autre laitier industriel (slag 5), avant et après refonte en laboratoires sont similaires à ceux présentés à ceux du slag 2.

Le spectre RPE du laitier industriel présente une résonance à $g=1,93$, caractéristique de la présence de Ti^{3+} . La quantification de ce signal sera réalisée en 5.4.2 et il sera montré que la teneur en Ti^{3+} reste cependant faible comparée à celle en Ti^{4+} . Cette résonance n'est pas visible sur le spectre du laitier refondu. Celui-ci ne contient donc pas de Ti^{3+} .

A l'inverse, le spectre RPE du laitier refondu présente une intense résonance à $g=4,3$ ainsi qu'une de faible intensité à $g=8$ qui ne sont pas visibles sur le spectre du laitier industriel initial. La résonance à $g=4,3$ est due à des ions Fe^{3+} isolés dans des sites distordus de façon rhombique, ou dans des sites tétraédriques, celle à $g=8$ à du Fe^{3+} dans des sites distordus axialement (voir Figure 5.3) (Kurkjian et Sigety, 1968; Montenero et al., 1986). S'il existe une résonance à $g=2$ comme cela peut être le cas pour les matériaux contenant du Fe^{3+} , celle-ci n'est pas visible, peut-être à cause de la large résonance vers $g=2,2$.

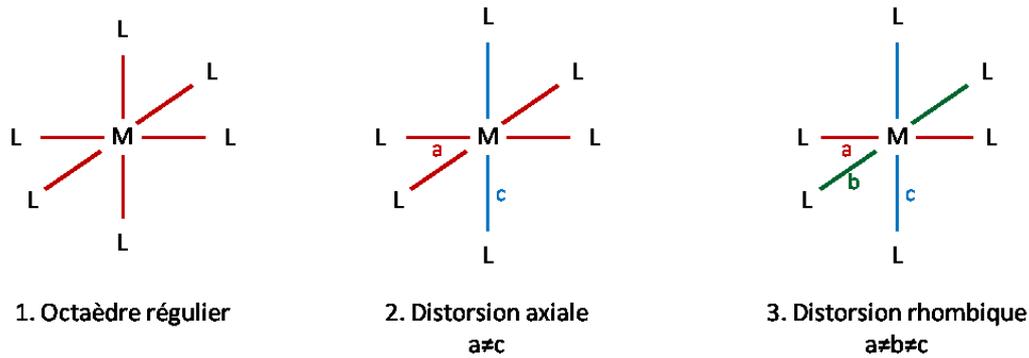


Figure 5.3 : Exemples de distorsions d'un site octaédrique

La comparaison de ces spectres RPE montre une disparition de Ti^{3+} et une apparition de Fe^{3+} lorsque le laitier est refondu. Le laitier industriel est initialement formé en milieu réducteur dans les hauts-fourneaux. Lorsqu'il est refondu à l'air en laboratoire, le Ti^{3+} s'oxyde en Ti^{4+} et le Fe^{2+} en Fe^{3+} . Ti^{4+} et Fe^{2+} étant des espèces non visibles en RPE car non-paramagnétiques, les spectres RPE présentent donc une disparition du signal lié au Ti^{3+} et une apparition de ceux liés au Fe^{3+} . L'oxydation du Ti^{3+} en Ti^{4+} lors de la refonte des laitiers en laboratoire est totale.

Les deux échantillons présentent une résonance large vers 3000-3500 G ($g \approx 2,2$). Celle-ci correspond à une résonance magnétique pouvant provenir de clusters de Fe^{3+} ou d'autres ions magnétiques comme Mn^{2+} (Guskos et al., 2002; Mamani et al., 2014; Zoleo et al., 2015). Il pourrait s'agir de nano-phases de fer métallique ou d'oxydes de fer comme dans les obsidiennes (Scorzelli et al., 2001). Ce résultat est en accord avec la cartographie EDS présentée dans l'Annexe A2 (Figure A2.1) qui montrait l'existence de zones micrométriques riches en fer. La microscopie électronique à balayage ne permet pas d'atteindre une résolution nanométrique mais l'existence de ces zones micrométriques suggère qu'il pourrait également en exister de plus petites. Une étude par cartographie de fluorescence X a montré la présence de particules sub-microniques composés de fer métallique (ou d'oxydes de fer) dans des laitiers de hauts-fourneaux contenant 2,35 %mass. de Fe_2O_3 (Bernal et al., 2014). Il pourrait s'agir des mêmes phases ici observée en RPE pour un laitier contenant 0,80 %mass. de Fe_2O_3 . Ces phases ne sont pas modifiées lorsque le laitier est refondu en conditions oxydantes. L'apparition du signal du Fe^{3+} dans les laitiers refondus sans modification du signal des nano-phases confirme la présence de Fe^{2+} dans la structure vitreuse des laitiers industriels initiaux. Ce sont ces Fe^{2+} et non les nano-phases qui s'oxydent en Fe^{3+} lors de la refonte du matériau.

Ces mesures RPE montrent que les laitiers industriels contiennent des éléments sous forme partiellement ou entièrement réduite, en particulier du Ti^{3+} .

5.4. Spéciation et rôle du Ti dans la structure des laitiers industriels

L'étude de la spéciation (degré d'oxydation et coordinance) du Ti et de son rôle dans la structure des laitiers industriels a fait l'objet d'un manuscrit soumis au *Journal of the American Ceramic Society* qui est rapporté ici, précédé d'un résumé étendu. Un complément sur l'impact du degré d'oxydation du Ti sur les spectres XANES est également présenté en Annexe A4.

5.4.1. Résumé étendu de l'article

Les spectres RPE des 6 laitiers industriels étudiés présentent une résonance à un facteur de Landé $g=1,93$ (voir Figure 1 de l'article en 5.4.2), caractéristique du Ti^{3+} . La largeur de cette résonance, $\Delta H \approx 87$ G, ne correspond pas au $^{61}Ti^{3+}$ dans les verres silicatés ($\Delta H=70-80$ G) (Wong et Angell, 1976) et son asymétrie (partie positive de la résonance environ 1,5 fois plus intense que la partie négative) indique que le Ti^{3+} se trouve dans un site asymétrique. Cependant, aucun dédoublement caractéristique d'une configuration en pyramide à base carrée n'est observé, contrairement au cas des verres réduits par irradiation d'électrons (Ollier et al., 2008). En supposant une évolution de la teneur en Ti^{3+} proportionnelle à celle en Ti total, le rapport Ti^{3+}/Ti peut être estimé à 24 % (+/- 7,2 %) (voir Figure 2 de l'article). **Le Ti est donc majoritairement sous forme oxydée (Ti^{4+})** dans les laitiers industriels. La présence de Ti^{3+} dans les laitiers est cohérente avec les conditions réductrices dans lesquelles ces matériaux sont formés dans les hauts-fourneaux. Ces conditions, mises en place pour réduire le minerai de fer, ne sont cependant pas assez réductrices pour réduire tout le Ti du laitier en Ti^{3+} .

Le pré-pic des spectres XANES au seuil K du Ti résulte d'une transition $1s \rightarrow 3d/4p$. La transition $1s \rightarrow 3d$ est interdite (règle de Laporte). Cependant, dans un environnement non-centrosymétrique, une hybridation p-d peut avoir lieu et la transition $1s \rightarrow 3d/4p$ est alors partiellement autorisée. L'intensité du pré-pic est donc plus élevée lorsque le Ti est dans un site non-centrosymétrique (coordinances 4 ou 5) que lorsqu'il est en coordinance octaédrique (^{61}Ti centrosymétrique). Il est ainsi possible de déterminer la coordinance du Ti (4, 5 ou 6), et même l'existence d'un mélange de coordinances, à partir de l'intensité et la position énergétique du pré-pic (Farges, 1996; Farges, Brown, et Rehr, 1996). Le pré-pic des spectres XANES des laitiers montrent que **les laitiers contiennent majoritairement du Ti en coordinance 5**, quelle que soit l'état d'oxydation du Ti (Ti^{3+} ou Ti^{4+}). Un peu de ^{47}Ti est également présent. Il en va de même dans les laitiers refondus. Enfin, la comparaison entre les spectres XANES des laitiers industriels en poudre (mesures moyennes) et ceux des laitiers industriels massifs (mesures ponctuelles) montrent que l'environnement du Ti est homogène dans les laitiers.

Dans les verres silicatés, le $^{51}Ti^{4+}$ a une configuration de pyramide à base carrée avec 4 liaisons Ti-O de 1,9-2,0 Å et une double liaison titanyle Ti=O plus courte (1,65-1,76 Å) (Cormier et al., 1998; Yarker et al., 1986). L'atome d'oxygène de la liaison titanyle est non-pontant. Dans cette configuration, TiO_5

présente une charge résiduelle très localisée. $^{[5]}\text{Ti}^{3+}$ se trouve dans un site plus distordu qu'une pyramide à base carrée d'après les résultats RPE. La charge résiduelle est alors plus délocalisée. Dans les deux cas, une compensation de charge est cependant nécessaire. Lorsqu'il y a une compétition entre plusieurs atomes nécessitant une compensation de charge, il a été rapporté que $^{[4]}\text{Al}$ était compensé préférentiellement à $^{[4]}\text{B}$ (Cormier, Ghaleb, et al., 2000). De même, on peut supposer que $^{[4]}\text{Al}$ est compensé préférentiellement à $^{[5]}\text{Ti}$. Étant donné que Na^+ joue le rôle de compensateur de charge préférentiellement à Ca^{2+} (Lee et Sung, 2008), le peu d'alcalins présents dans le laitier compensent préférentiellement $^{[4]}\text{Al}$. Le $^{[5]}\text{Ti}$ serait donc compensé uniquement par Ca^{2+} .

Les ions Ca^{2+} jouent un rôle de compensateur de charge pour $^{[5]}\text{Ti}$. Le Ti empêche donc une partie de ces éléments d'être modificateurs de réseau dans la structure vitreuse. La teneur en modificateurs de réseau, c'est-à-dire en éléments dépolymérisants, est donc plus faible qu'en l'absence de $^{[5]}\text{Ti}$. Il en résulte que le réseau vitreux des laitiers est plus polymérisé qu'en l'absence de $^{[5]}\text{Ti}$. De plus, ces ions sont a priori plus difficiles à échanger que des modificateurs de réseau lors de l'hydratation des laitiers. En effet, pour des verres d'aluminosilicates de sodium hydratés dans l'eau, les ions Na^+ associés à des oxygènes non-pontants, et qui sont donc modificateurs de réseau, sont sélectivement lixiviés alors que les ions Na^+ associés à $(\text{AlO}_4)^-$, et qui sont donc compensateurs de charge, restent où ils sont (Bunker, 1994). Un comportement similaire est attendu pour les ions Ca^{2+} qui compensent la charge des sites TiO_5^{2-} . Pour ces deux raisons, il est possible de dire que **la présence de $^{[5]}\text{Ti}$ dans les laitiers stabilise leur structure vitreuse ce qui pourrait empêcher une dissolution rapide du laitier vitreux dans l'eau.** $^{[5]}\text{Ti}^{3+}$ étant dans un site plus distordu que $^{[5]}\text{Ti}^{4+}$, d'après les résultats RPE, la charge résiduelle va être plus délocalisée. Les ions Ca^{2+} compensateurs de charge seront donc moins liés aux atomes d'oxygène. $^{[5]}\text{Ti}^{3+}$ stabilise donc la structure vitreuse du laitier mais dans une moindre mesure que $^{[5]}\text{Ti}^{4+}$.

L'environnement du Ti dans les laitiers pourrait expliquer les pertes de résistance mécaniques observées sur les mortiers à base de ciment au laitier lorsque le laitier contient de fortes teneurs en Ti. En effet, **$^{[5]}\text{Ti}$ stabilisant la structure vitreuse du laitier, on peut s'attendre à ce que celui-ci se dissolve moins dans l'eau et soit donc moins réactif.** Des études complémentaires sont cependant nécessaires pour quantifier à quel point cela s'exprime macroscopiquement et si elle est bien à l'origine des pertes de résistance mécanique des mortiers évoquée plus haut.

5.4.2. Article (manuscrit soumis au *Journal of the American Ceramic Society*)

Ti speciation in glassy slags: a XANES and EPR study

Domitille Le Cornec^{1,2}, Laurence Galois¹, Laurent Izoret², Laurent Cormier¹, Nicolas Trcera³, Georges Calas¹

¹ Sorbonne Université, Muséum National d'Histoire Naturelle, UMR CNRS 7590, Institut de Minéralogie, de Physique des Matériaux et de Cosmochimie, IMPMC, 75005 Paris, France

² Association Technique de l'Industrie des Liants Hydrauliques (ATILH), 7 place de la Défense, 92974 Paris-La-Défense Cedex, France

³ Synchrotron SOLEIL, L'orme des merisiers, Saint Aubin BP48, 91192 Gif sur Yvette cedex, France

Abstract

The oxidation state and coordination number of titanium have been investigated in calcium aluminosilicate glasses of ground granulated blast-furnace slags (GGBS) containing 0.5-2 wt.% TiO₂ to understand the role of this element in the structure of the glassy material and its effect on the binding properties when GGBS are incorporated in cement. Ti K-edge X-ray absorption near-edge spectroscopy (XANES) and electron paramagnetic resonance (EPR) spectroscopy show that Ti is mainly Ti⁴⁺ in five-fold coordination. The results herein discussed suggest that ⁴⁷Ti needs Ca²⁺ ions as charge-compensators and thus acts as a stabilizer of the glass structure. We discuss how this speciation of Ti may induce a decrease in the glass dissolution and impact the mechanical properties of slag cements.

Keywords: Slags, Glass, Structure, Cements, Titanium oxide.

1. Introduction

Portland cement is the dominant binder used in concrete for construction with an annual worldwide production approaching 3 Gt in 2001, accounting then for about 2% of the global primary energy consumption and 5% of anthropogenic CO₂ emissions ¹, and now exceeding 4 Gt/year ². Within the scope of a circular economy imposed by the future scarcity of primary raw materials ³, the waste produced by other industries may be used as low-CO₂ binders ⁴. Among these secondary raw materials, Ground Granulated Blast-furnace Slags (GGBS) from steelmaking industry can be used as supplementary cementitious materials (SCM) for producing low carbon footprint cements ("green cements"). GGBS is an amorphous by-product obtained by rapid cooling under water of the high temperature molten slag. It has been used as a supplementary cementitious material for about a century due to its latent hydraulic properties. Using GGBS improves durability properties of cements and concretes such as the resistance to sulfate and chloride attacks and reduces the environmental

footprint of cement by limiting the use of clinker⁵. This slag is a calcium aluminosilicate glass which contains a dozen oxides including titanium (Ti). As SCM represent a substantial departure from the traditional chemistry of Portland cement, their implementation remains challenging and requires a better understanding of fundamental questions such as the influence of their processing and physicochemical properties on their performances.

Cements can be made with up to 95% of GGBS and it is crucial to understand the mechanism of the reactivity of the slag in water when mixed with clinker. Various parameters linked to its reactivity have been identified over the years such as the glass content, the particle size distribution and the chemical composition of the slag⁶. A better understanding of the glassy structure of the GGBS may help assess their hydraulic properties as a lower polymerization of the glassy network leads to higher reactivity⁷. Among the components of GGBS, the CaO/SiO₂ ratio, the Al₂O₃ and TiO₂ contents can exert a substantial influence on glass reactivity⁸. In the cement industry, from quality control point of view, it has been observed that an increase of the Ti content of the slag induces a strong decrease of the reactivity of the slag cement in water and the compressive strength of the associated mortar often drop drastically⁹. A similar behavior has been observed for Ti-rich slags resulting from the vitrification of air pollution control residue and has been attributed to a change in the glassy network polymerization¹⁰.

In a blast furnace, the molten slag is formed under reducing conditions and Ti-bearing materials are added to protect the hearth of blast furnace¹¹. As shown in titania slags¹², these reducing conditions may favor the presence of some Ti³⁺. Ti³⁺ and Ti⁴⁺ may have different position and role in the glass structure. As electron paramagnetic resonance (EPR) is sensitive to unpaired electrons, EPR measurements were performed to determine the Ti³⁺ content of the glassy material investigated. To assess the local environment of Ti in GGBS and its role in the glassy structure, X-ray absorption spectroscopy (a chemically selective method) and especially XANES at the Ti K-edge was used.

The aim of this study is to assess the speciation (oxidation state and coordination number) of Ti in GGBS from various European plants and discuss its role in the silicate glass structure. EPR and XANES data show that Ti occurs mainly as five-fold coordinated Ti⁴⁺. As it needs charge-compensation by Ca²⁺, ^[5]Ti reduces the concentration of network modifiers ions resulting in an increase of the polymerization and a stabilization of the glassy network. This stabilization could explain the drop of reactivity in water observed when the Ti content of GGBS increases.

2. Experimental

2.1. Materials

Six GGBS with different TiO₂ content were investigated. They were provided by various cement companies with the chemical compositions obtained by X-ray fluorescence measurements (see Table 1). They are amorphous (see Supplementary).

	Slag 1	Slag 2	Slag 3	Slag 4	Slag 5	Slag 6
SiO ₂	38.53	37.20	36.34	37.16	35.93	35.96
Al ₂ O ₃	9.79	11.50	11.50	10.56	11.54	10.90
Fe ₂ O ₃	1.33	0.41	1.08	0.39	0.36	0.91
CaO	37.82	43.80	42.26	41.32	41.01	41.42
MgO	8.64	6.33	6.45	6.39	6.28	7.51
SO ₃	0.14	0.12	1.88	2.08	n.d.	1.70
Na ₂ O	0.51	0.36	0.28	0.31	0.14	0.22
K ₂ O	0.59	0.51	0.46	0.43	0.53	0.38
TiO ₂	0.48	0.59	0.96	1.21	1.31	1.88
Mn ₂ O ₃	0.33	0.30	0.33	0.34	0.24	0.27
Total	100.85	99.90	99.60	99.77	99.28	99.19

Table 1: Composition (in wt.%) of the granulated blast-furnace slag samples obtained by X-ray fluorescence measurements.

The six slags were studied as ground powders. Slags 2 and 4 were also studied as granulated materials with a size of grains of about 1 mm. These samples are referred as “massive slags”. They were embedded under vacuum in an epoxy resin (resin IP from PRESI) and polished sections were prepared.

Slags 2 and 5 were remelted at 1400°C for 1h in air. The melts were quenched by immersion of the bottom of the platinum crucible in water without any water touching the sample and ground in an agate mortar. The resulting powder samples are referred to as remelted slags.

The crystalline references for XANES spectroscopy were rutile (TiO₂) and fresnoite (Ba₂TiSi₂O₈) for ^[6]Ti⁴⁺ and ^[5]Ti⁴⁺, respectively. They were checked by X-ray diffraction using the Cu K_α radiation of a PANalytical X'Pert Pro diffractometer. A K₂O.TiO₂.2SiO₂ (KTS2) glass was also used as ^[5]Ti⁴⁺ amorphous reference according to Cormier et al.¹³. This glass was synthesized from K₂CO₃, TiO₂ and SiO₂ powders, decarbonated at 800°C for 2 hours, melted in a platinum crucible at 1250°C for 2 hours in an electric furnace and quenched to glass by rapid immersion of the bottom of the crucible in water. The resulting glass was ground, melted and quenched again twice to ensure homogeneity¹³. Absence of crystallization was confirmed using X-ray diffraction. The glass composition was analyzed and confirmed to be K₂O.TiO₂.2SiO₂ by using a Cameca SX-FIVE electron micro-probe at the CAMPARIS analytical facility (Sorbonne Université, Paris, France). The analysis was performed using a 10 nA current and moving across the sample during the measurement to prevent K migration under the beam.

2.2. EPR measurements

The Ti³⁺ content of the samples was assessed by X-band (9.4 GHz) EPR spectroscopy at 1 mW using a Bruker EMXplus spectrometer. The measurements were performed at low temperature (90 K) to

maximize the intensity of the signal. A DPPH reference sample with a known resonance at $g=2.0036$ ¹⁴ was used to calibrate the magnetic field.

The intensity of the spectra was normalized by the weight of the sample, the receiver gain, a filling factor depending on the height of the sample in the tube and resulting from the non-uniformity of the magnetic field in the resonator, the modulation amplitude and the g -factor at the resonance¹⁵. As the EPR spectrum is the derivative of the absorbance, a first integration was performed (from 0 to 6000 G). The background was subtracted and the area of the resonance peak was obtained by a second integration from 3300 to 3900 G. The concentration of the paramagnetic species is proportional to this double integration of the EPR signal¹⁵. An alanine reference sample (Bruker ER213ASC) with a known concentration of $1.75 \times 10^{17} \pm 10\%$ spins was used to calculate the proportionality factor between the double integrated EPR signal and the spin concentration. This process enables us to determine the Ti^{3+} content of the slag samples (each paramagnetic Ti^{3+} contributing as one spin). The accuracy is estimated to be 30%.

2.3. XANES measurements

The X-ray absorption near-edge spectra structure (XANES) spectra of the glassy slags were recorded on the LUCIA beamline of the SOLEIL synchrotron (Saint-Aubin, France) at the Ti K-edge (4966 eV) using a Si(311) monochromator giving a spectral resolution of 0.15 eV. The storage ring was operating at 2.75 GeV with an average current of 450 mA.

The energy was calibrated using a Ti foil (first inflexion point of the pre-edge at 4966.0 eV). Due to the low Ti content of the slag samples, the spectra were recorded using the fluorescence mode from 4920 eV to 5200 eV with the following energy steps: from 4920 to 4960 eV, 2 eV/step; from 4962 to 4978 eV (pre-edge region), 0.1 eV/step; from 4978.1 to 5015 eV (edge region), 0.2 eV/step; from 5015.2 to 5050 eV, 0.5 eV/step and from 5050.5 to 5200 eV, 1 eV/step. A counting time of 1 to 3 s was chosen depending on the amount of Ti in the sample. The detector was a mono-element silicon drift diode located at 90° from the incident X-ray beam direction. The samples were tilted so that the incident beam intersects their surfaces with a 10° angle. For each sample, three spectra were recorded and averaged.

For the sections of the grains of massive slags 2 and 4, fluorescence mapping was performed on the synchrotron beamline with a focused micro-beam (3 μm x 4 μm). XANES spectra of areas of interest, identified on the maps by comparison with previous scanning electron microscopy (SEM) measurements, were recorded with the focused micro-beam. Three spots were investigated on massive slag 4 to assess the homogeneity of the sample. The spectra of the powder samples of slags 1, 2, 3, 5 and 6, put on carbon tape, were recorded with a non-focused beam, about 1 mm x 2 mm large.

The fluorescence signal was corrected from the dead-time of the detector and normalized by the intensity of the incident signal I_0 . The XANES spectra were all normalized with the same parameters using ATHENA software¹⁶. For the reference samples that contain high amounts of Ti, self-absorption was corrected with the same software. The intensity and energy position of the pre-edge features

were determined by fitting the corresponding peak with a Lorentzian function after removal of an arctangent background with the Fityk software ¹⁷. As the pre-edge of the rutile spectrum is composed of three peaks, three Lorentzian functions were used instead of one and the intensity and energy position of the second peak, which has been shown to be the most sensitive to Ti-site geometry ¹⁸⁻²⁰, was used for comparison with other samples. These parameters were chosen by comparison with the literature ¹⁸. The accuracy of the determined intensity is estimated to be 0.03 (a.u.).

3. Results

3.1. EPR

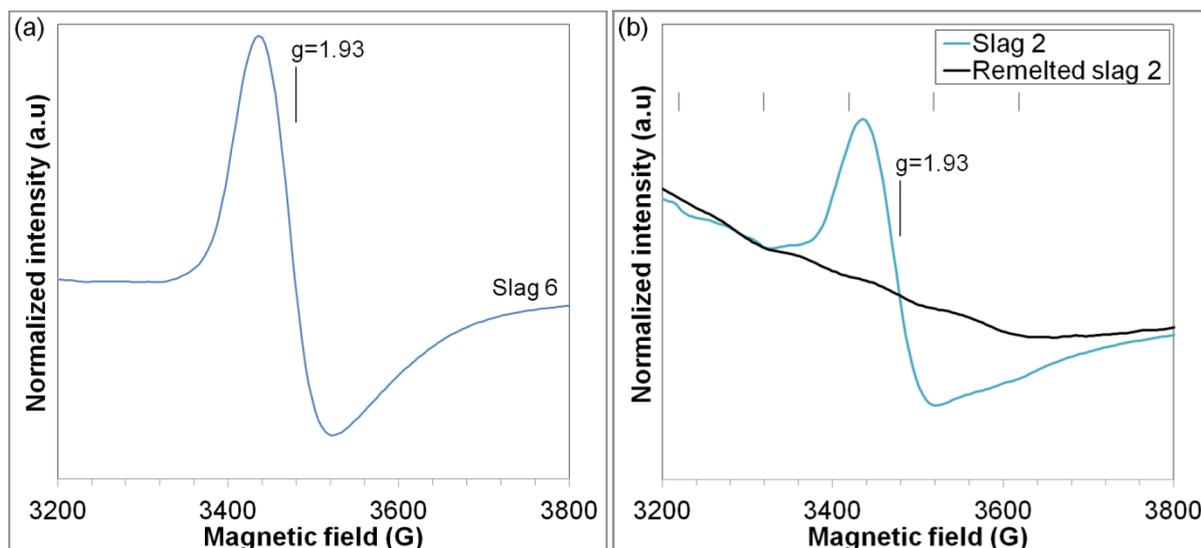


Figure 1: (a) EPR spectrum of slag 6. (b) EPR spectra of slag 2 and remelted slag 2. The EPR signal at $g=1.93$ disappears, showing the complete oxidation of Ti^{3+} into Ti^{4+} when the slag is remelted under oxidizing conditions. The grey vertical lines correspond to hyperfine structures characteristic of Mn^{2+} in glasses ²¹.

The 90 K EPR spectra of the slags present a resonance at $g=1.93$ (Figure 1 (a)) where the Landé factor is defined by $g = \frac{h\nu}{\mu_B H}$ with h the Planck constant, ν the frequency, μ_B the Bohr magneton and H the magnetic field. This signal has been attributed to Ti^{3+} ^{22, 23}. The resonance linewidth, ΔH , is about 87 G and does not correspond to $[6]Ti^{3+}$ in silicate glasses ($\Delta H=70-80$ G) ²¹. The asymmetry of the resonance signal, the positive part being about 1.5 times more intense than the negative part, indicates that Ti^{3+}

is in an asymmetric site. However, no splitting characteristic of a square-based pyramid site is observed, by contrast to glasses reduced under electron irradiation ²⁴.

When slag 2 and 5 are remelted under oxidizing conditions, the EPR signal at $g=1.93$ disappears (Figure 1 (b)), showing that all the Ti^{3+} ions have been oxidized into Ti^{4+} ions. In addition, an intense resonance signal is observed at $g=4.3$ (see supplementary materials). This signal is characteristic of the presence of isolated Fe^{3+} ions in rhombically distorted site ²¹ resulting from the oxidation of Fe^{2+} .

With the assumption of a proportional evolution of the Ti^{3+} content with the total Ti content, the $Ti^{3+}/Ti(\text{total})$ ratio can be estimated by linear regression (see Figure 2) as $Ti^{3+}/Ti=24\%$ ($\pm 7.2\%$). Ti can thus be considered as mainly Ti^{4+} .

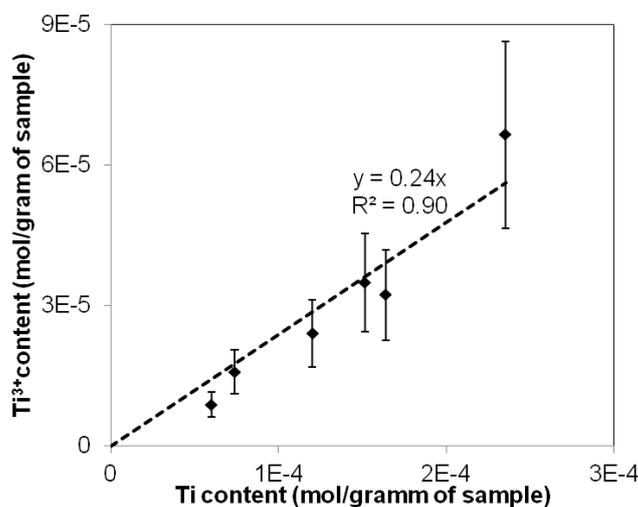


Figure 2: Variation of the Ti^{3+} content with the Ti content in the slag (mol/gram of sample). The dotted line is a linear regression of the experimental data.

3.2. Ti K-edge XANES

A qualitative interpretation of the XANES spectra (Figure 3) was performed by comparison with the reference samples. The spectra measured on the powder samples (slags 1, 2, 3, 5 and 6) with the millimeter-large beam are similar to the spectra measured with the micro-beam on specific spots of massive slags 2 and 4. This shows that the environment of Ti is homogenous in a sample and similar in all studied slags.

The XANES spectra of the slag samples present one intense pre-edge feature (labeled A) at 4970 eV and two main features (labeled B and C) located at 4986 eV and 4998 eV (Figure 3). Few features

appear above the absorption edge compared to the crystalline references because of the absence of long distance ordering in the glassy slags. The B and C peaks are quite similar to those observed on the KTS2 spectrum except for a small shoulder appearing on peak C, at about 5005 eV in KTS2. With reference to other silicate glasses^{25, 26}, features B and C can be related to the presence of a charge-compensating cation, the coordination environment of Ti and the Ti-O bond length. The similarity in the position and relative intensity of B and C features suggests that the local environment around Ti in the slags is similar to that in KTS2.

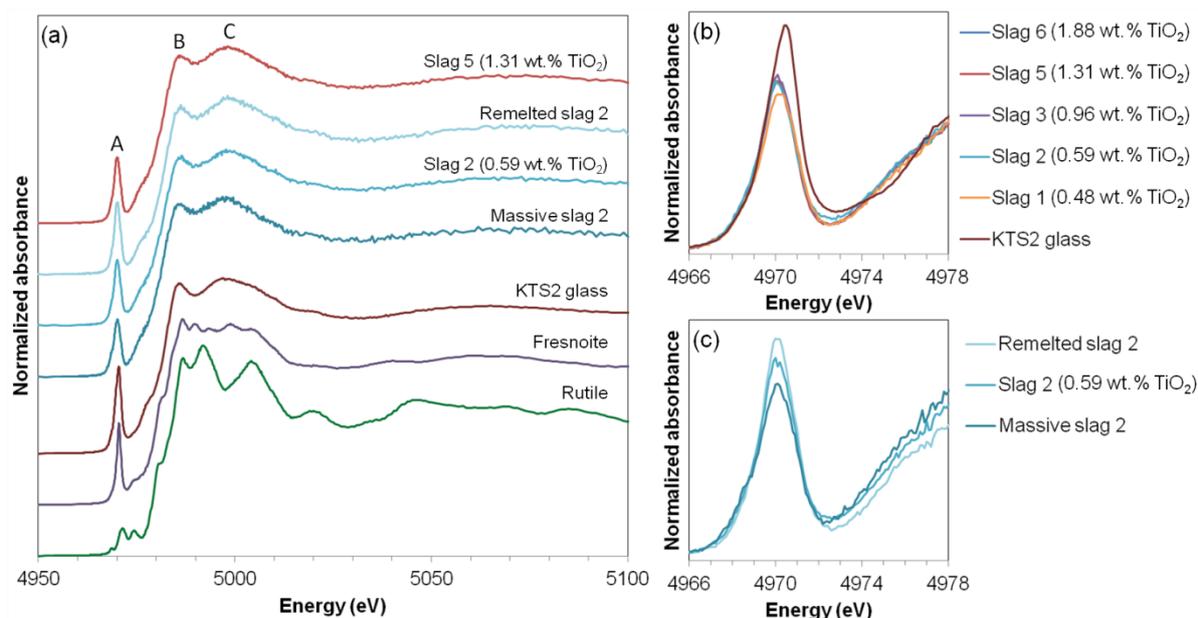


Figure 3: (a) XANES spectra at Ti K-edge of the reference and slag samples. (b) Pre-edge features A of ground slags 1, 2, 3, 5 and 6 and KTS2 glass reference sample. (c) Pre-edge peak features A of massive slag 2, slag 2 and remelted slag 2.

XANES spectra of massive slags 2 and 4 are measured on specific spots of the massive grains with a micrometer-large focused beam. Slags 1, 2, 3, 5 and 6 and remelted slags 2 and 5 are ground and their XANES spectra are measured on powders with a millimeter-large beam.

The pre-edge features A of all the ground slag samples are similar. However, their energy position is shifted by -0.25 eV and their intensity is lowered by about 30% compared to the pre-edge feature of KTS2 (Figure 3 (b) and Figure 4). The intensity of the pre-edge feature increases from massive slag to ground slag by 10% and from ground slag to ground remelted slag also by 10%, without any noticeable change of energy position or width (Figure 3 (c)). This feature results from a $1s \rightarrow 3d/4p$ transition. The $1s \rightarrow 3d$ transition is forbidden according to dipole selection rule but becomes partially allowed when p-d orbital mixing occurs in a non-centrosymmetric environment. The intensity of the pre-edge is thus enhanced in a non-centrosymmetric site (i.e. 4- or 5-coordinated Ti) as compared to a centrosymmetric ^{63}Ti site.

Using the normalized intensity and the energy position of the pre-edge, it is possible to determine the coordination number of Ti (4, 5 or 6), and even to identify if there is a mixture of different coordination numbers^{18, 27}. The pre-edges of the reference samples of crystalline fersnoite and KTS2 glass (Figure 4) are consistent with 5-fold coordinated Ti^{4+} and the one of rutile is consistent with Ti^{4+} being in octahedral sites ($^{[6]}Ti$).

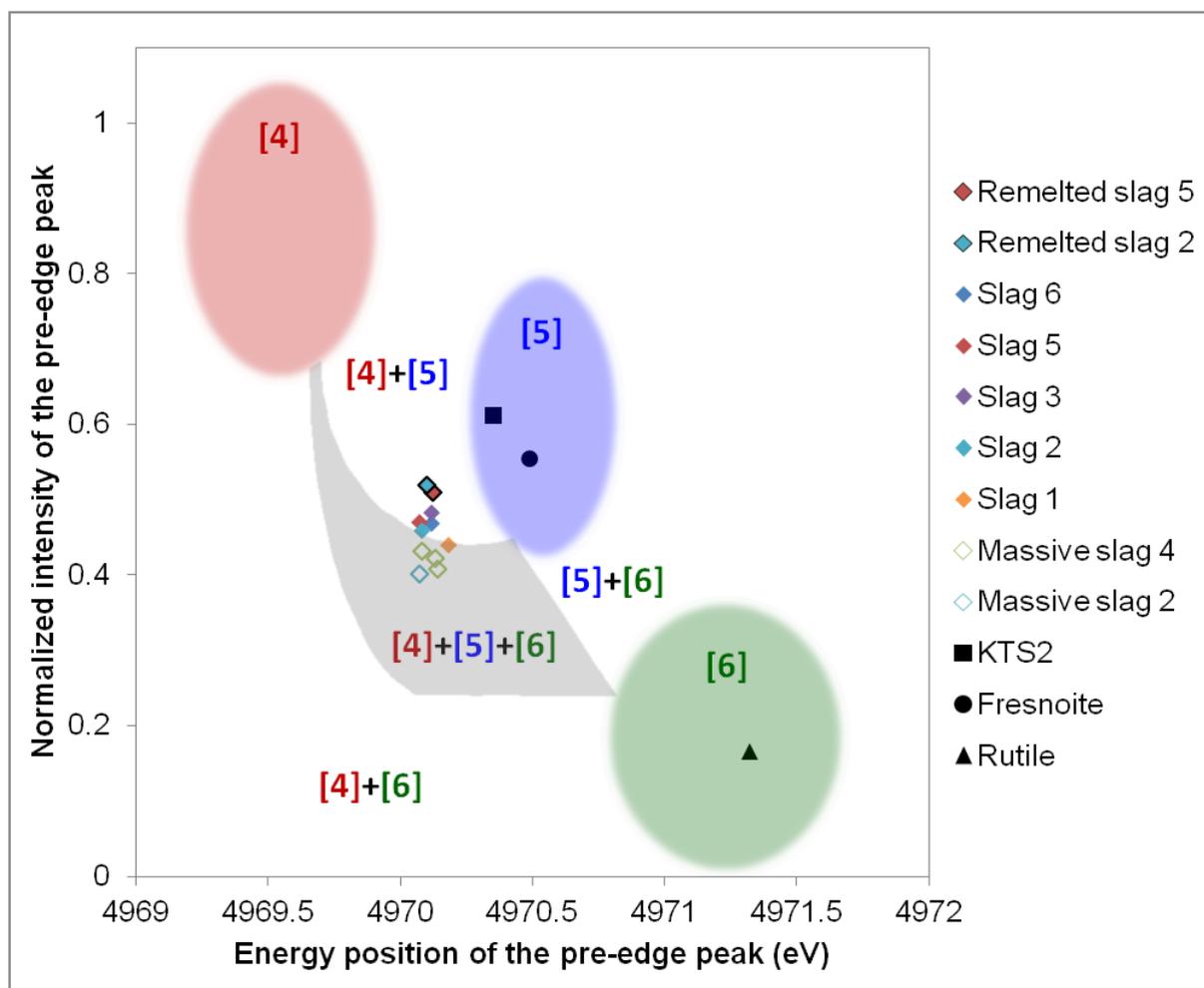


Figure 4: Normalized intensity and energy position of Ti K-edge XANES pre-edge peak. The areas corresponding to 4-, 5- and 6-coordinated Ti^{4+} are reported as defined by Farges et al.¹⁸. The precision is 0.1 eV for the energy position and 0.03 a.u. for the intensity.

For the remelted slags that contain only Ti^{4+} , Ti^{4+} is mainly 5-fold coordinated with a minor content of $^{[4]}Ti^{4+}$.

In the ground slag samples, Ti is mainly Ti^{4+} but these samples also contain some Ti^{3+} . The energy positions and intensity of the pre-edge can be compared with the areas defined for Ti^{4+} ¹⁸ but for a given coordination number, there can be a small shift because of presence of Ti^{3+} . For instance, the pre-edge of $^{[6]}Ti^{3+}$ has a lower energy position and intensity than for $^{[6]}Ti^{4+}$ ²⁸. In the ground granulated

blast-furnace slag investigated, the relative positions and intensities of the pre-edges are in accordance with Ti^{4+} being mainly 5-coordinated with minor amounts of $^{[4]}Ti$ (Figure 4). The slightly different intensity and energy position compared to the remelted slags may result from the presence of some Ti^{3+} with the same coordination number as Ti^{4+} ²⁹. The presence of $^{[6]}Ti$ should be very low as the data are close to the boundary between the $^{[4]}Ti+^{[5]}Ti$ and the $^{[4]}Ti+^{[5]}Ti+^{[6]}Ti$ areas and as some shift may occur because of the presence of Ti^{3+} .

The pre-edge features recorded on 3 different spots of massive grains of slag 4 (see Figure 4) are very similar, within measurement uncertainty, indicating a homogeneous environment of Ti. They are less intense (about -0.05 a.u.) than those of the ground slags. However, this difference, close to experimental accuracy (about -0.03 a.u.) is probably not significant or could result from a slight oxidation of the powder samples under the X-ray incident beam. The similarity between the XANES spectra of the ground samples (averaged measurements) and the massive grains (local spots) show that the environment of Ti is homogenous in these slags. As for all the other samples, the main coordination number of Ti in the massive slag is $^{[5]}Ti$.

4. Discussion

4.1. Speciation of Ti

Results show that in blast-furnace slags, titanium is present as Ti^{3+} and Ti^{4+} , with Ti^{4+} being the main oxidation state. The presence of Ti^{3+} is consistent with the reducing conditions of slag formation in blast-furnaces. These conditions, intended to reduce the iron ore, are however not reducing enough to reduce all the Ti atoms into Ti^{3+} .

In both oxidation states, Ti is mainly 5-fold coordinated. No $^{[6]}Ti^{4+}$ contribution is evidenced by XANES and the absence of $^{[6]}Ti^{3+}$ is confirmed using UV-visible spectroscopy (not presented here) as its characteristic absorption band at $20\,000\text{cm}^{-1}$ is not observed ³⁰. This is consistent with the predominance of $^{[5]}Ti$ observed in alkaline-earth-containing silicate glasses with low TiO_2 content ³¹.

Five-fold coordinated Ti^{4+} has the configuration of a square-based pyramid with 4 Ti-O bonds of 1.9-2.0 Å and one shorter titanyl double bond $Ti=O$ of 1.65-1.76 Å ^{13, 32}. The titanyl oxygen atom is non-bridging. In this configuration, the remaining charge is very localized. $^{[5]}Ti^{3+}$ is more distorted according to EPR results. The remaining charge can thus be expected to be more delocalized. In both cases, charge compensation is required. $^{[4]}Al$, which also needs charge compensation, has been reported to be charge-compensated preferentially to $^{[4]}B$ ³³ and the same preference can be expected in the competition for compensation between $^{[5]}Ti$ and $^{[4]}Al$. As Na^+ acts as a charge compensator of $^{[4]}Al$ preferentially to Ca^{2+} ³⁴, the few alkalis present in the composition compensate preferentially $^{[4]}Al$ and $^{[5]}Ti$ is thus compensated only by Ca^{2+} .

At high temperature, Ti has been proposed as 6-fold coordinated in CaO-Al₂O₃-SiO₂-TiO₂ and CaO-Al₂O₃-SiO₂-MgO-TiO₂ melts, playing a depolymerizing role and lowering the viscosity of the material^{35, 36}. At 1773 K, increasing the TiO₂ content from 0 to 30 wt.% in CaO-Al₂O₃-SiO₂-MgO-TiO₂ melts results in an increase of Si and Al Q⁰ and Q¹ species at the expense of Q³ and Q⁴ species and the viscosity drops from 0.6 to 0.1 Pa.s³⁵. During the cooling process, the Ti environment thus goes from a 6-fold coordinated octahedron to a 5-fold coordinated square-based pyramid. In CaO-Al₂O₃-SiO₂-TiO₂ glasses at room temperature, a Raman peak at 850 cm⁻¹ has been attributed to Ti-O-Si vibration and interpreted as indicating the presence of ^[4]Ti³⁷. This Raman peak has however been reported by other authors as resulting from a short and strong Ti-O bond, supporting the presence of ^[5]Ti^{13, 38}.

4.2. Influence of the speciation of Ti on the glass structure and reactivity

In glasses, Ti can be found under 3 different coordination numbers: ^[4]Ti, ^[5]Ti, ^[6]Ti. When Ti is four-fold coordinated, it replaces a Si atom and is in a network-forming position although its ionic radius is almost twice higher than Si (0.42 Å for ^[4]Ti⁴⁺ and 0.26 Å for ^[4]Si⁴⁺). On the opposite, when Ti is six-fold coordinated, it acts as a network modifier. In ^[5]Ti⁴⁺, as the oxygen of the titanyl bond is non-bridging contrary to the four others²⁷, Ti may play a dual role of network-former and network-modifier. The remaining negative charge of the ^[5]Ti square-based pyramid has to be compensated by cations as it has been reported in KTS2 glass or in glassy fresnoite^{13, 27}. In the glassy structure of slags, Ti could thus be located at the interface between the polymeric network (containing, SiO₄, AlO₄ and the bridging oxygens of TiO₅) and the percolation channels (containing the Ca²⁺ ions and the oxygen of the Ti=O bond) in the modified random network model of glass^{27, 39}.

Ca²⁺ ions play a role of charge-compensators for ^[5]Ti. In square-based pyramid ^[5]Ti⁴⁺, they are compensating the underbond O of the titanyl moiety^{13, 27}. Thus, Ti keeps these elements from being network modifiers in the glass structure. The glassy network is therefore more polymerized than in the absence of ^[5]Ti. In addition, these Ca²⁺ cations can be expected to be more difficult to exchange than network-modifiers during the hydration of the glassy slag. Indeed, for sodium aluminosilicate glasses hydrated in water, the Na⁺ ions that are associated to non-bridging oxygen, and are thus network modifiers, are selectively leached whereas the Na⁺ associated to AlO₄⁻ that are charge compensators remain untouched⁴⁰. A similar behavior can be expected for Ca²⁺ ions compensating the Ti ions in the TiO₅²⁻ sites. The presence of ^[5]Ti in GGBS will thus stabilize the glassy network. This could prevent a rapid dissolution of the GGBS glass in water. As ^[5]Ti³⁺ is in more distorted site, the remaining charge is less localized and the compensating cations, although required, are expected to be less bonded to the O atoms. ^[5]Ti³⁺ will thus stabilize the glassy network but to a lower extent than ^[5]Ti⁴⁺.

These results are consistent with the increase of the polymerization of the silicate network observed on slags from the vitrification of air pollution control residue¹⁰. The composition of these amorphous slags was close to GGBS but they can contain more Ti (up to 16.6 wt.% TiO₂). The increase of polymerization was interpreted as caused by the increase of the TiO₂ content in accordance with our study, however, without taking into account other changes in the composition of the slags investigated¹⁰. Similar results were also shown for CaO-MgO-SiO₂-TiO₂ slags for which addition of TiO₂ from 5 to 30 wt.% decreases the number of non-bridging oxygens per tetrahedra from 3 to 1.7. The number of Si in Q² and Q³ configuration increases while the number of Q⁰ and Q¹ species decreases, resulting in a more polymerized glassy network⁴¹.

The environment of Ti could explain the observed drop of compressive strength of mortars containing cement made with Ti-rich blast-furnace slags. Indeed, as ⁵¹Ti stabilizes the glassy network, the slag is expected to be less dissolved in water, thus less reactive. Further studies are in progress to investigate the impact of Ti speciation on the macroscopic properties of blast-furnace slags.

5. Conclusion

In this study, chemically selective spectroscopy (EPR and Ti K-edge XANES) were used to identify the speciation of Ti in amorphous blast-furnace slags. Quantification of the EPR signal of Ti³⁺ indicated that blast-furnace slags contain minor amounts of Ti³⁺ with about 24 (+/- 7.2) % of the Ti atoms being Ti³⁺. In all the studied slags, the main oxidation state is Ti⁴⁺. Study of the pre-edge peak of the XANES showed that the titanium environment was homogeneous in the slag gains and similar from one sample to another. Ti is mainly in a five-fold coordination. In this environment, Ti⁴⁺ is in a square-based pyramid configuration and plays a dual role of network-former and network-modifier. Five-fold coordinated Ti acts as a network-stabilizer as it needs Ca²⁺ ions as charge-compensators, thus reducing the number of network-modifiers ions in the glass. The impact of this stabilization on the physical properties of the materials is currently under investigation.

Acknowledgement

The authors want to thank Maxime Guillaumet for his help on EPR measurements and the staff of SOLEIL, and more particularly of the LUCIA beamline, for its help during the XAS acquisition. They acknowledge ATILH (*Association Technique de l'Industrie des Liantes Hydrauliques*) affiliated cement companies for X-ray fluorescence measurements and Horacio Colina for discussions. This work was supported by ATILH and ANRT (*Association Nationale Recherche Technologie*), under the CIFRE contract 2016/1343.

Supplementary material

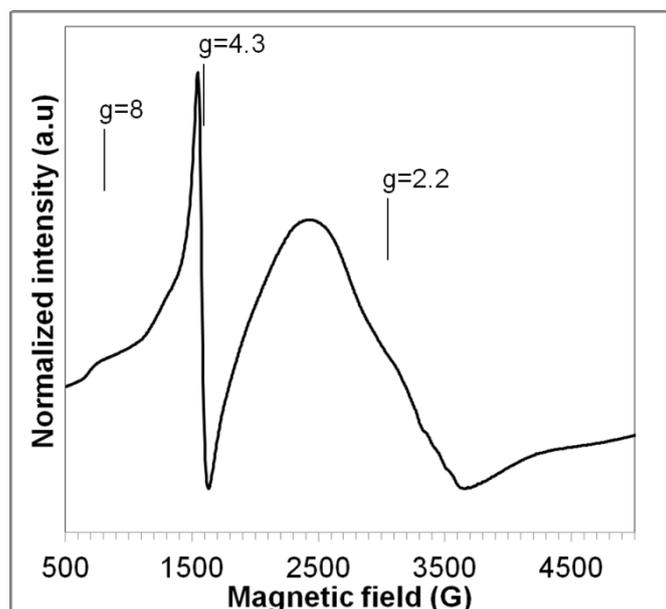


Figure S1: EPR spectra of remelted slag 2. The intense resonance signals observed at $g=4.3$ and 8 are characteristic of the presence of isolated Fe^{3+} ions, in rhombically and axially distorted sites respectively, resulting from the oxidation of Fe^{2+} . The large resonance around $g=2.2$ corresponds either to clusters of metallic ions or to nano-phases of metallic iron or iron oxides.

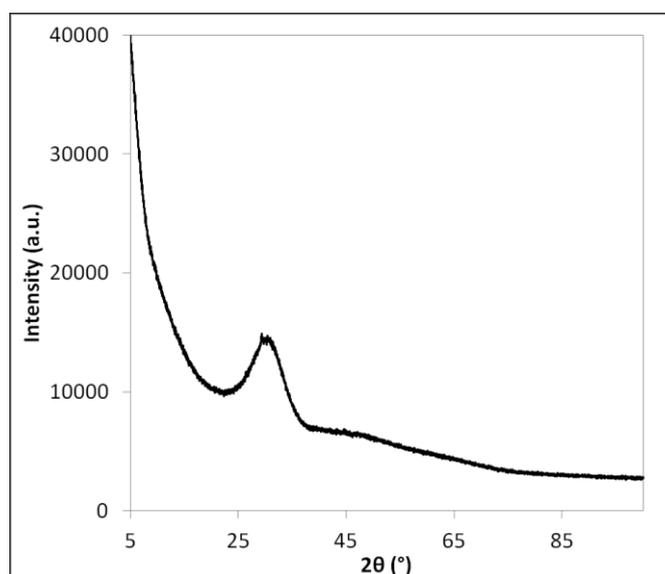


Figure S2: X-ray diffractogram of slag 2. The small peak at $2\theta=29^\circ$ may correspond to calcite. The absence of other diffraction peaks and the presence of a large diffraction band for 2θ between 20° and 40° show that the slag is amorphous.

References

1. Worrell E, Price L, Martin N, Hendriks C, Meida LO. Carbon dioxide emissions from the global cement industry. *Annu Rev Energy Environ.* 2001;26(1):303–329.
2. International Cement Review. Global Cement Report. 12th ed. 2017
3. Calas G. Mineral Resources and Sustainable Development. *Elements.* 2017;13(5):301–306. <https://doi.org/10.2138/gselements.13.5.301>
4. Shi C, Qu B, Provis JL. Recent progress in low-carbon binders. *Cem Concr Res.* 2019;122:227–250. <https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2019.05.009>
5. Flower DJM, Sanjayan JG. Green house gas emissions due to concrete manufacture. *Int J Life Cycle Assess.* 2007;12(5):282–288. <https://doi.org/10.1065/lca2007.05.327>
6. Pal SC, Mukherjee A, Pathak SR. Investigation of hydraulic activity of ground granulated blast furnace slag in concrete. *Cem Concr Res.* 2003;33(9):1481–1486. [https://doi.org/10.1016/S0008-8846\(03\)00062-0](https://doi.org/10.1016/S0008-8846(03)00062-0)
7. Schöler A, Winnefeld F, Haha MB, Lothenbach B. The effect of glass composition on the reactivity of synthetic glasses. *J Am Ceram Soc.* 2017;100(6):2553–2567. <https://doi.org/10.1111/jace.14759>
8. Tänzer R, Buchwald A, Stephan D. Effect of slag chemistry on the hydration of alkali-activated blast-furnace slag. *Mater Struct.* 2015;48(3):629–641. <https://doi.org/10.1617/s11527-014-0461-x>
9. Brunelot R. Utilisation du laitier de Haut Fourneau et de la scorie LD. Commission des Communautés Européennes; 1988
10. Keeley P, Rowson N, Johnson T, Deegan D. The effect of the extent of polymerisation of a slag structure on the strength of alkali-activated slag binders. *Int J Miner Process.* 2017;164:37–44.
11. Sun J, Wang S, Chu M, *et al.* Titanium distribution between blast furnace slag and iron for blast furnace linings protection. *Ironmak Steelmak.* 2018;1–8.
12. de Villiers J, Balan E, Calas G, Bessinger D, Eeckhout S, Glatzel P. The determination of Ti₂O₃ in titania slags: a comparison of different methods of analysis. *Miner Process Extr Metall.* 2008;117(3):166–170.
13. Cormier L, Gaskell PH, Calas G, Soper AK. Medium-range order around titanium in a silicate glass studied by neutron diffraction with isotopic substitution. *Phys Rev B.* 1998;58(17):11322–11330. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.58.11322>
14. Krzystek J, Sienkiewicz A, Pardi L, Brunel L. DPPH as a Standard for High-Field EPR. *J Magn Reson.* 1997;125(1):207–211.
15. Eaton GR, Eaton SS, Barr DP, Weber RT. Quantitative EPR. Springer Science & Business Media; 2010

16. Ravel B, Newville M. ATHENA, ARTEMIS, HEPHAESTUS: data analysis for X-ray absorption spectroscopy using IFEFFIT. *J Synchrotron Radiat.* 2005;12(4):537–541.
17. Wojdyr M. Fityk: a general-purpose peak fitting program. *J Appl Crystallogr.* 2010;43(5-1):1126–1128.
18. Farges F, Brown GE, Rehr JJ. Coordination chemistry of Ti (IV) in silicate glasses and melts: I. XAFS study of titanium coordination in oxide model compounds. *Geochim Cosmochim Acta.* 1996;60(16):3023–3038.
19. Waychunas GA. Synchrotron Radiation Xanes Spectroscopy of Ti in Minerals: Effects of Ti Bonding Distances, Ti Valence, and Site Geometry on Absorption Edge Structure. *Am Mineral USA.* 1987;72:1–2.
20. Cabaret D, Bordage A, Juhin A, Arfaoui M, Gaudry E. First-principles calculations of X-ray absorption spectra at the K-edge of 3d transition metals: an electronic structure analysis of the pre-edge. *Phys Chem Chem Phys.* 2010;12(21):5619. <https://doi.org/10.1039/b926499j>
21. Wong J, Angell CA. Glass: structure by spectroscopy. M. Dekker New York; 1976
22. Iwamoto N, Hidaka H, Makino Y. State of Ti³⁺ ion and Ti³⁺-Ti⁴⁺ redox reaction in reduced sodium silicate glasses. *J Non-Cryst Solids.* 1983;58(1):131–141.
23. Lombard P, Ollier N, Boizot B. EPR study of Ti³⁺ ions formed under beta irradiation in silicate glasses. *J Non-Cryst Solids.* 2011;357(7):1685–1689. <https://doi.org/10.1016/j.jnoncrysol.2010.12.015>
24. Ollier N, Lombard P, Farges F, Boizot B. Titanium reduction processes in oxide glasses under electronic irradiation. *J Non-Cryst Solids.* 2008;354(2–9):480–485. <https://doi.org/10.1016/j.jnoncrysol.2007.07.078>
25. Farges F, Brown GE, Navrotsky A, Gan H, Rehr JJ. Coordination chemistry of Ti (IV) in silicate glasses and melts: II. Glasses at ambient temperature and pressure. *Geochim Cosmochim Acta.* 1996;60(16):3039–3053.
26. Ponader CW, Boek H, Dickinson JE. X-ray absorption study of the coordination of titanium in sodium-titanium-silicate glasses. *J Non-Cryst Solids.* 1996;201(1–2):81–94.
27. Farges F. Coordination of Ti in crystalline and glassy fresnoites: A high-resolution XANES spectroscopy study at the Ti K-edge. *J Non-Cryst Solids.* 1996;204(1):53–64. [https://doi.org/10.1016/0022-3093\(96\)00392-4](https://doi.org/10.1016/0022-3093(96)00392-4)
28. Doyle PM, Berry AJ, Schofield PF, Mosselmans JFW. The effect of site geometry, Ti content and Ti oxidation state on the Ti K-edge XANES spectrum of synthetic hibonite. *Geochim Cosmochim Acta.* 2016;187:294–310. <https://doi.org/10.1016/j.gca.2016.05.001>
29. Berry AJ, Schofield PF, Kravtsova AN, *et al.* The limitations of hibonite as a single-mineral oxybarometer for early solar system processes. *Chem Geol.* 2017;466:32–40. <https://doi.org/10.1016/j.chemgeo.2017.03.031>
30. Burns RG. Mineralogical applications of crystal field theory. 2. ed. Cambridge: Cambridge Univ. Press; 1993

-
31. Henderson G, Liu X, Fleet M. A Ti L-edge X-ray absorption study of Ti-silicate glasses. *Phys Chem Miner.* 2002;29(1):32–42.
 32. Yarker CA, Johnson PAV, Wright AC, *et al.* Neutron diffraction and exafs evidence for TiO₅ units in vitreous K₂O · TiO₂ · 2SiO₂. *J Non-Cryst Solids.* 1986;79(1):117–136. [https://doi.org/10.1016/0022-3093\(86\)90041-4](https://doi.org/10.1016/0022-3093(86)90041-4)
 33. Cormier L, Ghaleb D, Delaye J-M, Calas G. Competition for charge compensation in borosilicate glasses: Wide-angle x-ray scattering and molecular dynamics calculations. *Phys Rev B.* 2000;61(21):14495.
 34. Lee SK, Sung S. The effect of network-modifying cations on the structure and disorder in peralkaline Ca–Na aluminosilicate glasses: O-17 3QMAS NMR study. *Chem Geol.* 2008;256(3):326–333.
 35. Zhang S, Zhang X, Liu W, Lv X, Bai C, Wang L. Relationship between structure and viscosity of CaO–SiO₂–Al₂O₃–MgO–TiO₂ slag. *J Non-Cryst Solids.* 2014;402(Supplement C):214–222. <https://doi.org/10.1016/j.jnoncrysol.2014.06.006>
 36. Duan R-G, Liang K-M, Gu S-R. Effect of changing TiO₂ content on structure and crystallization of CaO–Al₂O₃–SiO₃ system glasses. *J Eur Ceram Soc.* 1998;18(12):1729–1735. [https://doi.org/10.1016/S0955-2219\(98\)00105-8](https://doi.org/10.1016/S0955-2219(98)00105-8)
 37. Duan R-G, Liang K-M, Gu S-R. The effect of Ti⁴⁺ on the site of Al³⁺ in the structure of CaO–Al₂O₃–SiO₂–TiO₂ system glass. *Mater Sci Eng A.* 1998;249(1–2):217–222. [https://doi.org/10.1016/S0921-5093\(98\)00570-X](https://doi.org/10.1016/S0921-5093(98)00570-X)
 38. Dickinson JE, Hess PC. Rutile solubility and titanium coordination in silicate melts. *Geochim Cosmochim Acta.* 1985;49(11):2289–2296. [https://doi.org/10.1016/0016-7037\(85\)90229-7](https://doi.org/10.1016/0016-7037(85)90229-7)
 39. Greaves GN. EXAFS and the structure of glass. *J Non-Cryst Solids.* 1985;71(1–3):203–217.
 40. Bunker BC. Molecular mechanisms for corrosion of silica and silicate glasses. *J Non-Cryst Solids.* 1994;179:300–308. [https://doi.org/10.1016/0022-3093\(94\)90708-0](https://doi.org/10.1016/0022-3093(94)90708-0)
 41. Zheng K, Liao J, Wang X, Zhang Z. Raman spectroscopic study of the structural properties of CaO–MgO–SiO₂–TiO₂ slags. *J Non-Cryst Solids.* 2013;376:209–215.
-

5.5. Conclusion

L'étude de la spéciation du Ti dans les laitiers industriels a été réalisée à l'aide de spectroscopies chimiquement sélectives (RPE et XANES au seuil K du Ti). Dans les laitiers industriels, Ti se trouve principalement sous la forme $^{51}\text{Ti}^{4+}$. Le Ti en coordinance 5 stabilise le réseau vitreux. En effet, des ions Ca^{2+} doivent jouer le compensateur de charge ce qui réduit le nombre de Ca^{2+} modificateurs de réseaux. Le réseau silicaté s'en trouve alors plus polymérisé donc plus stable. Cette stabilisation pourrait expliquer les pertes de résistance mécaniques observées sur les mortiers contenant du ciment au laitier riche en Ti. Des études complémentaires, qui seront présentées au Chapitre 7, sont cependant nécessaires pour quantifier à quel point cette stabilisation du réseau vitreux s'exprime macroscopiquement.

Chapitre 6. Etude de laitiers modèles à teneurs croissantes en Ti

L'essentiel du chapitre

- Les laitiers de synthèse contiennent uniquement du titane (Ti) sous forme Ti^{4+} du fait de leur synthèse en conditions oxydantes. Le fer qu'ils contiennent est sous forme Fe^{3+} et réparti de manière homogène dans le matériau (absence de nano-phases).
- Le Ti est majoritairement en coordinance 5 distordue (site polyédrique irrégulier).
- Les laitiers de synthèse sont de bons modèles des laitiers industriels en ce qui concerne l'environnement du Ti dans le réseau vitreux.
- L'évolution de l'environnement local du Ti lorsque la teneur en TiO_2 du laitier augmente est continue et visible même entre 0,6 et 0,8 %mass. de TiO_2 . Il ne semble pas y avoir d'effet de seuil à 1%.
- L'augmentation de la teneur en TiO_2 de 2 à 10%mass. dans les laitiers entraîne une augmentation de la polymérisation du réseau silicaté.
- Lorsque la teneur en Ti augmente, $Q^n(Ti)$ diminue et $Q^n(Si)$ augmente.

6.1.Introduction

Dans le chapitre précédent, nous avons étudié l'environnement du Ti dans des laitiers industriels et montré que le titane se trouvait majoritairement sous la forme Ti^{4+} et en coordinance 5. Comme vu précédemment, certaines études sur les ciments au laitier rapportent des pertes de propriétés mécaniques lorsque la teneur en TiO_2 dans les laitiers dépasse 1% (Brunelot, 1988) alors que d'autres observent une dégradation continue de ces propriétés avec la teneur en Ti (données ATILH présentées en 1.4.4). On peut donc se demander si ce seuil existe et s'il résulte d'un changement structural autour du Ti à partir d'une certaine teneur. De plus, lorsque la teneur en Ti d'un laitier industriel varie, le reste de sa composition varie également ce qui ne permet pas d'affirmer que le titane est la cause des changements de propriétés macroscopiques observés. En effet, les deux phénomènes pourraient être corrélés car résultant d'une même cause. Il est donc nécessaire d'isoler le rôle du Ti de celui des autres éléments de la structure, c'est pourquoi des laitiers modèles, de compositions contrôlées, à teneur croissante en Ti sont synthétisés. La composition de ces laitiers de synthèse est choisie pour permettre la comparaison avec les laitiers industriels. La synthèse de ces verres modèles permet aussi d'atteindre des teneurs en Ti supérieures à celles rencontrées dans l'industrie pour mener l'étude sur une plus large gamme de concentrations en Ti dans les verres et ainsi exacerber des effets qui pourraient éventuellement être faibles et donc difficiles à détecter pour de faibles concentrations en Ti.

Dans ce chapitre, nous étudierons l'environnement du Ti dans ces laitiers de synthèse pour déterminer tout d'abord s'ils sont de bons modèles pour les laitiers industriels puis s'il existe des changements structuraux autour du Ti lorsque la teneur en TiO_2 augmente. Cette étude structurale permettra ensuite d'ouvrir sur une étude de l'impact du Ti sur les propriétés mécaniques des ciments au laitier dans le chapitre suivant.

Huit laitiers ont été synthétisés. Les compositions de ces laitiers de synthèse, présentées dans le Tableau 2.2, ont été choisies de la façon suivante : tout d'abord, une première composition à 9 oxydes (CaO , SiO_2 , Al_2O_3 , MgO , TiO_2 , K_2O , Na_2O , Fe_2O_3 , MnO_2) similaire à celle d'un laitier industriel usuel. A la différence des laitiers industriels, elle ne contient pas de soufre afin de ne pas risquer d'endommager les creusets en platine utilisés pour les synthèses. Les compositions des autres laitiers de synthèse sont obtenues en augmentant la quantité de TiO_2 sans varier les masses des autres oxydes introduits. Il en résulte ainsi une diminution du pourcentage des oxydes autres que TiO_2 dans la composition finale mais le rapport de leurs concentrations reste constant. Ces laitiers de synthèses (LS) sont notés LSx avec x le pourcentage massique de TiO_2 . Ces teneurs sont de 0,6%, 0,8%, 1%, 1,2%, 1,5%, 2%, 5% et 10% afin d'obtenir une large gamme de concentrations comme expliqué précédemment tout en gardant une attention privilégiée, et donc un nombre d'échantillons important, autour de 1%.

Le degré d'oxydation du Ti est étudié par RPE et son environnement par XANES et EXAFS au seuil K du Ti. Une analyse globale du réseau est également effectuée à travers l'analyse des fonctions de distribution de paires comme détaillé dans la partie 2.8.

	LS 0,6	LS 0,8	LS 1	LS 1,2	LS 1,5	LS 2	LS 5	LS 10
SiO ₂	37,81	37,21	37,69	37,52	37,36	37,22	35,96	33,91
Al ₂ O ₃	11,08	10,96	10,97	10,96	10,85	10,82	10,47	9,85
Fe ₂ O ₃	0,85	0,82	0,85	0,85	0,81	0,82	0,80	0,75
CaO	42,81	42,25	42,57	42,42	42,36	42,09	40,51	38,23
MgO	6,73	6,68	6,74	6,72	6,68	6,66	6,41	6,20
K ₂ O	0,38	0,38	0,39	0,40	0,38	0,37	0,37	0,35
Na ₂ O	0,25	0,27	0,27	0,28	0,27	0,27	0,27	0,31
TiO ₂	0,60	0,80	1,01	1,20	1,50	2,04	5,00	9,92
Mn ₂ O ₃	0,31	0,35	0,32	0,38	0,35	0,36	0,35	0,32
Total	100,83	99,71	100,81	100,73	100,57	100,65	100,14	99,84

Tableau 6.1 : Compositions des laitiers modèles synthétisés (en %massique), déterminées par microsonde électronique

6.2. Le Ti dans les laitiers de synthèse

6.2.1. Degré d'oxydation du Ti dans les laitiers de synthèse

Le Ti peut se présenter sous deux degrés d'oxydation, Ti³⁺ et Ti⁴⁺. Afin d'identifier son état d'oxydation dans les laitiers de synthèse, des mesures RPE sont effectuées. Le spectre RPE du laitier de synthèse LS 0,6 est présenté en Figure 6.1. Ceux des autres laitiers de synthèse sont similaires.

Contrairement aux laitiers industriels (voir Chapitre 5), cet échantillon ne présente pas de signal à $g=1,93$ caractéristique du Ti³⁺. Ceci montre que dans les laitiers de synthèse, **le titane est uniquement sous la forme Ti⁴⁺**. Ti⁴⁺ n'étant pas une espèce paramagnétique, il ne produit pas de signal de résonance en RPE. C'est pourquoi aucune signature liée au Ti n'est visible sur le spectre RPE.

Le spectre RPE de LS 0,6 est composé d'un signal intense à $g=4,3$ associé à deux bandes plus faibles vers $g=2$ et $g=8$. Ce spectre est caractéristique du signal RPE du Fe³⁺ ([Ar]3d⁵, paramagnétique) dans les verres silicatés (Vercamer et al., 2015).

La résonance à $g=4,3$ est liée à des ions Fe³⁺ isolés dans des sites distordus de façon rhombique, ou dans des sites tétraédriques, celle à $g=8$ à du Fe³⁺ dans des sites distordus axialement (voir Figure 5.3) (Kurkjian et Sigety, 1968; Montenero et al., 1986). L'origine de la bande à $g=2$ est plus controversée. Elle pourrait résulter de la superposition de signaux de Fe³⁺ isolés et de clusters de Fe³⁺ (Dunaeva et al., 2012; Montenero et al., 1986). Le spectre RPE du laitier de synthèse ne présente cependant pas de résonance large vers 3000-3500 G ($g\approx 2,2$) comme cela peut être le cas pour les laitiers industriels (voir 5.3). Cette dernière ayant été attribuée à des nano-phases de fer métallique ou d'oxydes de fer, son absence indique que le fer est réparti de façon homogène dans la structure vitreuse des laitiers de synthèse.

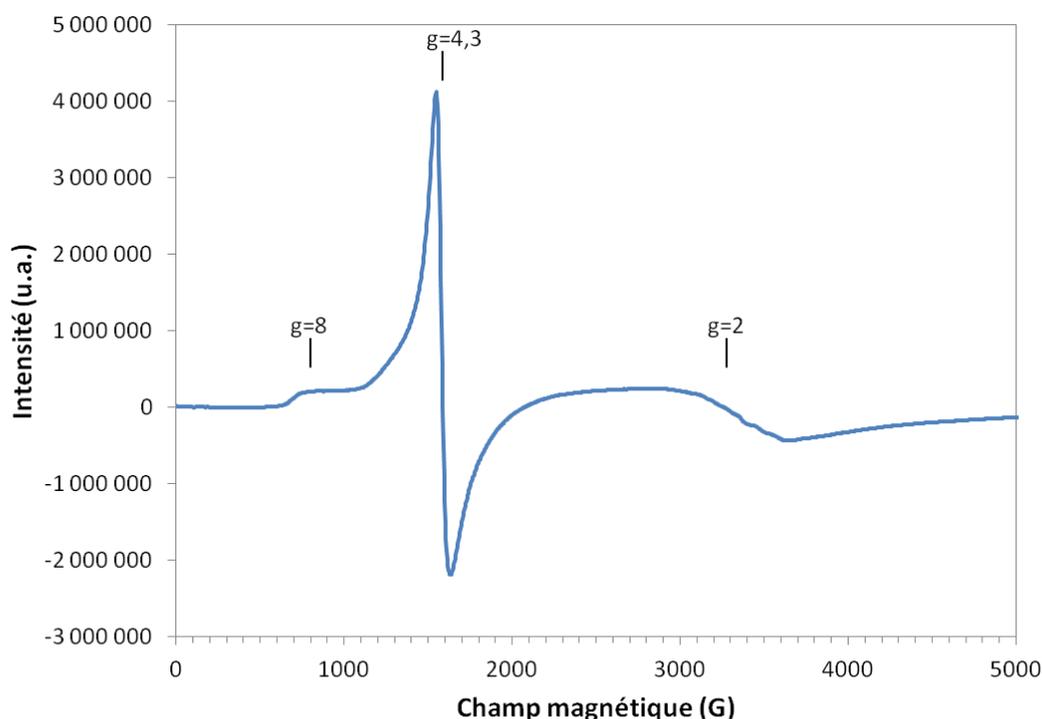


Figure 6.1 : Spectre RPE du laitier de synthèse LS 0,6

Les laitiers de synthèse contiennent donc du fer et du titane majoritairement sous leurs formes oxydées Fe^{3+} et Ti^{4+} . Cela résulte des conditions oxydantes de synthèse (air) de ces composés modèles et ils sont en cela similaires aux laitiers industriels refondus en laboratoire (LI refondus). Les laitiers industriels non-refondus (LI), quant à eux, contiennent du Fe^{2+} , ainsi que des nano-phases d'oxydes de fer ou de fer métallique, et un mélange $\text{Ti}^{3+}/\text{Ti}^{4+}$ comme cela a été montré précédemment (Chapitre 5) car la présence de coke de charbon dans les hauts-fourneaux induit des conditions réductrices. Concernant le degré d'oxydation du Ti, la différence entre les laitiers de synthèse et les laitiers industriels est donc faible. En effet, les laitiers de synthèse contiennent uniquement du Ti^{4+} qui est la forme prépondérante du Ti dans les laitiers industriels (Ti^{3+} minoritaire dans les laitiers industriels d'après les mesures RPE présentée en 5.4).

6.2.2. Environnement local du Ti dans les laitiers de synthèse

L'environnement local du Ti^{4+} dans les laitiers de synthèse est ensuite étudié par spectroscopie d'absorption des rayons X. Les mesures XANES, au travers de l'étude du pré-pic, permettent d'obtenir des informations sur la coordinance du Ti et la symétrie de son site. Des mesures EXAFS sont également effectuées pour déterminer les distances aux premiers et seconds voisins, leurs natures et leur nombre.

XANES

Les spectres XANES des laitiers de synthèse sont présentés en Figure 6.2. Ces spectres sont similaires pour tous les laitiers de synthèse, quelle que soit leur teneur en Ti. Ils présentent un pré-pic intense (A) à 4970 eV suivi de deux pics dans la zone du seuil (B et C) à 4986 et 4998 eV. L'allure générale de ces spectres est similaire à celle des spectres de laitiers industriels ce qui montre que le Ti a un environnement similaire dans les deux cas.

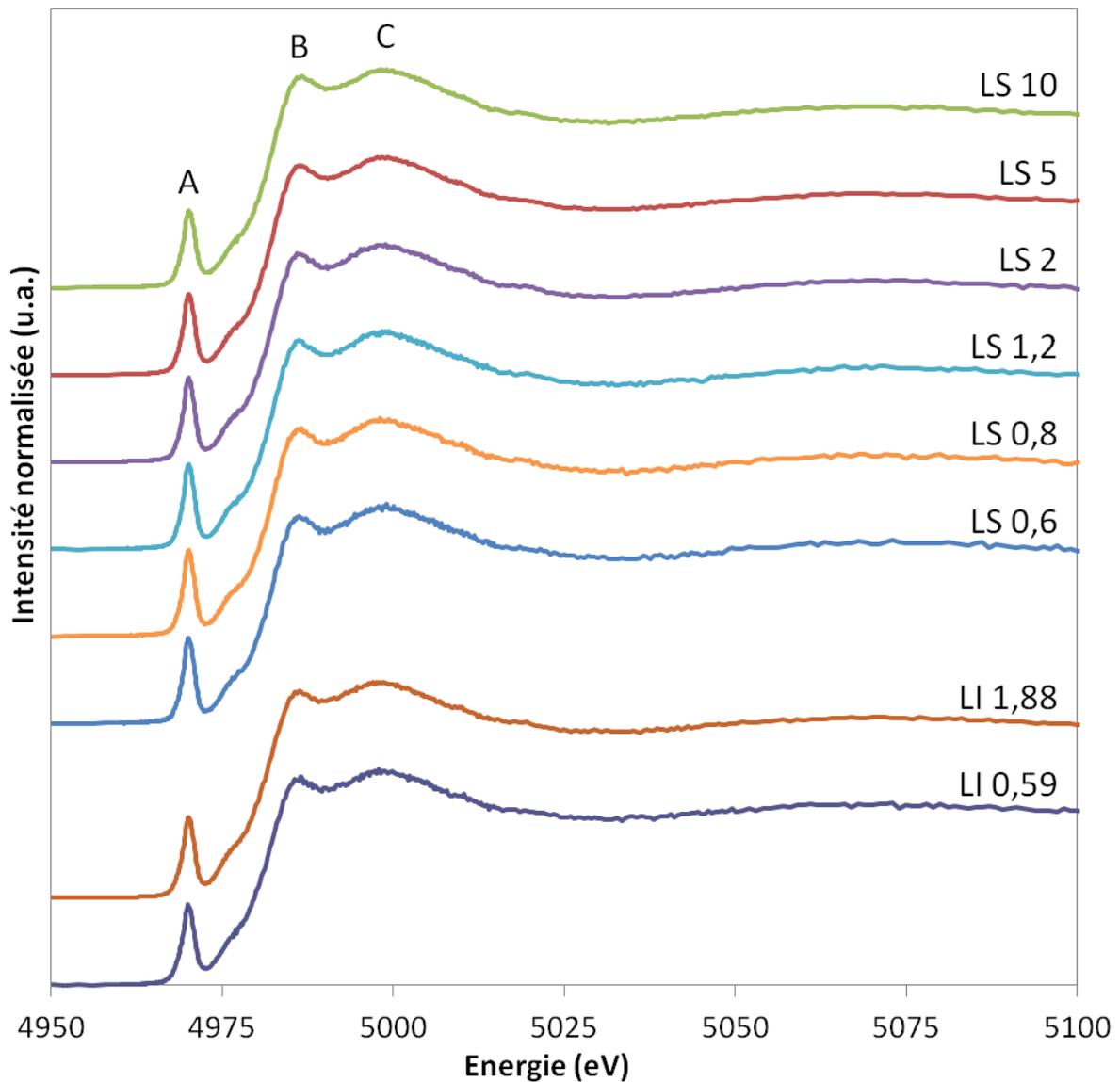


Figure 6.2 : Spectres XANES au seuil K du Ti des laitiers de synthèse (LS) et de deux laitiers industriels (LI)

La position du seuil d'absorption dépend du degré d'oxydation du Ti : elle augmente lorsque celui-ci augmente (Waychunas, 1987). L'énergie à mi-hauteur du seuil d'absorption est de 4980,2 eV pour les 8 laitiers de synthèse. Elle est supérieure de 0,5 eV à celle des laitiers industriels pour lesquels elle est située à 4979,7 eV (voir 5.4). L'écart observé entre les énergies à mi-hauteur du seuil des laitiers de synthèse et des laitiers industriels est en accord avec la différence de degré d'oxydation mise en évidence par les mesures RPE faites en 6.2.1 : les laitiers de synthèse contiennent uniquement du Ti^{4+} contrairement aux laitiers industriels qui contiennent principalement du Ti^{4+} mais aussi du Ti^{3+} , en moindre quantité.

Les intensité et énergies des pré-pics sont présentées en Figure 6.3 (gauche). Lorsque la teneur en Ti du laitier de synthèse augmente, l'intensité de son pré-pic diminue et sa position en énergie augmente. Il est ainsi observé une variation d'intensité de -0,05 u.a. et une variation d'énergie de +0,07 eV entre les pré-pics des spectres de LS 0,6 et LS 10. Si ces variations sont faibles, la tendance est cependant bien visible. La Figure 6.3 (droite) présente la variation de l'aire du pré-pic en fonction de la teneur de TiO_2 du laitier. Elle montre une diminution de l'aire de ce pré-pic quand le pourcentage de Ti augmente. Cela confirme l'existence d'une tendance dans la variation du pré-pic liée à la teneur en Ti et ce, même pour les faibles teneurs en Ti (LS 0,6 et LS 0,8). Il ne semble pas y avoir de changement net de comportement au dessus de 1%mass. de TiO_2 .

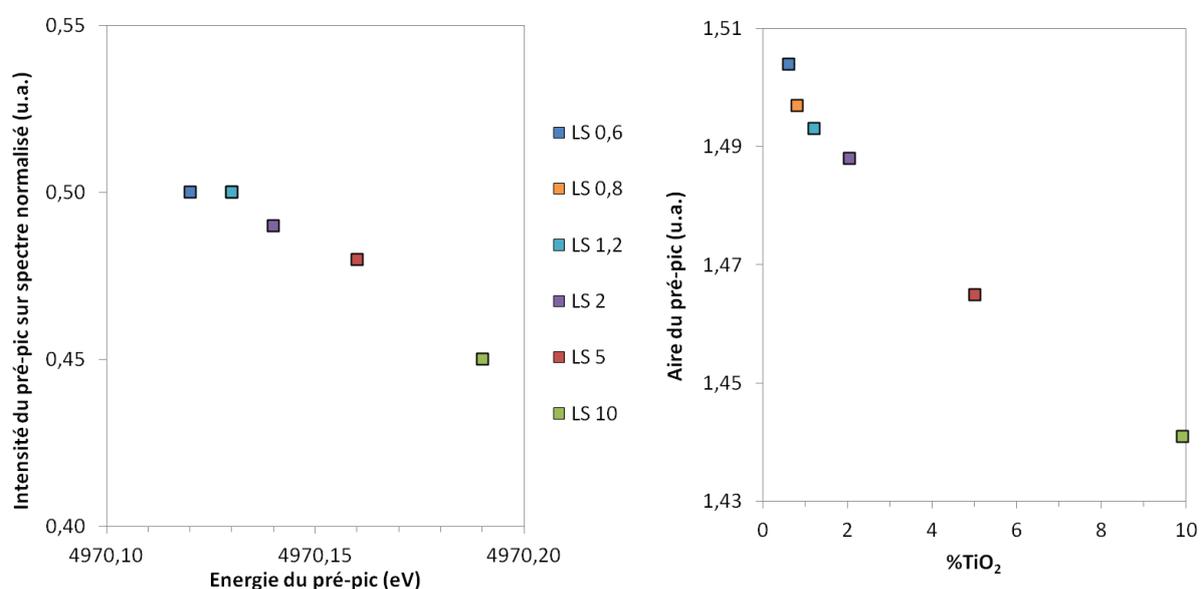


Figure 6.3 : (Gauche) Intensité et énergie du pré-pic des spectres XANES des laitiers de synthèse.
(Droite) Evolution de l'aire du pré-pic en fonction de la teneur en TiO_2 du laitier de synthèse.

Comme nous l'avons vu au Chapitre 5, les travaux de Farges, Brown et Rehr (1996) ont montré que l'intensité du pré-pic I_{pp} et son énergie E_{pp} dépendent de la coordinance du Ti et qu'il est possible de définir des zones spécifiques du graphique $I_{pp}=f(E_{pp})$ correspondant aux coordinances 4, 5 ou 6 du Ti

ainsi que des zones correspondant aux mélanges de coordinances. Celles-ci sont rapportées en Figure 6.4 et superposées aux données des pré-pics des laitiers de synthèse. Cette figure montre que **le Ti est principalement en coordinance 5 dans les laitiers de synthèse** avec la présence d'un peu de ^{44}Ti . La teneur en ^{46}Ti est très faible voire nulle.

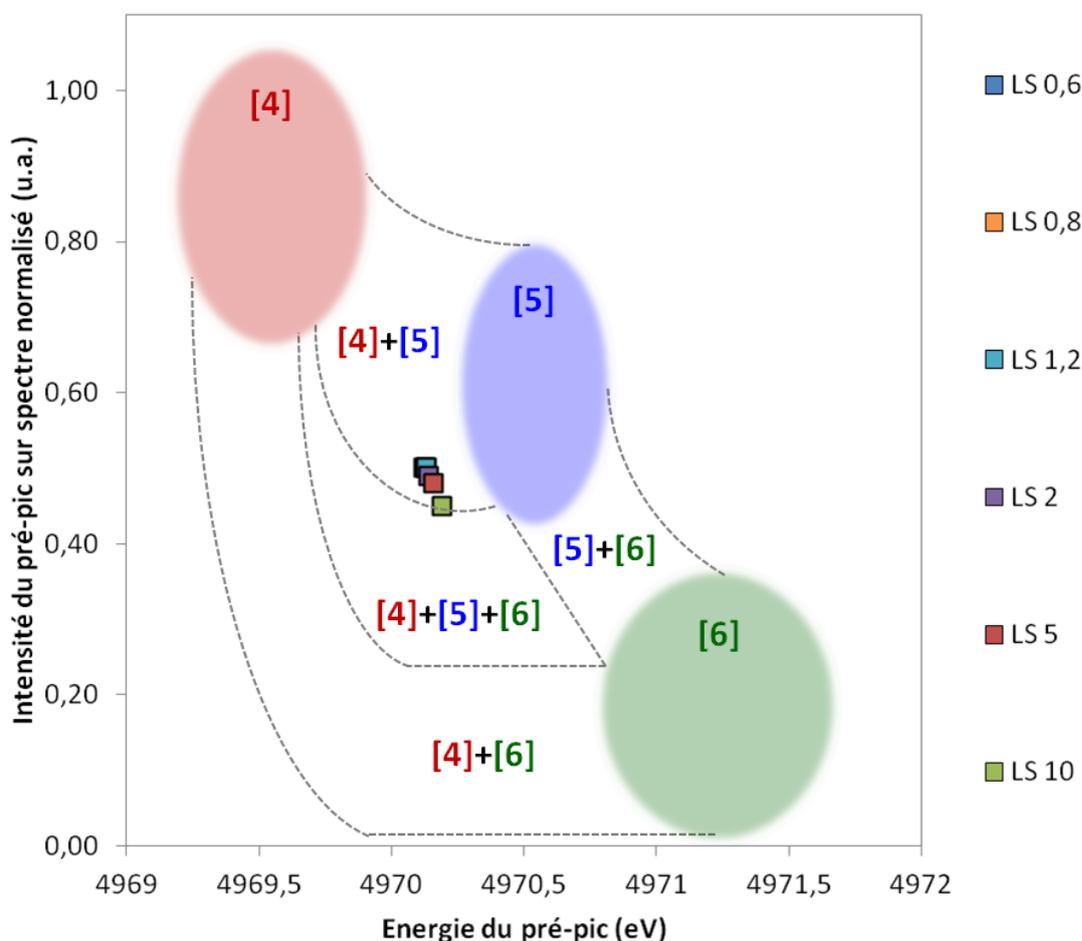


Figure 6.4 : Intensité et énergie du pré-pic des spectres XANES des laitiers de synthèse et lien avec la coordinance du Ti.

Les zones correspondant aux différentes coordinances de Ti présentées sur la figure sont celles définies par Farges, Brown et Rehr (1996).

La diminution de l'intensité du pré-pic et l'augmentation de son énergie quand la teneur en Ti augmente peut être due à une distorsion du site ou à une modification partielle de la coordinance avec une diminution de la teneur en ^{44}Ti et/ou une augmentation de la teneur en ^{46}Ti . L'hypothèse d'une modification du pré-pic liée à une modification du degré d'oxydation peut ici être écartée, les laitiers de synthèse contenant uniquement du Ti^{4+} et pas de Ti^{3+} quelle que soit leur teneur en Ti.

EXAFS

Les spectres EXAFS au seuil K du Ti (4966 eV) du rutile TiO_2 et du verre KTS2 sont enregistrés comme références afin de pouvoir ensuite analyser et quantifier les données EXAFS des laitiers de synthèse. Le spectre EXAFS du rutile normalisé et pondéré en k^2 ainsi que sa transformée de Fourier réalisée entre 3,8 et 13 \AA^{-1} sont présentés en Figure 6.5. La pondération en k^2 est choisie pour le traitement de tous les spectres EXAFS afin de les intensifier aux grands nombres d'onde tout en limitant l'exacerbation du bruit. L'ajustement de ces données est réalisé pour R entre 1,20 et 3,55 \AA en fixant le nombre d'atomes premiers, second et troisième voisins d'après le modèle cristallographique du rutile : 6 O premiers voisins suivis de 2 Ti seconds voisins et 8 Ti troisièmes voisins. Pour les premiers voisins, la littérature rapporte que le Ti se trouve en coordinance octaédrique avec potentiellement deux longueurs différentes de liaisons Ti-O : 1,91-1,95 \AA et 1,98 \AA . Les auteurs ne s'accordent cependant pas sur la répartition des longueurs : 4 courtes distances et 2 plus longues ou l'inverse (Howard et al., 1991; Jeon et al., 2010). De plus, l'écart entre ces deux distances est faible (moins de 0,07 \AA). Le choix est donc fait de ne pas différencier les oxygènes premiers voisins et de les considérer comme 6 O à une même distance de l'atome absorbeur comme cela a pu être fait par d'autres auteurs (Farges, Brown, et Rehr, 1996).

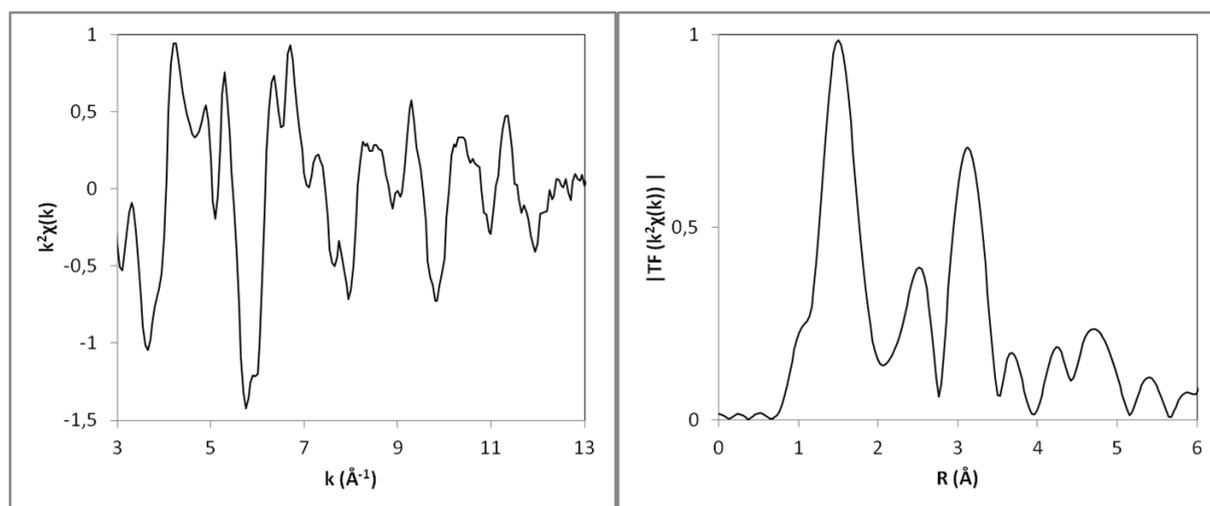


Figure 6.5 : Spectre EXAFS normalisé et pondéré par k^2 du rutile TiO_2 (à gauche) et l'amplitude de sa transformée de Fourier (à droite).

Les distances obtenues ainsi que les facteurs de Debye-Waller associés sont présentés dans le Tableau 6.2. Ces distances sont en accord avec celles données par les modèles cristallographiques et la littérature (Farges, Brown, et Rehr, 1996; Howard et al., 1991; Jeon et al., 2010). La valeur du facteur de réduction d'amplitude S_0^2 , qui est lié à des effets multi-électroniques, est corrélée au nombre d'atomes N de chaque sphère. Elle est déterminée par ajustement avec N fixé. Le résultat obtenu est $S_0^2=0,45$. Cette valeur est très faible et ne semble pas réaliste, le facteur de réduction d'amplitude étant généralement compris entre 0,7 et 1 (Li et al., 1995).

TiO ₂		Cette étude	(Howard et al., 1991)	(Farges, Brown, et Rehr, 1996)	(Jeon et al., 2010)
		EXAFS	Diffraction de neutrons	EXAFS	EXAFS
O	N	6*	4	5,5	1,9
	R (Å)	1,94	1,95	1,97	1,91
	σ^2 (Å ²)	0,0031	-	0,0020	0,006
O	N	-	2	-	3,8
	R (Å)	-	1,98	-	1,98
	σ^2 (Å ²)	-	-	-	0,006
Ti	N	2*	2	-	1,8
	R (Å)	2,96	2,96	-	2,95
	σ^2 (Å ²)	0,0028	-	-	0,007
Ti	N	8*	8	-	7,2
	R (Å)	3,56	3,57	-	3,57
	σ^2 (Å ²)	0,0045	-	-	0,007

Tableau 6.2 : Résultats de l'ajustement de l'EXAFS de TiO₂ rutile et comparaison avec des études précédentes. *Valeurs fixées

Le spectre EXAFS normalisé et pondéré en k^2 du verre KTS2 ainsi que sa transformée de Fourier sont présentés en Figure 6.6. Cette dernière présente un premier pic, très intense, dû aux contributions des premiers voisins O. Le second pic peut provenir des contributions de diffusions simples des seconds voisins ou de diffusion multiple comme expliqué en partie 2.7.1. Ces dernières sont cependant négligeables par rapport à la diffusion simple à l'exception d'une contribution $Ti \rightarrow O \rightarrow Si \rightarrow Ti$ prise en compte.

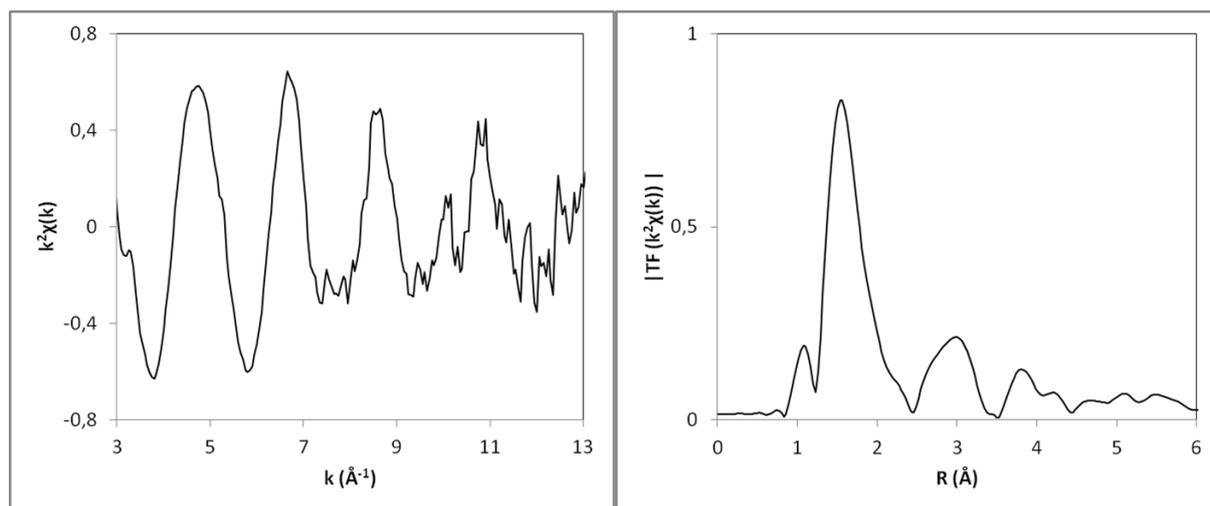


Figure 6.6 : Spectre EXAFS normalisé et pondéré par k^2 du verre KTS2 (à gauche) et l'amplitude de sa transformée de Fourier (à droite).

L'ajustement de ces données est réalisé pour R entre 1,2 et 3,4 Å et donne les valeurs du Tableau 6.3. La valeur de S_0^2 est fixée à 0,7 afin d'obtenir une coordinance cohérente avec la littérature (Cormier et al., 1998; Farges, Brown, Navrotsky, et al., 1996; Yarker et al., 1986). Ces résultats confirment que le Ti se trouve en coordinance 5 sous forme de pyramide à base carrée avec quatre liaisons Ti-O de 1,96 Å et une liaison titanyle Ti=O plus courte de 1,64 Å. La contribution à 2,42 Å est attribuée à l'O pour l'affinement, une contribution de potassium (K) étant peu envisageable à une distance aussi proche. La distance entre cet atome et le Ti absorbeur est cependant bien supérieure à celle des autres voisins oxygène c'est pourquoi on peut considérer que cet oxygène n'est pas lié directement au Ti. Il n'est donc pas compté dans la coordinance.

Les contributions des seconds voisins, ajustées comme provenant de Si, peuvent être dues à des seconds voisins Ti car il n'est pas possible de différencier directement ces deux éléments. La présence de seconds voisins à 2,98 Å et 3,25 Å est identifiée. D'après la littérature, lorsqu'une pyramide TiO_5 est liée par sommet à un tétraèdre SiO_4 , la distance Ti-Si est de 3,2-3,3 Å. Lorsqu'elle est liée à une autre pyramide TiO_5 , la distance Ti-Ti est de 2,9-3,1 Å pour une liaison par arête et 3,4-3,5 Å pour une liaison par sommet (Farges, Brown, Navrotsky, et al., 1996). Dans le verre KTS2, les seconds voisins du Ti sont de deux sortes. D'une part, les TiO_5 sont liés par arête à d'autres pyramides à base carrée TiO_5 avec en moyenne 1,1 voisins Ti à une distance de 2,98 Å. D'autre part, les TiO_5 sont liés par sommet à des tétraèdres SiO_4 avec en moyenne 1,8 voisins Si à une distance de 3,25 Å ce qui correspond à un angle Ti-O-Si d'environ 130°. Ce résultat montre que le Ti est incorporé au réseau silicaté. Il diffère cependant de l'ajustement réalisé dans les travaux de Farges (1999) sur ce verre KTS2 qui indique la présence de liaison Ti-Ti de 3,5 Å et donc de pyramides de TiO_5 liées par sommet. Cette différence peut être due à la prise en compte de la diffusion multiple qui a été négligée par cet auteur et qui donne ici une contribution à 3,51 Å liée au chemin multiple $Ti \rightarrow O \rightarrow Si \rightarrow Ti$.

La présence d'un second voisin lié par arête implique la présence de deux O pontants. Celle d'un second voisin lié par sommet implique la présence d'un O pontant. Les résultats de l'affinement impliqueraient donc la présence de 3,9 O pontants par Ti, sachant que TiO_5 peut avoir au maximum 4 oxygènes pontants, le 5^{ème} étant celui de la liaison titanyle qui est non-pontant. Bien que la précision de l'affinement, et en particulier l'hypothèse faite pour fixer la valeur de S_0^2 , ne permettent pas de dire qu'il s'agit là précisément de la connectivité des pyramides de TiO_5 , ce résultat montre une forte polymérisation autour du Ti qui est intégré au réseau polymérique de verre.

KTS2		Cette étude	(Yarker et al., 1986)	(Farges, Brown, Navrotsky, et al., 1996)		(Cormier et al., 1998)	(Farges, 1999)
		EXAFS	Diffraction de neutrons	EXAFS	EXAFS	Diffraction de neutrons	EXAFS
O	N	0,65	0,7	1	1,2	0,85	4,8
	R (Å)	1,64	1,65	1,64	1,67	1,68	1,88
	σ^2 (Å ²)	0,0007	-	0,0016	0,0100	-	0,011
O	N	4,3	4	4	3,6	4	-
	R (Å)	1,96	1,95	1,93	1,95	1,96	-
	σ^2 (Å ²)	0,0068	-	0,0019	0,0010	-	-
O	N	1,5	-	-	-	-	-
	R (Å)	2,42	-	-	-	-	-
	σ^2 (Å ²)	0,0023	-	-	-	-	-
Si/Ti	N	1,1	-	-	-	-	-
	R (Å)	2,98	-	-	-	-	-
	σ^2 (Å ²)	0,0103	-	-	-	-	-
Si/Ti	N	1,8	-	-	-	-	1,9
	R (Å)	3,25	-	-	-	-	3,5
	σ^2 (Å ²)	0,0027	-	-	-	-	0,009
O-Si/Ti	N	1,6	-	-	-	-	1,9
	R (Å)	3,51	-	-	-	-	3,5
	σ^2 (Å ²)	0,0006	-	-	-	-	0,009

Tableau 6.3 : Résultats de l'ajustement de l'EXAFS de KTS2 et comparaison avec des études précédentes.

L'ajustement des spectres EXAFS des références de rutile et de KTS2 conduisent à deux valeurs de S_0^2 différentes (0,45 et 0,7). Il n'est donc pas possible de conclure sur la valeur à fixer pour l'affinement des spectres EXAFS des échantillons. La valeur de S_0^2 étant corrélée au nombre N d'atomes de chaque sphère, il ne sera donc pas possible de connaître précisément la coordinance du Ti et son nombre de seconds voisins. Les affinements des spectres EXAFS des laitiers de synthèse sont réalisés avec $S_0^2=0,7$ fixé, qui est la valeur la plus réaliste des deux. S_0^2 est en effet un facteur de réduction d'amplitude dont la valeur est usuellement comprise entre 0,7 et 1 (Li et al., 1995). Les valeurs de N obtenues seront qualitatives. Il sera possible de les comparer d'un échantillon à l'autre mais pas d'en déduire une coordinance exacte ou un nombre précis de seconds voisins.

Les spectres EXAFS normalisés et pondérés en k^2 des laitiers de synthèse LS 0,6, LS 2 et LS 5 ainsi que leurs transformées de Fourier sont présentés en Figure 6.7. Ces dernières présentent un premier pic dédoublé à 1,3 et 1,7-1,8 Å (valeurs non corrigées du déphasage) correspondant à la première sphère de coordination. La transformée de Fourier du spectre de LS 0,6 présente un pic intense à 3 Å (valeur non corrigée du déphasage) qui n'est pas visible pour les deux autres échantillons. Cela suggère que le Ti à un environnement différent au niveau des seconds voisins dans LS 0,6 par rapport à LS 2 et LS 5.

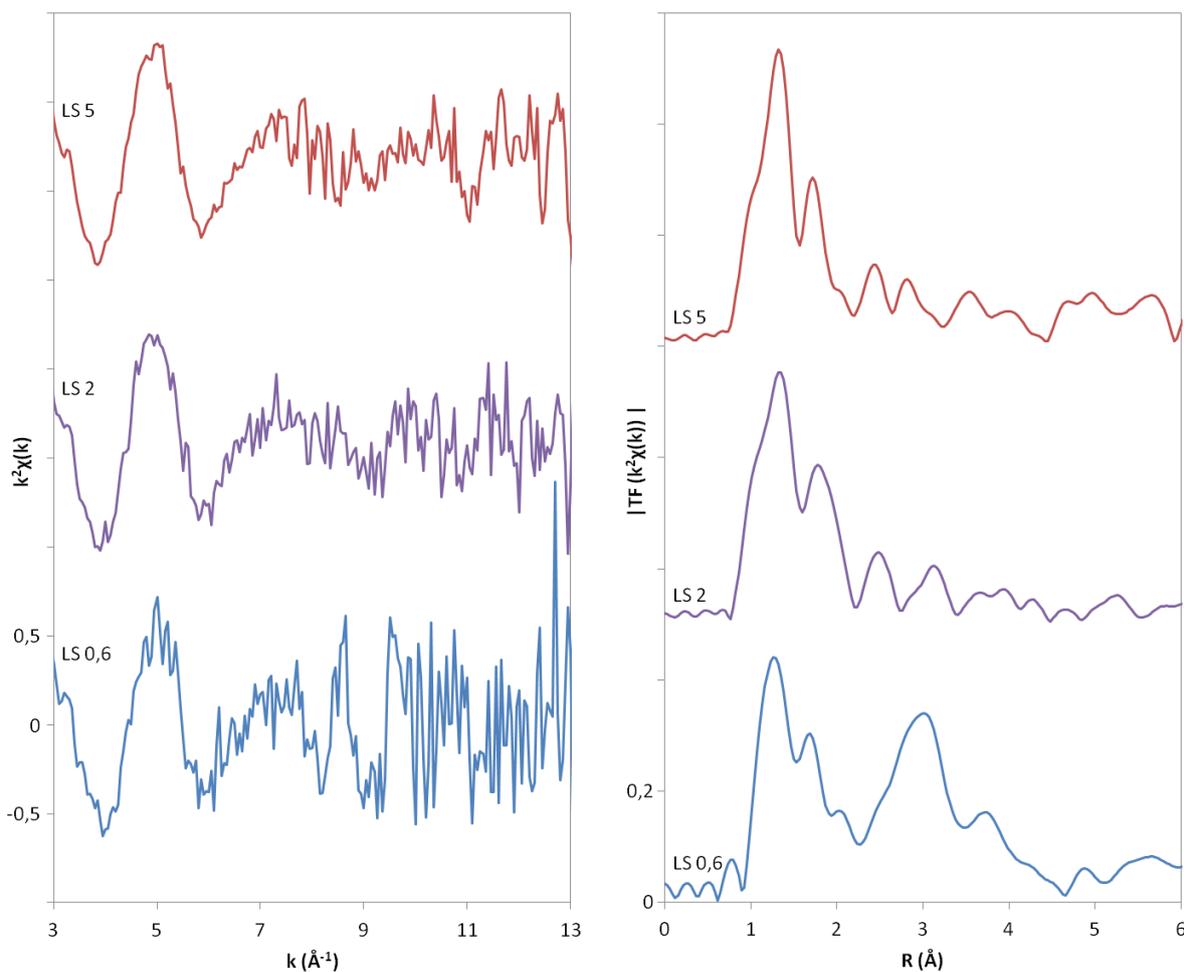


Figure 6.7 : Spectres EXAFS normalisés et pondérés par k^2 des laitiers de synthèse LS 0,6, LS 2 et LS 5 (à gauche) et l'amplitude de leurs transformées de Fourier (à droite).

L'ajustement des spectres EXAFS des laitiers de synthèse LS 0,6, LS 2 et LS 5 (Tableau 6.4) montre que la première sphère de coordinance du Ti est composée d'O à 1,77-1,80 Å et à 1,94-1,99 Å. La première distance est supérieure à celle observée dans KTS2 (1,64 Å) mais la seconde lui est similaire (1,96 Å). De plus, le rapport entre les nombres d'O à ces deux distances $N(O(1,9-2 \text{ Å}))/N(O(1,6-1,8 \text{ Å}))$ est très différent de celui de KTS2 puisqu'il est de l'ordre de 0,8 pour les laitiers de synthèse et de 6,6 pour KTS2. Dans une configuration idéale de pyramide à base carrée, ce rapport serait de 4. Les spectres XANES indiquent que Ti se trouve majoritairement en coordinance 5 dans les laitiers de synthèse. Il en résulte donc que cette configuration est sans doute très distordue par rapport à une pyramide à base carrée, bien qu'il soit difficile de s'en assurer car le signal EXAFS est relativement bruité. Cet écart peut également être dû à la présence de Ti en coordinance 4 identifiée en XANES. Les résultats de l'ajustement des spectres EXAFS ne permettent cependant pas de dégager une tendance concernant une variation du nombre d'O dans la première sphère de coordinance ou de leur distance

au Ti lorsque la teneur en Ti augmente. En plus de ces O qui forment la coordinance du Ti, une contribution O est observée à 2,4 Å comme dans le cas de KTS2.

		LS 0,6	LS 2	LS 5
O	N	1,5	1,9	1,7
	R (Å)	1,77	1,80	1,77
	σ^2 (Å ²)	0,0024	0,0040	0,0010
O	N	1,2	1,5	1,3
	R (Å)	1,94	1,99	1,95
	σ^2 (Å ²)	0,0008	0,0042	0,0006
O	N	0,9	0,9	0,5
	R (Å)	2,42	2,41	2,38
	σ^2 (Å ²)	0,0004	0,0004	0,0001
Si/Ti	N	0,5	0,4	0,6
	R (Å)	2,96	2,86	2,77
	σ^2 (Å ²)	0,0019	0,0004	0,0002
Si/Ti	N	3,6	1,1	1,1
	R (Å)	3,30	3,35	3,31
	σ^2 (Å ²)	0,0013	0,0041	0,0006
O-Si/Ti	N	7,6	2,8	3,0
	R (Å)	3,46	3,51	3,43
	σ^2 (Å ²)	0,0006	0,0003	0,0002

Tableau 6.4 : Résultats de l'ajustement des spectres EXAFS des laitiers de synthèse LS 0,6, LS 2 et LS 5

Concernant les seconds voisins, une première contribution est observée à 2,77-2,96 Å. L'affinement ne permet pas de distinguer directement s'il s'agit de seconds voisins Si ou Ti. Pour KTS2, la contribution à 2,98 Å avait été attribué à du Ti avec des liaisons par arêtes entre les TiO₅. Dans le cas de LS 0,6, la même attribution peut être faite pour la contribution observée à 2,96 Å. Lorsque la teneur en Ti augmente dans les laitiers de synthèse, la distance entre l'atome absorbeur et le Ti de cette contribution diminue avec une distance de 2,86 Å pour LS 2 et 2,77 Å pour LS 5. Si cette contribution a la même origine pour les 3 laitiers de synthèse, cela indique une variation de l'angle Ti-O-Ti étant donné que la distance Ti-O ne varie pas significativement entre ces échantillons. Cette contribution étant faible (N entre 0,4 et 0,6) et le signal EXAFS étant relativement bruité, il est cependant difficile de s'assurer de la fiabilité de ce résultat.

La présence de Si à 3,3 Å est observée dans tous les échantillons. Elle est cependant faible pour LS 2 et LS 5 (N=1,1) alors qu'elle est importante pour LS 0,6 (N=3,6). Cette contribution est à l'origine du second pic intense observé sur la transformée de Fourier du spectre de LS 0,6 qui n'est pas visible sur les deux autres échantillons. Elle pourrait correspondre à des atomes de Si avec des liaisons TiO₅-SiO₄ par sommet. Les mesures EXAFS ne permettent pas de distinguer si une partie de ces contributions est liée à des atomes d'Al et non de Si. **La connectivité des sites TiO₅ dans le réseau polymérique de**

LS 0,6 serait donc bien supérieure à celle qui existe dans LS 2 et LS 5. S'il est vrai que la teneur en Si est plus faible dans ces deux derniers échantillons que dans LS 0,6, cet écart n'est théoriquement pas limitant puisque LS 5 contient plus de 9 fois plus d'atomes de Si que de Ti.

6.3. Analyse globale de la structure du réseau vitreux des laitiers de synthèse

Afin d'étudier le réseau vitreux des laitiers de synthèse de façon plus large, une étude par fonction de distribution de paires est réalisée. Elle permet d'obtenir des informations sur les distances interatomiques présentes dans le matériau et ne se limite pas à la détermination de l'environnement du Ti. Elle est en cela complémentaire aux mesures EXAFS.

Les fonctions de distribution de paires (*pair distribution function* ou PDF) des laitiers de synthèse LS 0,6, LS 2 et LS 10 ainsi que leurs différences deux à deux sont présentées en Figure 6.8. Les compositions des laitiers de synthèse ont été choisies en faisant varier la quantité de Ti tout en gardant les proportions relatives des autres éléments constantes. Les teneurs en ces éléments diminuent donc quand la teneur en Ti augmente (Tableau 2.2).

Comme expliqué au Chapitre 4, ces PDF donnent la probabilité de trouver une paire d'atomes séparée par une distance r . Il est entendu que ces paires ne correspondent pas forcément à des liaisons. Pour une paire d'atome X-Y donnée, l'aire du pic correspondant à $r(X-Y)$ dépend de la teneur en paires X-Y de longueur $r(X-Y)$ c'est-à-dire d'une part de la teneur en X et Y et d'autre part de leur connectivité c'est-à-dire du nombre d'atome Y qui se trouve à cette distance d'un atome X donné. Lorsqu'il s'agit d'une paire de premiers voisins, cette connectivité correspond à la coordinance. Pour une connectivité donnée, le nombre de liaisons X-Y augmente lorsque la teneur en X et en Y augmente. De même, pour une teneur en X et Y fixée, plus la connectivité entre ces atomes est élevée, plus il y aura de paires X-Y à la distance donnée. Les PDF seront ici étudiées en comparant l'intensité des pics, et non leur aire, en faisant l'hypothèse que leur largeur ne varie pas. La position des différents pics et leurs attributions sont récapitulées dans le Tableau 6.5. Les mesures ayant été effectuées dans les mêmes conditions pour tous les échantillons et les données ayant été traitées avec les mêmes paramètres, il est possible de comparer les intensités d'un même pic de deux PDF différentes et d'en déduire des informations qualitatives sur le nombre de paires associé.

Le premier pic à 1,67 Å correspond aux liaisons T-O avec T=Si ou Al. Cette distance est plus longue que celle attendue pour des liaisons Si-O (1,62 Å) du fait de la présence d'Al dont la liaison avec O est de 1,73-1,76 Å (Cormier, Neuville, et al., 2000; Guignard et al., 2009). Ces deux longueurs sont cependant trop proches pour être séparées c'est pourquoi un pic unique est observé. Si et Al sont a priori en coordinance tétraédrique dans tous les échantillons. Le nombre de liaison T-O dépend donc principalement de la teneur en Si et Al et il est effectivement observé que l'intensité du pic diminue quand la teneur en SiO₂ et Al₂O₃ diminue.

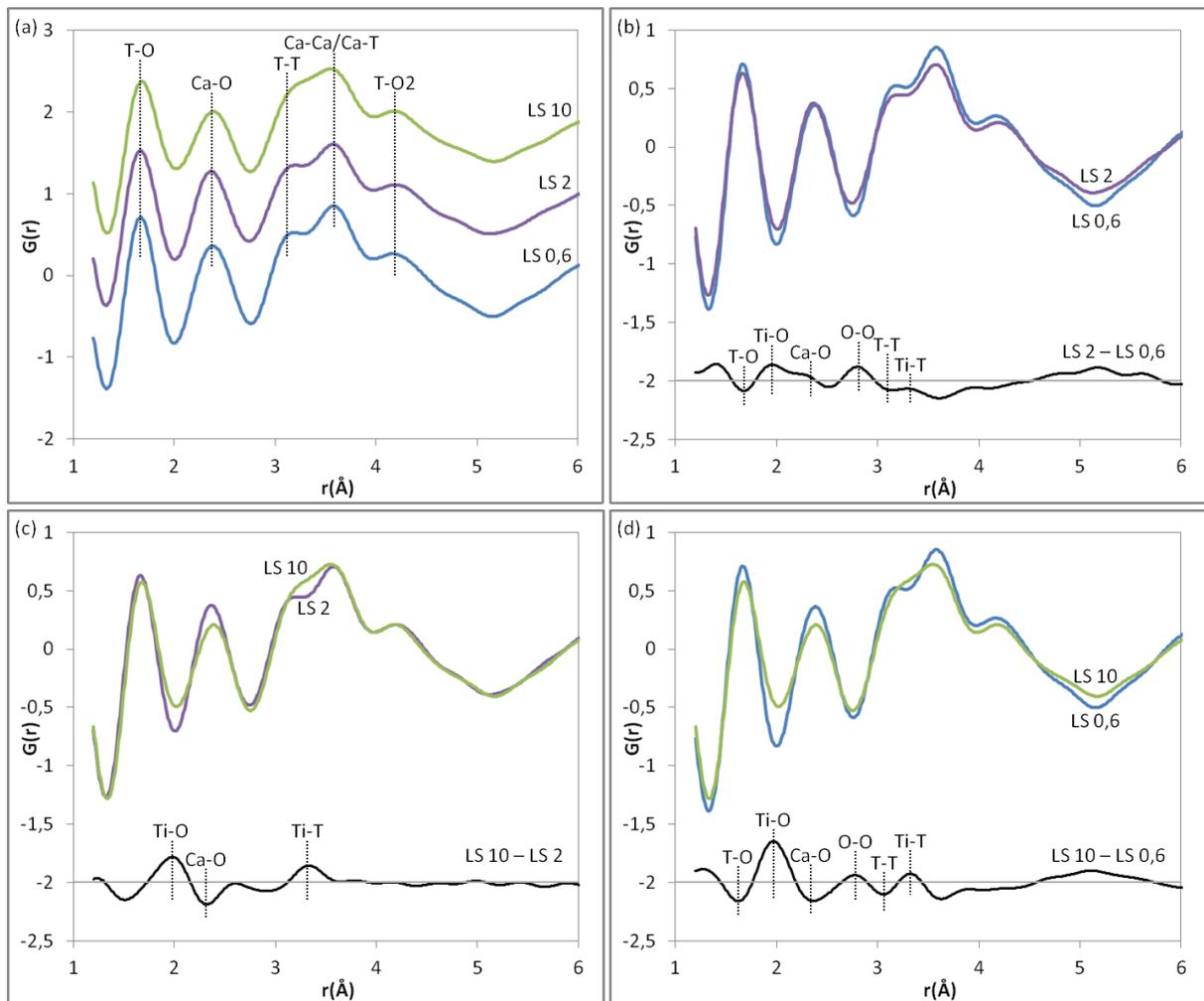


Figure 6.8 : Fonction de distribution de paires (PDF) des laitiers de synthèse

(a) PDF des laitiers de synthèse LS 0,6, LS 2 et LS 10. T correspond à Si ou Al et O2 à un O second voisin. Un décalage a été introduit pour améliorer la lisibilité. (b) PDF de LS 0,6, LS 2 et leur différence. (c) PDF de LS 2 et LS 10 et leur différence. (d) PDF de LS 0,6 et LS 10 et leur différence.

Pour (b, c, d), les différences sont tracées avec un décalage pour une meilleure lisibilité.

Le second pic, à 2,38 Å, correspond à la paire Ca-O (Cormier, Neuville, et al., 2000). Son intensité est significativement plus faible pour LS 10 que pour les deux autres échantillons, principalement à cause de sa faible teneur en CaO comparée aux autres échantillons (voir Tableau 2.2). Pour LS 0,6 et LS 2, l'intensité du pic à 2,38 Å est similaire alors que ces échantillons ont des teneurs en CaO différentes, de 42,8 et 42,1%mass. respectivement. Plusieurs raisons peuvent expliquer cela. Tout d'abord, l'écart entre les teneurs en CaO est faible (moins de 2% de la valeur). Il est donc possible que la différence d'intensité soit trop faible pour être visible. Cette explication est la plus probable. De plus, l'intensité de ce pic dépend de la coordinance de Ca qui peut être différente dans les deux échantillons. Enfin, il est également possible qu'il y ait d'autres contributions à des distances proches qui affectent

l'intensité du pic. Ces trois raisons pouvant entraîner de faibles écarts d'intensité, il est difficile de conclure plus sur l'origine de cette similitude d'intensité.

Le troisième pic est composé de trois pics principaux à 3,2, 3,6 et 4,2 Å. Pour LS 10, un pic intermédiaire est observé entre les deux premiers et sera discuté plus loin. Le pic à 3,2 Å correspond aux paires T-T avec T=Si ou Al. Il ne permet pas de distinguer les contributions Si-T (3-3,1 Å) de celles Al-T (3,25 Å) (Cormier et al., 2003; Cormier, Neuville, et al., 2000). Son intensité dépend de la teneur en Si et Al ainsi que de la connectivité entre les tétraèdres SiO_4 et AlO_4 . L'intensité de ce pic est plus faible pour LS 2 que pour LS 0,6. Cet écart provient principalement de la différence de teneur en Si et Al. Il ne permet pas d'obtenir plus d'informations sur la connectivité des tétraèdres si ce n'est de dire que la connectivité des tétraèdres de LS 2 n'est pas significativement supérieure à celle existant dans LS 0,6 au point de contrebalancer l'écart dû à la différence de teneur. La connectivité des tétraèdres de LS 2 est donc similaire, inférieure ou peu supérieure à celle existant dans LS 0,6. La PDF de LS 10 ne présente pas une intensité significativement différente de LS 2 à 3,2 Å. Leur différence révèle un pic à 3,3 Å qui sera discuté plus loin mais aucune contribution identifiable à 3,2 Å. Le pic à 3,3 Å ne présente pas de dédoublement ou d'épaulement suggérant la présence d'une contribution, positive ou négative, à 3,2 Å. Il semble donc que ces deux échantillons contiennent un nombre similaire de paires T-T. Sachant que LS 10 a des teneurs en Si et Al inférieure à LS 2, cela implique une plus grande connectivité des tétraèdres dans LS 10 que dans LS 2. **Ce résultat confirme ce qui avait été conclu au Chapitre 5 : l'augmentation de la teneur en TiO_2 de 2 à 10% massiques dans les laitiers entraîne une augmentation de la polymérisation du réseau silicaté.**

Le fait que cela ne soit pas visible entre LS 0,6 et LS 2 peut être dû à plusieurs raisons. Tout d'abord, il est possible que l'augmentation de l'intensité du pic liée à l'augmentation de la connectivité ne soit pas assez importante pour contrebalancer la diminution d'intensité liée à la diminution de la teneur en Ti et Al. Il se peut également que la connectivité du réseau silicaté n'augmente qu'à partir d'une certaine teneur en Ti (seuil).

Cette augmentation de la connectivité du Si peut être mise en parallèle avec la diminution de la connectivité du Ti observée en EXAFS lorsque la teneur en Ti augmente (Tableau 6.4). Il s'agirait donc d'un réarrangement structural avec une augmentation de $Q^n(\text{Si})$ et une diminution de $Q^n(\text{Ti})$. Les spectres XANES montrant une évolution continue de l'environnement local du Ti quand la teneur en TiO_2 augmente, cela suggère que les modifications structurales du verre ont lieu de façon continue et qu'il n'existe pas d'effet de seuil.

Le pic à 3,6 Å peut être attribué aux paires Ca-Ca et Ca-T. Ces contributions sont respectivement rapportées à 3,4 et 3,7-3,8 Å dans les verres d'aluminosilicates de calcium (Cormier et al., 2005; Cormier, Neuville, et al., 2000). Son intensité dépend de la teneur en Ca, Si et Al mais également du rôle du Ca (compensateur de charge ou modificateur de réseau) lié à la polymérisation autour de Si et Al et donc au nombre d'O non-pontants. La distance Ca-Ti n'est pas connue dans le cas où Ca compense la charge résiduelle de la liaison titanyle d'un ^{51}Ti sous forme de pyramide à base carrée. Cependant, la liaison titanyle a une longueur de 1,65 Å (voir EXAFS KTS2 ci-dessus). De plus, les

laitiers de synthèse présentent des liaisons Ti-O de 1,8 Å d'après les mesures EXAFS. Ces longueurs sont proches de celles d'une liaison Si-O (1,62 Å) ou Al-O (1,76 Å). Si les O de ces liaisons sont des oxygènes non-pontants, il est donc possible de faire l'hypothèse d'une distance Ca-Ti similaire à la distance Ca-T. Les paires Ca-Ti contribuent donc également au pic observé à 3,6 Å. Du fait de ces nombreuses contributions, il est difficile d'interpréter les variations d'intensité de ce pic entre les échantillons.

Le pic à 4,2 Å correspond aux paires T-O2 avec O2 un oxygène second voisin (O du tétraèdre voisin). Sa position correspond majoritairement à Si-O2, la part d'Al-O2 étant peu visible. En effet, dans des verres d'aluminosilicate de calcium riches en Al (30-40%mol. d'Al₂O₃), cette contribution est décalée à 4,4 Å (Cormier, Neuville, et al., 2000). Tout comme le pic à 3,2 Å correspondant aux paires T-T, ce pic est associé à la connectivité des tétraèdres SiO₄ et AlO₄. Il est donc possible de faire les mêmes conclusions en étudiant les variations d'intensité de ce pic que celles faites précédemment en étudiant l'intensité du pic à 3,2 Å. Ce pic ayant une intensité similaire pour LS 2 et LS 10 alors que ces laitiers ont des teneurs différentes en Si et Al, cela confirme l'augmentation de la polymérisation du réseau discuté ci-dessus.

	LS 0,6	LS 2	LS 10	LS 10-LS 2	LS 10-LS 0,6	LS 2-LS 0,6
T-O	1,67	1,67	1,68	-	-	-
Ti-O	-	-	-	1,98	1,97	1,96
Ca-O	2,38	2,37	2,39	-	-	-
O-O	-	-	-	-	2,77	2,8
T-T	3,18	3,2	-	-	-	-
Ti-T / Ti-Ti	-	-	-	3,33	3,32	3,29
Ca-Ca / Ca-T / Ca-Ti	3,58	3,58	3,55	-	-	-
Si-O2	4,17	4,19	4,18	-	-	-

Tableau 6.5 : Pics observés dans les fonctions de distribution de paires des laitiers de synthèse LS 0,6, LS 2 et LS 10 et leurs différences ainsi que les attributions de paires associées à ces distances.

Les différences entre les PDF LS 10 – LS 2, LS 10 – LS 0,6 et LS 2 – LS 0,6 montrent une contribution positive à 1,97 Å lorsque la teneur en Ti augmente. Celle-ci peut être attribuée à la paire Ti-O observée en EXAFS entre 1,94 et 1,99 Å. L'augmentation de cette contribution est liée principalement à l'augmentation de la teneur en Ti, le signal EXAFS présenté plus haut (Tableau 6.4) ne montrant pas d'augmentation significative du nombre d'O à cette distance autour d'un Ti donné. La liaison Ti-O à 1,77-1,8 Å identifiée en EXAFS n'est, quant à elle, pas séparable des paires Si-O (1,62 Å) et Al-O (1,76 Å) dans la PDF.

Ces différences révèlent également la présence d'une contribution à 3,3 Å qui peut être attribuée aux paires Ti-Si (ou Ti-Al ou Ti-Ti). En effet, les spectres EXAFS des laitiers de synthèses montre la présence de ces paires à 3,30-3,35 Å. De plus, une étude par PDF sur les verres d'aluminosilicate de magnésium contenant 12 %mass. de TiO₂ montre une contribution à 3,34 Å due à Ti-Si (ou Ti-Al) (Guignard et al., 2009). L'intensité de cette contribution dépend de plusieurs paramètres. Elle

dépend tout d'abord de la teneur en Ti qui est l'élément limitant et, dans une moindre mesure, de celle en Si et Al. Quand la teneur en Ti augmente, tout le reste étant constant, le nombre de paires Ti-T augmente et donc l'intensité de ce pic augmente. Dans nos échantillons, une augmentation de la teneur en Ti est cependant corrélée à une diminution des teneurs en Si et Al qui elle entraîne une réduction de l'intensité du pic. De plus, cette intensité dépend également de la connectivité du Ti aux autres éléments formateurs de réseau (Ti, Si, Al). D'après l'affinement EXAFS (Tableau 6.4), le nombre de seconds voisins du Ti à une distance de 3,3 Å diminue quand la teneur en Ti augmente. Cela contribue également à diminuer l'intensité du pic de la PDF. L'intensité de ce pic est donc liée à plusieurs causes qui ont des effets opposés (augmentation ou réduction de l'intensité) qu'il n'est pas possible de quantifier. Il est par contre possible d'observer que ce pic a une intensité plus faible dans LS 2 que dans LS 0,6 (Figure 6.8 (b)) ce qui montre que le Ti est lié au réseau silicaté et non pas sous forme de clusters. En effet, s'il s'agissait de clusters de Ti et donc uniquement de paires Ti-Ti, l'intensité du pic augmenterait quand la teneur en Ti augmente, la diminution de la teneur en Si et Al n'ayant alors pas d'impact sur cette paire, ce qui est contraire à ce qu'on observe. Cette conclusion est en accord avec celle faite à partir de l'EXAFS de la présence de TiO_5 liés par sommets à des tétraèdres SiO_4 . Pour ce qui est du troisième échantillon, ce pic est plus intense dans LS 10 que dans LS 2 et LS 0,6. L'augmentation de la teneur en Ti a alors un effet plus important que les deux autres contributions négatives.

Les PDF de LS 10 et LS 2 présentent une contribution moins importante à 2,8 Å que celle de LS 0,6, attribuée aux paires O-O dans SiO_4 et AlO_4 . Celles-ci sont rapportées respectivement à 2,65 et 2,89 Å dans les verres d'aluminosilicate de calcium (Cormier et al., 2005). Elles ne sont ici pas séparées. Cette contribution est liée à la teneur en Si et Al qui est plus faible dans LS 10 et LS 2 que dans LS 0,6. La comparaison entre LS 10 et LS 2 ne montre pas ce pic à 2,8 Å mais plutôt à 2,6 et 2,9 Å ce qui suggère la présence d'autres contribution à des valeurs de r proches.

6.4. Conclusion

Les résultats de l'étude des laitiers synthèse montrent que ceux-ci contiennent du **Ti uniquement sous forme de Ti^{4+}** et que **la coordinance majoritaire est 5**. Un peu de $[4]Ti^{4+}$ est également présent. Ces composés sont donc de bons modèles des laitiers industriels (même coordinance et degré d'oxydation très proche).

Le Ti se trouve en **coordinance 5** dans un site probablement **distordu** par rapport à une pyramide à base carrée régulière puisque l'EXAFS indique des distances Ti-O de 1,77-1,80 Å et à 1,94-1,99 Å et non de 1,64-1,68 et 1,93-1,96 Å comme dans KTS2. De plus, le rapport entre le nombre de voisins O à courte distance (environ 1,8 Å) et ceux à longue distance (environ 2 Å) ne coïncide pas avec celui attendu pour une pyramide à base carrée. Le site moyen évolue légèrement quand la teneur en Ti augmente ce qui peut être dû à une distribution de sites de distorsion différente entre les deux structures, à une distorsion du site ou un changement partiel de coordinance vers de plus faibles coordinances. Cette évolution est visible même pour de faibles teneurs en Ti et **il ne semble pas y avoir d'effet de seuil à 1%**.

Par ailleurs, les TiO_5 sont liés par sommet à des tétraèdres de SiO_4 , le Ti est donc intégré au réseau silicaté. Lorsque la teneur en Ti augmente, les résultats EXAFS montrent que le nombre moyen de Si autour d'un atome de Ti donné diminue et l'analyse des fonctions de distribution de paires montre que le nombre de Si autour d'un atome de Si donné augmente. L'augmentation de la teneur en Ti engendre donc une réorganisation du réseau vitreux avec une dépolymérisation autour du Ti et une augmentation de la polymérisation du réseau silicaté. Le réseau silicaté est donc alors plus stable. Ce résultat confirme donc l'hypothèse d'un **rôle stabilisant du Ti dans la structure vitreuse** faite au chapitre précédent.

Conclusion de la partie B

Dans cette partie, nous avons étudié le rôle du Ti dans les laitiers. Nous avons montré que Ti se trouvait principalement sous la forme Ti^{4+} en coordinance 5 dans les laitiers industriels. Cette spéciation requiert une compensation de charge par Ca^{2+} ce qui limite la proportion de modificateurs de réseau parmi ces ions. Ceci conduit à une plus forte polymérisation du réseau vitreux qui a, en particulier, pu être mise en évidence qualitativement grâce à la synthèse de laitiers modèles. Ces laitiers de synthèses sont de bons modèles des laitiers industriels en ce qui concerne la spéciation du Ti. Ils ont également permis de montrer que l'environnement local du Ti évoluait de façon continue avec sa concentration et qu'il ne semblait pas y avoir d'effet de seuil à 1%.

La stabilisation du réseau vitreux par le Ti pourrait entraîner une perte de réactivité du laitier. On peut cependant se demander à quel point cette stabilisation s'exprime macroscopiquement et si elle impacte significativement les propriétés des ciments au laitier.

Références de la partie B

- Bernal, S. A., Rose, V. et Provis, J. L. (2014). « The fate of iron in blast furnace slag particles during alkali-activation ». *Materials Chemistry and Physics* 146, 1- 5.
- Brunelot, R. (1988). *Utilisation du laitier de Haut Fourneau et de la scorie LD*. Commission des Communautés Européennes.
- Bunker, B. C. (1994). « Molecular mechanisms for corrosion of silica and silicate glasses ». *Journal of Non-Crystalline Solids* 179, 300- 308.
- Burns, R., Vaughan, D., Abu-Eid, R., Witner, M. et Morawski, A. (1973). « Spectral evidence for Cr³⁺, Ti³⁺, Fe²⁺ rather than Cr²⁺ and Fe³⁺ in lunar ferromagnesian silicates ». *Lunar and Planetary Science Conference Proceedings*, p. 983.
- Cardinal, T., Fargin, E., Le Flem, G. et Couzi, M. (1995). « Raman Scattering and XAFS Study of Optically Nonlinear Glasses of the TiO₂-NaPO₃-Na₂B₄O₇ System ». *Journal of Solid State Chemistry* 120, 151- 156.
- Cormier, L., Dargaud, O., Menguy, N., Henderson, G. S., Guignard, M., Trcera, N. et Watts, B. (2011). « Investigation of the Role of Nucleating Agents in MgO-SiO₂-Al₂O₃-SiO₂-TiO₂ Glasses and Glass-Ceramics: A XANES Study at the Ti K- and L_{2,3}-Edges ». *Crystal Growth & Design* 11, 311- 319.
- Cormier, L., Gaskell, P. H., Calas, G. et Soper, A. K. (1998). « Medium-range order around titanium in a silicate glass studied by neutron diffraction with isotopic substitution ». *Physical Review B* 58, 11322- 11330.
- Cormier, L., Ghaleb, D., Delaye, J.-M. et Calas, G. (2000). « Competition for charge compensation in borosilicate glasses: Wide-angle x-ray scattering and molecular dynamics calculations ». *Physical Review B* 61, 14495.
- Cormier, L., Ghaleb, D., Neuville, D. R., Delaye, J.-M. et Calas, G. (2003). « Chemical dependence of network topology of calcium aluminosilicate glasses: a computer simulation study ». *Journal of Non-Crystalline Solids* 332, 255- 270.
- Cormier, L., Neuville, D. R. et Calas, G. (2000). « Structure and properties of low-silica calcium aluminosilicate glasses ». *Journal of Non-Crystalline Solids* 274, 110- 114.
- Cormier, L., Neuville, D. R. et Calas, G. (2005). « Relationship between structure and glass transition temperature in low-silica calcium aluminosilicate glasses: the origin of the anomaly at low silica content ». *Journal of the American Ceramic Society* 88, 2292- 2299.
- Devi, A. G., Rajendran, V. et Rajendran, N. (2010). « Structure, solubility and bioactivity in TiO₂-doped phosphate-based bioglasses and glass-ceramics ». *Materials chemistry and physics* 124, 312- 318.
- Dingwell, D. B., Paris, E., Seifert, F., Mottana, A. et Romano, C. (1994). « X-ray absorption study of Ti-bearing silicate glasses ». *Physics and Chemistry of Minerals* 21, 501- 509.

- Doyle, P. M., Berry, A. J., Schofield, P. F. et Mosselmans, J. F. W. (2016). « The effect of site geometry, Ti content and Ti oxidation state on the Ti K-edge XANES spectrum of synthetic hibonite ». *Geochimica et Cosmochimica Acta* 187, 294- 310.
- Dunaeva, E. S., Uspenskaya, I. A., Pokholok, K. V., Minin, V. V., Efimov, N. N., Ugolkova, E. A. et Brunet, E. (2012). « Coordination and RedOx ratio of iron in sodium-silicate glasses ». *Journal of Non-Crystalline Solids* 358, 3089- 3095.
- Farges, F. (1996). « Coordination of Ti in crystalline and glassy fresnoites: A high-resolution XANES spectroscopy study at the Ti K-edge ». *Journal of Non-Crystalline Solids* 204, 53- 64.
- Farges, F. (1999). « A Ti K-edge EXAFS study of the medium range environment around Ti in oxide glasses ». *Journal of Non-crystalline solids* 244, 25- 33.
- Farges, F., Brown, G. E., Navrotsky, A., Gan, H. et Rehr, J. J. (1996). « Coordination chemistry of Ti (IV) in silicate glasses and melts: II. Glasses at ambient temperature and pressure ». *Geochimica et Cosmochimica Acta* 60, 3039- 3053.
- Farges, F., Brown, G. E. et Rehr, J. J. (1996). « Coordination chemistry of Ti (IV) in silicate glasses and melts: I. XAFS study of titanium coordination in oxide model compounds ». *Geochimica et Cosmochimica acta* 60, 3023- 3038.
- Fargin, E., Duchesne, C., Olazcuaga, R., Le Flem, G., Cartier, C., Canioni, L., Segonds, P., Sarger, L. et Ducasse, A. (1994). « XANES and EXAFS study of glasses of the TiO₂-Na₂O-P₂O₅ system ». *Journal of Non-Crystalline Solids* 168, 132- 136.
- Greegor, R. B., Lytle, F. W., Sandstrom, D. R., Wong, J. et Schultz, P. (1983). « Investigation of TiO₂-SiO₂ glasses by X-ray absorption spectroscopy ». *Journal of Non-Crystalline Solids* 55, 27- 43.
- Guignard, M., Cormier, L., Montouillout, V., Menguy, N., Massiot, D. et Hannon, A. C. (2009). « Environment of titanium and aluminum in a magnesium alumino-silicate glass ». *Journal of Physics: Condensed Matter* 21, 375107.
- Guskos, N., Papadopoulos, G. J., Likodimos, V., Patapis, S., Yarmis, D., Przepiera, A., Przepiera, K., et al. (2002). « Photoacoustic, EPR and electrical conductivity investigations of three synthetic mineral pigments: hematite, goethite and magnetite ». *Materials Research Bulletin* 37, 1051–1061.
- Henderson, G., Liu, X. et Fleet, M. (2002). « A Ti L-edge X-ray absorption study of Ti-silicate glasses ». *Physics and Chemistry of Minerals* 29, 32- 42.
- Henderson, G. S. et Fleet, M. E. (1995). « The structure of Ti silicate glasses by micro-Raman spectroscopy ». *The Canadian Mineralogist* 33, 399- 408.
- Howard, C., Sabine, T. et Dickson, F. (1991). « Structural and thermal parameters for rutile and anatase ». *Acta Crystallographica Section B: Structural Science* 47, 462- 468.
- Jeon, J.-S., Kim, B.-H., Park, C.-I., Seo, S.-Y., Kwak, C., Kim, S.-H. et Han, S.-W. (2010). « In-situ X-ray Absorption Fine Structure Study of TiO₂ Nanoparticles under Ultraviolet Light ». *Japanese Journal of Applied Physics* 49, 031105.

- Keeley, P., Rowson, N., Johnson, T. et Deegan, D. (2017). « The effect of the extent of polymerisation of a slag structure on the strength of alkali-activated slag binders ». *International Journal of Mineral Processing* 164, 37- 44.
- Kurkjian, C. et Sigety, E. (1968). « Co-ordination of Fe³⁺ in glass ». *Physics and Chemistry of Glasses* 9, 73.
- Kusabiraki, K. (1987). « Infrared and raman spectra of vitreous silica and sodium silicates containing titanium ». *Journal of Non-Crystalline Solids* 95- 96, 411- 417.
- Lange, R. A. et Navrotsky, A. (1993). « Heat capacities of TiO₂-bearing silicate liquids: evidence for anomalous changes in configurational entropy with temperature ». *Geochimica et Cosmochimica Acta* 57, 3001- 3011.
- Lee, S. K. et Sung, S. (2008). « The effect of network-modifying cations on the structure and disorder in peralkaline Ca–Na aluminosilicate glasses: O-17 3QMAS NMR study ». *Chemical Geology* 256, 326- 333.
- Li, G., Bridges, F. et Booth, C. (1995). « X-ray-absorption fine-structure standards: A comparison of experiment and theory ». *Physical Review B* 52, 6332.
- Mamani, J. B., Gamarra, L. F. et Brito, G. E. de S. (2014). « Synthesis and characterization of Fe₃O₄ nanoparticles with perspectives in biomedical applications ». *Materials Research* 17, 542- 549.
- Montenero, A., Friggeri, M., Giori, D. C., Belkhiria, N. et Pye, L. D. (1986). « Iron-soda-silica glasses: Preparation, properties, structure ». *Journal of Non-Crystalline Solids* 84, 45- 60.
- Mukherjee, D. P. et Das, S. K. (2014). « The influence of TiO₂ content on the properties of glass ceramics: Crystallization, microstructure and hardness ». *Ceramics International* 40, 4127- 4134.
- Mysen, B. et Neuville, D. (1995). « Effect of temperature and TiO₂ content on the structure of Na₂Si₂O₅-Na₂Ti₂O₅ melts and glasses ». *Geochimica et Cosmochimica Acta* 59, 325–342.
- Mysen, B. O., Ryerson, F. J. et Virgo, D. (1980). « The influence of TiO₂ on the structure and derivative properties of silicate melts ». *American Mineralogist* 65, 1150–1165.
- Ollier, N., Lombard, P., Farges, F. et Boizot, B. (2008). « Titanium reduction processes in oxide glasses under electronic irradiation ». *Journal of Non-Crystalline Solids* 354, 480- 485.
- Osipov, A. A., Korinevskaya, G. G., Osipova, L. M. et Muftakhov, V. A. (2012). « Titanium coordination in TiO₂-Na₂O-SiO₂ glasses of xTiO₂ · (100 – x) [2Na₂O · 3SiO₂] (0 ≤ x ≤ 30) composition based on Raman spectroscopy ». *Glass Physics and Chemistry* 38, 357- 360.
- Scorzelli, R. B., Petrick, S., Rossi, A. M., Poupeau, G. et Bigazzi, G. (2001). « Obsidian archaeological artefacts provenance studies in the Western Mediterranean basin: an approach by Mössbauer spectroscopy and electron paramagnetic resonance ». *Comptes Rendus de l'Académie Des Sciences - Series IIA - Earth and Planetary Science* 332, 769- 776.
- Thompson, A. C. et Vaughan, D. (2001). *X-ray data booklet*, Vol. 8. Lawrence Berkeley National Laboratory, University of California Berkeley, CA.

- Vercamer, V., Lelong, G., Hijjiya, H., Kondo, Y., Galois, L. et Calas, G. (2015). « Diluted Fe³⁺ in silicate glasses: Structural effects of Fe-redox state and matrix composition. An optical absorption and X-band/Q-band EPR study ». *Journal of Non-Crystalline Solids* 428, 138- 145.
- Waychunas, G. A. (1987). « Synchrotron Radiation Xanes Spectroscopy of Ti in Minerals: Effects of Ti Bonding Distances, Ti Valence, and Site Geometry on Absorption Edge Structure ». *American Mineralogist; (USA)* 72:1- 2.
- Wong, J. et Angell, C. A. (1976). *Glass: structure by spectroscopy*. M. Dekker New York.
- Xing, M., Fang, W., Nasir, M., Ma, Y., Zhang, J. et Anpo, M. (2013). « Self-doped Ti³⁺-enhanced TiO₂ nanoparticles with a high-performance photocatalysis ». *Journal of catalysis* 297, 236- 243.
- Yarker, C. A., Johnson, P. A. V., Wright, A. C., Wong, J., Gregor, R. B., Lytle, F. W. et Sinclair, R. N. (1986). « Neutron diffraction and exafs evidence for TiO₅ units in vitreous K₂O · TiO₂ · 2SiO₂ ». *Journal of Non-Crystalline Solids* 79, 117- 136.
- Zoleo, A., Brustolon, M., Barbon, A., Silvestri, A., Molin, G. et Tonietto, S. (2015). « Fe(III) and Mn(II) EPR quantitation in glass fragments from the palaeo-Christian mosaic of St. Prodocimus (Padova, NE Italy): Archaeometric and colour correlations ». *Journal of Cultural Heritage* 16, 322- 328.

Partie C. Ouverture vers les propriétés macroscopiques

Chapitre 7. Impact du Ti sur les propriétés mécaniques des mortiers à base de ciment au laitier

L'essentiel du chapitre

- La présence de titane (Ti) stabilise la structure vitreuse du laitier ce qui peut conduire à une baisse de sa réactivité. Cette baisse n'est pour l'instant pas quantifiée.
- Une corrélation existe entre l'augmentation de la teneur en Ti des laitiers et la baisse de résistance mécanique des mortiers à base de ciments contenant ces laitiers. Cette corrélation ne permet cependant pas d'établir directement un lien de causalité, les deux phénomènes pouvant être corrélés parce que résultant d'une même cause.
- Pour prouver qu'il s'agit d'une causalité, il faut isoler l'impact de la teneur en Ti sur la résistance mécanique de celle des autres paramètres en travaillant avec des laitiers de synthèse à teneurs variable en Ti tout en gardant tous les autres paramètres constants.
- L'étude exploratoire réalisée sur micro-mortiers ne permet pour l'instant pas de mettre en évidence le phénomène observé industriellement. À la suite de ces résultats, il n'est pas possible de confirmer ou d'infirmer le fait que l'augmentation de la teneur en Ti est la cause des pertes de résistances mécaniques observées industriellement. Différentes hypothèses sont discutées et des études complémentaires sont proposées sur ce sujet.

7.1.Introduction

En marge des essais d'explication et de prédiction de la réactivité des laitiers sur une base purement chimique, le rôle du Ti a éveillé l'attention de la communauté industrielle cimentière pour des questions de performance des ciments au laitier, de type CEM III, mais également pour des questions de sélection des matières achetées (choix d'acheter ou non aux sidérurgistes les laitiers riches en Ti). Ces questions de performances des ciments se traduisent par une fréquence de non-conformités statistiques des ciments de type CEM III bien supérieure à celle des autres ciments (voir données LEM-VP présentées dans l'Introduction générale). Une corrélation entre l'augmentation de la teneur en Ti des laitiers et la baisse de résistance mécanique des mortiers fabriqués à partir de ciments contenant ces laitiers a été observée industriellement (voir 1.4.4). Cette corrélation ne permet cependant pas d'établir un lien de causalité, les deux phénomènes pouvant être corrélés parce que résultant d'une même cause. Elle ne permet pas non plus d'expliquer l'origine de ces pertes de résistance mécanique.

Dans ces travaux de thèse, nous avons étudié l'hypothèse d'une origine structurale à ce problème. Nous avons montré en Partie B que le Ti se trouvait principalement en coordinence 5 dans les laitiers ce qui conduisait à une stabilisation de la structure vitreuse et pouvait donc réduire sa réactivité à l'eau. Cette perte de réactivité impliquerait une diminution ou un ralentissement de la prise et du durcissement du matériau lors de son hydratation ce qui pourrait expliquer les faibles résistances mécaniques observées. Ces résultats ne permettent cependant pas de savoir à quel point cette stabilisation s'exprime macroscopiquement dans un ciment au laitier. On peut, en effet, se demander si la stabilisation du réseau vitreux empêche l'hydratation, la ralentit significativement ou bien a des effets négligeables en particulier étant donné la teneur relativement faible en Ti (de l'ordre du pourcent massique de TiO_2) et le milieu basique particulièrement agressif qui résulte de la dissolution du clinker lors de l'hydratation.

En ouverture des études structurales réalisées, nous nous sommes donc intéressés à l'impact du Ti sur les propriétés mécaniques des mortiers à base de ciment au laitier. Pour isoler le rôle du Ti, nous avons travaillé avec des laitiers modèles de synthèse de compositions contrôlées contenant des teneurs croissantes en Ti sans modification du reste de la composition. En effet, dans les laitiers industriels, toutes les teneurs en oxydes varient d'un échantillon à l'autre et il est donc difficile de s'assurer que l'augmentation de la teneur de Ti n'est pas corrélée avec une autre variation de composition qui serait la cause des pertes de résistance mécanique. Industriellement, les résistances mécaniques des ciments au laitier sont testées sur mortiers de $4 \times 4 \times 16 \text{ cm}^3$ selon la norme NF EN 196-1 (AFNOR, 2006). Il ne nous était cependant pas possible de synthétiser une quantité de laitier modèle suffisante pour réaliser ce type de mortiers. Notre étude a donc été réalisée sur des mortiers de $1 \times 1 \times 4 \text{ cm}^3$ qui seront appelés « micro-mortiers ». Des micro-mortiers ont également été réalisés avec les laitiers industriels. Les résultats de ces mesures de résistance à la compression seront discutés en lien avec les teneurs en Ti des laitiers et en comparaison avec les études industrielles.

7.2. Résistance mécanique de micro-mortiers réalisés avec des ciments à base de laitiers modèles et de laitiers industriels

7.2.1. Matériel et méthodes

7.2.1.1. Laitiers modèles et laitiers industriels

Les laitiers modèles ont été synthétisés comme expliqué en 2.1.3. Ils contiennent des teneurs croissantes en Ti, de 0,6 à 10%mass., le reste de la composition étant conservé constant. Leur composition est présentée dans le Tableau 2.2. Ces laitiers de synthèses (LS) sont notés LSx avec x le pourcentage massique de TiO₂.

	LS 0,6	LS 0,8	LS 1	LS 1,2	LS 1,5	LS 2	LS 5	LS 10
SiO ₂	37,81	37,21	37,69	37,52	37,36	37,22	35,96	33,91
Al ₂ O ₃	11,08	10,96	10,97	10,96	10,85	10,82	10,47	9,85
Fe ₂ O ₃	0,85	0,82	0,85	0,85	0,81	0,82	0,80	0,75
CaO	42,81	42,25	42,57	42,42	42,36	42,09	40,51	38,23
MgO	6,73	6,68	6,74	6,72	6,68	6,66	6,41	6,20
K ₂ O	0,38	0,38	0,39	0,40	0,38	0,37	0,37	0,35
Na ₂ O	0,25	0,27	0,27	0,28	0,27	0,27	0,27	0,31
TiO₂	0,60	0,80	1,01	1,20	1,50	2,04	5,00	9,92
Mn ₂ O ₃	0,31	0,35	0,32	0,38	0,35	0,36	0,35	0,32
Total	100,83	99,71	100,81	100,73	100,57	100,65	100,14	99,84

Tableau 7.1 : Compositions des laitiers modèles synthétisés (en %mass.), déterminées par analyse à microsonde électronique

Cinq laitiers industriels sont également étudiés. Ces laitiers industriels (LI) sont notés LIx avec x le pourcentage massique de TiO₂. Leur composition est rappelée dans le Tableau 7.2.

La réactivité des laitiers dépendant de leur finesse de broyage (Houzé, 2013), il est nécessaire d'effectuer un broyage répétable pour s'affranchir de ce paramètre et étudier uniquement l'impact de la teneur en titane. Les 13 laitiers sont donc broyés de façon à obtenir des finesses similaires par la société SDTech Micro avec un broyeur vibrant à bille contenant une bille de 25mm. La fréquence de broyage est de 25 Hz. La durée du broyage est ajustée d'un échantillon à l'autre pour obtenir une distribution granulométrique cible définie à partir de celle d'un laitier broyé industriellement. Les distributions granulométriques obtenues sont analysées par voie liquide dans l'éthanol avec un granulomètre laser Malvern Mastersizer 2000 après 1 min dans un bain à ultrason.

Afin de tester la répétabilité de cette étude, trois échantillons sont préparés à partir du même laitier LI 0,59.

	LI 0,59	LI 0,68	LI 0,96	LI 1,21	LI 1,88
SiO ₂	37,20	37,52	36,34	37,16	35,96
Al ₂ O ₃	11,50	10,65	11,50	10,56	10,90
Fe ₂ O ₃	0,41	0,80	1,08	0,39	0,91
CaO	43,80	41,78	42,26	41,32	41,42
MgO	6,33	6,85	6,45	6,39	7,51
K ₂ O	0,51	0,38	0,46	0,43	0,38
Na ₂ O	0,36	0,18	0,28	0,31	0,22
SO ₃	0,12	0,67	1,88	2,08	1,70
P ₂ O ₅	0,01	0,01	0,01	0,00	0,00
TiO₂	0,59	0,68	0,96	1,21	1,88
Mn ₂ O ₃	0,30	0,23	0,33	0,34	0,27
S ²⁻	0,90	0,66	1,43	1,41	1,61
Total	99,90	99,80	99,60	99,77	99,19

Tableau 7.2 : Compositions des laitiers industriels (en %mass.), déterminées par fluorescence X.

7.2.1.2. Préparation des ciments au laitier

Des ciments au laitier (de type CEM III/A) sont préparés en mélangeant à l'aide d'un mélangeur à cisaillement chacun des 13 laitiers (8 LS et 5 LI) avec un ciment CEM I (noté C0) dont la composition est présentée en Tableau 7.3. Sa surface spécifique Blaine, mesurée industriellement par perméabilité à l'air, est de 4340 cm²/g. Ce ciment contient du Ti (0,42%mass. TiO₂). Cependant, celui-ci n'étant pas inclus directement dans la structure du laitier, il ne devrait pas influencer sur la réactivité de ce dernier. Dans cette étude sur l'impact du Ti sur les propriétés mécaniques des mortiers à base de ciment au laitier, seul le Ti provenant du laitier sera considéré.

Les mélanges obtenus contiennent 30% de laitier et 70% de C0 en masse. Ces proportions ont été choisies pour correspondre à celles utilisées par le RILEM (Réunion Internationale des Laboratoires et Experts des Matériaux) TC 267 TRM *Tests for reactivity of supplementary cementitious materials*. Ce comité international travaille à l'élaboration et l'évaluation de tests de réactivité utilisables pour tous les ajouts cimentaires, quelle que soit leur nature en comparant leurs résultats à la résistance à la compression de mortier contenant 30% pour l'ajout considéré (laitier, cendres volantes...) (Li et al., 2018).

Afin d'obtenir un mélange homogène et répétable, celui-ci est réalisé par la société SDTech Micro avec un mélangeur à cisaillement. Afin de tester la répétabilité de cette étude, trois échantillons sont préparés à partir du même laitier LI 0,59.

	C0
SiO ₂	19,95
Al ₂ O ₃	5,14
Fe ₂ O ₃	3,22
CaO	63,46
MgO	0,93
K ₂ O	0,90
Na ₂ O	0,28
SO ₃	3,27
P ₂ O ₅	0,25
TiO ₂	0,42
MnO	0,09
Cr2O3	0,01
Total	99,47

Tableau 7.3 : Composition du ciment CEM I noté C0 (en %mass.), déterminée par fluorescence X.

7.2.1.3. Préparation des micro-mortiers

Les micro-mortiers sont préparés par mélange de ciment au laitier (voir 7.2.1.2), de sable et d'eau. Un échantillon est également réalisé avec du ciment sans laitier C0. La préparation est effectuée de sorte à rester le plus proche possible de la norme NF EN 196-1 (AFNOR, 2006) sur la préparation des mortiers de 4x4x16 cm³ pour les tests de résistance mécanique tout en adaptant le protocole aux contraintes liées à la taille réduite des micro-mortiers de 1x1x4 cm³.

Pour chaque composition un moule de 4 éprouvettes de 1x1x4 cm³ est réalisé. Afin de tester la répétabilité de cette étude, un moule est préparé à partir de chacun des 3 ciments contenant le même laitier LI 0,59. Chaque éprouvette sera coupée en 4 cubes d'environ 1x1x1 cm³ pour les essais de résistance à la compression comme cela sera détaillé plus bas. Deux éprouvettes, soit 8 cubes, serviront pour les essais à 7 jours (J7) et les deux autres éprouvettes, soit 8 cubes également, pour les essais à 28 jours (J28). J'ai réalisé ces préparations au laboratoire de Technodes SAS (Heidelberg Group) à Guerville (Yvelines, France) avec Thierry Martel qui est technicien dans ce laboratoire.

Les micro-mortiers sont réalisés dans des moules permettant la préparation de 4 éprouvettes de 1x1x4 cm³. Ces moules sont usuellement utilisés pour les tests de résistance à « l'alcali réaction ». Pour ces tests, les mortiers sont équipés d'inserts permettant les mesures de variation de longueur. Pour les mesures de résistance mécanique à la compression, ces inserts ne sont pas utiles. Ils sont donc enlevés des moules. Les trous résultants sont bouchés avec du scotch chatterton.

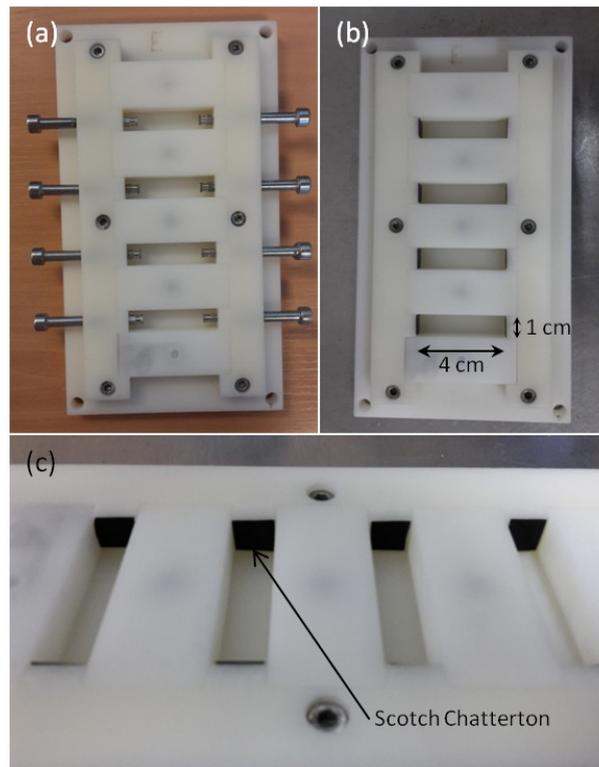


Figure 7.1 : Moules pour la préparation de micro-mortiers $1 \times 1 \times 4 \text{ cm}^3$

(a) Moule avec les inserts tel qu'utilisé usuellement pour les tests d'alcali réaction.

(b) Moule sans les inserts pour notre étude. Les trous résultants du retrait des inserts sont bouchés avec du scotch chatterton (zoom en (c)).

Du fait de la taille réduite des éprouvettes de mortiers ($1 \times 1 \times 4 \text{ cm}^3$), le sable utilisé est une fraction réduite en taille de grains du sable normalisé CEN utilisé habituellement pour les mortiers de $4 \times 4 \times 16 \text{ cm}^3$. Ce sable sera noté « sable micro-barre ». Il correspond à la fraction entre 160 et 630 μm et est obtenue par tamisage et broyage du sable normalisé CEN. Cette fraction a été choisie car elle correspond à celle du sable utilisé pour les essais de résistance des mortiers aux alcalins qui sont effectués sur des micro-éprouvettes de $1 \times 1 \times 4 \text{ cm}^3$. La masse de sable voulue est prélevée en quartant avec un séparateur à lames afin d'être représentative de la distribution granulométrique globale (Figure 7.2).

L'eau utilisée est de l'eau osmosée à 20°C ($\pm 2^\circ\text{C}$), selon la norme NF EN 196-1 (AFNOR, 2006).



Figure 7.2 : Le sable micro-barre est quarté avec un séparateur à lames.

Les micro-mortiers sont préparés par mélange de 25g de ciment au laitier, 50g de sable et 15 g d'eau soit des proportions ciment:sable:eau de 1:2:0,6. Ces proportions ont été choisies pour être les plus proches possible de la norme NF EN 196-1 (AFNOR, 2006) sur les essais de résistance à la compression des mortiers de 4x4x16 cm³ tout en permettant une bonne mise en place des mortiers. La norme NF EN 196-1 requière des proportions ciment:sable:eau de 1:3:0,5 pour les mortiers 4x4x16 cm³. Dans le cadre de notre étude sur micro-mortier 1x1x4 cm³, ces proportions, avec le sable micro-barre, donnent une pâte de mortier très sèche (Figure 7.3) c'est pourquoi la teneur en sable a été diminuée et celle en eau augmentée.



Figure 7.3 : Micro-mortiers de 1x1x4 cm³ réalisés avec des proportions ciment:sable:eau de 1:3:0,5 (en haut) et 1:2:0,6 (en bas).

Les proportions 1:3:0,5 sont celles qui correspondent à la norme NF EN 196-1 (AFNOR, 2006) pour les mortiers de 4x4x16 cm³. Avec le sable micro-barre utilisé pour ces micro-échantillons, le mortier obtenu est trop sec. Les proportions 1:2:0,6 sont donc adoptées.

Le mélange ciment:sable:eau est réalisé dans un petit malaxeur selon le programme usuellement utilisé pour confectionner des micro-mortiers pour les tests de résistance aux alcalins. Le ciment et le sable sont mélangés ensemble pendant 1 min. L'eau est ajoutée (instant t₀). Après un temps

d'attente de 30 s, le mélange reprend de façon lente (1 min) puis rapide (2 min). Un temps d'arrêt de 20 s permet alors de remettre la matière bien au centre du malaxeur avant les 2 min de mélange rapide finales.



Figure 7.4 : Malaxeur utilisé pour le gâchage des micro-mortiers.

La pâte est introduite dans le moule équipé d'une rehausse puis la mise en place est effectuée avec une table à chocs (60 coups à 60 coups/min). La rehausse est ensuite ôtée et le surplus de matière arasé. Le moule recouvert d'un couvercle est stocké en chambre humide (20°C et humidité > 92%) jusqu'à t₀+24h (+/- 30min). Les micro-mortiers sont ensuite démoulés et stockés dans l'eau à 20°C (+/- 2°C) jusqu'à la date des essais en compression.

Ces essais mécaniques n'étant pas réalisés dans le même laboratoire que la préparation des mortiers, les éprouvettes sont stockées dans des piluliers remplis d'eau conservés dans des pièces à 20°C (+/- 2°C) dans les deux laboratoires et en sac isotherme durant le transport. La taille des piluliers est choisie de sorte à ce que les éprouvettes puissent être immergées et ne risquent pas de bouger et de s'abîmer lors d'éventuels chocs durant le transport.

7.2.1.4. Tests de résistance à la compression

Les essais de résistance à la compression sont effectués à t₀ + 7 jours (+/- 1h) et t₀ + 28 jours (+/- 1h). Ils sont notés J7 et J28 respectivement. J'ai réalisé ces mesures au département de Génie Civil et Environnemental de l'IMT Lille-Douai à Douai (Nord) avec Guillaume Potier qui est technicien dans ce laboratoire. Du fait de la faible quantité de matière disponible, aucune mesure n'est effectuée à t₀ + 2 jours.

Les micro-mortiers sont sortis de l'eau, pesés puis chaque éprouvette est coupée en 4 parties (cubes) d'environ un centimètre cube avec un marteau et un burin. D'après les travaux de Girod-Labianca (2008), cette technique de découpe peut augmenter l'incertitude des mesures mais n'altère pas la moyenne des résultats. Elle est choisie car elle permet une découpe rapide sans trop endommager les échantillons. Pour chaque composition et chaque échéance, les mesures sont réalisées sur 2 micro-mortiers coupés chacun en quatre soit 8 mesures. La masse de chaque cube est pesée afin de déterminer précisément sa surface, connaissant la masse totale du micro-mortier et le fait que sa surface fasse 4 cm². Seuls les résultats des essais sur les échantillons dont la surface est comprise entre 0,75 et 1,25 cm² sont conservés et moyennés. Les autres ayant une forme trop éloignée de celle d'un cube, le comportement mécanique risque, en effet, d'être différent.

Le détail des échantillons est présenté dans le Tableau 7.4. Les micro-mortiers sont notés $\mu M_{x,y}$ avec x=LI pour les laitiers industriels, LS pour laitiers de synthèse ou rien en l'absence de laitier et y le pourcentage massique de TiO₂ dans le laitier. La répétabilité est testée au travers des échantillons $\mu M_{LI,0,59}$ A, B et C

Micro-mortier	%TiO ₂ dans le laitier	Ciment au laitier		Nombre de micro-mortiers préparé	Nombre de "cubes" ayant une surface entre 0,75 et 1,25 cm ²	
		Ciment (70%)	Laitier (30%)		J7	J28
μM_0	0	C0	-	4	4	8
$\mu M_{LI,0,59}$ A	0,59	C0	LI 30	4	7	6
$\mu M_{LI,0,59}$ B	0,59	C0	LI 30	4	5	4
$\mu M_{LI,0,59}$ C	0,59	C0	LI 30	4	3	8
$\mu M_{LI,0,68}$	0,68	C0	LI 21	4	2	7
$\mu M_{LI,0,96}$	0,96	C0	LI 22	4	6	7
$\mu M_{LI,1,21}$	1,21	C0	LI 23	4	3	7
$\mu M_{LI,1,88}$	1,88	C0	LI 24	4	7	7
$\mu M_{LS,0,6}$	0,60	C0	LS 0,6	4	6	4
$\mu M_{LS,0,8}$	0,80	C0	LS 0,8	4	6	5
$\mu M_{LS,1}$	1,01	C0	LS 1	4	2	3
$\mu M_{LS,1,2}$	1,20	C0	LS 1,2	4	6	8
$\mu M_{LS,1,5}$	1,50	C0	LS 1,5	4	7	7
$\mu M_{LS,2}$	2,04	C0	LS 2	4	4	8
$\mu M_{LS,5}$	5,00	C0	LS 5	4	3	6
$\mu M_{LS,10}$	9,92	C0	LS 10	4	4	4

Tableau 7.4 : Echantillons pour les mesures de résistance à la compression

La résistance à la compression de chaque cube est mesurée avec une presse Instron 5500R. La compression est réalisée sur deux faces parallèles du cube (c'est-à-dire les faces opposées ne comprenant ni la face d'arasement ni les faces de découpe) avec une vitesse de déplacement fixe de

1,5 mm/min. La résistance à la compression est obtenue en divisant la charge maximale atteinte lors de la compression par la surface du cube.

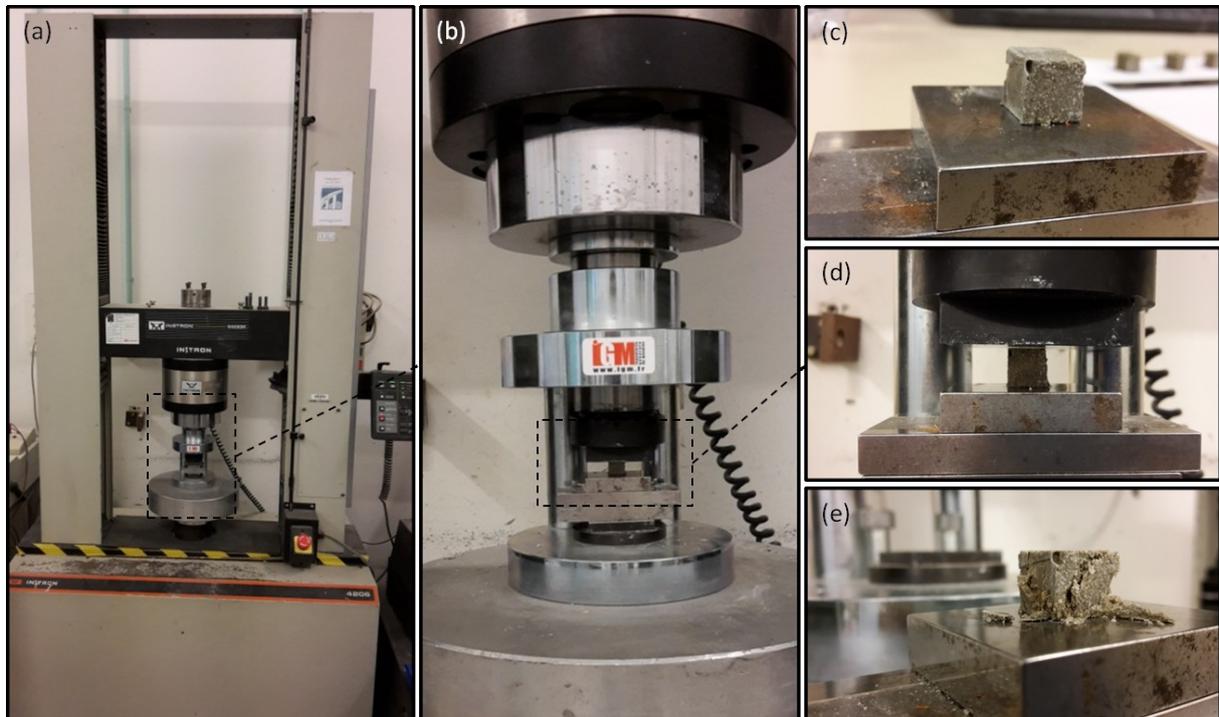


Figure 7.5 : Essais de résistance mécanique des micro-mortiers

(a) et (b) Mesure de la résistance à la compression d'un cube de micro-mortier avec une presse Instron 5500R. (c) Echantillon avant compression. (d) Echantillon dans la presse. (e) Echantillon après compression.

7.2.2. Premiers résultats et discussion

Les résistances à la compression des cubes de micro-mortiers à 7 jours sont présentées en Figure 7.6 pour les échantillons dont les laitiers ont des teneurs en TiO_2 entre 0 et 2%. Elles varient entre 12,0 et 29,6 MPa. Ces valeurs sont inférieures aux valeurs usuelles de résistance à la compression des mortiers industriels de $4 \times 4 \times 16 \text{ cm}^3$ (35-40 MPa). Cette différence n'est pas problématique car il s'agit ici de faire une étude comparative entre les différents échantillons et non de prévoir une valeur de résistance industrielle. La barre d'erreur reportée sur la Figure 7.6 correspond à l'écart-type entre les mesures faites sur un même échantillon. Cet écart-type varie d'un échantillon à l'autre avec une moyenne à 2,1 MPa.

Les échantillons de mortiers contenant des laitiers de synthèse ayant des teneurs en Ti similaires à celles de laitiers industriels également testés ont des résistances à la compression similaire à ces derniers ($\mu\text{M}_{\text{LS}_0,6}$ vs $\mu\text{M}_{\text{LI}_0,59}$; $\mu\text{M}_{\text{LS}_1,2}$ vs $\mu\text{M}_{\text{LI}_1,21}$ et $\mu\text{M}_{\text{LS}_2}$ vs $\mu\text{M}_{\text{LI}_1,88}$) à l'exception de l'échantillon $\mu\text{M}_{\text{LS}_1}$ qui a une résistance supérieure à $\mu\text{M}_{\text{LI}_0,96}$. Cette différence

semble cependant peu significative au vu des écarts pouvant exister d'un échantillon à l'autre. Les laitiers de synthèse sont donc de bons modèles des laitiers industriels. En particulier, le fait qu'ils aient été synthétisés en condition oxydante à l'air et non dans les conditions réductrice d'un haut fourneau ne semble pas affecter leur comportement.

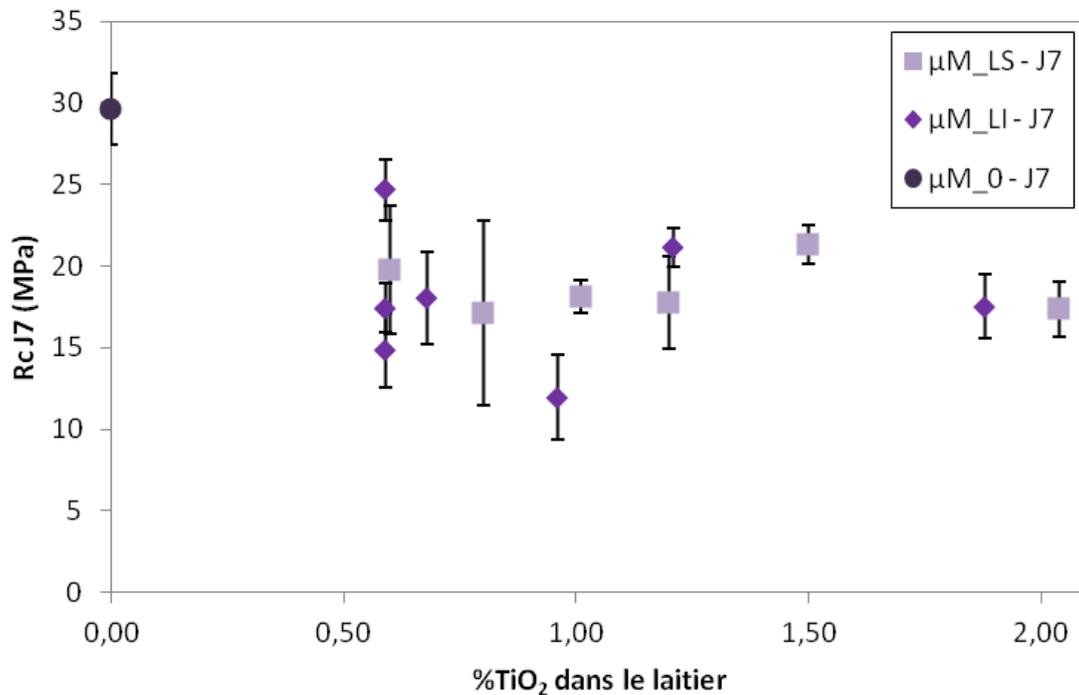


Figure 7.6 : Résistance à la compression à 7 jours des micro-mortiers (μM) contenant des laitiers de synthèse (LS) ou des laitiers industriels (LI) ayant des teneurs en TiO_2 jusqu'à 2%mass. L'échantillon μM_0 est un micro-mortier contenant le ciment C0 sans laitier. Les barres d'erreur correspondent à l'écart-type entre les mesures d'une même composition.

Les trois échantillons $\mu\text{M}_{\text{LI}}_{0,59}$ A, B et C préparés pour tester la répétabilité de l'étude ont des résistances à la compression à 7 jours de 17,4 (+/-1,5) MPa, 14,9 (+/-2,3) MPa et 24,7 (+/-1,9) MPa respectivement. Cela suggère que l'incertitude de la mesure est supérieure à l'écart-type entre les mesures sur un même échantillon et plutôt de l'ordre de 5 MPa. Cette incertitude découle principalement de la difficulté de réaliser des micro-mortiers faisant tous la même masse ainsi que de la découpe en cubes des éprouvettes. Cette « découpe » au marteau et burin peut en effet induire des micro-fissurations non contrôlables et affecter ainsi la résistance à la compression du cube.

La Figure 7.7 présente les résistances à la compression des « cubes » de micro-mortiers contenant les laitiers de synthèse. Ces laitiers ont des teneurs massiques de TiO_2 entre 0,6 et 10%. Pour des

teneurs en TiO_2 dans le laitier inférieures à 2%, aucune différence significative de résistance à la compression des mortiers n'est visible. Pour des teneurs en Ti plus importantes (5 et 10% TiO_2), la résistance mécanique diminue légèrement avec un écart de 5 MPa entre $\mu M_{LS_0,6}$ et μM_{LS_5} et de 7,5 MPa entre $\mu M_{LS_0,6}$ et μM_{LS_10} .

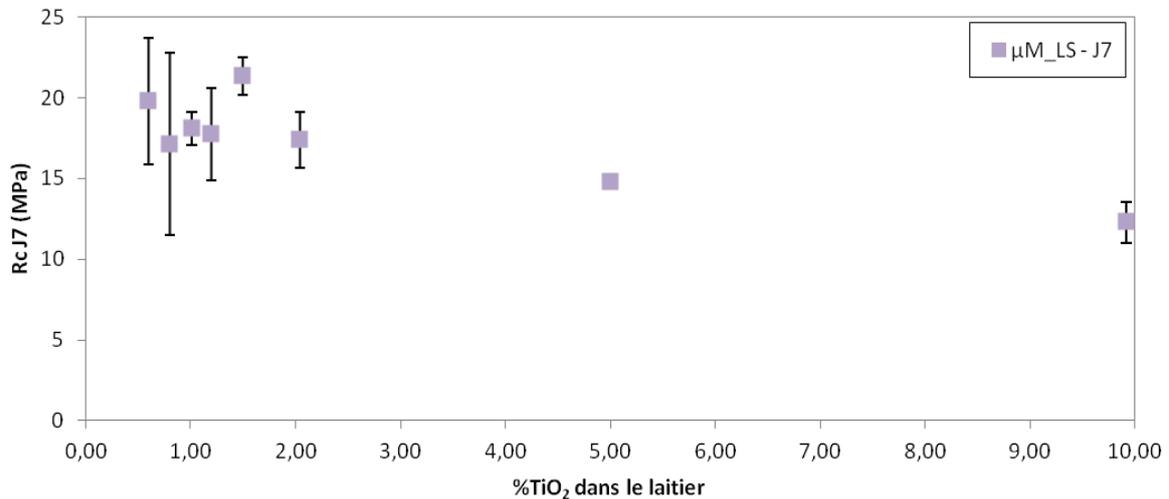


Figure 7.7 : Résistance à la compression à 7 jours des micro-mortiers à base de laitier de synthèse. Ces laitiers contiennent entre 0,6 et 10%mass. de TiO_2 . Les barres d'erreur correspondent à l'écart-type entre les mesures d'une même composition.

Les résistances à la compression des cubes de micro-mortiers à 28 jours sont présentées en Figure 7.8 pour les échantillons dont les laitiers ont des teneurs en TiO_2 entre 0 et 2%. Elles varient entre 20,0 et 29,4 MPa à l'exception de l'échantillon μM_{LS_1} ayant une résistance de 15,1 MPa. Cet échantillon a une résistance anormalement basse et même inférieure à celle mesurée à 7 jours. Cela suggère qu'il y a un problème avec cet échantillon, peut-être à cause du faible nombre de mesures (3) ou de possibles fissurations interne dues à la découpe. Ce résultat est donc considéré comme aberrant et mis de côté.

Le micro-mortier qui ne contient pas de laitier (M 0) a une résistance similaire à 7 jours et 28 jours d'environ 29,5 MPa. Ce mortier a donc atteint sa résistance finale en moins de 7 jours. A l'exception de l'échantillon μM_{LS_1} , tous les autres mortiers contenant du laitier ont une résistance à la compression à 28 jours supérieure à celle qu'ils avaient à 7 jours ce qui montre qu'ils continuent à durcir. A 28 jours, leur résistance reste cependant encore inférieure à celle du mortier sans laitier. Cette observation est cohérente avec le fait que les ciments au laitier sont connus pour être plus lents à réagir que les CEM I (ciment sans laitier). Leur résistance à court terme est usuellement plus faible mais à long terme, elle peut dépasser celle des CEM I (Taylor, 1990).

Comme pour les mesures à 7 jours, les échantillons de mortiers contenant des laitiers de synthèse ayant des teneurs en Ti similaires à celles de laitiers industriels également testés ont des résistances à la compression similaire à ces derniers. Cela confirme que les laitiers de synthèse sont de bons modèles.

Les trois échantillons $\mu\text{M_LI_0,59}$ A, B et C préparés pour tester la répétabilité de l'étude ont des résistances à la compression à 28 jours de 20,0 (+/-3,1) MPa, 26,1 (+/-4,3) MPa et 26,3 (+/-3,8) MPa respectivement. Cela suggère que l'incertitude de la mesure à 28 jours est de l'ordre de 3,5 MPa.

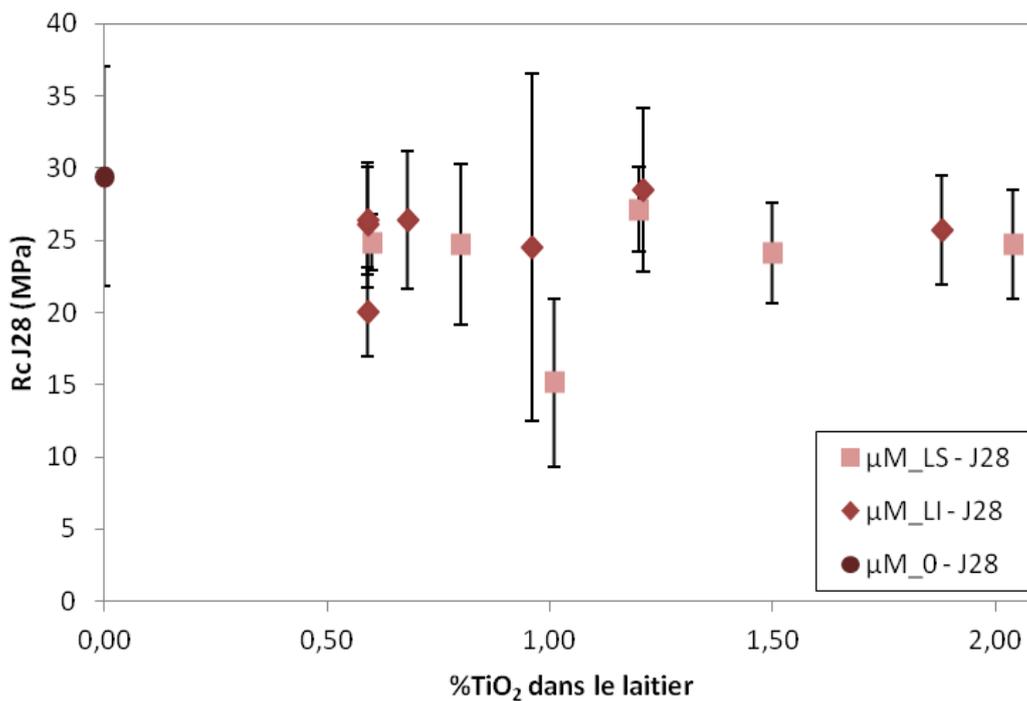


Figure 7.8 : Résistance à la compression à 28 jours des micro-mortiers (μM) contenant des laitiers de synthèse (LS) ou des laitiers industriels (LI) ayant des teneurs en TiO_2 jusqu'à 2%mass.

L'échantillon $\mu\text{M_0}$ est un micro-mortier contenant le ciment CO sans laitier. Les barres d'erreur correspondent à l'écart-type entre les mesures d'une même composition.

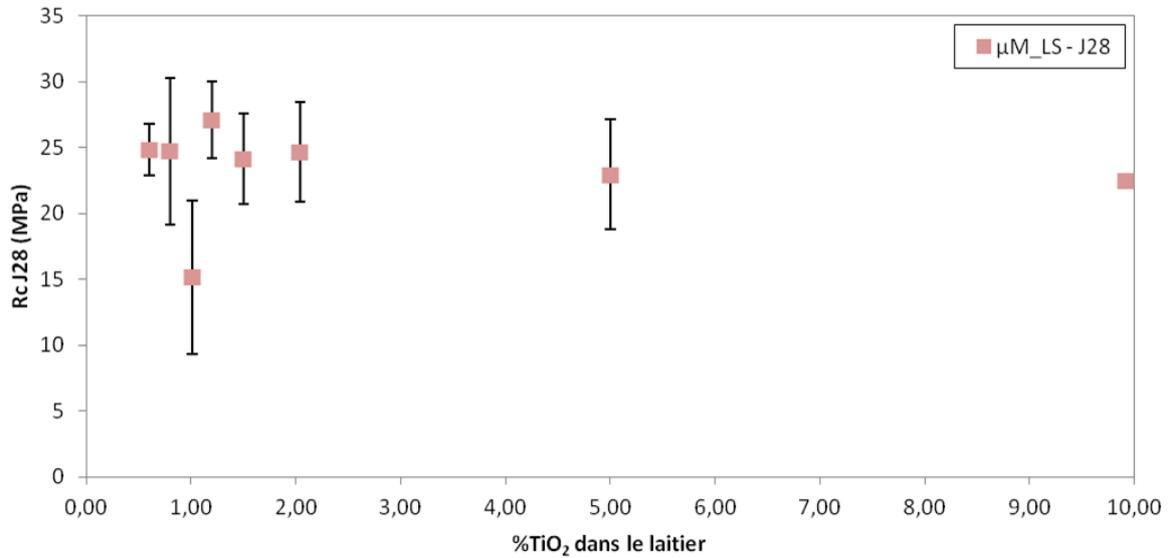


Figure 7.9 : Résistance à la compression à 28 jours des micro-mortiers à base de laitier de synthèse. Ces laitiers contiennent entre 0,6 et 10%mass. de TiO₂. Les barres d'erreur correspondent à l'écart-type entre les mesures d'une même composition.

Pour des mortiers à base de laitiers ayant des teneurs en TiO₂ entre 0 et 2%, aucune baisse significative de résistance à la compression n'est visible lorsque la teneur de Ti augmente, que le laitier soit industriel ou synthétique (Figure 7.8). La Figure 7.9 présente les résistances à la compression des « cubes » de micro-mortiers contenant les laitiers de synthèse. Aucune différence significative n'est visible entre ces échantillons, même pour des teneurs en TiO₂ dans le laitier de 10%.

Ces premiers essais sur micro-mortiers ne montrent pas de variation significative de la résistance mécanique à 28 jours lorsque la teneur en Ti du laitier augmente. Le fait que cette variation ne soit pas observée sur les micro-mortiers contenant des laitiers industriels semble à première vue en désaccord avec les données industrielles présentées en 1.4.4. Celles-ci sont reportée dans la Figure 7.10 qui présente l'évolution de la résistance en compression à 28 jours de mortiers industriels (4x4x16 cm³) à base de ciment au laitier en fonction de la teneur en titane du laitier.

7.3. Validation de la méthode micro-mortiers et comparaison avec les mesures industrielles

Pour valider la méthode micro-mortiers, des micro-mortiers sont réalisés à partir des ciments au laitier industriels (CEM III) dont les résistances à la compression ont été mesurées industriellement à 7 jours et 28 jours sur des mortiers normalisés de $4 \times 4 \times 16 \text{ cm}^3$. De plus, une nouvelle méthode de découpe des éprouvettes en cubes est mise en place afin de pallier le problème de possibles fissurations internes résultant du choc de la découpe avec un marteau et un burin.

7.3.1. Matériel et méthodes

Des micro-mortiers sont réalisés à partir de 6 CEM III industriels présentés dans le Tableau 7.5 afin de comparer leurs résistances mécaniques à 7 et 28 jours sur des mortiers de $4 \times 4 \times 16 \text{ cm}^3$ avec celles obtenus sur micro-mortiers. Ces micro-mortiers seront notés $\mu\text{M_Cx}$ avec Cx le nom du ciment. Les mortiers normalisés ($4 \times 4 \times 16 \text{ cm}^3$) seront, quant à eux, notés M_Cx.

	Nature du ciment	% laitier	%TiO ₂ Laitier	Incertitude %TiO ₂ Laitier
C1	CEM III/B 42,5 PMES	68,46	0,53	0,01
C2	CEM III/A 42,5N	63	0,60	0,01
C3	CEM III/B 42,5 PMES	71,87	0,60	0,01
C4	CEM III/B 42,5 PMES	72,60	0,63	<0,01
C5	CEM III/A 45,5 PMES	62	0,69	0,13
C6	CEM III/B 42,5 PMES	70,58	0,76	0,04

Tableau 7.5 : CEM III industriels utilisés pour la validation de la méthode « micro-mortiers »

En plus de ces échantillons, 4 micro-mortiers sont réalisés à partir des mélanges C0 (70%) et laitier de synthèse LS 0,6, LS 1, LS 2 et LS 5 (30%) de la première partie de cette étude. Ces échantillons sont réalisés afin de comparer l'impact du changement de technique de découpe par rapport à la première partie de l'étude.

La méthode de gâchage est identique à celle décrite en 7.2.1.3. Les moules sont ensuite stockés en chambre humide (20°C et humidité > 92%) jusqu'à $t_0 + 2\text{h}15$. Des incisions sont alors pratiquées à l'aide d'une lame plate rectangulaire (couteau à pochoir, Figure 7.11 (a)) pour diviser l'éprouvette en 4 cubes d'un centimètre de large (Figure 7.11 (b)). A ce moment-là, la prise a commencé mais le mortier n'a pas encore trop durci, ce qui permet de le découper facilement. En effet, si la découpe est effectuée trop tôt, avant le début de la prise, la pâte risque d'être trop fluide et de refermer les incisions mais si elle est effectuée trop tard, après un durcissement important, le mortier risque

d'être trop dur pour être coupé avec une simple lame. Après cette découpe, les moules sont remis en chambre humide. A t_0+24h (+/- 30min), les cubes de micro-mortiers sont démoulés. Lors du démoulage, il peut arriver que des cubes soient encore partiellement liés entre eux, sur moins d'1 mm d'épaisseur (Figure 7.11 (c)). Dans ce cas, ils sont séparés par simple flexion. La jonction étant faible, elle se rompt facilement et cela n'endommage pas les échantillons. Les cubes sont ensuite stockés dans l'eau à 20°C (+/- 2°C) jusqu'à la date des essais en compression (Figure 7.11 (d) et (e)).

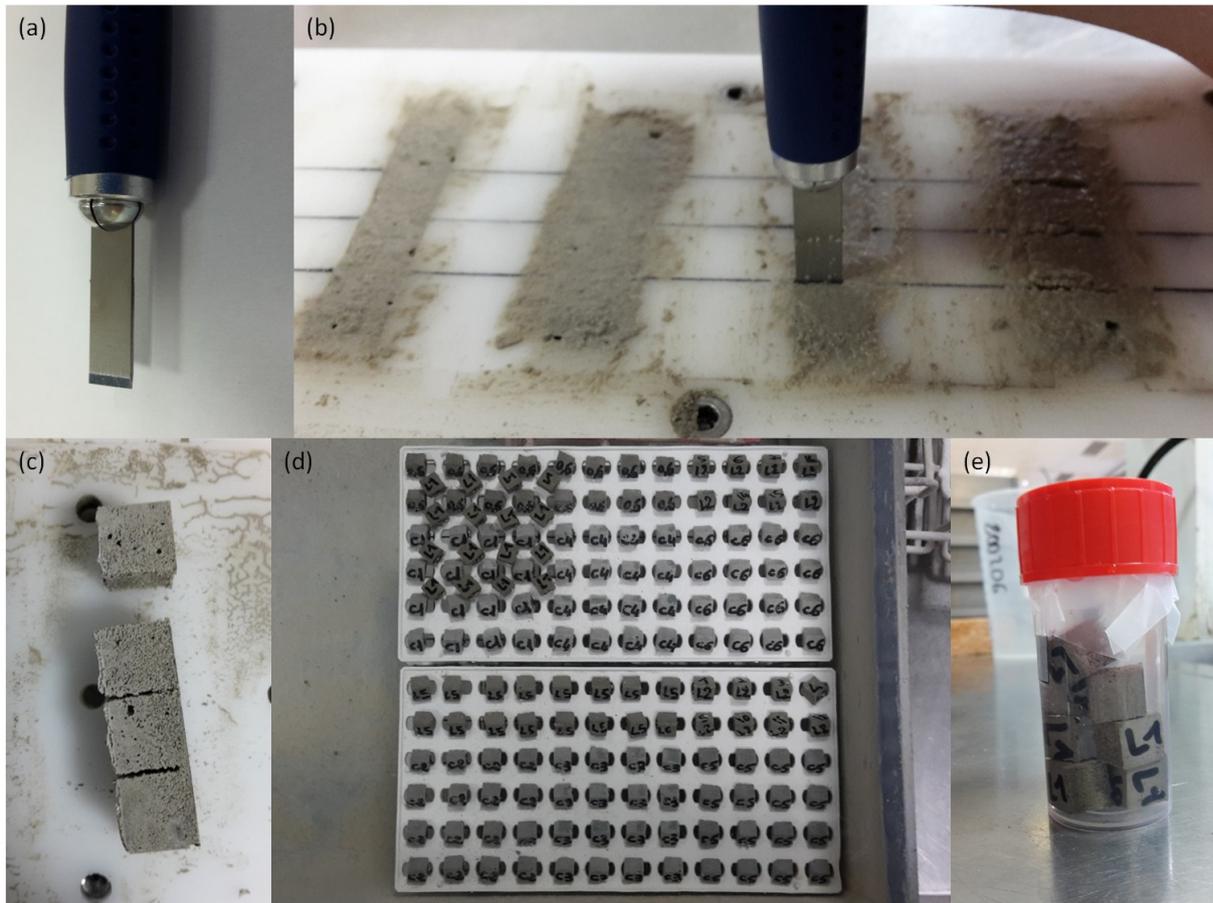


Figure 7.11 : Découpe des micro-mortiers et stockage.

(a) Lame plate rectangulaire (couteau à pochoirs) utilisée pour la découpe. (b) Réalisation d'incisions dans les micro-mortiers partiellement durcis pour obtenir des cubes d'un centimètre de côté. (c) Démoulage des éprouvettes. Les cubes partiellement liés entre eux sont facilement séparables. (d) Stockage dans l'eau à 20°C (+/- 2°C) en laboratoire. (e) Stockage dans l'eau pour le transport vers le laboratoire où seront réalisés les essais mécaniques.

Les essais de résistance à la compression des cubes de mortiers déjà coupés sont réalisés de la même façon que pour la première série de mesures.

7.3.2. Seconds résultats

Le changement de technique de découpe induit une augmentation de 30% de la résistance à la compression (voir Figure 7.12). Celle-ci peut être interprétée comme une diminution des fissurations internes qui pouvaient être induite par la découpe des éprouvettes au marteau et au burin ce qui constitue une amélioration de la technique.

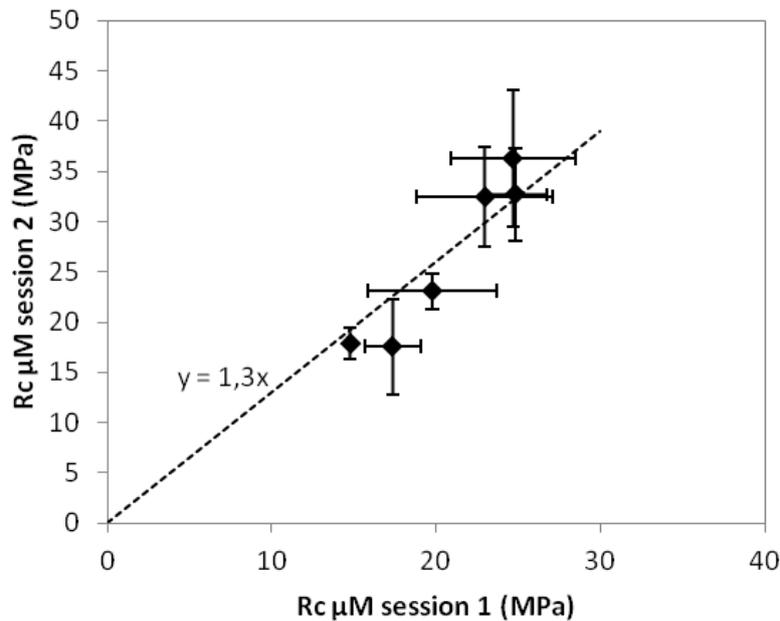


Figure 7.12 : Comparaison des résistances à la compression (Rc) des micro-mortiers $\mu\text{M}_{\text{LS}_0,6}$, $\mu\text{M}_{\text{LS}_2}$ et $\mu\text{M}_{\text{LS}_5}$ à 7 jours et 28 jours mesurées lors de la première session de mesure et celles mesurées lors de la seconde session de mesure.

Lors de la 1^{ère} session, les éprouvettes avaient été coupées au marteau et au burin juste avant les mesures de résistance. Pour la seconde session, elles ont été pré-coupées avant durcissement complet.

Le coefficient de détermination R^2 de la régression linéaire est de 0,83.

La comparaison entre les résistances à la compression des mortiers $4 \times 4 \times 16 \text{ cm}^3$ réalisés avec les ciments C1 à C6 et celles de l'étude industrielle transmise par l'ATILH (Figure 7.13) montrent des écarts pour une même teneur en laitier et une même teneur en TiO_2 dans le laitier. Dans l'étude industrielle, les données pour une même teneur en laitier proviennent d'une même usine. Pour une usine donnée, on observe une perte de résistance à la compression lorsque la teneur en Ti dans le laitier augmente. Cette tendance existe pour toutes les usines mais sa valeur dépend de l'usine. Il n'est donc pas possible de regrouper toutes les données en une courbe maîtresse.

La résistance à la compression dépend de nombreux paramètres autres que la teneur en Ti du laitier, en particulier la composition chimique du clinker et du laitier, les finesses de broyages, les éventuels

ajouts... qui sont ajustés industriellement pour obtenir le meilleurs compromis coût/performances. Ces paramètres peuvent varier d'une usine à l'autre d'où l'écart entre les courbes $R_c=f(\%TiO_2 \text{ laitier})$ provenant d'usines différentes. Les données de l'essai inter-laboratoires de l'ATILH mettent en évidence un écart-type de la mesure de résistance mécanique à 28 jours de l'ordre de 1,8 MPa, à partir des mesures de 182 laboratoires internationaux sur le même échantillon de ciment. Un écart de 1 à 2 MPa entre deux laboratoires utilisant des presses différentes est donc tout à fait envisageable. Les ciments utilisés pour les mortiers M_C de notre étude, proviennent d'usines différentes ce qui peut expliquer les écarts observés pour une même teneur en laitier et une même teneur en TiO_2 dans le laitier. Ces écarts ne devraient, par contre, pas exister pour les micro-mortiers μM_{LI} et μM_{LS} pour lesquels seule la composition du laitier varie.

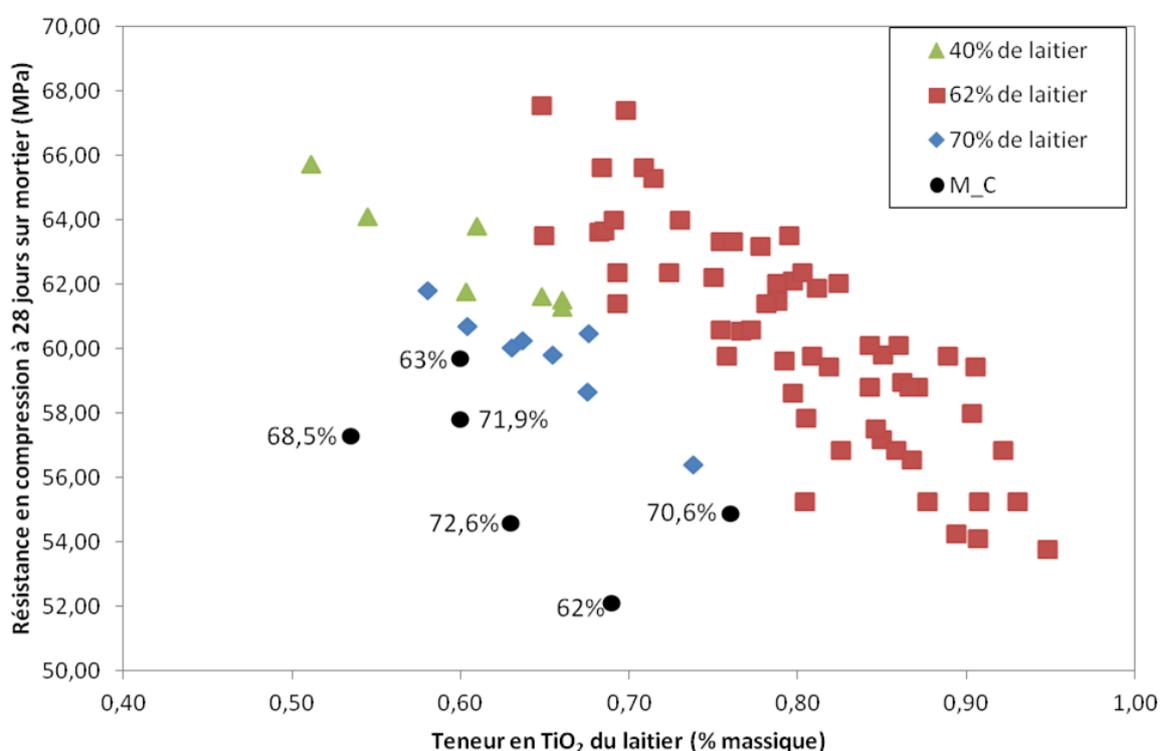


Figure 7.13 : Evolution de la résistance en compression à 28 jours de mortiers industriels ($4 \times 4 \times 16 \text{ cm}^3$) à base de ciment au laitier en fonction de la teneur en titane du laitier. Les données en bleu, vert et rouge correspondent à l'étude industrielle transmise par l'ATILH. Les points noirs correspondent aux mortiers M_C c'est-à-dire les mortiers normalisés réalisés industriellement avec les ciments C1 à C6 utilisés pour l'étude micro-mortier. Les pourcentages indiqués à côté des points correspondent aux teneurs en laitier des ciments.

Les résistances à la compression des ciments industriels C1 à C6 mesurées sur micro-mortiers sont plus faibles que celles mesurées sur mortiers normalisés ($4 \times 4 \times 16 \text{ cm}^3$) (Figure 7.14). Pour une composition de ciment donnée, cette résistance dépend de plusieurs paramètres. Pour des mortiers de compositions strictement identiques (même ciment, même sable, mêmes proportions

ciment:sable:eau), la résistance à la compression augmente lorsque la taille de l'éprouvette diminue car la probabilité de la présence d'un défaut ou d'une fissuration est plus faible (Bieniawski, 1968; Majeed, 2011; Tokyay et Özdemir, 1997). La différence entre les micro-mortiers et les mortiers normalisés de 4x4x16 cm³ n'est cependant pas limitée à la différence de taille. Le rapport eau/ciment est de 0,5 pour les mortiers 4x4x16 cm³ et de 0,6 pour les micro-mortiers. Cette augmentation peut conduire à une diminution de la résistance à la compression du mortier (Haach et al., 2011; Singh et al., 2015). En revanche, le rapport sable/ciment est de 3 pour les mortiers 4x4x16 cm³ et de 2 pour les micro-mortiers et cette diminution peut entraîner une augmentation de la résistance à la compression. Enfin, la granulométrie du sable est plus faible dans les micro-mortiers ce qui peut également influencer sur la résistance à la compression. Certains auteurs indiquent enfin qu'un sable plus fin conduit à une résistance mécanique plus faible ce qui peut en partie être lié à une plus grande demande en eau (Jaturapitakkul et al., 2011; Reddy et Gupta, 2008). D'autres auteurs soulignent en revanche la possibilité d'un effet « filler » et d'une augmentation de la densité du mortier lorsque le sable est plus fin ce qui conduit à une résistance mécanique plus élevée (Cyr et al., 2006; Soroka et Setter, 1977).

La comparaison entre les résistances à la compression mesurées sur micro-mortiers et sur mortiers normalisés de 4x4x16 cm³ ne permet pas de déterminer précisément un facteur de proportionnalité entre ces deux valeurs. Ceci est dû aux différents paramètres entrant en jeu comme nous venons de l'expliquer ainsi qu'à l'incertitude des mesures sur micro-mortiers. Si ce facteur de proportionnalité existe, sa valeur est d'environ 1,3-1,9.

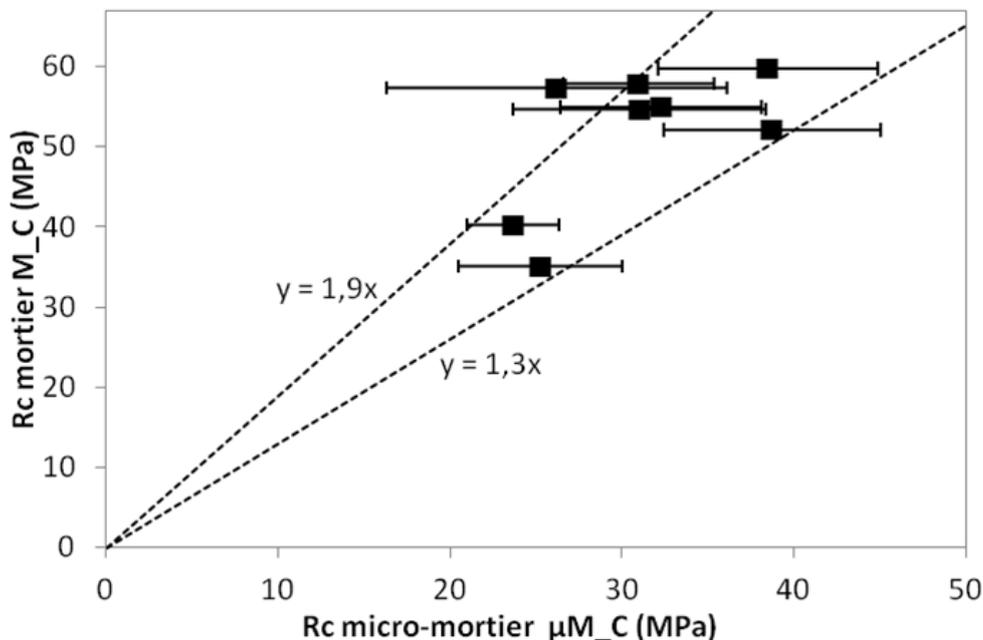


Figure 7.14 : Comparaison des résistances à la compression (Rc) des ciments C1 à C6 à 28 jours et C2 et C5 à 7 jours mesurées sur micro-mortiers μM_C et sur mortiers normalisés de 4x4x16 cm³ M_C.

7.4. Discussion globale

Comme expliqué au Chapitre 1, la réactivité du laitier est mesurée industriellement au travers de la résistance à la compression à des échéances définies (2 jours, 7 jours, 28 jours après gâchage) d'un mortier normalisé fait à base de ciment au laitier. La réalité physico-chimique complète qui préside à l'expression des résistances mécaniques attribuables au laitier dépend en fait de nombreux paramètres comprenant la capacité d'un laitier à être dissout, sa capacité à produire des hydrates entraînant le durcissement et la cinétique de ces phénomènes, le tout en milieu cimentaire caractérisé par un pH basique et l'omniprésence des alcalins et des sulfates. Certains de ces paramètres sont rappelés en Figure 7.15 tels que présentés au Chapitre 1.

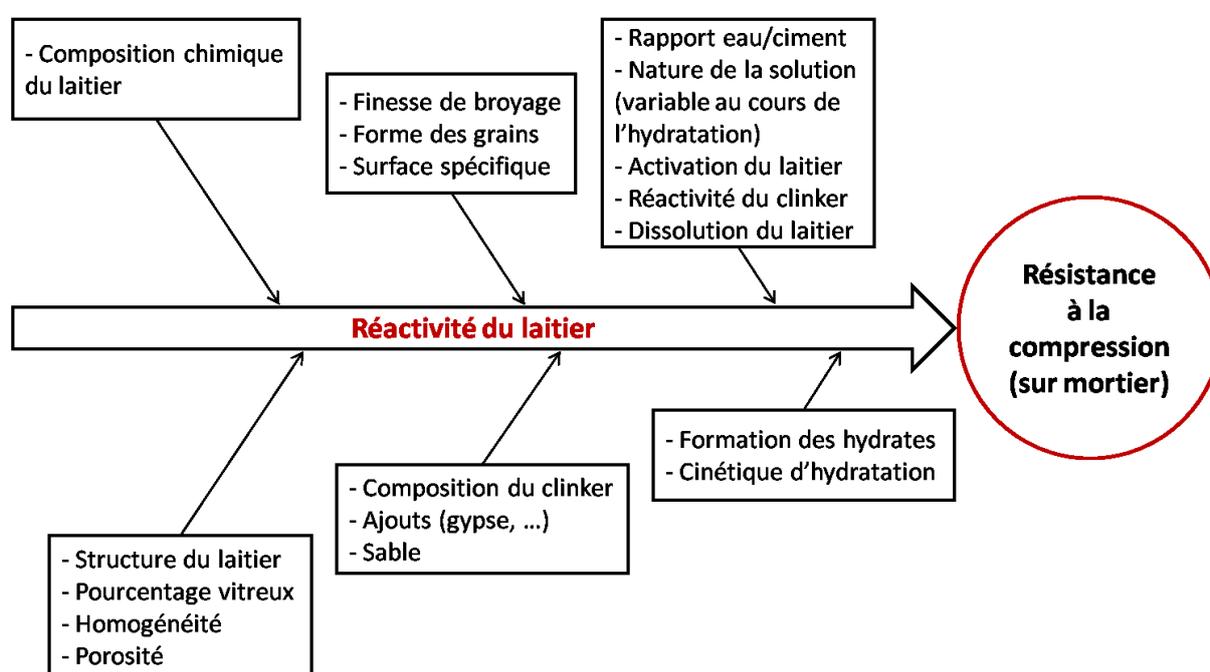


Figure 7.15 : Paramètres influençant la réactivité du laitier. Celle-ci est mesurée industriellement au travers de la résistance à la compression d'un mortier à base de ciment au laitier.

L'incertitude sur le facteur de passage des valeurs de résistances à la compression sur micro-mortiers à celles mesurées sur mortiers normalisés ne permet pas une comparaison directe entre les données industrielles et celles de cette étude. Si ces mesures sont proportionnelles, il est cependant possible de discuter les résultats en comparant les variations observées sur les micro-mortiers avec celles observées industriellement.

Les mesures réalisées sur des micro-mortiers à base de ciments contenant du laitier industriel $\mu\text{M_LI}$ et d'autres à base de ciment contenant des laitiers de synthèse $\mu\text{M_LS}$ à teneurs variables en Ti toutes choses étant égales par ailleurs, ne montrent pas de variation significative de la résistance à la

compression du micro-mortiers à 28 jours avec la teneur en Ti du laitier. Différentes hypothèses peuvent être émises pour expliquer ces résultats.

- *Hypothèse n°1 : La teneur en Ti du laitier influe sur la résistance à la compression du mortier mais l'incertitude de la mesure est trop importante pour pouvoir l'observer sur des teneurs massiques en TiO_2 entre 0,6 et 1,5%.*

Les mesures industrielles présentées en Figure 7.10 montrent une perte d'environ 40% de la résistance à la compression lorsque la teneur en TiO_2 du laitier augmente de 1%. Cette perte est calculée à partir de la résistance lorsque le laitier contient 0,6 % de TiO_2 . L'incertitude des mesures de résistance à la compression sur micro-mortier étant d'environ +/-20 %, cela pourrait expliquer pourquoi aucune baisse de résistance n'est observée sur les micro-mortiers pour des teneurs massiques en TiO_2 entre 0,6 et 1 % dans le laitier, contrairement à ce qui est observé industriellement. Ce résultat est similaire pour des teneurs en TiO_2 jusqu'à 1,5 %. Afin de pallier ce problème d'incertitude, il est possible de regarder le comportement du matériau lorsqu'il contient de très fortes teneurs en TiO_2 . En extrapolant la tendance industrielle, on s'attend en effet à une variation supérieure à l'incertitude de la mesure lorsqu'on passe de 0,6 à 10 % de TiO_2 . Cependant, aucune différence significative n'étant observée entre les résistances de $\mu M_{LS_0,6}$ et μM_{LS_10} , cela nous conduit à compléter l'hypothèse 1.

- *Hypothèse n°1 (suite) : La teneur en Ti du laitier influe sur la résistance à la compression du mortier jusqu'à des teneurs en TiO_2 de l'ordre d'un pourcent massique mais le comportement change pour de très fortes teneurs en Ti.*

Les études industrielles n'ayant pas été faites pour des teneurs massiques en TiO_2 dans le laitier au-dessus de 1 %, il n'est pas possible de savoir si la tendance observée est extrapolable aux laitiers très riches en Ti. Pour des teneurs en Ti élevées, il se peut, en effet, que le comportement du matériau soit différent, en particulier s'il y a des changements structuraux autour du Ti en raison de son abondance. On pourrait donc s'interroger sur le rôle du Ti dans la structure vitreuse des laitiers à 2, 5 ou 10 % massiques de TiO_2 . Les mesures EXAFS présentées au Chapitre 6 indiquent en effet une différence d'environnement à moyenne distance entre LS 0,6 d'une part et LS 2 et LS 5 d'autre part. De plus, le Ti est connu comme étant un agent nucléant (Cormier et al., 2011; Mukherjee et Das, 2014). A forte teneur, il pourrait donc entraîner une modification importante de la structure autour de cet élément, proche d'un début de cristallisation du matériau par exemple. Aucune cristallisation n'est cependant pas observée sur les mesures de diffraction de rayons X réalisées sur les laitiers de synthèse. Pour tous ces échantillons, y compris LS 10, la diffractogramme présente une large bande (vers $2\theta=35^\circ$ en DRX au cobalt) caractéristique du caractère amorphe mais pas de pic fin de cristallisation.

Pour tester si l'hypothèse 1 (globale) est vraie, il faudrait réduire l'incertitude de la mesure. Cela pourrait en partie être fait en pré-coupant les micro-mortiers avant leur durcissement complet

comme cela a été fait dans la deuxième partie de ces travaux plutôt que de les couper une fois durci avec un marteau et un burin. Il faudrait également augmenter le nombre de mesures par échantillons et le nombre d'échantillons différents pour voir si une tendance se dégage.

- *Hypothèse n°2 : La teneur en T_i du laitier influe sur la résistance à la compression des mortiers normalisés mais les mesures sur micro-mortiers ne sont pas représentatives de ces mortiers.*

Dans cette étude, nous avons fait le choix d'utiliser des micro-mortiers car nous étions limités par la quantité de laitier modèle que nous pouvions synthétiser au laboratoire. D'autres auteurs ont utilisé des mortiers de taille inférieure à $4 \times 4 \times 16 \text{ cm}^3$ pour des essais de résistance à la compression sans rapporter de problème de représentativité, que ce soit pour des cylindres de 12 mm de haut et 6 mm de diamètre (Gineys et al., 2011) ou des parallélépipèdes rectangles de $1 \times 1 \times 4 \text{ cm}^3$ (Girod-Labianca, 2008). Bien que ces essais n'aient pas été faits sur des ciments au laitier mais sur du clinker ou du C_3S et que les protocoles aient été adaptés à notre étude et ne soient donc pas identiques, ces références encourage la validation de l'utilisation de micro-mortiers.

Comme expliqué dans la partie 7.3.2, l'écart entre les résistances à la compression des micro-mortiers et des mortiers normalisés peut être lié à leur différence de taille, de proportions ciment:sable:eau et de finesses de sable. La question de la cinétique de prise se pose également. En effet, on peut se demander si la vitesse de prise et de durcissement va être la même dans les deux cas, en particulier alors que les rapports eau/ciment sont différents. Si ces cinétiques ne sont pas identiques, les résistances à 28 jours seront différentes. L'existence possible de toutes ces différences n'implique cependant pas que les mesures sur micro-mortiers ne soient pas représentatives des mesures sur mortiers normalisés. Elles peuvent être considérées comme représentatives si on peut déterminer une loi liant la résistance à la compression des micro-mortiers à celle des mortiers normalisés : $Rc(\mu M) = f(Rc(M))$. Il n'est pas nécessaire que f soit une fonction linéaire.

La Figure 7.14 ne permet pas de déterminer l'existence et la nature de la fonction f telle que $Rc(\mu M) = f(Rc(M))$ en raison du faible nombre de points, du fait qu'ils soient tous dans la même gamme de résistance et de l'incertitude des mesures. Elle suggère cependant que si f est une fonction linéaire alors le facteur de proportionnalité entre les résistances à la compression sur mortiers normalisés et sur micro-mortiers est d'environ 1,3-1,9.

Pour tester l'hypothèse 2, des mesures pourraient être réalisées sur des micro-mortiers contenant des ciments de résistance variées. Cela nécessite cependant de pouvoir réduire l'incertitude des résultats. Il pourrait également être intéressant de faire des mortiers de $4 \times 4 \times 16 \text{ cm}^3$ avec la même composition que celle des micro-mortiers de notre étude (même ciment, même finesse de sable, même proportions ciment:sable:eau). Ce second test permettrait de comparer l'impact de la taille des éprouvettes, par comparaison entre les mortiers de $1 \times 1 \times 4 \text{ cm}^3$ et de $4 \times 4 \times 16 \text{ cm}^3$ de compositions identiques, et également l'impact des différences de composition, par comparaison entre les mortiers de $4 \times 4 \times 16 \text{ cm}^3$ de ce tests et les mortiers normalisés contenant le même ciment mais avec

une finesse de sable et des proportions ciment:sable:eau selon la norme (AFNOR, 2006). Ce test semble plus pertinent que la première idée car il est plus facile à mettre en œuvre en laboratoire cimentier et que l'incertitude de mesure de résistance à la compression sur les mortiers de 4x4x16 cm³ sera sans doute faible.

- *Hypothèse n°3 : La teneur en Ti du laitier influe industriellement sur la résistance à la compression des mortiers normalisés mais cet effet est occulté par la préparation des micro-mortiers.*

Afin d'isoler l'impact de la teneur en Ti du laitier sur la résistance à la compression des mortiers associés, le choix a été fait de limiter le nombre de variables de l'étude. On peut se demander si le choix de la similarité de préparation des échantillons a pu occulter une réalité industrielle.

Un exemple pourrait être celui de la finesse de broyage. Dans cette étude sur micro-mortiers, tous les échantillons ont été broyés à la même finesse. On peut cependant se demander si la teneur en Ti pourrait avoir un impact sur la broyabilité du laitier. Dans ce cas, si la durée de broyage est industriellement la même pour des laitiers ayant des teneurs en Ti différentes, leurs finesses vont être différentes ce qui pourrait conduire à des différences de réactivité du laitier broyé et donc de résistance mécanique du mortier. Cette question se pose d'autant plus que pour obtenir des finesses similaires, il a été nécessaire de broyer les échantillons riches en Ti plus longtemps que les autres (6,3 min de broyage pour LS 0,6, 6,5 min pour LS 0,8 et 7,5 min pour LS 1 à LS 10).

Cette hypothèse ne semble cependant pas la plus probable. D'une part, l'impact de la teneur en TiO₂ sur la résistance mécanique (et donc la broyabilité) de verres Na₂O-CaO-SiO₂ est faible (Limbach et al., 2017). D'autre part, la finesse de broyage est un paramètre connu des cimentiers, paramètre qui peut être contrôlé et ajusté pour obtenir les performances désirées. A notre connaissance, les pertes de résistance mécaniques des mortiers contenant du laitier riche en Ti n'ont industriellement jamais été reliées à des différences de finesses de broyage. En effet, tous les cas de baisse de résistance rapportés l'ont été pour des valeurs usuelles de la finesse de broyage industriel, pour chaque catégorie de ciments de type CEM III (A, B ou C).

Afin d'exclure définitivement cette hypothèse, il faudrait étudier les variations de la finesse de broyage du laitier en fonction de sa teneur en Ti. De façon plus large, la préparation de mortiers de 4x4x16 cm³ proposée en réponse à l'hypothèse précédente permettrait aussi de résoudre en partie cette question. Si une perte de résistance mécanique avec la teneur en Ti du laitier est observée sur mortiers de 4x4x16 cm³ préparés avec les mêmes paramètres que les micro-mortiers (même finesse de laitier pour tous les échantillons, et même ciment, même finesse de sable, même proportions ciment:sable:eau que pour les micro-mortiers) cela montrera que la perte de résistance mécanique n'est, d'une part, pas liée à une différence de broyabilité et, d'autre part, qu'elle n'est pas occultée par le choix des paramètres de préparation de cette étude. Dans ce cas, il faudra se reporter aux autres hypothèses pour expliquer les résultats obtenus dans ce chapitre.

- *Hypothèse n°4 : La teneur en Ti du laitier est corrélée à une perte de résistance à la compression des mortiers normalisés mais elle n'en est pas la cause*

Le but de cette étude était de déterminer si la teneur en Ti du laitier était à l'origine des pertes de résistance mécanique des mortiers associés. Les études industrielles montrent une corrélation entre l'augmentation de la teneur en Ti des laitiers et la baisse de résistance mécanique des mortiers fabriqués à partir de ciments contenant ces laitiers. Cette corrélation ne permet cependant pas d'établir directement un lien de causalité, les deux phénomènes pouvant être corrélés parce que résultant d'une même cause. Cette question se pose en particulier parce que la teneur en Ti n'est pas le seul paramètre qui varie d'un laitier industriel à l'autre. Les laitiers peuvent en effet présenter des différences de composition, pourcentage vitreux, finesse de broyage... De plus, la teneur en Ti découle de la composition du minerai de fer introduit dans le haut-fourneau tout comme les autres éléments du laitier, ce n'est donc pas un paramètre indépendant du reste.

Afin de répondre à cette question, des micro-mortiers ont été préparés à partir de laitiers de synthèse ce qui a permis de faire varier la teneur en Ti du laitier en gardant tous les autres paramètres identiques. Les résultats de cette étude ne montrent pas de perte de résistance à la compression de ces micro-mortiers lorsque la teneur en Ti du laitier augmente. On peut alors formuler l'hypothèse que la teneur en Ti du laitier est industriellement corrélée à une perte de résistance à la compression des mortiers normalisés mais qu'elle n'en est pas la cause. La véracité de cette hypothèse est cependant difficile à affirmer directement. Tout d'abord, d'autres hypothèses, formulées précédemment, peuvent expliquer l'absence de variation de résistance à la compression observée. D'autre part, nous avons montré en Partie B que le Ti se trouvait principalement en coordinence 5 dans les laitiers ce qui stabilisait la structure vitreuse et pouvait donc réduire sa réactivité à l'eau. Il est vrai cependant que ce résultat ne permet pas de savoir à quel point cette stabilisation s'exprime macroscopiquement dans un ciment au laitier (absence de réactivité, ralentissement de l'hydratation ou effets négligeables) en particulier étant donné la teneur relativement faible en Ti (de l'ordre du pourcent massique de TiO_2) et le milieu basique particulièrement agressif qui résulte de la dissolution du clinker lors de l'hydratation. Enfin, aucune baisse significative de résistance mécanique n'est observée sur les μM_LI lorsque leur teneur en Ti augmente alors qu'il s'agit là de laitiers industriels. Pour ces échantillons, on s'attend donc à retrouver la corrélation industrielle ce qui n'est pas le cas. Ce résultat nous encourage donc à penser que l'explication se trouve plutôt dans l'une des trois premières hypothèses évoquées plus haut.

Pour tester cette hypothèse n°4, il faudrait réaliser des mortiers normalisés, c'est-à-dire similaires à ceux des études industrielles, à base de ciments contenant des laitiers de synthèse à teneur variable en Ti, toutes choses étant égales par ailleurs. S'il est observé une baisse de résistance à la compression en fonction de la teneur en Ti du laitier de synthèse, il sera possible de conclure que le Ti est bien la cause de la perte de résistance observée. Si tel n'est pas le cas, cela montrera que la teneur en Ti est un facteur révélateur qui est corrélé à un autre paramètre dans les laitiers industriels, paramètre qui lui est la cause de la baisse de résistance à la compression.

Cette étude n'a pas pu être faite en raison de la quantité limitée de laitiers de synthèse pouvant être préparée au laboratoire. Nous avons en effet réalisé 20g de chaque composition, ce qui est de l'ordre

du maximum synthétisable dans ces conditions, en particulier pour assurer une bonne trempe et un refroidissement rapide à cœur. Pour tester la résistance mécanique sur des mortiers normalisés à 2 échéances (7 jours et 28 jours), il faudrait réaliser 3 éprouvettes de 4x4x16 cm³ pour chaque échéance ce qui demande environ 270g de laitier pour des ciments à 30 % de laitier. L'idéal serait même de faire des ciments à 62 % de laitier pour comparer avec les données les plus nombreuses de l'étude industrielle ce qui nécessiterait environ 540g de laitier de synthèse par composition. Une telle étude requerrait une collaboration avec un laboratoire verrier équipé pour synthétiser ces quantités.

7.5. Conclusion

Nous avons vu dans les chapitres précédents que la présence de ⁵¹Ti dans les laitiers stabilisait leur structure vitreuse. Cette stabilisation pourrait réduire la réactivité du laitier et donc impacter les propriétés mécaniques des mortiers à base de ciment contenant ces laitiers. Cet impact n'a pas pu être quantifié. Il pourrait expliquer la corrélation observée industriellement entre l'augmentation de la teneur en Ti des laitiers et la baisse de résistance mécanique des mortiers à base de ciments contenant ces laitiers. Cette corrélation ne permet cependant pas d'établir directement un lien de causalité, les deux phénomènes pouvant être corrélés parce que résultant d'une même cause. Pour prouver qu'il s'agit d'une causalité, il est nécessaire isoler l'impact de la teneur Ti sur la résistance mécanique de celle des autres paramètres. Ceci peut être fait en travaillant avec des laitiers de synthèse à teneurs variable en Ti tout en gardant tous les autres paramètres constants.

Ce chapitre constitue une étude exploratoire menée comme ouverture des études structurales réalisées dans les chapitres précédents. L'étude réalisée sur micro-mortiers ne permet pour l'instant pas de mettre en évidence le phénomène observé industriellement. A la suite de ces résultats, il n'est pas possible de confirmer ou d'infirmer le fait que l'augmentation de la teneur en Ti est la cause des pertes de résistances mécaniques observées industriellement. Les différentes hypothèses discutées pour expliquer l'écart entre les résultats de ce chapitre et les observations industrielles montrent la nécessité d'études complémentaires. Celles-ci pourraient en particulier consister à tester la résistance mécanique de mortiers normalisés contenant des ciments à base de laitiers de synthèse à teneur croissante en Ti, tous les autres paramètres étant fixés.

Références de la partie C

- AFNOR. (2006). « Norme NF EN 196-1 | Méthodes d'essai des ciments | Partie 1 : Détermination des résistances mécaniques ».
- Bieniawski, Z. (1968). « The effect of specimen size on compressive strength of coal », Vol. 5, p. 325- 335. Présenté à International Journal of Rock Mechanics and Mining Sciences & Geomechanics Abstracts, Elsevier.
- Cormier, L., Dargaud, O., Menguy, N., Henderson, G. S., Guignard, M., Trcera, N. et Watts, B. (2011). « Investigation of the Role of Nucleating Agents in MgO–SiO₂–Al₂O₃–SiO₂–TiO₂ Glasses and Glass-Ceramics: A XANES Study at the Ti K- and L_{2,3}-Edges ». *Crystal Growth & Design* 11, 311- 319.
- Cyr, M., Lawrence, P. et Ringot, E. (2006). « Efficiency of mineral admixtures in mortars: Quantification of the physical and chemical effects of fine admixtures in relation with compressive strength ». *Cement and concrete research* 36, 264- 277.
- Gineys, N., Aouad, G., Sorrentino, F. et Damidot, D. (2011). « Incorporation of trace elements in Portland cement clinker: Thresholds limits for Cu, Ni, Sn or Zn ». *Cement and concrete research* 41, 1177- 1184.
- Girod-Labianca, C. (2008). *Modélisation thermodynamique des diagrammes de phases des clinkers de ciments Portland. Etude de l'influence des éléments mineurs : cas du phosphore.*
- Haach, V. G., Vasconcelos, G. et Lourenço, P. B. (2011). « Influence of aggregates grading and water/cement ratio in workability and hardened properties of mortars ». *Construction and Building Materials* 25, 2980- 2987.
- Houzé, C. (2013). *Étude de la valorisation des laitiers de l'industrie sidérurgique et de production des alliages silico manganèse.* Paris Est.
- Jaturapitakkul, C., Tangpagasit, J., Songmue, S. et Kiattikomol, K. (2011). « Filler effect of fine particle sand on the compressive strength of mortar ». *International Journal of Minerals, Metallurgy, and Materials* 18, 240- 246.
- Li, X., Snellings, R., Antoni, M., Alderete, N. M., Haha, M. B., Bishnoi, S., Cizer, Ö., et al. (2018). « Reactivity tests for supplementary cementitious materials: RILEM TC 267-TRM phase 1 ». *Materials and Structures* 51, 151.
- Limbach, R., Karlsson, S., Scannell, G., Mathew, R., Edén, M. et Wondraczek, L. (2017). « The effect of TiO₂ on the structure of Na₂O-CaO-SiO₂ glasses and its implications for thermal and mechanical properties ». *Journal of Non-Crystalline Solids* 471, 6- 18.
- Majeed, S. A. (2011). « Effect of specimen size on compressive, modulus of rupture and splitting strength of cement mortar ». *Journal of Applied Sciences* 11, 584- 588.
- Mukherjee, D. P. et Das, S. K. (2014). « The influence of TiO₂ content on the properties of glass ceramics: Crystallization, microstructure and hardness ». *Ceramics International* 40, 4127- 4134.

- Reddy, B. V. et Gupta, A. (2008). « Influence of sand grading on the characteristics of mortars and soil–cement block masonry ». *Construction and Building Materials* 22, 1614- 1623.
- Singh, S., Munjal, P. et Thammishetti, N. (2015). « Role of water/cement ratio on strength development of cement mortar ». *Journal of Building Engineering* 4, 94- 100.
- Soroka, I. et Setter, N. (1977). « The effect of fillers on strength of cement mortars ». *Cement and Concrete Research* 7, 449- 456.
- Taylor, H. F. W. (1990). *Cement Chemistry*. London: Academic Pr.
- Tokyay, M. et Özdemir, M. (1997). « Specimen shape and size effect on the compressive strength of higher strength concrete ». *Cement and concrete research* 27, 1281- 1289.

Conclusion générale

L'objectif de cette thèse était, tout d'abord, de comprendre la structure vitreuse des laitiers de hauts-fourneaux de façon globale pour expliquer certaines propriétés physico-chimiques de ce matériau. Il s'agissait, d'autre part, d'identifier en particulier l'environnement local du titane, son rôle dans la structure vitreuse du laitier et son impact sur les propriétés, notamment la résistance mécanique du matériau.

L'étude par microscopie électronique à balayage (MEB), couplée à des analyses dispersives en énergie (EDS), d'un laitier industriel conservé en conditions humides non contrôlées a tout d'abord montré l'importance de contrôler les conditions de stockage du laitier pour éviter une pré-hydratation. En effet, l'hydratation partielle du laitier avant son utilisation comme ajout cimentaire risque de diminuer la formation de produits d'hydratation liants, lors du gâchage du ciment au laitier. Si cette étape nous apparaît cruciale d'un point de vue physico-chimique, elle peut sembler difficilement maîtrisable industriellement car en lien, d'une part, avec les conditions d'égouttage du laitier en sortie de granulateur qui sont peu contrôlées, et, d'autre part, avec la durée de stockage avant utilisation, par essence variable. Cette étude a permis d'établir un modèle phénoménologique de l'hydratation du laitier par un mécanisme de dissolution-reprécipitation. Nous avons également montré l'importance du rôle du calcium qui est préférentiellement relargué de la structure vitreuse lors de l'hydratation du laitier et participe à la formation des produits d'hydratation.

Nous nous sommes ensuite intéressés à la structure globale des laitiers industriels, avec une attention particulière pour l'environnement local du Ca. La spectroscopie d'absorption des rayons X (XANES et EXAFS) au seuil K du Ca, les fonctions de distribution de paires (PDF) ainsi que la modélisation par dynamique moléculaire et Monte-Carlo inverse ont montré que le Ca se trouve dans un environnement local complexe. Il est présent avec plusieurs coordinances différentes (entre 4 et 8) dans des sites de géométries variables. Il n'est pas réparti de façon aléatoire dans la structure vitreuse : les sites du Ca sont liés par arête et forment des feuilletts fractals relativement plans. Le Ca et le Mg forment ainsi un sous-réseau percolant complexe de cations modificateurs de réseau qui pourrait faciliter la dissolution du laitier. Nous avons également montré que le réseau vitreux des laitiers est peu polymérisé avec en moyenne des espèces Q^2 pour Si et Q^3 pour Al.

Suite à cela, nous avons étudié la spéciation du Ti et son rôle dans la structure vitreuse des laitiers. La résonance paramagnétique électronique (RPE) nous a permis d'identifier la présence de Ti^{3+} dans les laitiers industriels, en raison de leurs conditions réductrices de formation dans les hauts-fourneaux. Le Ti dans les laitiers industriels reste cependant majoritairement sous forme Ti^{4+} . L'analyse du pré-pic des spectres XANES au seuil K du Ti montre que le Ti est majoritairement en coordinance 5 (^{5}Ti) dans les laitiers industriels. Le ^{5}Ti stabilise la structure vitreuse du laitier en se liant au Ca^{2+} pour compenser sa charge. Il limite ainsi la proportion de modificateurs de réseau parmi ces ions ce qui conduit à un réseau vitreux plus polymérisé, donc plus stable. Cette stabilisation pourrait rendre le

laitier moins réactif et expliquer les pertes de résistance mécanique observées sur les mortiers à base de ciment contenant du laitier riche en Ti.

Nous avons également synthétisé des compositions modèles à teneurs croissantes en Ti afin d'isoler l'influence de la teneur en Ti par rapport autres paramètres impactant les propriétés physico-chimiques. Nous avons montré par RPE et XANES que le Ti a une spéciation $^{51}\text{Ti}^{4+}$ dans les laitiers de synthèse, ce qui en fait de bons modèles des laitiers industriels. Ces synthèses nous ont permis d'aller au-delà des teneurs usuelles en Ti dans les laitiers industriels. Nous avons ainsi pu montrer que l'évolution de l'environnement local du Ti lorsque la teneur en TiO_2 du laitier augmente (de 0,6 à 10%mass.) est continue : il ne semble pas y avoir d'effet de seuil à 1%. La comparaison des PDF de laitiers de synthèse contenant 2 et 10%mass. de TiO_2 confirme que l'augmentation de la teneur en Ti dans les laitiers entraîne une augmentation de la polymérisation du réseau silicaté.

Pour finir, une étude exploratoire a été réalisée sur micro-mortiers pour explorer l'impact de la teneur Ti du laitier sur la résistance mécanique des ciments au laitier. À la suite de ces résultats, il n'est, pour l'instant, pas possible de confirmer ou d'infirmer le fait que l'augmentation de la teneur en Ti est la cause des pertes de résistance mécanique observées industriellement. Des études supplémentaires seront nécessaires à ce sujet.

Perspectives

Ces travaux de thèse ouvrent de nouvelles perspectives de recherche. Tout d'abord, il pourrait être intéressant de réaliser des modélisations (dynamique moléculaire et Monte-Carlo inverse) sur d'autres laitiers industriels, d'origines et de compositions variées, après de nouvelles études expérimentales. Nous nous sommes en effet ici limités à un seul échantillon (Chapitre 4). Ceci permettrait d'obtenir des informations plus générales sur la structure de ces verres et d'identifier quelles peuvent être les différences structurales entre les différents laitiers industriels.

Nous avons montré que le Ti se trouvait en coordinance 5 dans les laitiers industriels et que cela pouvait conduire à une augmentation de la polymérisation du réseau vitreux (Chapitre 5). Cette dernière a été confirmée qualitativement par PDF sur des laitiers de synthèse contenant 2 et 10%mass. de TiO_2 (Chapitre 6). Ce résultat pourrait être complété par des mesures en RMN du ^{29}Si . La détermination de la connectivité des tétraèdres SiO_4 (Q^n) dans des laitiers de synthèse à teneurs croissantes en Ti permettrait de quantifier les variations de la polymérisation du réseau silicaté lorsque la concentration en Ti augmente. Il serait en particulier intéressant de faire ces mesures pour des teneurs en TiO_2 proches de celles rencontrées industriellement (0,4 à 1%mass.). Cette étude pourrait également être étendue à d'autres compositions de verres silicatés contenant du Ti.

Dans cette thèse, nous avons étudié la structure du laitier non-hydraté et discuté de son impact sur les propriétés physico-chimiques du matériau et en particulier sa réactivité à l'eau (Chapitres 3 à 5). Une prochaine étape pourrait être l'étude expérimentale de l'hydratation du laitier de façon contrôlée. Des essais de lixiviation pourraient être mis en place et associés à des analyses structurales à différents stades d'hydratation du laitier. Ces essais sur la réactivité pourraient également s'intéresser à la texture du matériau, peu prise en compte pour l'instant. Le laitier granulé se présente, en effet, sous la forme de grains millimétriques très poreux. Il est ensuite broyé pour être utilisé comme matériau cimentaire. Il serait intéressant de savoir si le laitier broyé possède une porosité pouvant impacter sa réactivité. Cette porosité pourrait, par exemple, être mesurée par la méthode BET (Brunauer, Emmett et Teller) sur le laitier broyé. Des essais de lixiviation pourraient ensuite être réalisés sur ce matériau ainsi que sur un laitier de même composition refondu et trempé en laboratoire de façon à ne pas créer de porosité.

Enfin, l'étude exploratoire sur l'impact de la teneur en Ti sur la résistance mécanique des mortiers contenant du ciment au laitier que nous avons réalisée sur micro-mortiers (Chapitre 7) nécessite d'être complétée. D'une part, la réalisation de mortiers de $4 \times 4 \times 16 \text{ cm}^3$ préparés avec les mêmes paramètres que les micro-mortiers de notre étude (même finesse de laitier pour tous les échantillons, et même ciment, même finesse de sable, même proportions ciment:sable:eau que pour les micro-mortiers) pourrait permettre de tester la représentativité des études sur micro-mortiers (voir Hypothèse 3 du 7.4). D'autre part, il serait intéressant de réaliser des mortiers en conditions

normalisées avec du ciment contenant des laitiers de synthèse à teneurs croissantes en Ti, toutes choses étant égales par ailleurs (voir Hypothèse 4 du 7.4). Ceci permettrait de savoir si l'augmentation de la teneur en Ti des laitiers est à l'origine des pertes de résistance mécanique observées industriellement ou si ces deux phénomènes sont juste corrélés. Une telle étude nécessiterait la synthèse d'environ 540g de laitier de synthèse pour chaque composition et donc la collaboration avec un laboratoire verrier équipé pour synthétiser ces quantités.

Annexes

Annexe A1. Localisation des zones d'intérêt pour les mesures XANES avec micro-faisceau

Des mesures XANES aux seuils K du Ti et du Ca sont réalisées sur des sections de grains de laitier partiellement hydratés enrobés dans un plot de résine (Figure 2.11, (2)). Les spectres XANES sont enregistrés sur différentes zones d'intérêt avec un micro-faisceau incident focalisé de $4 \times 3 \mu\text{m}^2$. Les zones d'intérêt (zone de cœur non-hydratée, zone hydratée, zone concentrée en Ca,...) sont préalablement repérées par microscopie électronique à balayage (MEB) (Figure A1.1). Des cartographies de fluorescence X de l'échantillon sont ensuite enregistrées directement sur la ligne LUCIA avec le micro-faisceau. Ces cartographies élémentaires sont comparées avec les images MEB, après inversion horizontale de ces images (Figure A1.2). La visualisation de l'échantillon sur LUCIA est en effet inversée par rapport à une visualisation de face de l'échantillon (image dans un miroir). Il est ainsi possible de localiser des zones d'intérêt préalablement repérées. Par exemple, les zones hydratées sont identifiables grâce à leur faible concentration en Ca, Al, Si, S et Ti par rapport aux zones de cœur.

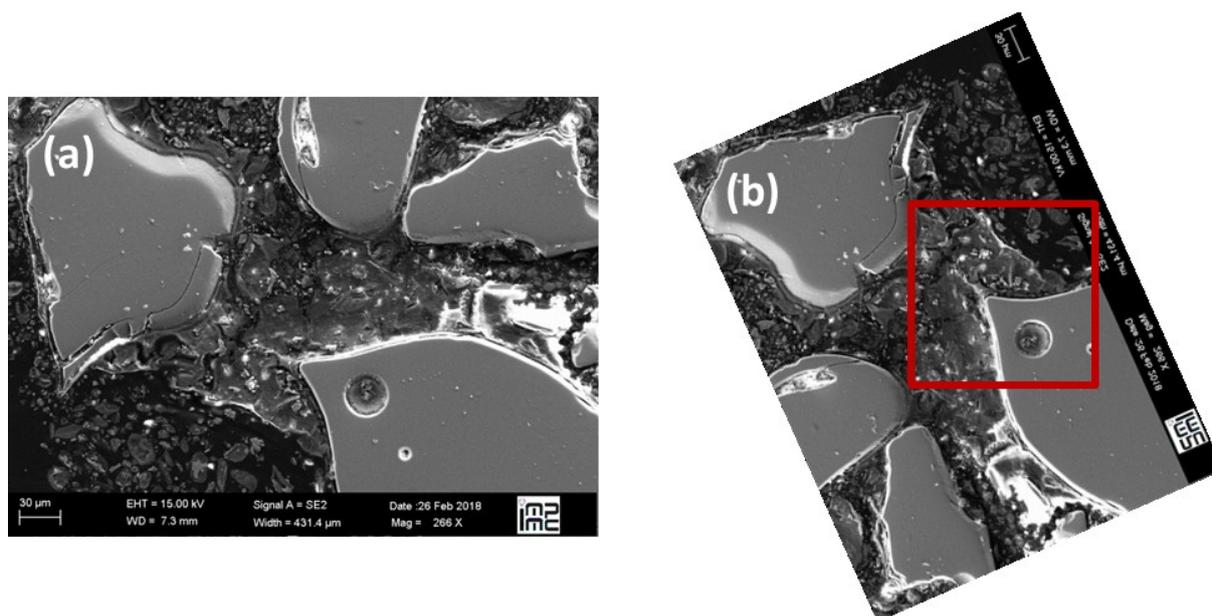


Figure A1.1 : (a) Image MEB du laitier industriel LI α . (b) Image inversée en x et tournée pour comparaison avec les cartographies de fluorescence faites sur synchrotron.

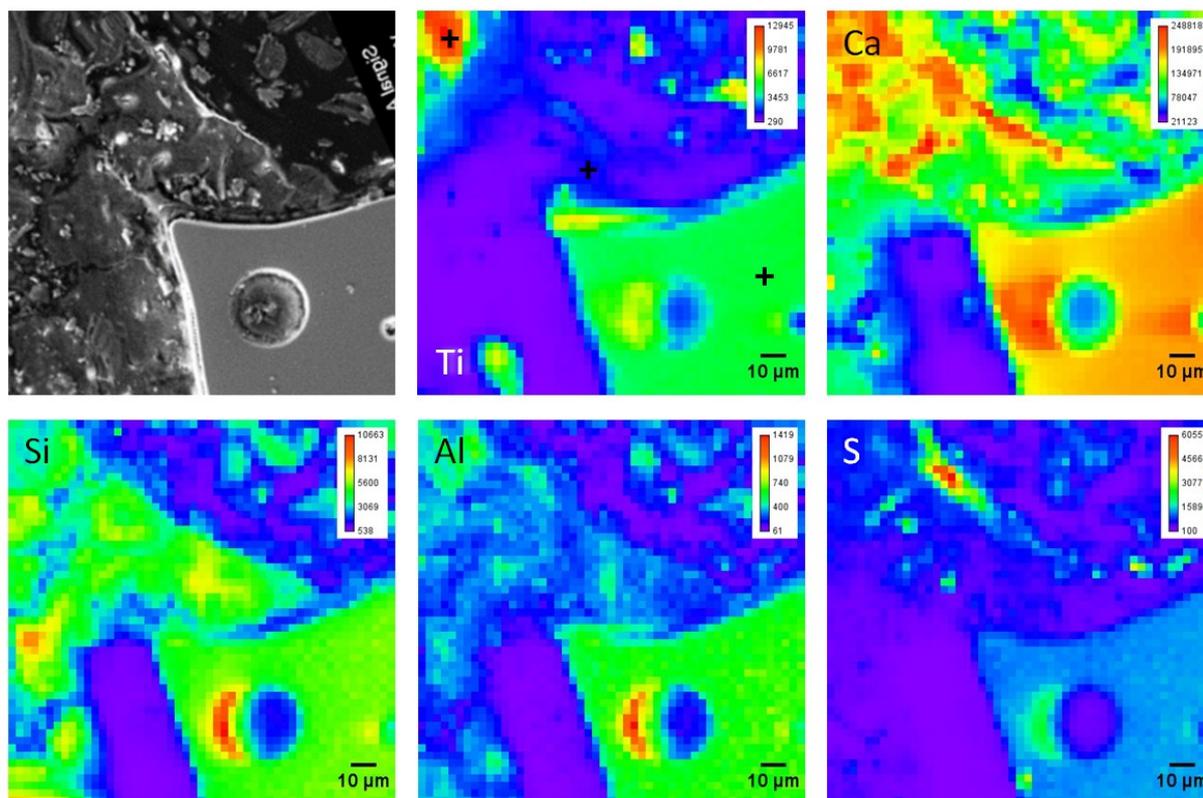


Figure A1.2 : Image MEB du laitier industriel LI α et cartographie élémentaires de Ti, Ca, Si, Al et S du même échantillon réalisées par fluorescence X avec le micro-faisceau de la ligne LUCIA. Les croix présentes sur la cartographie du Ti représentent les points de mesure XANES choisis pour cet échantillon.

Annexe A2. Cartographie EDS d'un laitier partiellement hydraté

Des cartographies EDS sont réalisées sur une section présentant une zone de laitier non-hydratée, une couche modifiée et une zone de produits d'hydratation. Chaque cartographie élémentaire est présentée dans une couleur dont l'intensité augmente avec la teneur en l'élément et l'ensemble peut être superposé pour former une cartographie globale faisant apparaître les différences de compositions entre les zones. Ces cartographies ainsi que l'image MEB de la zone sont présentées en Figure A2.1. Elles montrent l'homogénéité de la composition du laitier initial (cœur non-hydraté) à l'échelle du micron pour tous les éléments à l'exception du Fe pour lequel des petits nodules micrométriques peuvent être observés. L'existence de clusters à base de Fe est rediscutée en 5.3. La répartition du Ti, qui sera importante pour les Chapitres 5 et 6, est également homogène dans le laitier initial.

La Figure A2.1 montre la présence d'une ligne riche en alcalins, et plus particulièrement en Na, dans la zone de produits d'hydratation. Cette ligne correspond à celle selon laquelle le profil de la Figure 3.10 a été réalisé. L'enrichissement en Na est dû à une migration des alcalins sous le faisceau lors de l'analyse EDS (Brisset, 2012). La zone de précipités dans laquelle cette migration est observée est un gel de type C-A-S-H. C'est un matériau hydraté peu dense qui est donc sensible au faisceau incident. Aucune migration n'est observée dans le cœur non-hydraté. La migration des alcalins dans la zone précipité peut fausser la quantification de leur teneur de cette zone. Cette teneur était cependant trop faible pour être quantifiée sur les profils EDS, la migration du Na n'impacte donc pas les résultats présentés au Chapitre 3. Aucune migration n'est observée lors de la réalisation d'une image MEB ou d'une cartographie car les temps d'exposition au faisceau sont plus courts que lors de l'analyse EDS le long d'un profil.

Les cartographies montrent un appauvrissement de la couche modifiée en Si et Ca par rapport au cœur non-hydraté. Les produits d'hydratation sont principalement constitués de Si, Ca et Al ce qui correspond au gel de C-A-S-H présenté au Chapitre 3. Ce gel peut également contenir du Mg dont la faible teneur rendait l'identification difficile sur les profils de concentrations précédents. Des alcalins (Na et K) sont également présents dans la zone précipitée ce qui indique qu'ils sont relargués lors de l'hydratation. Le précipité de calcite CaCO_3 ou de portlandite Ca(OH)_2 discuté en Figure 3.10 est visible sur la cartographie du Ca (zone riche en Ca) car il s'agit du même échantillon.

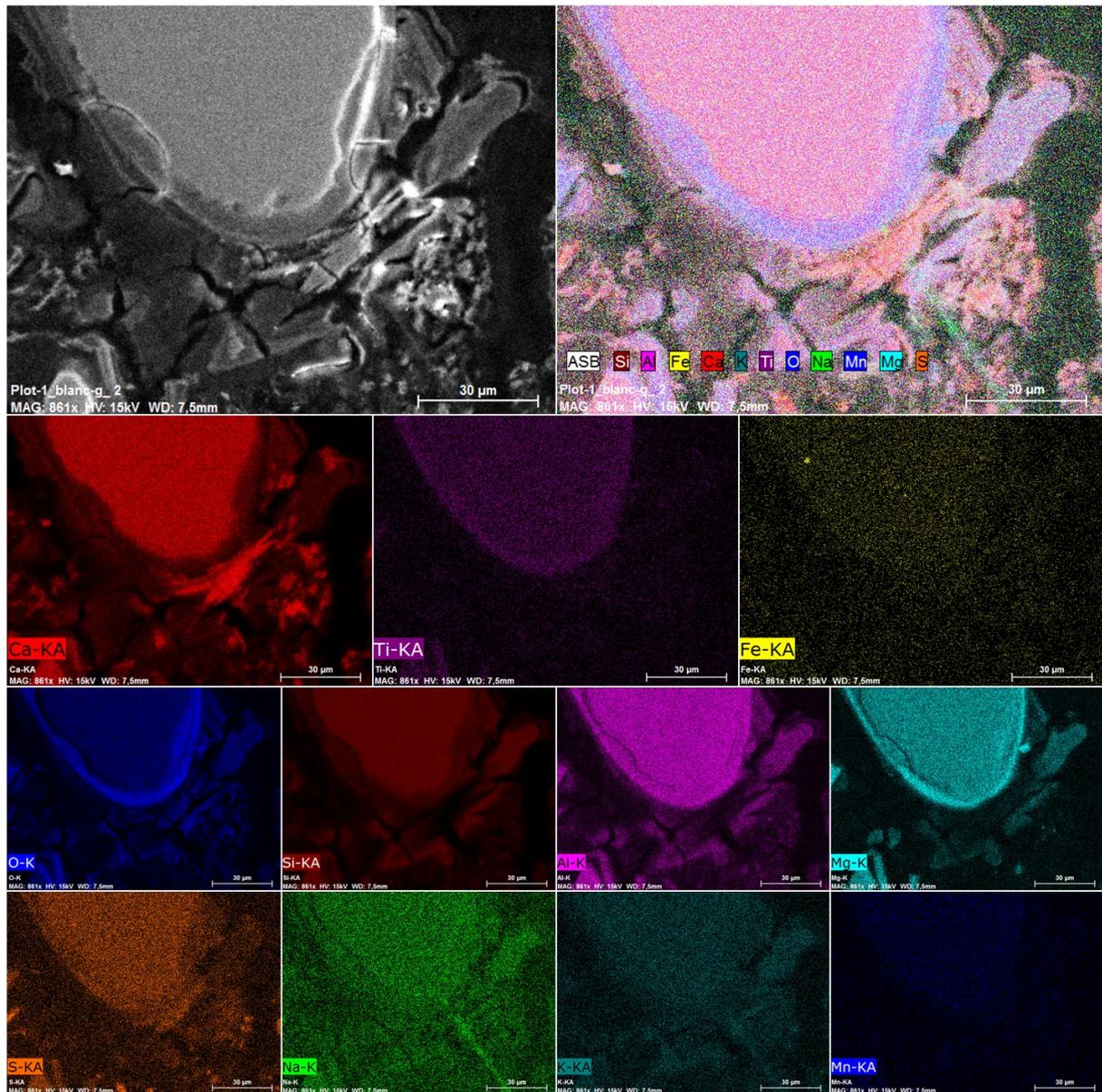


Figure A2.1 : (En haut à gauche) Image MEB d'une section d'un grain blanc partiellement hydraté du LI α . (En haut à droite) Cartographie EDS des différents éléments présents dans cette section. (Autres images) Cartographies élémentaires EDS de la section. Chaque cartographie élémentaire est présentée dans une couleur dont l'intensité augmente avec la teneur en l'élément.

Annexe A3. Calcul de l'incertitude sur la quantification d'un signal RPE

L'intensité des spectres RPE des échantillons est normalisée de la façon suivante :

$$I_{\text{normalisée échantillon}} = \frac{I_{\text{mesurée échantillon}}}{\text{gain} * \text{masse} * \text{facteur cavité} * \text{amplitude de modulation} * \text{facteur de Landé à la résonance}}$$

$$I_{n \text{ éch}} = \frac{I_{m \text{ éch}}}{G_{\text{éch}} * m_{\text{éch}} * f_{\text{éch}} * AM_{\text{éch}} * g_{\text{éch}}}$$

Avec $I_{n \text{ éch}}$ l'intensité normalisée, $I_{m \text{ éch}}$ l'intensité mesurée, G le gain, m la masse de l'échantillon, f le facteur de cavité lié à sa hauteur, AM l'amplitude de modulation et g le facteur de Landé à la résonance.

La double intégrale de l'intensité normalisée du signal de résonance est proportionnelle au nombre de spin à l'origine de cette résonance présents dans 1g d'échantillon (signal normalisé par la masse). Cette double intégrale du signal d'un échantillon est notée $\iint I_{n \text{ éch}}$.

$$N_{\text{spins } 1g \text{ éch}} = \alpha * \iint I_{n \text{ éch}}$$

Avec α une constante de proportionnalité et $N_{\text{spins } 1g \text{ éch}}$ le nombre de spin dans 1g d'échantillon.

Le Ti^{3+} possédant un unique spin non-apparié, le nombre de spins est égal au nombre d'atomes de Ti^{3+} :

$$N_{\text{spins } 1g \text{ éch}} = N_{Ti^{3+} 1g \text{ éch}}$$

D'où :

$$N_{Ti^{3+} 1g \text{ éch}} = \alpha * \iint I_{n \text{ éch}}$$

Afin de déterminer la valeur du facteur α et de pouvoir effectuer la quantification du Ti^{3+} , un échantillon de référence est utilisé. Il s'agit de d'un échantillon d'Alanine (Bruker ER 213 ASC) contenant $N_{\text{spin alanine}} = 1,75 * 10^{17} \pm 10\%$ spins dans un tube scellé. Le spectre RPE de cette référence est mesurée dans les mêmes conditions que les échantillons. Une résonance est observée à $g=2.0023$. L'intensité de ce signal est normalisée par le gain, la modulation d'amplitude, le facteur de cavité lié à sa hauteur et g puis intégré après soustraction du fond continu. Le signal n'est pas normalisé par la masse de l'échantillon de référence car la teneur en spin connue correspond à celle de tout l'échantillon et non pas à une concentration en spin/g. Ainsi :

$$I_{n \text{ alanine}} = \frac{I_{m \text{ alanine}}}{G_{\text{alanine}} * m_{\text{alanine}} * f_{\text{alanine}} * AM_{\text{alanine}} * g_{\text{alanine}}}$$

Et :

$$N_{\text{spins alanine}} = \alpha * \iint I_{n \text{ alanine}}$$

Il est ainsi possible d'écrire :

$$N_{Ti^{3+} \ 1g \ éch} = \left(\frac{N_{spins \ alanine}}{\iint I_n \ alanine} \right) * \iint I_n \ 1g \ éch$$

Soit :

$$N_{Ti^{3+} \ 1g \ éch} = \left(N_{spins \ alanine} * \frac{G_{alanine} * f_{alanine} * AM_{alanine} * g_{alanine}}{\iint I_m \ alanine} \right) * \frac{\iint I_m \ éch}{m_{éch} * G_{éch} * f_{éch} * AM_{éch} * g_{éch}}$$

D'où :

$$N_{Ti^{3+} \ 1g \ éch} = \frac{\iint I_m \ éch}{\iint I_m \ alanine} * \frac{G_{alanine}}{G_{éch}} * \frac{f_{alanine}}{f_{éch}} * \frac{AM_{alanine}}{AM_{éch}} * \frac{g_{alanine}}{g_{éch}} * \frac{1}{m_{éch}} * N_{alanine}$$

Il est ainsi possible de quantifier la teneur en Ti³⁺ de l'échantillon. Connaissant le pourcentage massique total de titane dans l'échantillon, il est également possible de calculer le ratio Ti³⁺/Ti(tot).

L'incertitude est calculée à partir des dérivées logarithmiques.

$$\frac{\Delta N_{Ti^{3+} \ 1g \ éch}}{N_{Ti^{3+} \ 1g \ éch}} = 2 * \left(\frac{\Delta \iint I_m}{\iint I_m} + \frac{\Delta G}{G} + \frac{\Delta f}{f} + \frac{\Delta AM}{AM} + \frac{\Delta g}{g} \right) + \frac{\Delta m}{m} + \frac{\Delta N_{alanine}}{N_{alanine}}$$

On considère :

- $\frac{\Delta I}{I} = 5\%$ incertitude sur la mesure et la double intégration déterminée à partir de l'écart entre deux spectres mesurés d'un même échantillon et entre les valeurs de double intégrale à 3700 et 3900G)
- $\frac{\Delta G}{G}$ et $\frac{\Delta AM}{AM}$ négligeables
- $\frac{\Delta m}{m} = 2\%$ incertitude sur la masse
- $\frac{\Delta f}{f} = 3\%$ incertitude liée à la tabulation de f et à la mesure de la hauteur de l'échantillon
- $\frac{\Delta g}{g} = 1\%$ incertitude sur le facteur de Landé
- $\frac{\Delta N_{alanine}}{N_{alanine}} = 10\%$ incertitude donnée par le fournisseur

Ce qui nous donne une incertitude $\frac{\Delta N_{Ti^{3+}}}{N_{Ti^{3+}}} = 30\%$

Annexe A4. Impact du degré d'oxydation du Ti sur les spectres XANES

Les spectres XANES au seuil K du Ti sont sensibles à l'environnement et la coordinance du Ti mais également à son degré d'oxydation. L'impact du degré d'oxydation du Ti sur les spectres XANES est étudié pour 5 échantillons contenant de proportions différentes de Ti^{3+}/Ti^{4+} , les deux espèces ayant la même coordinance (^{6}Ti). Ces échantillons de référence sont rappelés dans le Tableau A4.1. Les échantillons T1, T3 et T5 sont des laitiers de titane cristallisés, contenant 70 à 90% d'oxyde de titane, fournis par Etienne Balan.

	$Ti^{3+}/Ti(\text{total})$	Degré d'oxydation moyen du Ti
TiO₂ rutile	0	4,00
T1	0,10	3,90
T3	0,24	3,76
T5	0,34	3,66
Ti₂O₃	1	3,00

Tableau A4.1 : Echantillons de références contenant du Ti^{3+} et du Ti^{4+} en coordinance 6.

Les spectres XANES de ces 5 composés sont présentés en Figure A4.1. Ils sont composés d'un pré-pic multiple entre 4966 et 4976 eV et d'un seuil d'absorption vers 4980 eV qui seront détaillés plus loin. Différentes bandes composent la suite du XANES avec des pics à 4987,3 eV, 5000 eV, 5018,2 eV et pour Ti_2O_3 , des pics à 4986,7 eV, 4991,9 eV, 5004,2 eV, 5019,8 eV pour TiO_2 et des pics à 4986,8 eV, 5000 eV, 5020 eV pour T1 à 3. Les pics à plus hautes énergies sont larges et peu intenses, leur position exacte est donc difficile à déterminer.

Les seuils d'absorption de ces références sont présentés dans la Figure A4.2. Celui du rutile TiO_2 comporte un épaulement à 4980,7 eV. La position du seuil d'absorption dépend du degré d'oxydation du Ti, Ti^{4+} ayant un seuil plus haut en énergie que Ti^{3+} (Waychunas, 1987). Cette position peut être mesurée à mi-hauteur du seuil, pour $I=0,5$. Elle peut également être mesurée après l'épaulement du rutile, à $I=1$. L'évolution de ces deux positions en énergie avec le degré d'oxydation moyen du Ti dans l'échantillon est présentée en Figure A4.2 (droite). Dans les deux cas, la position du seuil varie linéairement avec le degré d'oxydation moyen du Ti ($R^2=0,94$ et $R^2=0,96$ pour les régressions linéaires). Rien n'indique cependant que cette variation puisse être transposée quantitativement aux composés pour lesquels le Ti a une autre coordinance. La position du seuil d'absorption ne permet donc pas de quantifier précisément la teneur en Ti^{3+} des échantillons de laitier. Cette quantification sera donc faite par RPE (voir 5.4.2).

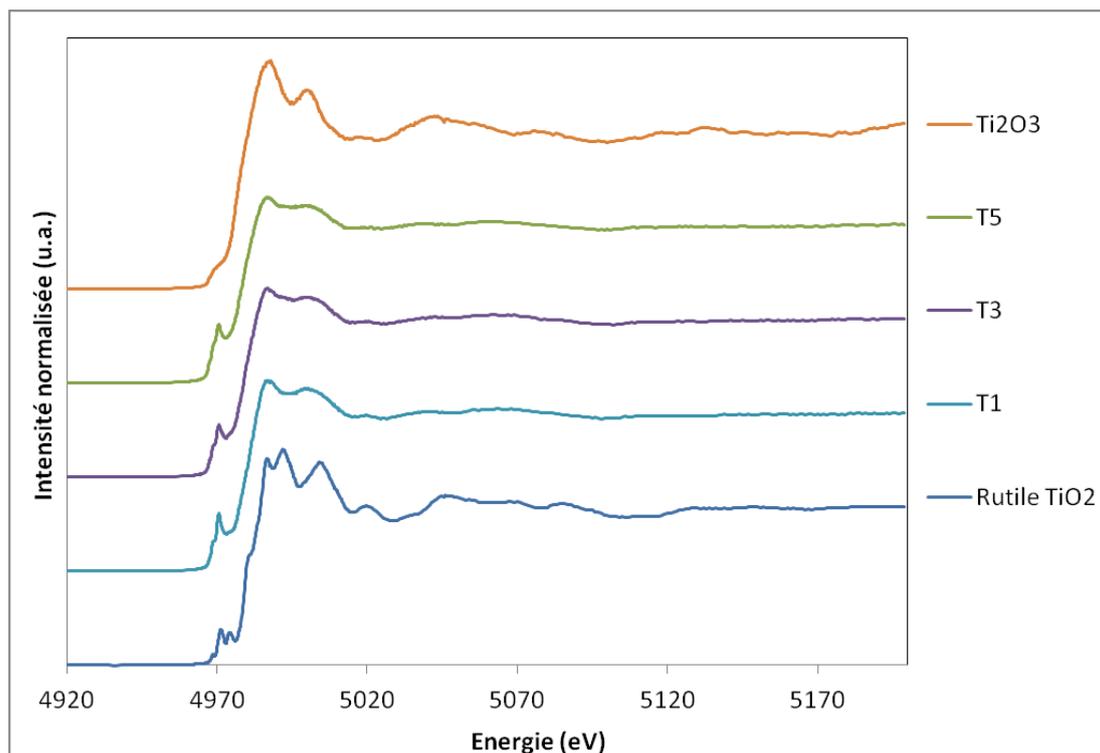


Figure A4.1 : Spectres XANES des références contenant du Ti^{3+} et du Ti^{4+} en coordinance 6.

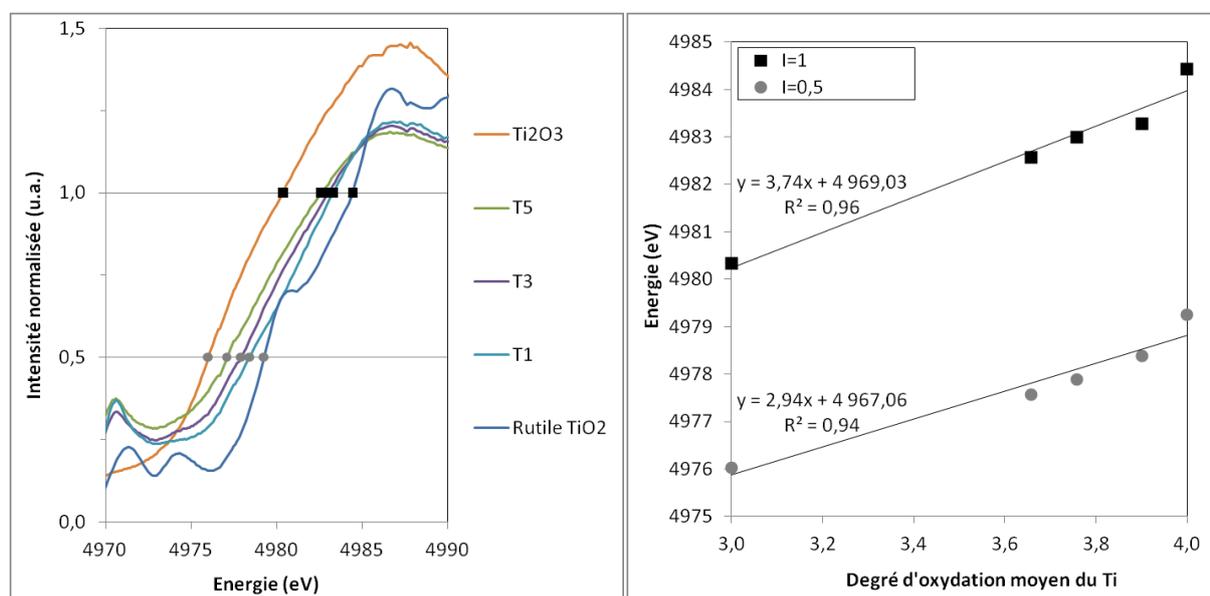


Figure A4.2 : (Gauche) Seuils d'absorption des spectres XANES des références contenant du Ti^{3+} et du Ti^{4+} en coordinance 6. (Droite) Variation de la position du seuil rapportée au travers de l'énergie à mi-hauteur du seuil (E telle que $I=0,5$) ou de l'énergie à laquelle l'intensité I vaut 1 en fonction du degré d'oxydation moyen du Ti.

Les droites correspondent aux régressions linéaires de chaque ensemble de points.

Les pré-pics des spectres XANES des 5 références sont présentés en Figure A4.3. Ils résultent de transitions $1s \rightarrow 3d$, les orbitales $3d$ pouvant être hybridées avec des orbitales $4p$ selon la symétrie du site. Ces pré-pics sont multiples. Pour les composés contenant majoritairement du Ti^{3+} le pré-pic est composé d'un pic α à 4967,4 eV, et des pics β et γ dont la position sera détaillée plus loin. Pour le rutile, il est composé des pics β et γ et d'un pic δ à 4974,5 eV. Ces observations sont en accord avec les travaux de de Villiers et al. (2008) qui attribuent le pic α uniquement au Ti^{3+} et le pic β à une superposition de contributions dues au Ti^{3+} et au Ti^{4+} . La position du pic β varie entre 4968,5 et 4968,9 eV et augmente quand la teneur en Ti^{3+} augmente. Celle du pic γ varie entre 4970,3 et 4971,3 eV et augmente quand la teneur en Ti^{4+} augmente. La présence du pic δ dans les échantillons T1, 3 et 5 est difficile à attester. S'il existe, comme le suggère le fait que ces échantillons ont une composition intermédiaire entre Ti_2O_3 et TiO_2 , son intensité est très faible.

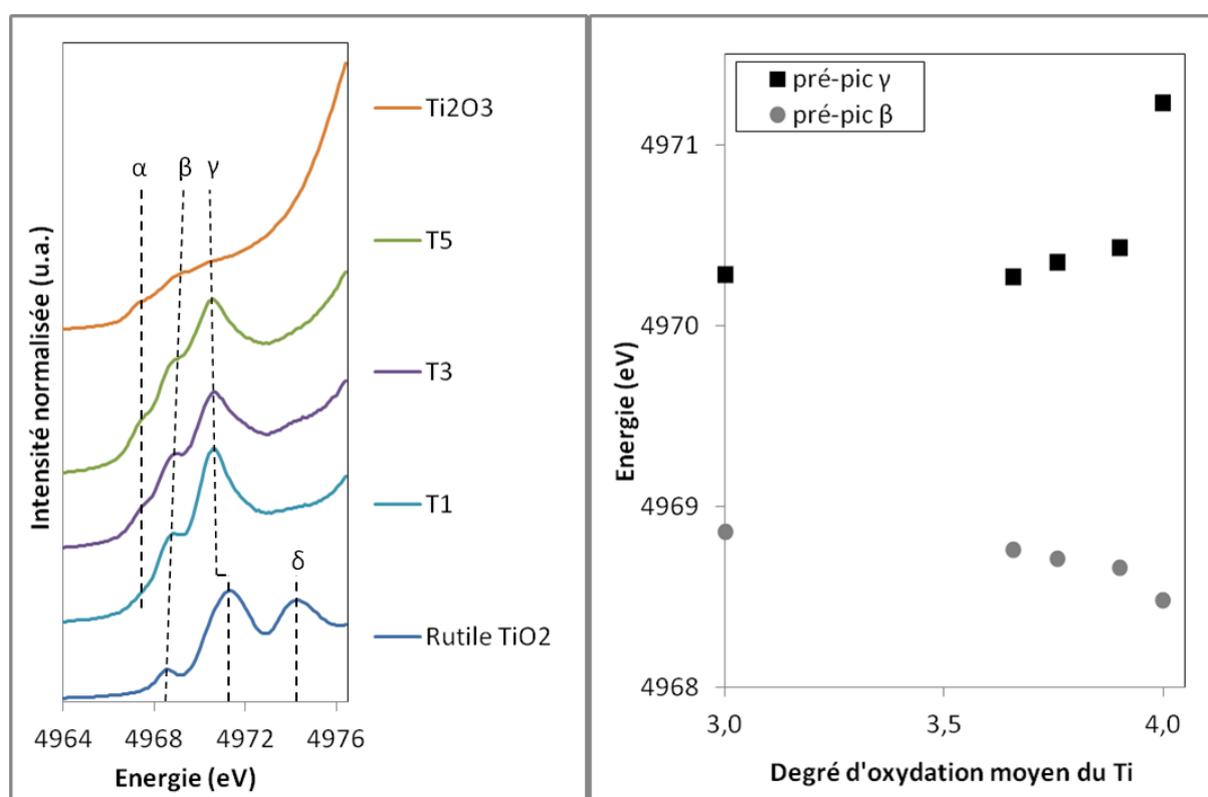


Figure A4.3 : Pré-pics des spectres XANES des références cristallisées contenant du Ti^{3+} et du Ti^{4+} en coordination 6.

Cette étude montre que les positions du seuil et du pré-pic du spectre XANES sont sensibles au degré d'oxydation du Ti. Il n'est cependant pas possible de quantifier les teneurs en Ti^{3+} et Ti^{4+} à partir de ces résultats si ces éléments ne se trouvent pas en coordination 6 comme ici.

Références des annexes

Brisset, F. (2012). *Microscopie électronique à balayage et microanalyses*, EDP sciences.

de Villiers, J., Balan, E., Calas, G., Bessinger, D., Eeckhout, S. et Glatzel, P. (2008). « The determination of Ti₂O₃ in titania slags: a comparison of different methods of analysis ». *Mineral Processing and Extractive Metallurgy* 117, 166- 170.

Waychunas, G. A. (1987). « Synchrotron Radiation Xanes Spectroscopy of Ti in Minerals: Effects of Ti Bonding Distances, Ti Valence, and Site Geometry on Absorption Edge Structure ». *American Mineralogist; (USA)* 72:1- 2.

Résumé

Le laitier de hauts-fourneaux est un sous-produit de l'industrie sidérurgique utilisé comme ajout cimentaire. Ce verre aluminosilicaté riche en calcium (Ca) possède des propriétés hydrauliques latentes. Il permet la fabrication de ciments au laitier ayant une faible empreinte carbone et une bonne résistance aux milieux agressifs.

L'objectif de cette thèse est, tout d'abord, d'étudier la structure vitreuse des laitiers et son impact sur les propriétés du matériau. Nous couplons des techniques chimiquement sélectives (XANES et EXAFS) à des techniques permettant une analyse moyenne du matériau (MEB, RPE, PDF) et complétons ces résultats expérimentaux par une modélisation. L'hydratation du laitier se fait par un mécanisme de dissolution-reprécipitation dans lequel le Ca joue un rôle prépondérant. Cet élément se trouve dans des environnements complexes et n'est pas réparti de façon aléatoire dans la structure vitreuse. Les sites du Ca forment un sous-réseau d'éléments modificateurs du réseau vitreux qui pourrait faciliter la dissolution du laitier.

Suite à cela, nous étudions la spéciation du titane (Ti) dans les laitiers. Cet élément, présent de façon mineure dans la composition, a été rapporté industriellement comme ayant un impact néfaste sur la résistance mécanique des mortiers contenant des ciments au laitier. Le Ti se trouve majoritairement en coordinance 5 dans les laitiers et il stabilise leur structure vitreuse. Ceci pourrait conduire à une perte de réactivité du matériau et être à l'origine des baisses de performances observées industriellement. Des tests de résistance à la compression sont réalisés sur micro-mortiers.

***Mots-clés :** laitier de hauts-fourneaux ; matériaux cimentaires ; verre ; structure ; aluminosilicates de calcium ; titane.*

Abstract

Blast-furnace slag is a by-product of steel industry used as a supplementary cementitious material. This calcium (Ca)-rich aluminosilicate glass has latent hydraulic properties. It can be used to make slag cements with low-carbon footprints and high resistances to aggressive environments.

The objective of this thesis is, first, to study the glassy structure of slags and its impact on the properties of the material. We use chemically selective techniques (XANES and EXAFS), medium-range analysis (SEM, EPR, PDF) and complete these results with a simulation. The hydration of slag is based on a dissolution-reprecipitation mechanism in which Ca plays a significant role. This element is in complex environments and is not randomly distributed in the glassy structure. The Ca sites form a modifier sublattice which could make the dissolution of the slag easier.

We, then, study the speciation of titanium (Ti) in the slags. This element is minimally present in the composition but according to industrial reports, it lowers the mechanical resistance of mortars containing slag cements. Ti is mainly five-fold coordinated and stabilizes the glassy structure. This could lead to a loss of reactivity of the material and cause the industrially observed performance deterioration. Compressive strength tests are performed on micro-mortars.

***Keywords:** blast-furnace slag; supplementary cementitious materials (SCM); glass; structure; calcium aluminosilicates; titanium.*