



HAL
open science

Valorisation des laitiers d'aciérie de conversion dans les liants hydrauliques routiers

Essia Belhaj

► **To cite this version:**

Essia Belhaj. Valorisation des laitiers d'aciérie de conversion dans les liants hydrauliques routiers. Sciences de l'ingénieur [physics]. Université Henri Poincaré - Nancy 1, 2010. Français. NNT : 2010NAN10130 . tel-01746395

HAL Id: tel-01746395

<https://hal.univ-lorraine.fr/tel-01746395v1>

Submitted on 19 Nov 2019

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.



AVERTISSEMENT

Ce document est le fruit d'un long travail approuvé par le jury de soutenance et mis à disposition de l'ensemble de la communauté universitaire élargie.

Il est soumis à la propriété intellectuelle de l'auteur. Ceci implique une obligation de citation et de référencement lors de l'utilisation de ce document.

D'autre part, toute contrefaçon, plagiat, reproduction illicite encourt une poursuite pénale.

Contact : ddoc-theses-contact@univ-lorraine.fr

LIENS

Code de la Propriété Intellectuelle. articles L 122. 4

Code de la Propriété Intellectuelle. articles L 335.2- L 335.10

http://www.cfcopies.com/V2/leg/leg_droi.php

<http://www.culture.gouv.fr/culture/infos-pratiques/droits/protection.htm>

THESE

Présentée par

Essia BELHAJ

En vue de l'obtention du titre de

Docteur de l'Université Henri Poincaré

Spécialité : **Sciences des matériaux**

**Valorisation des laitiers d'aciérie de conversion
dans les liants hydrauliques routiers**

Soutenue à huis clos le
08 décembre 2010

Membres du jury

Rapporteurs

L. Courard, Professeur, Université de Liège
J.-L. Gallias, Professeur, Université de Cergy-Pontoise

Examineurs

G. Arliguie, Professeur, UPS de Toulouse
C. Diliberto, Maître de Conférences, Université Henri Poincaré, Nancy
A. Lecomte, Professeur, Université Henri Poincaré, Nancy
G. Van Rompaey, Ingénieur Applications Ciments, Holcim Western Europe, Obourg

Invités

F. Didier, Directeur des Ventes Liant Routiers et Produits Spéciaux, Holcim France
F. Henin, Responsable Technique et Marketing Georoc, Holcim Western Europe, Obourg



Institut Jean Lamour - UMR 7198 - CNRS - Nancy-Université - UPV-Metz
CP2S – 207 Matériaux pour le Génie Civil
IUT Nancy Brabois, Le Montet
F-54601 – Villers-lès-Nancy



Société Holcim (France)
192 avenue Charles de Gaulle
F-92200 – Neuilly-sur-seine

A mes parents
A Marwen, Daly et Nadya
A Salma et Ines

Avant- Propos

Ce travail n'aurait pu aboutir sans la contribution de certaines personnes que je tiens à remercier pour leur aide précieuse.

Je tiens tout d'abord à exprimer toute ma reconnaissance à André Lecomte et Cécile Diliberto pour l'encadrement de ma thèse, pour le temps qu'ils m'ont consacré et pour la bonne ambiance de travail.

Mes remerciements s'adressent également à Frédéric Didier et Freddy Henin pour la confiance qu'ils m'ont accordée et leur soutien durant ces trois années de thèse. Je remercie aussi Gilles Van Rompaey pour l'intérêt qu'il a porté à mes travaux de recherche.

Par ailleurs, j'adresse mes remerciements à Madame Ginette Arliguie, Professeur à l'UPS de Toulouse, d'avoir présidé mon jury de thèse. Je suis aussi reconnaissante envers Monsieur Luc Courard, Professeur à l'Université de Liège et Monsieur Jean-Louis Gallias, Professeur à l'Université de Cergy-Pontoise, d'avoir rapporté et jugé ce travail.

J'adresse mes grands remerciements à tous les employés du laboratoire MAC à Holcim Obourg et plus particulièrement à mon amie Christine Sinigaglia pour m'avoir offert les meilleures conditions de travail lors de mes séjours à Obourg.

Je n'oublie pas tous mes collègues du LCSM et de l'IUT Génie Civil dont l'aide m'a été très précieuse et encourageante. Merci particulièrement à Lionel de m'avoir formée sur l'ATG et pour tous les conseils qu'il m'a donné et Jean-Michel pour sa bonne humeur contagieuse.

Je pense à tous mes amis qui au fil du temps ont construit ma famille française

Merci Pierric pour tous ces bons moments, tes blagues et ton amitié qui m'est très chère. Merci de m'avoir fait connaître Betty et Aline avec qui j'ai passé des soirées inoubliables.

Merci Aurélie pour toutes ces virées à Nancy et ailleurs et de m'avoir présenté ta chaleureuse famille.

Merci Mimi pour tous ces moments partagés au bureau et en dehors, pour avoir surmonté avec moi les doutes, les angoisses et le plaisir de fêter cette réussite.

Merci Nat et Vincent d'avoir eu la bonne idée de concevoir Ines. Son arrivée a embelli nos weekends et nos soirées.

Merci Flo pour ton amitié et pour la surprise le jour de ma soutenance.

Merci Popo de ton soutien depuis mes premiers jours à Nancy

Merci Véronique, mes pensées à toute ta famille

Je pense également à Fares, Gregory, Guillaume, Nabil, Romain, Stéphane, Thierry, ...

Mes remerciements à toutes les personnes qui ont participé de près ou de loin au bon déroulement de ce travail.

SOMMAIRE

Introduction	- 11 -
Nomenclature et notations cimentaires	- 17 -
Chapitre I : Notions générales et étude bibliographique	- 19 -
I-1. Laitiers d'aciéries de conversion.....	- 21 -
I-1.1. Origine et formation.....	- 21 -
I-1.1.1. Principe de fonctionnement d'un convertisseur à oxygène.....	- 21 -
I-1.1.2. Procédés de fabrication.....	- 23 -
I-1.2. Composition chimique.....	- 27 -
I-1.3. Domaines d'utilisations.....	- 29 -
I-1.3.1. Granulats pour les routes.....	- 29 -
I-1.3.2. Laitiers d'aciérie dans les liants hydrauliques.....	- 32 -
I-2. Liants hydrauliques.....	- 33 -
I-2.1. Fabrication.....	- 33 -
I-2.2. Composition chimique.....	- 34 -
I-2.2.1. Silicate tricalcique.....	- 34 -
I-2.2.2. Silicate bicalcique.....	- 35 -
I-2.2.3. Aluminate tricalcique.....	- 35 -
I-2.2.4. Alumino-ferrite tétracalcique.....	- 35 -
I-2.3. Mécanismes d'hydratation.....	- 35 -
I-3. Cas des liants hydrauliques routiers.....	- 37 -
I-3.1. Composition chimique.....	- 38 -
I-3.2. Propriétés requises.....	- 38 -
I-3.2.1. Propriétés mécaniques.....	- 39 -
I-3.2.2. Propriétés physiques.....	- 39 -
I-3.2.3. Propriétés chimiques – teneur en sulfate.....	- 39 -
I-3.3. Applications des liants hydrauliques routiers.....	- 40 -
I-4. Traitement de sol.....	- 40 -
I-4.1. Caractéristiques des sols.....	- 41 -
I-4.2. Traitement à la chaux.....	- 42 -
I-4.3. Traitement aux LHR.....	- 43 -
I-4.4. Traitement mixte chaux-liant hydraulique.....	- 43 -
I-4.5. Utilisation des coproduits industriels dans les LHR.....	- 43 -
I-4.5.1. Le laitier de haut fourneau LHF (S).....	- 44 -
I-4.5.2. Les cendres volantes CV.....	- 45 -
I-4.5.3. Liants hydrauliques routiers à base de LHF et/ou de CV.....	- 46 -
I-5. Conclusion.....	- 47 -

Chapitre II : Caractérisation physico-chimique des slag BOF.....	- 49 -
II-1. Introduction.....	- 51 -
II-2. Caractérisation chimique.....	- 52 -
II-2.1. Composition chimique et minéralogique.....	- 52 -
II-2.1.1. Composition en oxyde.....	- 52 -
II-2.1.2. Diffraction des rayons X.....	- 54 -
II-2.1.3. Cas du clinker et du LHF.....	- 56 -
II-2.1.4. Effet du vieillissement.....	- 57 -
II-2.1.5. Influence de la teneur en chaux initiale.....	- 58 -
II-2.2. Composition élémentaire des phases minérales.....	- 59 -
II-2.2.1. Arrangement des phases.....	- 59 -
II-2.2.2. Composition de la phase C_2S	- 61 -
II-2.2.3. Composition de la phase C_2F	- 61 -
II-2.2.4. Solutions solides.....	- 61 -
II-2.3. Phase vitreuse.....	- 62 -
II-2.3.1. Microscope Electronique à Transmission MET.....	- 62 -
II-2.3.2. Recristallisation du laitier au four.....	- 63 -
II-2.3.3. Conclusion.....	- 65 -
II-2.4. Quantification minéralogique.....	- 66 -
II-2.4.1. Dosage de la chaux par la méthode Leduc.....	- 66 -
II-2.4.2. Analyse ATG-ATD.....	- 68 -
II-2.4.3. Dosage du fer (C_2F , FeO).....	- 70 -
II-2.4.4. Extraction à l'acide salicylique.....	- 73 -
II-2.4.5. Bilan des phases.....	- 75 -
II-2.4.6. Etude thermodynamique des phases des laitiers d'aciérie.....	- 75 -
II-3. Propriétés physiques.....	- 77 -
II-3.1. Aptitude au broyage.....	- 77 -
II-3.1.1. Comparaison entre 4 laitiers d'aciérie de deux origines différ.....	- 78 -
II-3.1.2. Broyabilité laitiers d'aciérie / le K et le LHF.....	- 80 -
II-3.1.3. Conclusion.....	- 82 -
II-3.2. Finesse et masse volumique absolue.....	- 82 -
II-3.3. Evolutivité des slag BOF dans le temps.....	- 83 -
II-3.3.1. Suivi de l'évolution à deux températures différentes.....	- 83 -
II-3.3.2. Conclusion.....	- 84 -
II-4. Conclusion.....	- 84 -
Chapitre III : Etude du comportement hydraulique des slag BOF.....	- 87 -
III-1. Introduction.....	- 89 -
III-2. Confection des pâtes pures de laitiers d'aciérie.....	- 91 -
III-2.1. Paramètres des essais.....	- 91 -
III-2.2. Détermination du rapport e/p pour atteindre la consistance normale... ..	- 92 -
III-2.3. Extinction de la chaux vive.....	- 94 -
III-2.3.1. Procédure d'extinction.....	- 94 -
III-2.3.2. Extinction des laitiers d'aciérie.....	- 95 -
III-2.4. Résumé.....	- 97 -
III-3. Hydratation des laitiers d'aciérie en atmosphère humide.....	- 97 -
III-3.1. Caractérisation chimique des hydrates.....	- 98 -
III-3.1.1. Interprétation de l'hydratation à différentes températures.....	- 101 -
III-3.1.2. L'épidote.....	- 102 -

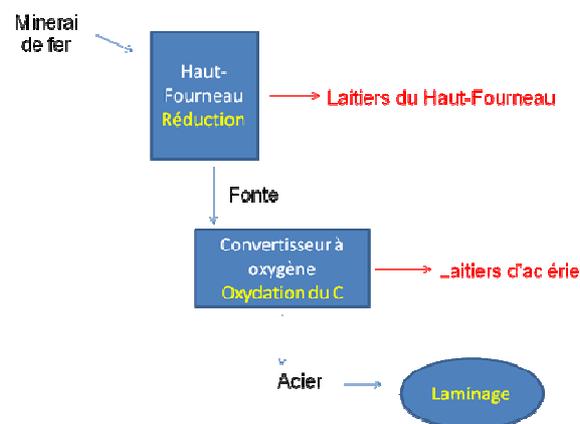
III-3.1.3.	Le silicate de calcium (avec Fe et Al) hydraté	- 104 -
III-3.1.4.	Les CSH.....	- 104 -
III-3.2.	Microscopie électronique à balayage.....	- 106 -
III-3.3.	Résistances mécaniques à la compression.....	- 106 -
III-3.4.	Interprétation.....	- 110 -
III-3.5.	Conclusion.....	- 112 -
III-4.	Hydratation des laitiers d'aciérie sous eau.....	- 113 -
III-4.1.	Gonflement des pâtes.....	- 113 -
III-4.2.	Résistances mécaniques.....	- 114 -
III-4.3.	Amélioration de la procédure d'extinction.....	- 114 -
III-4.3.1.	Extinction manuelle sur poudre.....	- 115 -
III-4.3.2.	Essais d'extinction sur pâte.....	- 115 -
III-4.4.	Conclusion.....	- 117 -
III-5.	Activation des laitiers d'aciérie.....	- 117 -
III-5.1.	Accélérateurs étudiés.....	- 118 -
III-5.2.	Caractérisation des hydrates.....	- 119 -
III-5.3.	Résistances mécaniques à la compression.....	- 120 -
III-5.4.	Conclusion.....	- 121 -
III-6.	Conclusion.....	- 121 -
Chapitre IV : Etude de mélanges à base de slag BOF.....		- 123 -
IV-1.	Introduction.....	- 125 -
IV-2.	Caractérisations des matières premières utilisées.....	- 126 -
IV-2.1.	Clinker (K).....	- 126 -
IV-2.2.	Laitier du haut fourneau (S).....	- 127 -
IV-2.3.	Cendres volantes (Va).....	- 128 -
IV-2.4.	Anhydrite (Cs).....	- 130 -
IV-3.	Activation des matières premières.....	- 131 -
IV-3.1.	Clinker activé à 5°C et 20°C.....	- 131 -
IV-3.1.1	Diffractogrammes de rayons X.....	- 131 -
IV-3.1.2.	Observations par Microscopie Électronique à Balayage.....	- 133 -
IV-3.1.3.	Résistances mécaniques à la compression et bilan.....	- 134 -
IV-3.2.	Laitier de haut fourneau activé à 5°C et 20°C.....	- 134 -
IV-3.2.1.	Diffractogrammes de rayons X.....	- 134 -
IV-3.2.2.	Micrographies MEB.....	- 136 -
IV-3.2.3.	Résistances mécaniques à la compression et bilan.....	- 136 -
IV-3.3.	Laitier d'aciérie C1 activé à 5°C et 20°C.....	- 137 -
IV-3.3.1.	Diffractogrammes de rayons X.....	- 137 -
IV-3.3.2.	Résistances mécaniques à la compression et bilan.....	- 139 -
IV-3.4.	Cendres volantes activées à 5°C et 20°C.....	- 139 -
IV-3.4.1.	Diffractogrammes de rayons X.....	- 140 -
IV-3.4.2.	Micrographies MEB.....	- 141 -
IV-3.4.3.	Résistances mécaniques à la compression et bilan.....	- 141 -
IV-3.5.	Conclusion.....	- 142 -
IV-4.	Étude des différents liants.....	- 142 -
IV-4.1.	Formulations des liants hydrauliques routiers étudiés.....	- 142 -
IV-4.1.1.	Liants hydrauliques routiers activés par NaCl.....	- 143 -
IV-4.1.2.	Liants routiers activés par le chlorure de calcium CaCl ₂	- 144 -
IV-4.2.	Étude sur pâtes pures à 20°C.....	- 144 -
IV-4.2.1.	Contribution des laitiers d'aciérie.....	- 145 -

IV-4.2.2.	Activation par NaCl.....	- 148 -
IV-4.2.3.	Effets de CaCl ₂ , de D2, et contribution des LHF et CV.....	- 153 -
IV-4.2.4.	Conclusion.....	- 156 -
IV-4.3.	Étude sur pâtes pures des liants hydrauliques routiers à 5°C.....	- 157 -
IV-4.3.1.	Contribution des laitiers d'aciérie.....	- 157 -
IV-4.3.2.	Activation par NaCl.....	- 159 -
IV-4.3.3.	Conclusion.....	- 162 -
IV-4.4.	Étude sur mortier.....	- 163 -
IV-4.4.1.	Influence de la teneur en slag BOF sur les LHR activés.....	- 164 -
IV-4.4.2.	Comparaison des effets de NaCl et du CaCl ₂	- 165 -
IV-4.4.3.	Influence de l'origine du slag BOF.....	- 165 -
IV-4.4.4.	Contribution du LHF et des CV.....	- 166 -
IV-4.4.5.	Résumé.....	- 167 -
IV-5.	Conclusion.....	- 168 -
Chapitre V : Application semi-industrielle : traitement de sol au LHR.....		- 169 -
V-1.	Introduction.....	- 171 -
V-2.	Matériaux et méthodes.....	- 172 -
V-2.1.	Liants étudiés.....	- 172 -
V-2.2.	Traitement de sol.....	- 173 -
V-2.3.	Confection des éprouvettes.....	- 174 -
V-2.4.	Essais de traction indirecte.....	- 175 -
V-3.	Résultats et interprétation.....	- 177 -
V-3.1.	Effet de la teneur de slag BOF.....	- 177 -
V-3.2.	Effet de l'activation par NaCl.....	- 179 -
V-3.3.	Comparaison de l'activation par NaCl et CaCl ₂	- 181 -
V-3.4.	Utilisation d'une deuxième source de laitier d'aciérie.....	- 181 -
V-3.5.	Contribution LHF – CV.....	- 183 -
V-4.	Conclusion.....	- 183 -
Conclusion et Perspectives.....		- 185 -
Bibliographie.....		- 191 -

INTRODUCTION

La valorisation des coproduits industriels (laitiers métallurgiques, cendres volantes des centrales thermiques...) dans le domaine du génie civil est une priorité dans le contexte du développement durable. Elle permet de préserver les ressources naturelles tout en évitant la mise en dépôt définitif de ces matériaux, souvent problématique pour l'environnement.

Le terme générique de laitier englobe deux grandes familles de coproduits, comme schématisé ci-après :



- les laitiers des hauts-fourneaux. Ils sont issus de la transformation des minerais de fer en fonte et ils sont presque exclusivement utilisés aujourd'hui par les cimentiers pour la fabrication de certains liants hydrauliques,

- les laitiers d'aciérie. Ils sont issus de la conversion de la fonte en acier et ils sont peu valorisés dans leur grande majorité (stockés à proximité des usines). Ces laitiers font l'objet de mes travaux de thèse.

Le principe de la conversion de la fonte en acier consiste à réduire la teneur en carbone par soufflage d'oxygène. Au cours du procédé, de la chaux est introduite dans le convertisseur pour fixer les éléments indésirables contenus dans la fonte et pour protéger les briques réfractaires du four. A la fin de la conversion, les laitiers surnageant sont séparés de l'acier par gravimétrie. 100 à 200 kg sont ainsi générés par tonne d'acier. A titre d'exemple, il a été produit en France, en 2005, 1,2 millions de tonnes de ces matériaux [MAHIEUX, 2008].

Les laitiers d'aciérie sont encore peu valorisés au regard de leur propriétés : l'agriculture en consomme une faible quantité en amendement pour neutraliser l'acidité des sols ; les techniques routières en consomment aussi sous forme de remblais et de granulats car ces matériaux ont une bonne résistance mécanique et un coût peu élevé. Mais cette utilisation est restreinte car la chaux libre qu'ils contiennent provoque des expansions volumiques incontrôlées [CAIJUN et *al.*, 2000]. Signalons que des études pour quantifier leur dégradation et leur gonflement, et pour optimiser leur emploi sous forme de mélanges granulaires, ont été réalisées récemment [DAO, 2010], [LECOMTE et *al.*, 2010^{a,b,c}].

La valorisation des laitiers d'aciérie dans certains liants hydrauliques peut aussi être envisagée, car ils contiennent une certaine quantité de silice et de chaux notamment. Ils ont cependant des propriétés hydrauliques médiocres, en raison de leur forte teneur en oxyde de fer et de la quasi-absence de silicate tricalcique [MURPHY, 1997]. De plus, la wüstite ($Fe_{1-x}O$), qui est l'une des phases majeures de ces laitiers, ne réagit pas, a priori, au contact de l'eau. D'autre part, lorsque ces matériaux sont finement broyés, l'oxyde de calcium qu'ils contiennent réagit avec l'humidité de l'air pour donner de la chaux éteinte $Ca(OH)_2$ qui, elle-même, se carbonate ensuite au contact du CO_2 ambiant pour former du carbonate de calcium $CaCO_3$. De ce fait, la teneur en CaO diminue au cours du temps et peut engendrer un ralentissement ou une modification de la réactivité de ces matériaux évolutifs.

Ce travail de recherche vise les possibilités de valoriser les laitiers d'aciérie en tant que constituant des liants hydrauliques routiers, en les combinant au clinker et à d'autres coproduits industriels. Le sujet comporte deux volets complémentaires :

- l'étude de la caractérisation physico-chimique et de la variabilité de composition des laitiers d'aciérie, à partir d'une variété d'échantillons provenant de plusieurs aciéries du Nord de l'Europe. Une méthodologie complète de caractérisation de ces matériaux a été développée, à partir notamment des moyens de la chimie minérale. Leur comportement

hydraulique a été étudié sur des pâtes pures. Ces travaux ont été complétés par des essais d'activation thermique et/ou chimique. L'objectif est d'expliquer les mécanismes réactionnels et de prédire, à partir de la composition minéralogique, le potentiel hydraulique latent des laitiers d'aciérie.

- l'élaboration de liants hydrauliques routiers. Elle a consisté en la confection de plusieurs liants incorporant des laitiers d'aciérie sélectionnés à l'issue de l'étude précédente, et à mesurer leurs propriétés mécaniques selon les principes de la normalisation. Cette étude a été complétée par des essais sur pâtes pures, sur mortiers et en traitement de sol. L'objectif est de déterminer la contribution des laitiers d'aciérie dans les performances des liants routiers, à court, moyen et à long terme.

Le mémoire de thèse comporte cinq chapitres.

Le premier, intitulé « Notions générales et étude bibliographique », présente les principales caractéristiques chimiques, minéralogiques et physiques des laitiers d'aciérie ainsi que leurs domaines actuels d'utilisation. Un rappel concernant les mécanismes d'hydratation des liants hydrauliques est ensuite proposé, ainsi qu'une présentation de la nature et des applications propres aux liants hydrauliques routiers. Une troisième partie porte sur l'utilisation actuelle des coproduits industriels dans les liants hydrauliques routiers.

Le second chapitre s'intéresse aux propriétés chimiques et physiques des laitiers d'aciérie, à partir d'une méthodologie complète de caractérisation et quantification des phases minérales. Une étude de l'aptitude au broyage de ces matériaux, comparée à celle du clinker et du laitier de haut fourneau, est aussi présentée, en relation avec leur composition chimique. L'évolutivité de la fraction fine est étudiée également dans ce chapitre.

L'étude du comportement hydraulique des laitiers d'aciérie fait l'objet du troisième chapitre. Les essais mécaniques ont été réalisés sur des pâtes pures conservées à différentes températures en atmosphère humide ou sous eau, jusqu'à différentes échéances. Une étude du rôle de l'extinction préalable de la chaux vive contenue dans la poudre est aussi présentée, ainsi que les résultats d'essais d'activation, avec différents adjuvants.

Le quatrième chapitre présente les résultats obtenus sur pâtes pures et sur mortier de plusieurs liants hydrauliques routiers obtenus par mélange de laitiers d'aciérie avec du clinker

et d'autres coproduits industriels : laitier de haut fourneau et cendres volantes. Ce chapitre comporte plusieurs parties:

- caractérisation des matières premières utilisées dans les mélanges et étude de leur activation chimique,
- formulation des mélanges à base de laitiers d'aciérie, en présence ou non d'activant chimique, et paramètres de confection de ces liants hydraulique routiers,
- étude sur mortier des mélanges,
- étude sur pâtes pures des liants hydrauliques confectionnés à 20°C,
- étude sur pâtes pures des liants hydrauliques confectionnés à 5°C.

Le cinquième chapitre, intitulé « Traitement de sol aux liants hydrauliques routiers », correspond à une application pré-industrielle de ce travail de recherche. Les paramètres des essais de traitement de sol sont présentés tout d'abord. Suivent les résultats et les interprétations des tests réalisés à 20 et 5°C, durant 180 jours.

Un bilan récapitulatif des principaux résultats obtenus est présenté dans la conclusion. Des perspectives scientifiques et industrielles sont également exposées afin de confirmer la possibilité de valoriser les laitiers d'aciérie dans les liants hydrauliques routiers.

Nomenclature

Matériaux cités dans le projet de norme PR NF EN 13282

- clinker (***K***)
- Laitiers d'aciérie de conversion : slag BOF (***Sb***)
- Laitiers de haut fourneau : Granulated blastfurnace slag (***S***)
- Cendres volantes silico-alumineuse : siliceous fly ash (***Va***)
- Sulfate de calcium : (***Cs***)

Notations cimentaires (notation de Bogue)

- CaO : ***C***
- Al₂O₃ : ***A***
- H₂O : ***H***
- SiO₂ : ***S***
- Fe₂O₃ : ***F***
- MgO : ***M***
- SO₄ : ***S̄***
- TiO₂ : ***T***

Chapitre I :

Notions générales et étude bibliographique

I.1 Laitiers d'aciéries de conversion

I.1.1 Origine et formation

Les laitiers d'aciérie sont des coproduits de l'élaboration de l'acier. Selon la filière de fabrication, on distingue :

- les laitiers d'aciérie électrique, obtenus lors de la fabrication de l'acier à partir de la ferraille, essentiellement dans un four électrique à arc,
- les laitiers d'aciérie de conversion, issus de la conversion de la fonte en acier dans un convertisseur à oxygène. Leur dénomination en anglais est « Basic Oxygen Furnace slag » ou BOF Slag. Dans ce document, ces produits sont appelés Slag BOF et repérés par le symbole (Sb), conformément au projet de pré-norme européenne PR NF EN 13282.

La composition chimique des laitiers d'aciérie dépend fortement des matières premières utilisées (fonte, ferraille...) et des produits ou composés chimiques ajoutés au cours du procédé de fabrication. Selon la filière, ces matériaux peuvent donc avoir des caractéristiques différentes. Ce travail de recherche s'intéresse plus particulièrement aux laitiers d'aciérie de conversion (Slag BOF).

I.1.1.1 Principe de fonctionnement d'un convertisseur à oxygène

L'élaboration de l'acier se fait par affinage de la fonte produite par fusion des minerais de fer dans un haut fourneau. Rappelons que la fonte est riche en carbone et qu'elle est, de ce fait, très fragile pour de nombreuses applications.

La réduction de la teneur en carbone ou encore l'affinage de la fonte se fait par soufflage d'oxygène dans le convertisseur (voir figure I-1). La fonte en fusion est placée dans le convertisseur avec des ferrailles de récupération chargées en quantité calculée pour absorber l'énergie excédentaire dégagée par les réactions d'oxydations. L'injection de l'oxygène provoque une réaction immédiate et violente due à la décarburation selon les deux équations suivantes :

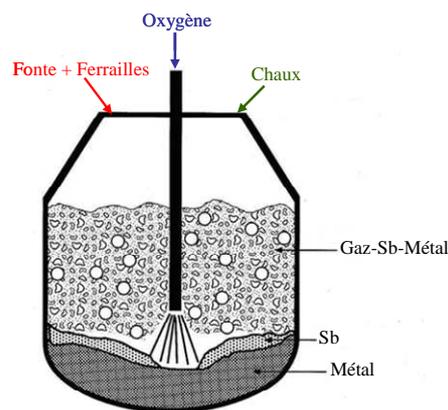


Figure I. 1 - Schéma de principe de la conversion de la fonte en acier

Durant la conversion, de la chaux est également introduite pour protéger les briques réfractaires du four de l'acidité du mélange, et pour fixer dans le laitier les éléments indésirables tels que le phosphore, le silicium et les sulfures. Les réactions d'affinage qui en découlent sont :

- la désiliciation





- la déphosphoration



- la désulfuration



Des fondants sont également introduits pour accélérer la formation du laitier lors de l'affinage et pour le fluidiser. Les produits les plus couramment utilisés par les aciéristes sont : la fluorine CaF_2 souvent utilisée pour améliorer l'aptitude de cuisson du cru [ALTUN, 1999] ; la bauxite ou les pailles de laminoirs.

Lorsque le taux de carbone souhaité est atteint dans le bain en fusion, divers ajouts chimiques sont introduits dans le convertisseur pour obtenir la nuance d'acier souhaitée. Le laitier d'aciérie de conversion contient donc des minéraux qui étaient présents dans la fonte initialement et la fraction minérale des ajouts chimiques servant à obtenir la nuance d'acier élaborée.

A la fin de la conversion, le laitier est séparé de l'acier par différence de densité. Il est ensuite déversé dans des fosses à l'air libre où il refroidit lentement. Parfois il est aspergé d'eau, sans qu'il s'agisse réellement d'une trempe. Le maximum de ferraille est ensuite récupéré mécaniquement ou magnétiquement et la roche obtenue est concassée et criblée. En moyenne, de 100 à 200 kg de laitier est généré par tonne d'acier.

I.1.1.2 Procédés de fabrication

Trois procédés sont distingués selon leur mode d'insufflation :

I.1.1.2.1 Le procédé Linz-Donawitz (LD)

Dans le procédé LD, l'oxygène pur est introduit au moyen d'une lance verticale au-dessus du bain de fonte liquide contenue dans un convertisseur (figure I. 2) [TRENTINI, 1991], [RIBOUD, 1986]. En cours d'affinage, plusieurs phases coexistent et réagissent à leurs interfaces : le métal liquide, les ferrailles, le laitier, les fondants, le revêtement réfractaire, l'oxygène et les oxydes de carbone. Le laitier est le plus souvent hétérogène, comprenant une phase liquide et des composés solides : chaux non encore dissoute, silicate dicalcique, silico-phosphate de chaux dans le cas des fontes phosphoreuses...

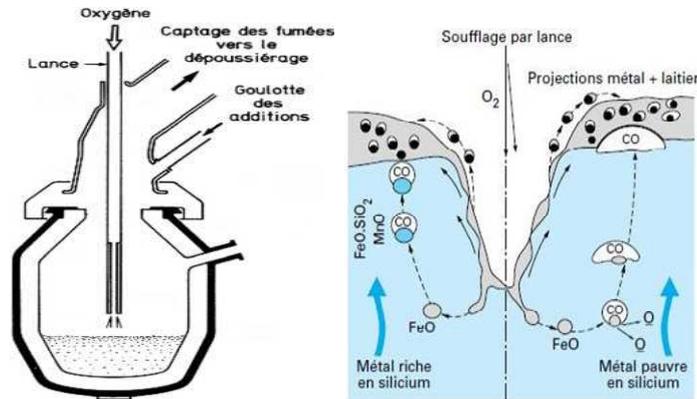


Figure I. 2 - Principe de fonctionnement du procédé LD [TRENTINI, 1991] [RIBOUD, 1986]

Plusieurs types d'actions se produisent autour du jet d'oxygène suivant l'impulsion du jet et la hauteur de la lance :

- création d'une dépression dans la surface du bain métallique,
- agitation mécanique, seulement en surface et au voisinage du jet. Elle n'assure pas une circulation suffisante du métal pour bien homogénéiser le bain et amener, dans les zones de réaction, du métal non encore affiné. Il en résulte qu'en fin d'opération, dans les procédés sans brassage, le métal est dans l'ensemble assez loin de l'équilibre avec le laitier.

Les études ont montré que tout l'oxygène gazeux arrivant au voisinage immédiat du bain métallique réagit instantanément, provoquant une élévation de la température qui atteint

2000 à 2300 °C dans la zone d'impact. Dans ces conditions, il est considéré que tous les éléments oxydables - Fe, Si, C, Mn, Cr, etc. -, présents dans les couches voisines de la surface, sont oxydés en totalité, formant un laitier primaire très riche en fer qui constitue le véhicule de l'oxygène pour les diverses réactions d'affinage.

I.1.1.2.2 Le procédé Loire-Wendel-Sprunk (LWS)

L'action mécanique du jet d'oxygène insufflé par la lance dans le procédé LD a un effet en surface seulement, au voisinage du jet qui crée un courant se dirigeant vers les parois. L'homogénéisation du bain métallique n'est donc pas assurée avec le seul soufflage par le haut, ce qui explique les écarts à l'équilibre métal-laitier constatés en LD.

Dans le but d'éviter cet inconvénient, le procédé LWS utilise des tuyères réparties dans le fond du convertisseur pour insuffler de l'oxygène pur [BISANTI, 2003], [RIBOUD, 1986]. Ces tuyères sont composées de deux tubes concentriques avec injection d'un fluide protecteur dans l'espace annulaire compris entre le tube externe et le tube interne par lequel arrive l'oxygène.

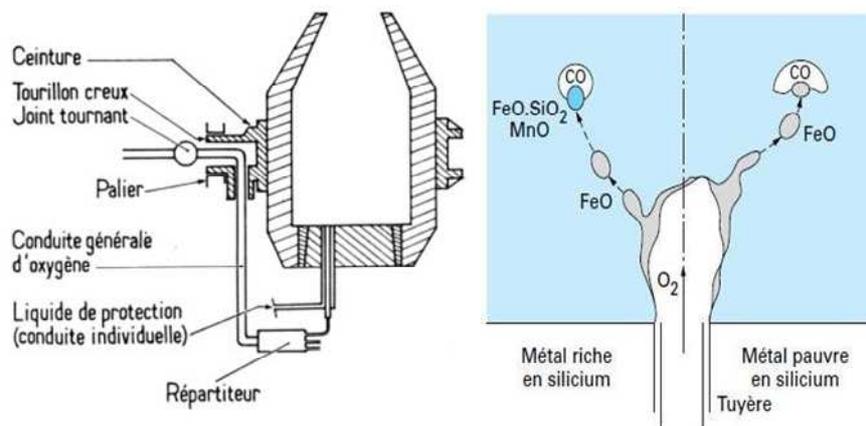


Figure I. 3 - Principe de fonctionnement du procédé LWS [BISANTI, 2003] [RIBOUD, 1986]

Dans ce procédé, l'oxygène à la sortie des tuyères pénètre dans le bain métallique et est absorbé instantanément en réagissant avec le fer fondu et les impuretés telles que Si, P, S... Une myriade de bulles d'oxydes de fer se forme et monte vers la surface du bain. Dans leur trajet, ces bulles d'oxydes seront réduites par des oxydes issus des processus de désilicium,

déphosphoration, désulfuration et d'oxydation de manganèse pour former des gouttelettes de métal, accrochées à une bulle de monoxyde de carbone (CO) en croissance et des gouttelettes du laitier primaire.

Ces réactions d'affinage sont considérablement multipliées à l'interface métal-laitier, ce qui explique la vitesse de conversion.

En résumé si l'on cherche à comparer les deux types d'affinage à l'oxygène (LD ou LWS), on peut dire que:

- le soufflage par le haut (LD) présente l'avantage d'une bonne tenue des réfractaires et d'une certaine souplesse dans la proportion de ferrailles refondues grâce à la possibilité de jouer sur le taux de transformation du CO en CO₂ ; par contre, les conditions d'équilibre métal-laitier ne sont pas bien remplies, car le brassage provient essentiellement de la décarburation ;
- le soufflage par le bas (LWS), de son côté, présente les avantages de ne former le laitier qu'en fin d'opération et d'assurer un état proche de l'équilibre laitier-métal grâce au brassage par les gaz traversant le bain ; par contre, le taux de transformation du CO en CO₂ reste faible, d'où une moindre quantité de ferrailles refondues. De plus, l'existence de tuyères dans le fond du convertisseur pose des problèmes de tenue des réfractaires.

Dans le but de bénéficier de tous les avantages des deux procédés mentionnés précédemment, un procédé mixte a été imaginé vers 1980.

I.1.1.2.3 Le procédé mixte

Ce procédé consiste à équiper le fond des convertisseurs LD de dispositifs d'injection de gaz inerte assurant un brassage plus ou moins puissant [TRENTINI, 1991]. Le bain métallique (fonte) est soumis en même temps à la décarburation provoquée par le soufflage simultané d'oxygène en haut et en bas du convertisseur, et au brassage réalisé par le soufflage du gaz inerte (propane, butane...) ou liquide (fioul ou dioxyde de carbone) au fond du convertisseur.

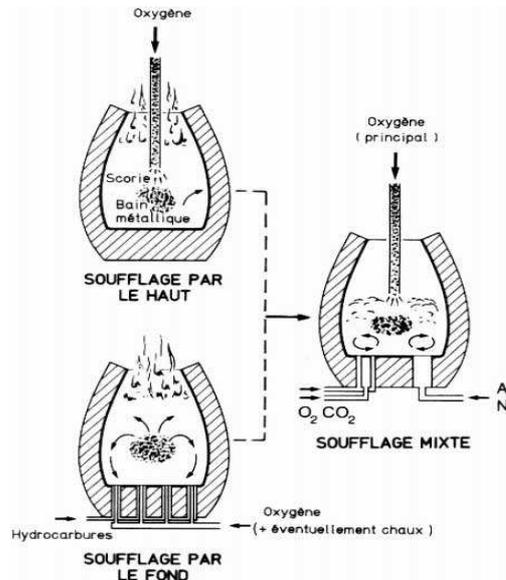


Figure I. 4 - Principe de fonctionnement du procédé mixte [TRENTINI, 1991]

L'amélioration de l'affinage s'exprime par :

- des teneurs finales en soufre, phosphore et oxygène plus faibles,
- une teneur en manganèse plus forte,
- un meilleur rendement en fer,
- des projections et débordements diminués,
- un meilleur équilibre laitier-métal.

1.1.2 Composition chimique

La composition chimique moyenne des slag BOF est de 45 à 60% en CaO, 10 à 15% en SiO₂, 1 à 5% en Al₂O₃, 7 à 20% en FeO et de 3 à 13% en MgO [TSAKIRIDIS, 2007]. En retenant les trois oxydes caractéristiques des ciments - CaO, SiO₂ et Al₂O₃ -, ils se placent dans le diagramme ternaire à proximité du clinker (figure I. 5). Cependant ils sont plus riches en fer et la chaux n'est que partiellement combinée ; par conséquent, ils présentent une minéralogie différente du clinker, avec une teneur importante en chaux libre.

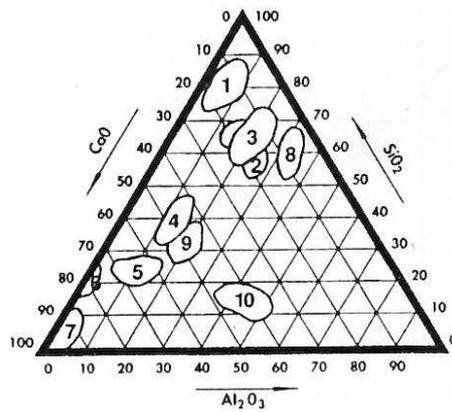


Figure I. 5 - Diagramme ternaire CaO-SiO₂-Al₂O₃
1-verre, 2-basaltes, 3-pouzzolanes, 4-LHF, 5-clinker, 6-Slag BOF, 7-chaux,
8-CV silico-alumineuse, 9-CV sulfo-calciq, 10-ciment alumineux

Les phases minérales prédominantes dans les slag BOF sont données dans le tableau I. 1. Ce tableau donne aussi les températures de fusion de ces phases à l'état pur. Certaines phases sont communes à celles présentes dans les ciments, en proportion toutefois différente [MURPHY, 1997]. En particulier les laitiers d'aciérie sont pauvres en C₃S et en C₄AF ; la formation de ces deux phases dépend essentiellement de la composition du laitier et notamment de sa basicité, des conditions de cuisson et de refroidissement. Les phases principales sont le silicate bi-calciq C₂S qui peut être présent sous différentes variétés allotropiques, la ferrite bi-calciq C₂F, la chaux CaO et la wüstite Fe_{1-x}O. Par conséquent les laitiers d'aciérie ont un pouvoir hydraulique latent dû à la faible réactivité de la phase C₂S. Le tableau I. 2 met en évidence la relation entre basicité, composition minéralogique et réactivité des laitiers d'aciérie [SHI, 2000]. Il démontre que plus le laitier d'aciérie est basique, plus sa réactivité est importante grâce notamment aux phases silicatées formées pour un rapport CaO/SiO₂ élevé.

Phase type	Formule	Nom	Teneur (%)	Fusion (°C)
Silicate tricalciq	C ₃ S	Alite	0-20	900
Silicate bicalciq	C ₂ S	Bélite	30-60	2130
Ferrite calciq	C ₂ F		10-25	1430
Oxyde de fer	Fe _{1-x} O	Wüstite	15-30	
Chaux	CaO		0-15	2800
Magnésie	MgO	Périclase	0-5	2570

Tableau I. 1 - Phases minérales prédominantes dans les laitiers d'aciérie [MURPHY, 1997]

Réactivité	Basicité CaO/SiO ₂	Phases présentes
Faible	0,9-1,5	(Mg,Fe) ₂ SiO ₄ , Ca ₃ Mg(SiO ₄) ₂ , CaO, FeO, SiO ₂
Moyenne	1,5-2,7	Ca ₃ Mg(SiO ₄) ₂ , C ₂ S, CaO, FeO, SiO ₂ C ₂ S, CaO, FeO, SiO ₂
Forte	>2,7	C ₃ S, C ₂ S, C ₄ AF, C ₂ F, CaO, FeO

Tableau I. 2 - Réactivité, basicité et composition minéralogique des laitiers d'aciérie [SHI, 2000]

I.1.3 Domaines d'utilisations

Compte tenu de leurs caractéristiques, les slag BOF ont fait l'objet de valorisation dans différents domaines. Depuis 1995, ils sont considérés comme produits et non déchets industriels par l'organisation de coopération et de développement économique (OCDE). En 1996, 85% de la production des laitiers de conversion a alors été utilisé en Europe : 42% dans le domaine du génie civil (essentiellement en remblais), 17% pour des utilisations métallurgiques (remise dans le four d'aciérie des blocs métalliques après tri magnétique), 16% en amendement agricole pour neutraliser l'acidité du sol et 10% pour d'autres applications [GEISELER, 1996]. Actuellement, ces ratios sont moindres...

I.1.3.1 Granulats pour les routes

La plus grande proportion des slag BOF est consommée dans les techniques routières, que ce soit en couche de forme, de structures ou de surface liés au bitume [XUE, 2006], grâce à leurs propriétés physiques comparables aux granulats couramment utilisés [MOTZ, 2001] (tableau I. 3). Il s'agit des slag BOF pauvres en chaux libre ou bien vieillis préalablement.

Propriétés	Sb	Granite	Silex
Densité apparente (g/cm ³)	3,3	2,5	2,6
Coefficient d'aplatissement (%)	<10	<10	<10
Aptitude au broyage (%)	12-15	17	21
Coefficient de polissage (PSV, %)	57-58	48	45
Absorption d'eau (%)	1,0	<0,5	<0,5
Résistance au gel (%)	<0,5	<0,5	<1
Adhérence liant (%)	>90	>90	>85

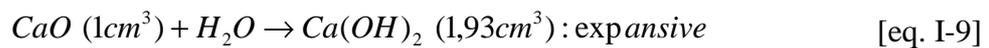
Tableau I. 3 - Propriétés physiques des laitiers d'aciérie et des granulats naturels [MOTZ, 2001]

Malheureusement, cette utilisation est aujourd'hui limitée à cause de l'instabilité dimensionnelle de ces matériaux qui se traduit par l'éclatement des grains et/ou par le gonflement des slag BOF en masse [MIKHAIL, 1995].

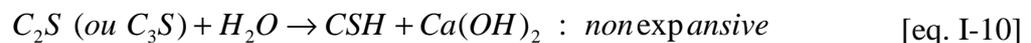
a. Instabilité dimensionnelle

L'expansion volumique des slag BOF peut atteindre 10% du volume initial et est liée à l'hydratation et/ou carbonatation de la chaux. Celle-ci est présente dans le laitier sous formes :

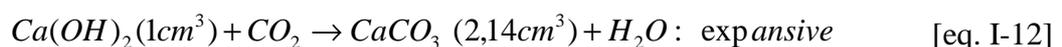
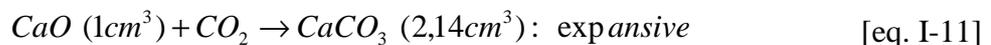
- d'oxyde de calcium combiné dans les silicates, alumino-ferrites et ferrites de calcium,
- d'oxyde de calcium non combinée ou chaux vive, dispersé en inclusions de 1 à 40 μm dans le laitier. L'hydratation de la chaux vive s'accompagne d'un doublement du volume lié à la modification de la structure cristalline :



- d'hydroxyde de calcium libre résultant d'une part de l'hydratation du CaO libre, d'autre part de l'hydrolyse du silicate bicalcique (C_2S) et du silicate tricalcique (C_3S) suivant l'équation simplifiée :



- de carbonate de calcium CaCO_3 résultant de la carbonatation de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ et/ou CaO. La formation du carbonate de calcium est expansive. Le composé, très peu soluble, est pratiquement inerte :



b. Neutralisation de la chaux

Pour remédier au problème de l'instabilité volumique, les slag BOF doivent être traités pour minimiser la quantité de la chaux. Plusieurs techniques ont été développées :

- Abaissement de la granulométrie par concassage et criblage : Le concassage permet d'une part de diviser la taille de la chaux libre, d'autre part d'augmenter la surface d'échange entre les laitiers et le milieu ambiant : plus cette surface est importante, plus l'hydratation et la carbonatation de la chaux libre seront complètes. Mais le problème posé par ce concassage préalable réside principalement au fait que la granularité du matériau n'est plus définie par l'usage qui en sera fait après mais par le procédé de stabilisation. Le débouché de ces granularités peut ainsi être limité, surtout pour les fractions les plus fines [LRPC LILLE, 1998].
- Le vieillissement naturel consiste à exposer les slag BOF aux intempéries. L'action conjuguée de l'humidité et du gaz carbonique présents dans l'atmosphère va peu à peu transformer la chaux libre en composés plus stables. Au Brésil, les industriels ont amélioré la technique en stockant les slag BOF en couches minces, qui sont arrosées et brassées pendant environ 2 mois (Procédés ACERITA), cependant un espace important est requis pour leur stockage [DA SILVEIRA et *al.*, 2005].
- Le vieillissement par la vapeur, utilisé au Japon, consiste à mettre des slag BOF en tas enveloppé sous une tente et soumis à la vapeur. L'injection de la vapeur s'effectue pendant 48 heures durant 6 jours [DA SILVEIRA et *al.*, 2005].
- Le vieillissement par injection de sable ou le procédé Thyssen développé en Allemagne. Il s'agit ici d'ajouter du sable siliceux dans le laitier en fusion, en combinaison avec le soufflage d'oxygène. Ce procédé nécessite une grande énergie pour assurer la dissolution du sable dans l'acier en fusion. Cependant, la consommation de sable permet de former plus de C_3S et C_2S et diminuer ainsi la teneur de la chaux libre [KUEHN et *al.*, 2000].
- Neutralisation de la chaux par l'adjonction d'un réactif acide, à température ambiante ou dans le laitier en fusion. Cette technique a été développée dans le cadre d'un travail de recherche [PRIN-FERREIRA, 2000]. A température

ambiante, l'ajout de sulfate d'aluminium ($\text{Al}_2\text{SO}_4, 17\text{H}_2\text{O}$) ou de sulfate de fer ($\text{FeSO}_4, 7\text{H}_2\text{O}$ ou $\text{FeSO}_4, 4\text{H}_2\text{O}$) à un échantillon de slag BOF de faible granulométrie ne permet pas de neutraliser la chaux. Par contre l'ajout de coproduits industriels tels que les cendres volantes silico-alumineuses, le laitier cristallisé, le laitier granulé, l'alumica au laitier fondu permet de diminuer la teneur en chaux quelles que soient les conditions de recuit et les teneurs de l'ajout.

Bien qu'efficaces, ces méthodes présentent toutefois certains inconvénients notamment un temps relativement long pour les traitements sur laitiers refroidis. Les traitements sur laitier chaud, quant à eux, sont plus rapides mais bien coûteux.

Une technique consiste aussi à mélanger les Slag BOF avec des granulats inertes, dans des proportions fonction notamment de la teneur en chaux libre des produits et de la stabilité dimensionnelle de l'ouvrage réalisé. Cette voie a fait l'objet des travaux de thèse de P.L. Dao [DAO, 2010)], [LECOMTE et *al.* 2010].

I.1.3.2 Laitiers d'aciérie dans les liants hydrauliques

Suite à la restriction de l'utilisation des slag BOF comme granulats dans les techniques routières, et à cause de leur forte teneur en chaux, des travaux de recherches ont été dirigés dans le but d'utiliser ces matériaux comme constituants à part entière dans les liants hydrauliques pour faire réagir la chaux avec d'autres composés acides. Les premiers travaux se sont intéressés à l'ajout des laitiers dans le cru avec les composés ordinaires et/ou d'autres coproduits industriels. Ils ont montré que :

- l'ajout de 10% de laitier d'aciérie dans le cru n'affecte pas négativement la qualité du ciment produit [TSAKIRIDIS, 2007],
- la cuisson d'un mélange de laitiers de haut fourneau (49%), de la chaux (43%) et 8% de laitiers d'aciérie produit un ciment de type I [MONSHI, 1999].

Cependant ce type d'usage est restreint par la normalisation stricte des ciments qui limite les ajouts secondaires à 5% [NF EN 197-1]. De même cette norme n'admet pas les Slag BOF en tant que constituants secondaires. Une alternative de valorisation de ces matériaux est leur utilisation dans les liants hydrauliques spéciaux faisant l'objet de la prénorme PR EN NF

13282 ou d'avis techniques, à savoir les liants hydrauliques routiers. Rappelons que ce projet de norme européenne autorise l'utilisation des slag BOF comme constituant des liants hydrauliques routiers jusqu'à une teneur de 40%.

Pour mieux comprendre l'intérêt de ce moyen de valorisation des slag BOF, un rappel concernant notamment la fabrication, la composition et les mécanismes d'hydratation du clinker et des coproduits industriels déjà valorisés en génie civil est utile à ce stade.

I.2 Liants hydrauliques

Un liant hydraulique est, par définition, un matériau susceptible d'agglomérer d'autres matériaux par durcissement à froid après gâchage à l'eau. Il a la capacité de durcir dans l'air et dans l'eau sans addition d'un autre corps réactif, contrairement à un liant pouzzolanique. En effet, ce dernier a besoin d'une activation pour acquérir un caractère hydraulique. L'activant est le plus souvent de la chaux qui peut être ajoutée ou libérée par la réaction de prise d'un liant hydraulique.

Le ciment est un liant hydraulique artificiel obtenu après cuisson à 1450°C d'un mélange à base de chaux CaO, de silice SiO₂, d'alumine Al₂O₃ et d'oxyde de fer Fe₂O₃. Le liant hydraulique le plus connu est le ciment Portland mis au point par Vicat en 1818 et breveté en 1824 par APSDIN sous le nom « Ciment Portland Artificiel ».

I.2.1 Fabrication

La **Figure I. 6** présente le procédé détaillé de fabrication du ciment Portland. Le principe est de cuire à 1450°C un mélange appelé cru, composé de 80% calcaire et 20% d'argile. Le produit refroidi rapidement à l'air constitue le clinker. Celui-ci est finement broyé et est mélangé au gypse pour obtenir le ciment. Plusieurs voies de fabrication sont possibles ; la voie humide, semi-humide, sèche et semi-sèche. La première consiste à mélanger le cru à l'eau (28 à 42%) pour obtenir une pâte qui sera continuellement homogénéisée par malaxage avant d'être acheminée à l'entrée du four. Par conséquent elle implique une grande consommation d'énergie pour évaporer l'eau excédentaire. Pour éviter ce problème, le cru peut être introduit directement dans le four sous forme pulvérulente (voie sèche), ou préalablement transformé en "granules" par humidification (voie semi-sèche).

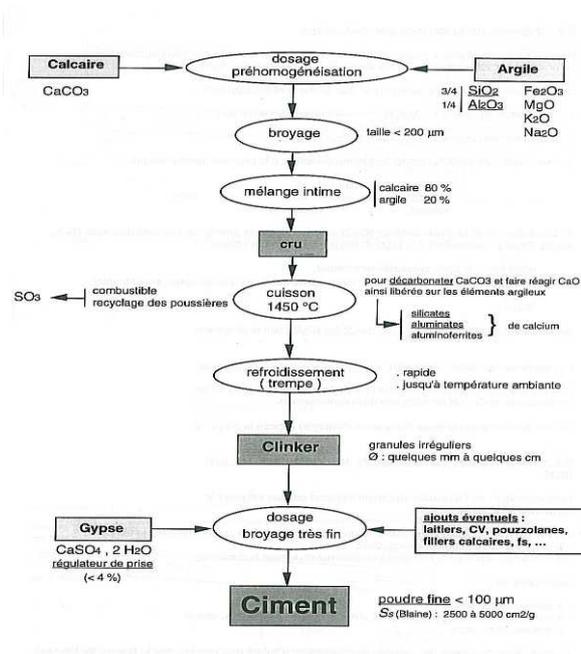


Figure I. 6 - Procédé de fabrication du ciment [BAROGHEL-BOUNY, 1994]

Les paramètres de fabrication, à savoir la composition chimique, le traitement thermique et la finesse de mouture influencent considérablement la vitesse d'hydratation, les performances et la durabilité des ciments.

I.2.2 Composition chimique

Le clinker contient plusieurs constituants qui varient selon les compositions des matières premières. En moyenne, on trouve principalement : 62-67% CaO, 19-25% SiO₂, 2-9% Al₂O₃, 1-5% Fe₂O₃, 1-3% SO₃ et dans une moindre mesure 0,6% K₂O et 0,2% Na₂O [BAROGHEL-BOUNY, 1994]. Ces composés se combinent en quatre principales phases cristallisées.

I.2.2.1 Silicate tricalcique

C'est la phase principale du clinker (60 à 65%) appelée aussi Alite, de formule C₃S (3CaO,SiO₂). Elle a un rôle important pour le développement de la prise car elle réagit rapidement avec l'eau. A l'état pur, la phase C₃S est composée de 73,7% CaO et 26,3% SiO₂ mais dans le clinker elle comporte 3 à 4% d'impuretés en oxydes, en particulier 2% de MgO et 1% de Al₂O₃.

I.2.2.2 Silicate bicalcique

Cette phase, nommée Bélite C_2S ($2CaO, SiO_2$), constitue 20 à 25% de la masse totale du clinker. Elle réagit lentement avec l'eau et contribue peu à la prise pendant les 28 premiers jours. Il existe quatre polymorphes à pression ordinaire (α , α' , γ , β) [BAROGHEL-BOUNY, 1994], mais la forme prédominante est β - C_2S . La Bélite pure se compose de 34,9% SiO_2 et 65,1% de CaO . A l'état réel, elle renferme 4 à 6% d'oxydes en impuretés, notamment Fe_2O_3 , Al_2O_3 et K_2O .

I.2.2.3 Aluminate tricalcique

L'aluminate tricalcique, nommé Céliste C_3A ($3CaO, Al_2O_3$), forme 8 à 12% du clinker. Il réagit rapidement avec l'eau et provoque une prise rapide indésirable d'où la nécessité d'ajout d'un régulateur de prise qui est le gypse. A l'état pur, il comporte 62,3% CaO et 37,7% Al_2O_3 mais suivant son réseau cristallin, il peut renfermer 13 à 20 % d'impuretés, notamment 5% de Na_2O , 2% de SiO_2 et 3-4% de Fe_2O_3 .

I.2.2.4 Alumino-ferrite tétracalcique

Cette phase alumino-ferritique de composition $Ca_2(Al_xFe_{1-x})_2O_5$ avec x variant de 0 à 0,7, est présente à une teneur de 8 à 10% dans le clinker. La phase C_4AF proprement dite ($x=0,5$) se compose de 46,1% CaO , 21% Al_2O_3 et 32,9% Fe_2O_3 . Le fer et l'aluminium peuvent être substitués jusqu'à 10% dans le clinker par les ions : Mg^{2+} , Mn^{3+} , Si^{4+} et Ti^{4+} . Sa vitesse de réaction avec l'eau est lente.

I.2.3 Mécanismes d'hydratation

Les constituants du ciment Portland sont hydrauliques, c'est-à-dire qu'ils donnent en présence d'eau des hydrates qui précipitent et s'organisent en une structure mécaniquement résistante. L'hydratation du ciment est l'ensemble des réactions chimiques qui se produisent entre le ciment et l'eau dès la mise en contact de ces deux phases. Quelques heures après, le matériau fait prise, c'est-à-dire qu'il passe de l'état de suspension à celui de solide. L'hydratation se poursuit longtemps après la prise, ce qui constitue le durcissement : l'hydratation des phases peut durer plusieurs mois voir plusieurs années et la formation de nouveaux hydrates change les caractéristiques physiques et mécaniques de la pâte durcie.

Il est important de connaître le comportement d'hydratation propre à chacune des phases du ciment pour pouvoir étudier l'hydratation du mélange des quatre constituants. La phase Alite, C_3S qui représente 50-70% du clinker, réagit rapidement avec l'eau et produit de la portlandite et un gel silico-calcique selon la réaction :



Cette réaction génère un $pH > 12$ et elle est assez rapide ; en effet, dans des conditions normales, 70% du C_3S réagit en 28 jours, et la totalité en 1 an. La portlandite est facile à caractériser par DRX car elle cristallise bien, alors que les CSH se présentent sous forme d'un gel plus difficile à caractériser.

La bélite, qui est présente à une teneur voisine de 15 à 30% dans le ciment, réagit plus lentement. Seulement 30% du C_2S a réagi à 28 jours et 90% à un an. Les produits d'hydratation formés par cette phase sont les mêmes que ceux de la phase alite [eq. I-13] :

L'aluminate réagit très rapidement au contact de l'eau selon l'équation 14. Le système final se compose de cristaux cubiques d'aluminate calcique hydraté de formule C_3AH_6 . Afin de contrecarrer la réaction rapide de l'hydratation de C_3A , et donc la formation des ces cristaux qui entraîne une rigidification rapide de la pâte, du sulfate de calcium est ajouté lors de la fabrication du ciment. Il se forme alors de l'ettringite primaire (eq15).



Le mécanisme réactionnel de C_4AF est similaire à celui du C_3A en substituant les aluminates par des alumino-ferrites :



Au contact de l'eau, les phases les plus réactives du ciment portland, c'est-à-dire C_3A et C_3S , vont se dissoudre rapidement. Les deux phases lentes se dissolvent plus lentement et n'interviennent donc pas d'une façon importante dans la prise initiale. Les produits formés suite à cette première réaction sont : $C_6\bar{A}\bar{S}_3H_{32}$ (ettringite), CH (Portlandite) et CSH. La

formation de l'étringite ralentit l'hydratation et la migration des ions. La réaction est donc ralentie ; c'est la période dormante. Cette dernière est suivie d'une période de prise où il y aura la formation d'un mélange de gel de CSH et des cristaux de CH et $C_6A\dot{S}_3H_{32}$. Les grains de ciment se recouvrent d'une couche d'hydrates de plus en plus épaisse ce qui ralentit la diffusion de l'eau. Les réactions chimiques se poursuivent de plus en plus lentement, tant que l'état hydrique du matériau le permet. Les principales étapes de l'hydratation sont résumées sur la figure I. 7.

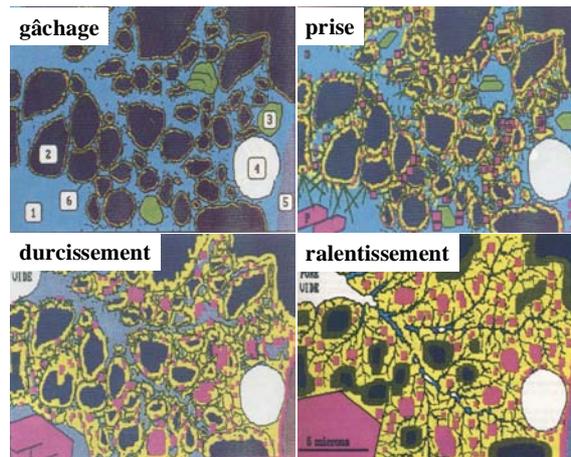


Figure I. 7 - Evolution dans le temps de la microstructure d'un mortier [BAROGHEL-BOUNY, 1994]
1-Eau, 2-Clinker, 3-Gypse, 4-Bulle d'air, 5-Grains de sable, 6-Hydrates CSH

I.3 Cas des liants hydrauliques routiers

Les liants hydrauliques routiers (LHR) sont des liants composites mis au point à partir des années 1980. Ils sont obtenus par mélange et/ou broyage de clinker et de coproduits industriels. Leurs réactions d'hydratation et de prise sont de même nature que celles des ciments car ils présentent les mêmes constituants, mais en proportions différentes. De ce fait, la cinétique des réactions est différente. On distingue les LHR à cinétique rapide, qui font l'objet de la prénorme européenne PR NF EN 13282-1 et ceux à cinétique normale, objet de la prénorme européenne PR NF EN 13282-2.

Les LHR se différencient des ciments par :

- une composition différente : généralement ils contiennent moins de clinker et les constituants secondaires (laitier, CV, chaux, gypse...) peuvent être majoritaires,
- une mouture plus grossière : 2800 à 3500 cm²/g pour les LHR contre 3000 à 5500 cm²/g pour les ciments.
- une faible résistance au jeune âge ce qui facilite leur maniabilité,
- un prix plus faible dû à une finesse et une teneur en clinker moindre.

1.3.1 Composition chimique

Selon la prénorme européenne PR NF EN 13282-2, les liants hydrauliques routiers peuvent contenir majoritairement tous les constituants conformes à la norme EN 197-1 : clinker, laitier de hauts fourneaux, pouzzolanes, cendres volantes, fillers calcaires et schistes calcinés. Les laitiers d'aciérie de conversion peuvent être mélangés à un ou plusieurs de ces constituants à une teneur maximale de 40%. Cependant ils doivent répondre aux exigences suivantes :

- teneur en CaO > 40%
- $(\text{SiO}_2) + (\text{Al}_2\text{O}_3) + (\text{Fe}_2\text{O}_3) > 40\%$
- Teneur en MgO < 9%
- Teneur en chaux libre de 7 à 15% (suivant la norme EN 459-2)
- $\text{SO}_3 < 0,3\%$
- stabilité : une expansion volumique inférieure à 30mm pour une finesse supérieure à 2000 cm²/g mesurée suivant la norme EN 196-6

Les sulfates de calcium (gypse, anhydrite...) peuvent être ajoutés au liant hydraulique routier durant sa confection. Tout autre additif ne doit pas excéder 1% de la masse totale du liant hydraulique routier.

1.3.2 Propriétés requises

Les liants hydrauliques routiers à forte teneur en chaux libre doivent subir, avant d'être testés ou utilisés, une procédure d'extinction de la chaux suivant la norme PR NF EN 13282.

I.3.2.1 Propriétés mécaniques

La résistance mécanique à la compression est mesurée sur mortiers suivant la norme EN 196-1. On distingue quatre classes de résistance pour les liants hydrauliques routiers (Tableau I. 4). La lettre N est relative à la cinétique normale de durcissement.

Classe	Rc à 56 jours (MPa)	
N1	≥ 5	$\leq 22,5$
N2	$\geq 12,5$	$\leq 32,5$
N3	$\geq 22,5$	$\leq 42,5$
N4	$\geq 32,5$	$\leq 52,5$

Tableau I. 4 - Propriétés mécaniques requises des liants hydrauliques routiers.

I.3.2.2 Propriétés physiques

Les propriétés physiques requises pour un liant hydraulique routier sont regroupées dans le Tableau I. 5.

Finesse (% du refus à 90 μ m)	Temps de prise (min)	Expansion (mm)
≤ 15	≥ 150	≤ 30

Tableau I. 5 - Propriétés physiques requises des liants hydrauliques routiers

- La finesse est mesurée par tamisage selon la norme NF EN 196-6,
- Le temps de prise est déterminé suivant la norme NF EN 196-3 à la seule différence que les liants hydrauliques routiers doivent être conservés à 20°C et 90% d'humidité,
- La stabilité est mesurée suivant la norme NF EN 196-3 après extinction de la chaux libre.

I.3.2.3 Propriétés chimiques – teneur en sulfate

La teneur en sulfate est exprimée en pourcentage massique en SO₃. Elle est mesurée suivant la norme NF EN 196-2 et ne doit pas dépasser 4% à l'exception de :

- LHR contenant des schistes argileux calcinés, des schistes bitumineux calcinés ou des cendres volantes calciques,

- LHR contenant plus de 60% en LHF.

I.3.3 Applications des liants hydrauliques routiers

Les liants hydrauliques peuvent être définis comme des ciments spéciaux dont la prise et le durcissement sont dus à la formation de composés hydratés stables présentant une forte adhésion entre eux et aux sols ou granulats destinés au traitement. Ils peuvent être formulés (composition, dosage) afin de donner les meilleurs résultats pour les opérations de terrassements ou de construction d'assises de chaussées : délai de maniabilité, résistance mécanique et module d'élasticité...

Leurs domaines d'emploi sont donc (voir figure I. 8) :

- en traitement des sols : parties supérieures de terrassement, remblais, plates formes supports, couches de forme...
- en réalisation de couches d'assises de chaussée : graves traitées aux liants hydrauliques, sols traités en assise de chaussée, graves hydrauliques à hautes performances...

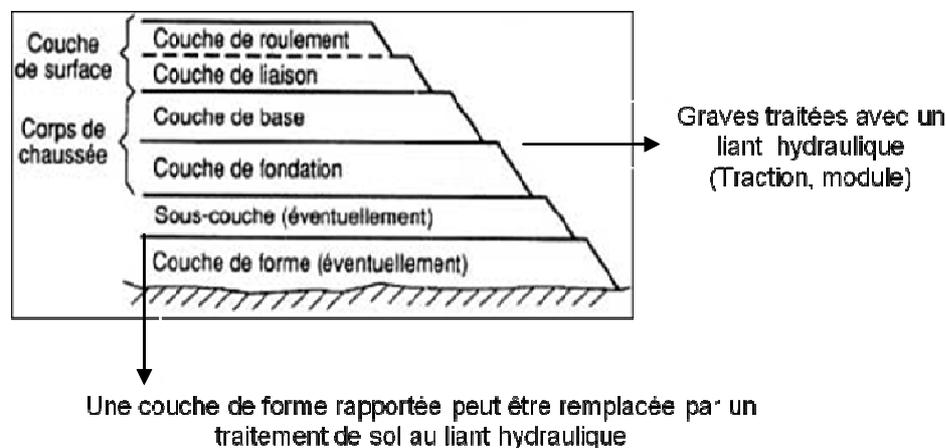


Figure I. 8 - Schéma des couches de chaussée

I.4 Traitement de sol

Nos travaux s'intéressent plus particulièrement à l'usage des LHR en traitement de sol ; cette utilisation nécessite au préalable l'étude du sol. Il s'agit en particulier de vérifier la présence de certains produits (matières organiques, sulfures, sulfates, chlorures...) qui peuvent perturber la prise du liant hydraulique [ABDO, 2009].

I.4.1 Caractéristiques des sols

Les sols résultent de l'altération des roches suite à un ensemble de phénomènes complexes de nature mécanique, physique ou chimique. Ils se distinguent par leurs compositions chimiques, minéralogiques, leur courbe granulométrique, leur teneur en eau...

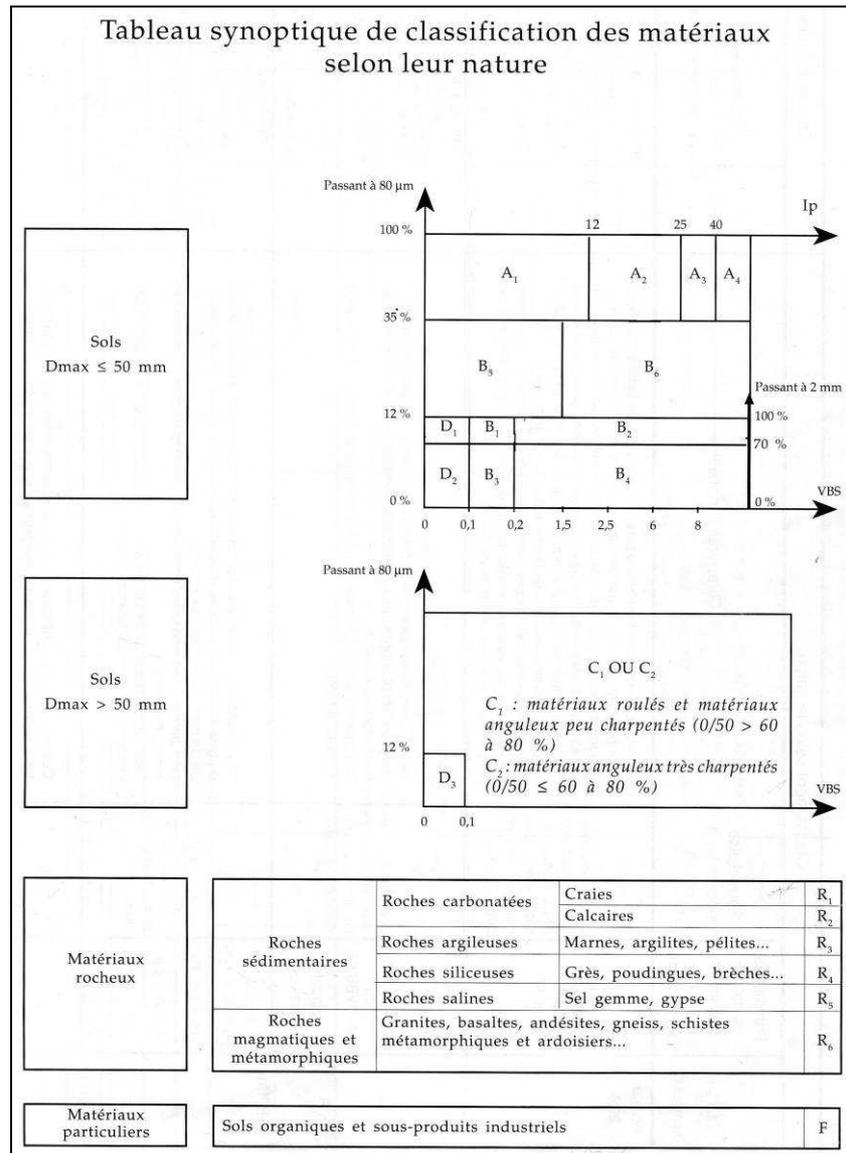


Figure I. 9 - Extrait du GTR. Tableau de classification des sols

Pour trouver la meilleure adéquation entre sol à traiter et matériau de traitement d'autres paramètres d'identification de sol doivent être définis :

- la nature du sol : définie par sa granulométrie (D_{max} , coefficient d'uniformité) et son argilosité, paramètre intervenant dans le choix du produit de traitement. Les constituants chimiques particuliers définissent aussi la nature du sol et le déroulement de la prise hydraulique,
- l'état du sol : déterminé par l'état hydrique et la compacité en place,
- le comportement du sol, à savoir la fragmentabilité des éléments grossiers et l'abrasivité de la fraction grenue.

Les paramètres d'identification et de classification des sols, ainsi que leurs conditions d'extraction, de mise en œuvre et de compactage sont définies dans le guide technique du Setra ou « Guide des Terrassements Routiers, GTR », objet de la norme NF P 11 300 [NF P 11-300, 1992]. Le tableau synoptique de classification des sols, extrait du GTR, est rappelé figure I-9.

1.4.2 Traitement à la chaux

L'action de la chaux sur un sol dépend de l'état de celle-ci : vive, éteinte ou lait. On distingue :

- les actions immédiates : elles dépendent de l'état de la chaux (vive, éteinte ou lait), mais sont systématiquement en rapport avec l'état hydrique du sol. La chaux vive diminue sensiblement la teneur en eau par hydratation de CaO , par vaporisation de l'eau due à la chaleur dégagée par la réaction d'hydratation et par apport de la matière sèche. La chaux éteinte réduit aussi la teneur en eau mais seulement par apport de matière sèche. A l'inverse, le lait de chaux produit une élévation de la teneur en eau. Le traitement à la chaux peut immédiatement agir sur la fraction argileuse du sol par floculation due à une modification des champs électriques inter-particulaires [SETRA, 2000],
- les actions à long terme, en particulier les actions pouzzolaniques. En effet, dans un milieu de pH élevé, la silice, l'alumine et les oxydes de fer sont mis en solution et réagissent avec la chaux pour former des ferro-silico-aluminates de chaux insolubles. Ces cristaux créent ainsi des liaisons qui sont de même nature que celles produites avec les liants hydrauliques. Le

changement de la température du milieu agit aussi, de façon importante, sur les résistances mécaniques à moyens et longs termes.

1.4.3 Traitement aux LHR

Comme pour la chaux, les LHR ont également des actions immédiates, comme l'assèchement qui est de l'ordre de 0,3 à 0,5% par pourcent de liant apporté. Cependant, ce sont les actions à moyen et long terme qui sont les plus intéressantes. Elles comprennent :

- le démarrage de prise : c'est la période de mise en solution et de précipitation des silico-ferro-aluminates de calcium sous forme de gel, dans l'eau libre du sol. Cette étape varie de 2 à 48h. Elle correspond au délai de maniabilité et elle fixe la durée possible des opérations de mise en œuvre,
- le développement de la cristallisation du gel ou de rigidification du mélange : c'est la prise hydraulique. Ce temps varie de quelques jours pour les liants à prise rapide et de quelques semaines pour ceux à prise lente,
- le durcissement : c'est la croissance des résistances mécaniques après la formation de la totalité des silico-ferro-aluminates hydratés. Cette période peut durer de quelques semaines à quelques mois, selon la nature du liant.

1.4.4 Traitement mixte chaux-liant hydraulique

Ce traitement comporte un prétraitement du sol à la chaux avant le traitement au liant hydraulique routier. Cette technique est utilisée essentiellement pour la réalisation de couches de forme et pour des sols argileux où la floculation de la fraction argileuse est nécessaire pour faciliter la prise du liant hydraulique.

1.4.5 Utilisation des coproduits industriels dans les liants hydrauliques routiers

L'intérêt de substituer le clinker par des coproduits industriels est d'ordre économique, en raison du faible coût des matériaux alternatifs. L'intérêt environnemental est aussi évident, du fait de la limitation du dégagement de CO₂ lors de la clinkerisation, et de la conservation des ressources naturelles. Comme il a été signalé dans le paragraphe 0, la normalisation

autorise l'utilisation de coproduits industriels à des proportions majoritaires. Les matériaux les plus utilisés aujourd'hui sont le laitier de haut fourneau (S) et les cendres volantes (Va).

I.4.5.1 Le laitier de haut fourneau LHF (S)

Le laitier de haut-fourneau est issu de l'élaboration de la fonte. C'est un matériau non métallique constitué par la gangue du minerai et par des constituants secondaires tels que les résidus de minerais de fer, de combustion du coke et de carbonate de calcium. Sa composition moyenne en oxydes est de 40% CaO, 35% SiO₂, 15% Al₂O₃ et 10% MgO. Suivant la vitesse de refroidissement, le LHF peut être granulé ou cristallisé. Ces deux derniers ont des domaines d'application différents.

- le laitier LHF vitrifié est refroidi très rapidement afin d'obtenir l'état vitreux. C'est le principe de la granulation (**Figure I. 10**) durant laquelle le laitier est réduit en gouttelettes ou en grains de 3 à 5mm puis refroidis à l'air (60-80% de verre) ou sous eau (>80% de verre) [VAN ROMPEAY, 2006]. Cet état vitreux lui procure des propriétés hydrauliques latentes et il est généralement incorporé dans les ciments en remplacement du clinker.
- le laitier LHF cristallisé est refroidi lentement à l'air libre. Les éléments chimiques interagissent et forment des phases minérales cristallisées telles que la gehlénite (2CaO.Al₂O₃.SiO₂) ou l'akermanite (2CaO.MgO.2SiO₂). Cette forme de laitier est inerte au contact de l'eau mais présente des caractéristiques géotechniques intéressantes, d'où leur utilisation comme granulats.

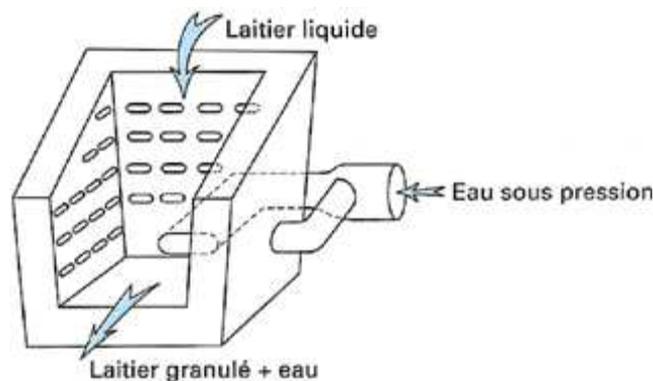


Figure I. 10 - Granulation du laitier de haut fourneau

I.4.5.2 Les cendres volantes CV

Les cendres volantes sont les résidus de la combustion du charbon dans les centrales thermiques. Elles sont prélevées par divers moyens de filtration avant que les gaz ne s'échappent dans l'atmosphère, ou bien récupérées directement dans le « cendrier » de la chaudière (figure I. 9). Suivant la composition chimique, on distingue deux types de cendres volantes :

- les cendres silico-alumineuses (Va), qui sont essentiellement constituées de silice et d'alumine. On retrouve la silice libre sous diverses formes cristallisées : quartz, tridymite et cristobalite. On trouve également des traces de magnétite et d'hématite. Les autres éléments donnent naissance à une phase vitreuse renfermant une partie cristallisée, essentiellement sous forme de mullite (silicate d'alumine de haute température). Proches des pouzzolanes, elles ne présentent de propriétés hydrauliques que dans un milieu basique, généralement assuré par un ajout de chaux.
- les Cendres sulfo-calciques (Wa) sont essentiellement constituées d'anhydrite et de chaux. Proches des clinkers et des laitiers, elles ont un comportement semblable aux ciments et font prise dans l'eau en présence d'un activant.

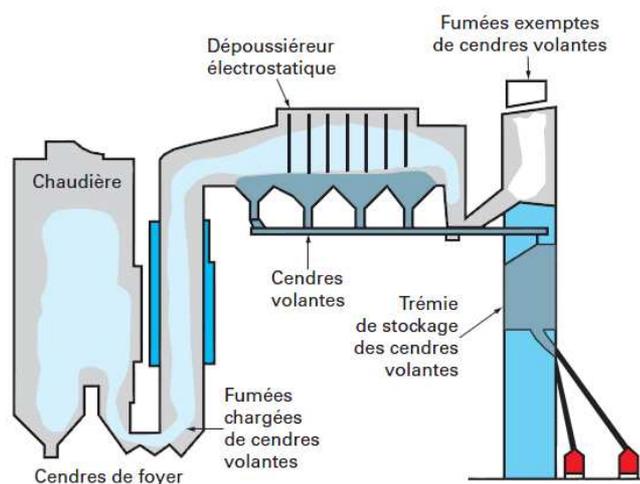


Figure I. 9 - Schéma de récupération des cendres volantes [ROSSI P. et al, 2009]

I.4.5.3 Liants hydrauliques routiers à base de LHF et/ou de CV

Grâce à leurs propriétés hydrauliques latentes, les laitiers de haut fourneau (LHF) et les cendres volantes (CV) ont fait l'objet de travaux de recherche de valorisation. Les premières études se sont dirigées vers l'activation de ces matériaux. Il a été démontré que les alcalins (NaOH, KOH), la chaux et le gypse améliorent les résistances mécaniques des ciments composites à base de LHF [BOUGARA *et al.*, 2009] [MIN *et al.*, 2007]. Les cendres volantes silico-alumineuses sont aussi activées par la chaux. L'ajout de chaux permet d'augmenter la résistance des liants à base de CV riches en alumine, mais agit seulement au jeune âge pour les CV pauvres en alumine [ANTIOHOS *et al.*, 2008]. Des études ont également été menées sur des mélanges à base de LHF et de CV et ont démontré qu'un mélange de 80% LHF et 20% CV activés avec du gypse produit après hydratation un gel de CSH et de l'ettringite. Ce mélange utilisé sur un mortier standard (E/C=0,50) atteint 49MPa de résistance mécanique à la compression à 28 jours [ZHAO *et al.*, 2007]. Une autre étude sur le mélange LHF/CV confirme l'intérêt de l'utilisation de ces deux produits dans les liants hydrauliques routiers, mais montre que la substitution par les CV peut avoir des effets contradictoires. La présence de CV au-delà de 20% peut diminuer la stabilité du mélange [MICAH HALE *et al.*, 2008].

Fabriquant	LHR	Composition
	ROC-AS	Laitier de H.F > 80% Activants (clinker, gypse)
	ROC-SOL	Clinker (40%) Laitier (30%) Chaux (22%) + gypse
	Ligex FPL 1	Laitier de H.F (65%) Cendres volantes (30%) Activants
	Ligex SP6	Clinker (55%) Cendres Volantes (45%)
	GARDANEX P.I	Cendres volantes Chaux (< 20%)
	SIB-PI	Cendres volantes Chaux (< 30%)
	Rolac 645	Laitier de H.F (> 70%) Clinker (< 30%)

Tableau I. 6 LHR commercialisés à base de LHF et CV

Ces résultats ont été exploités à l'échelle industrielle. Ainsi, ces coproduits sont utilisés aujourd'hui par la plupart des cimentiers dans la confection des liants hydrauliques routiers adaptés à des usages spécifiques. Certains liants comportent plus de 80% de l'un de ces coproduits, mais le mélange de LHF et des CV dans un même liant est moins courant.

Le **Tableau I. 6** présente la liste des principaux LHR proposés sur le marché, en faisant référence à leur fabricant, leur dénomination commerciale et leur composition.

I.5 Conclusion

Dans ce premier chapitre, les différentes matières premières utilisées dans le cadre de ce travail de recherche ont été présentées de façon générique, avec leurs origines et leurs principales caractéristiques physico-chimiques. Il s'agit en particulier des laitiers d'aciérie de conversion qui sont des matériaux potentiellement aptes à entrer dans la composition de liants hydrauliques routiers.

Un rappel sur le ciment Portland et les liants hydrauliques routiers a également été fait, en insistant sur les principes de base de l'hydratation. Le but est de pouvoir expliquer par la suite le comportement hydraulique des laitiers d'aciérie.

De même, on s'est intéressé aux laitiers de haut fourneau et aux cendres volantes qui sont d'autres constituants de base des liants hydrauliques routiers. Les principaux produits commercialisés avec ces constituants sont présentés à la fin de ce chapitre.

Ce premier travail va servir de support pour la caractérisation des laitiers d'aciérie, l'étude de leur comportement hydraulique avec ou sans activation et l'étude de mélange avec d'autres matériaux de construction. Ces différents aspects font l'objet des chapitres qui suivent.

Chapitre II :

Caractérisation physico-chimique des slag BOF

II.1 Introduction

La valorisation des laitiers d'aciérie de conversion ou 'Slag BOF' (Sb) demande au préalable une caractérisation physico-chimique approfondie de leurs propriétés, afin d'avoir une bonne connaissance de leur composition minéralogique et de leur réactivité chimique. La plupart des travaux de recherche sur ces composés portent sur la caractérisation qualitative de ces matériaux et sur la quantification de leur teneur en chaux libre, en raison du problème de l'expansion. Dans ce chapitre, une méthodologie de quantification et d'identification de toutes les phases minérales présentes (C_2S , C_2F , etc.) est développée, dont la connaissance est aussi un atout pour la compréhension de leurs comportements hydrauliques.

Les laitiers d'aciérie étudiés au cours de ce travail proviennent de différents sites de production et de différentes coulées. Sept échantillons de 100 à 2000 kg environ, de quatre origines différentes, ont ainsi été caractérisés :

- Origine A : un laitier d'aciérie finement broyé, destiné à l'amendement agricole, repéré A1.
- Origine B : ces produits se présentent sous la forme d'une grave 0/50 riche en éléments fins. Sur cette origine, deux échantillons ont été fournis. Ils diffèrent par leur fraîcheur de production ; B1 de fraîche production et B2 de vieille production.
- Origine C : Ces produits sont aussi hétérogènes en granulométrie, mais la partie fine est moins importante. Deux échantillons de fraîche production (C1) et de vieille production (C2) ont été également fournis.
- Origine D : Ces produits sont issus de deux productions spécifiques, ils diffèrent par leur teneur en chaux libre. Cette teneur dépend de la nuance d'acier produit à l'aciérie ; D1 est un échantillon pauvre en CaO libre, D2 est plus riche en CaO libre.

Notons que les échantillons B et C sont un mélange de laitier issus de plusieurs productions d'aciers, pratique habituelle des aciéries. La fraîche production est un laitier récupéré le lendemain de la coulée, non mis en stock à l'extérieur, alors que la vieille production est un échantillon stocké à l'extérieur et exposé aux conditions climatiques pendant un temps indéterminé.

Un laitier de haut fourneau de Florange (Moselle) ainsi que le clinker de la cimenterie Holcim de Héming (Moselle) font également l'objet de cette étude. Leur caractérisation est développée dans le chapitre 4. La caractérisation de ces deux produits est indispensable dans l'étude de la fabrication de liants hydrauliques à base de laitiers d'aciérie (chapitre 4). Ils feront aussi l'objet d'une étude comparative de l'aptitude au broyage, qui sera un élément complémentaire et un critère à considérer pour la confection de liants à base de laitiers d'aciérie.

II.2 Caractérisation chimique

II.2.1 Composition chimique et minéralogique

II.2.1.1 Composition en oxydes

La composition en oxydes a été déterminée par fluorescence X. La technique consiste en une émission secondaire de rayons X, caractéristique des éléments atomiques qui composent l'échantillon. La technique d'analyse comprend deux parties :

- une source d'excitation qui provoque l'émission du spectre des rayons X caractéristique de la composition de l'objet,
- un détecteur et un analyseur de rayonnement qui identifient les raies composant le spectre.

Cette technique est couramment utilisée par les cimentiers, pour déterminer la composition en pourcentage massique d'oxydes d'un matériau. Les analyses ont été réalisées à l'aide d'un appareil à dispersion de longueur d'onde Bruker sur une fraction fraîchement broyée (0-0,125 μ m) de chaque matériau. La perte au feu (PAF) totale additionnée à la composition en pourcentage massique d'oxyde de la poudre équivaut à 100%.

La composition chimique des échantillons étudiés est plutôt similaire, malgré les origines différentes (Tableau II. 1), indiquant ainsi une certaine régularité chimique de ces coproduits sidérurgiques :

- les oxydes de calcium, de silicium et de fer représentent à eux seuls plus de 80% des éléments présents,
- la teneur en MgO varie de 2,5 à 7,5% et dépend sensiblement de l'origine de l'échantillon,
- les teneurs en oxydes minoritaires - Al₂O₃, P₂O₅, SO₃, TiO₂, Cr₂O₃ et MnO - sont quasiment identiques à l'exception des échantillons d'origine D qui sont un peu plus riches en ces oxydes,
- la seule différence significative est observée pour la perte au feu qui, à forte teneur, indique la présence de phases hydratées et/ou carbonatées. Pour les deux échantillons d'origine C d'âge différent, on notera que la perte au feu est plus importante pour l'échantillon vieilli. Ceci s'explique par l'hydratation et la carbonatation de ces matériaux au cours du vieillissement, et plus particulièrement de la chaux présente en leur sein. La perte au feu est importante pour les deux échantillons B. Elle peut indiquer une composition chimique différente et/ou un âge supérieur à celui des échantillons C. Cette hypothèse sera vérifiée plus tard par d'autres techniques.

%	PAF	MgO	Al ₂ O ₃	SiO ₂	P ₂ O ₅	SO ₃	CaO	TiO ₂	Cr ₂ O ₃	MnO	Fe ₂ O ₃
A1	2,19	5,09	3,01	12,32	1,18	0,46	47,24	0,62	0,13	2,25	25,05
B1	8,48	2,46	2,09	9,73	1,33	0,38	43,51	0,50	0,07	2,21	29,16
B2	8,24	2,64	1,76	10,00	1,39	0,35	43,43	0,53	0,08	2,21	29,31
C1	1,08	4,47	1,89	10,77	1,38	0,43	45,05	0,53	0,20	2,61	31,95
C2	8,32	5,52	1,87	8,65	1,40	0,40	40,11	0,51	0,31	2,04	30,80
D1	0,00	6,03	1,72	13,07	2,37	0,41	41,71	0,87	0,20	4,14	29,31
D2	0,00	7,45	2,09	11,29	2,04	1,15	42,90	0,74	0,19	3,69	28,29

Tableau II. 1 - Composition en pourcentage d'oxydes des laitiers d'aciérie étudiés

Dans le Tableau II. 2, la composition moyenne en oxydes des Slag BOF analysés précédemment (tableau II. 1) est comparée à celles du clinker de Héming et du LHF. Si l'on

fait abstraction de la forte teneur en oxyde de fer, on constate que les laitiers d'aciérie ont une composition chimique moyenne proche de celle du clinker ; ils contiennent les mêmes oxydes majoritaires, cependant les teneurs exprimées sont plus faibles en raison de la présence de Fe_2O_3 . En termes relatifs, en excluant Fe_2O_3 , les teneurs en SiO_2 et CaO sont respectivement de 16 et 61 %. Ces oxydes se combinent différemment entre eux et la composition en phases minérales n'est pas la même pour ces deux produits.

%	MgO	Al_2O_3	SiO_2	CaO	MnO	Fe_2O_3
Laitier d'aciérie	5	2	11	43	3	29
clinker	4	5	21	64	0	3
LHF	8	12	35	41	0	0

Tableau II. 2 - Composition moyenne de Sb comparée à un clinker et un LHF

II.2.1.2 Diffraction des rayons X

L'étude minéralogique des phases cristallisées a été réalisée par diffraction des rayons X. Les diffractogrammes ont été enregistrés sur un diffractomètre Philips « Xpert pro » avec les radiations $\text{K}(\alpha_1 \text{ et } \alpha_2)$ du cuivre et l'identification des phases cristallisées a été réalisée grâce au logiciel de diffraction DIFFRAC EVA-plus®. La figure II.1 présente les diagrammes obtenus sur les laitiers de diverses origines et de fraîche production. Les phases minérales majoritaires communes à tous les échantillons sont le silicate di-calcique C_2S variété β , la ferrite de calcium C_2F , l'hydroxyde de calcium $\text{Ca}(\text{OH})_2$, l'oxyde de calcium CaO , la wüstite Fe_{1-x}O et la calcite CaCO_3 . Quelques phases minoritaires comme la périclase MgO , le quartz SiO_2 et la magnétite Fe_3O_4 sont aussi observées selon l'origine des laitiers d'aciérie :

- MgO n'est observé que pour les échantillons d'origine C,
- SiO_2 est présent à des teneurs non négligeables pour les laitiers B et C,
- Fe_3O_4 est identifié à l'échelle de traces pour tous les échantillons : l'observation de cette phase n'est pas évidente dans certains cas, à cause de la présence des nombreuses autres phases. Mais la poudre est toujours attirée par l'aimant, confirmant ainsi la présence de Fe_3O_4 .

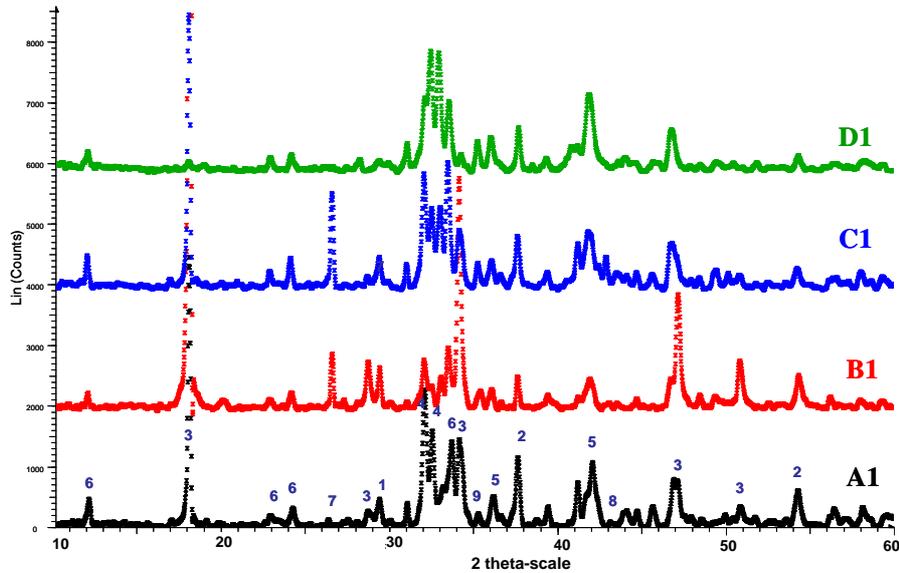


Figure II. 1 - Diffractogrammes des rayons X des Sb étudiés
 1-CaCO₃, 2-CaO, 3-Ca(OH)₂, 4-β-C₂S, 5-Fe_{1-x}O, 6-C₂F, 7-SiO₂, 8-MgO, 9-Fe₃O₄

Aucun halo vitreux n'a été observé sur les diffractogrammes enregistrés, ce qui indique a priori que ces matériaux sont bien cristallisés et ne présentent pas de phase vitreuse.

L'analyse DRX a été utilisée ici comme une analyse qualitative et ne permet pas donc pas de quantifier les phases. Il est possible toutefois d'estimer l'importance de leur présence dans les échantillons par l'intensité des pics diffractés. Les diffractogrammes de la figure II. 1 montrent à ce titre que, si les phases majoritaires sont présentes dans tous les Sb étudiés, leurs proportions dépendent de l'origine de ces matériaux :

- Origine A : aucune prédominance de phase n'est observée pour cet échantillon,
- Origine B : ce laitier d'aciérie est très riche en chaux éteinte Ca(OH)₂ et pauvre en C₂S, ceci laisse croire que la chaux ne s'est combinée que partiellement lors de la cuisson. Bogue a confirmé que l'aptitude à la cuisson peut être déterminée par la teneur en chaux libre [BOGUE, 1955]. Ca(OH)₂ peut être produit aussi par hydratation de la fraction fine qui est plus abondante dans ces échantillons. Cette observation confirme les valeurs importantes de la perte au feu mesurée lors des analyses par fluorescence X (Tableau II. 1), dues à la déshydratation de Ca(OH)₂.
- Origine C : aucune phase n'est prédominante
- Origine D : la phase C₂S est bien développée dans cet échantillon. Les pics correspondant à la wüstite sont aussi bien distingués.

Dans tous les cas étudiés, l'analyse des diffractogrammes montre que c'est le polymorphe β -C₂S qui est identifié, c'est-à-dire la forme réactive du silicate bi-calcique, qui est également présente dans les ciments. Cette phase n'est habituellement pas stable à température ambiante et elle devrait se transformer lors du refroidissement, dans l'intervalle de température 400-500°C, en polymorphe γ non réactif [TOSSAVAINEN et *al.*, 2007]. La forme β subsiste ici en raison de la forte teneur en Fe_{1-x}O et de la présence d'impuretés, notamment les alcalins qui inhibent la transformation [CAIJUN, 2002].

Les raies de la wüstite Fe_{1-x}O sont légèrement décalées par rapport à la phase pure ($2\theta = 41,9^\circ$), ce qui indique la présence de ce minéral sous forme de solution solide, vraisemblablement avec MgO ou MnO qui n'apparaissent en tant que phases isolées.

Des auteurs mentionnent la présence de C₃S et C₄AF [MURPHY, 1997 ; MAHIEUX, 2008]. Ces deux phases sont difficiles à distinguer par diffraction des rayons X car les pics correspondants sont superposés à ceux de C₂S et C₂F, respectivement. C₃S existe en particulier pour les laitiers d'aciérie fortement basiques ayant un rapport CaO/SiO₂ supérieur à 2,7 [SHI, 2000]. Cependant la phase C₃S peut se démarquer de C₂S par la présence d'une raie à 1,76 Å ($2\theta = 51,88^\circ$ pour le cuivre). Celle-ci n'est pas visible dans les diffractogrammes présentés, traduisant ainsi la probable faible teneur de cette phase. L'alumine Al₂O₃, observée par fluorescence X doit être combinée à C₂F, ce qui se traduit par un léger décalage des pics relatifs au C₂F par rapport à l'angle 2θ de référence ($32,9^\circ$ et $33,4^\circ$).

II.2.1.3 Cas du clinker et du LHF

L'analyse par diffraction des rayons X du clinker présenté sur la **Figure II. 2** montre la présence de 5 phases cristallisées : les silicates tri et bi-calciques C₃S et C₂S sous la forme β , l'aluminate tricalcique C₃A, l'aluminoferrite tétracalcique C₄AF, et la magnésie MgO.

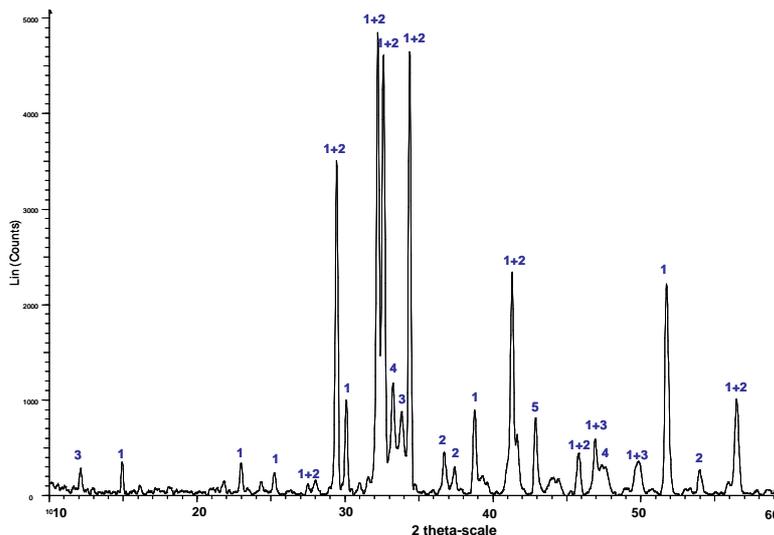


Figure II. 2 - Diffractogramme de rayons X du clinker
 1-C₃S, 2-C₂S, 3-C₄AF, 4-C₃A, 5-MgO

Le diffractogramme du laitier de haut-fourneau LHF présente un halo vitreux, montrant que ce matériau est majoritairement amorphe. La seule phase minérale cristallisée est la merwinite représentée en rouge sur la **Figure II. 3**.

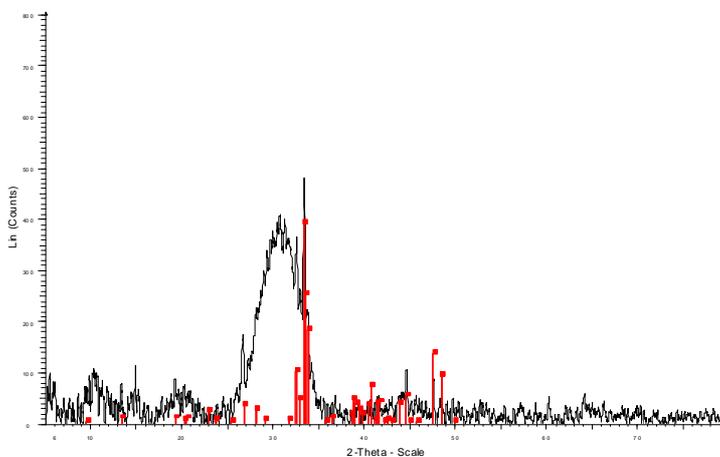


Figure II. 3 - Diffractogramme de rayons X du LHF.

II.2.1.4 Effet du vieillissement

L'effet du vieillissement a pu être étudié grâce à l'obtention, pour cette étude, de laitiers de même origine mais de fraîcheur de production différente. La figure II. 4 présente les diffractogrammes des échantillons C1 (fraîche production, trait plein) et C2 (vieille production, trait pointillé rouge).

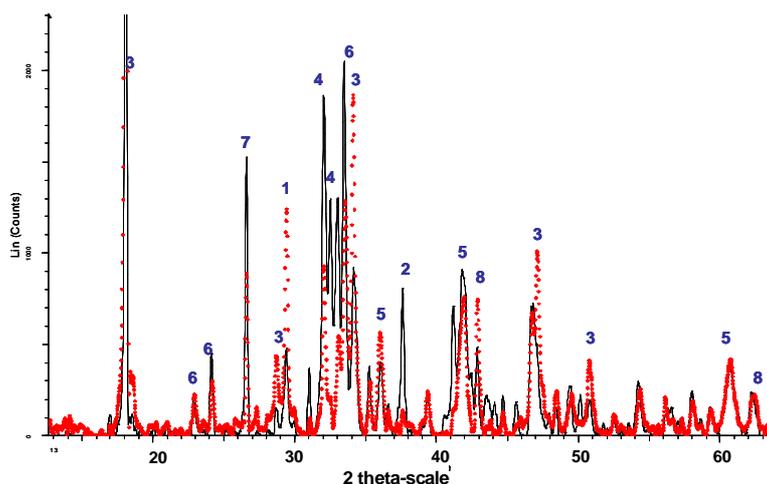


Figure II. 4 - Diffractogrammes des rayons X des laitiers d'origine C
 (C1 en trait noir, C2 en pointillé rouge)
 1-CaCO₃, 2-CaO, 3-Ca(OH)₂, 4-β-C₂S, 5-Fe_{1-x}O, 6-C₂F, 7-SiO₂, 8-MgO, 9-Fe₃O₄

Les principales différences sont observées pour les phases calciques :

- la calcite est présente en plus grande quantité pour l'échantillon C2, en raison de la carbonatation de l'hydroxyde de calcium durant le vieillissement. Ce résultat est en accord avec les fortes valeurs de la perte au feu obtenues par fluorescence X pour l'échantillon C2, comparativement à l'échantillon C1 (**Tableau II. 1**),
- Le pic de la chaux éteinte est aussi plus marqué pour C2, en raison de l'hydratation de CaO et des silicates de calcium. Il en résulte une plus faible intensité des pics de diffraction de ces deux dernières phases.

II.2.1.5 Influence de la teneur en chaux initiale

Les diffractogrammes des deux laitiers d'origine D sont présentés sur la figure II. 5. Comme attendu, D2 contient plus d'oxyde et d'hydroxyde de calcium. Les proportions en C₂S, phase majoritaire dans ces échantillons, sont relativement les mêmes et la silice est totalement consommée pour les deux échantillons. Par contre, les pics de C₂F sont plus développés pour D2. La calcite est quasi-absente puisque ces deux matériaux sont issus de fraîches productions.

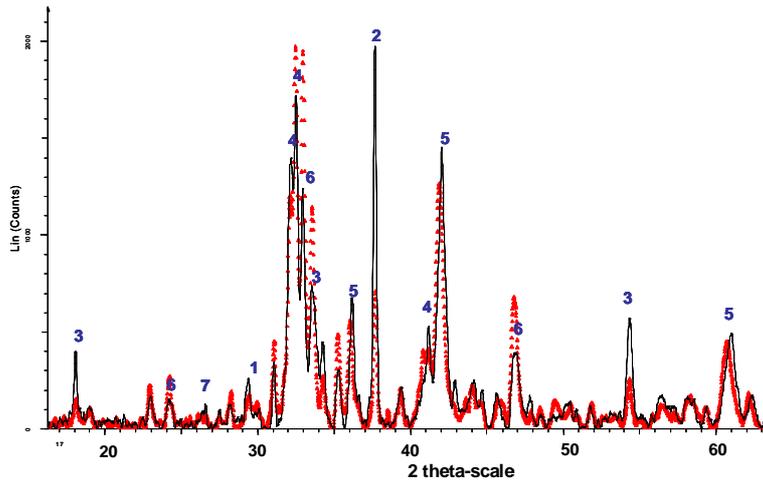


Figure II. 5 - Diffractogrammes des rayons X des laitiers d'origine D
(D1 en trait noir, D2 en pointillé rouge)
1-CaCO₃, 2-CaO, 3-Ca(OH)₂, 4-β-C₂S, 5-Fe_{1-x}O, 6-C₂F, 7-SiO₂, 8-MgO, 9-Fe₃O₄

II.2.2 Composition élémentaire des phases minérales

La répartition des phases au sein des grains a été observée à la microsonde électronique de Castaing CAMECA SX100 couplée à une analyse EDS. Cette technique permet d'analyser ponctuellement la composition des différentes phases par spectrométrie X (étalonnée sur des oxydes standards). Préalablement, les échantillons ont été préparés sous forme de coupes métallographiques : enrobage dans une résine époxy ; polissage à sec pour éviter l'hydratation des phases au moyen de papiers abrasifs ou de carbure de silicium de granulométries de plus en plus fines ; dépôt final sous vide d'un film conducteur de carbone pour accroître la conductibilité superficielle des matériaux bombardés par le faisceau d'électrons lors des analyses afin d'éviter ainsi les effets de charge. Ces analyses ont été réalisées sur des gros grains (1-2 mm) et des fillers (passant à 120µm) des laitiers d'aciérie d'origine B, C et D.

II.2.2.1 Arrangement des phases

La **Figure II. 6** présente quelques clichés réalisés sur les gros grains (1-2 mm) des échantillons B, C et D. Les phases sont distinguées par le contraste de la couleur grise, plus la masse atomique de la phase est grande plus la nuance de la couleur grise correspondante est claire. C'est ainsi que les traces de fer métal ont été distinguées par la couleur blanche (phase 5, figure II. 6 et figure II. 7). Les images obtenues confirment l'abondance de la phase C₂S (phase 1) dans les échantillons d'origine D observée par DRX (figure II. 1).

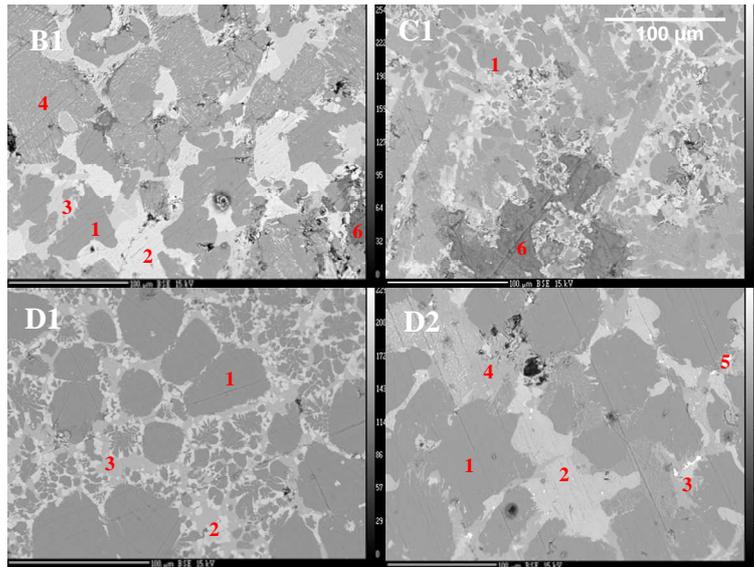


Figure II. 6 - Arrangement des phases dans les gros grains des laitiers d'aciérie
 1-C₂S, 2-FeO/(Mg, Mn, Ca)O, 3-C₂F, 4-CaO/FeO, 5-Fe_{métal}, 6-CSH

Les images obtenues mettent en évidence la grande hétérogénéité de ces matériaux, qui est commune quelle que soit l'origine. En effet, chaque grain apparaît comme un assemblage compact des différentes phases, qui sont ainsi intimement mêlées, comme on peut le voir sur les images présentées sur la **Figure II. 7**. Seules quelques phases indépendantes ont pu être observées, mais elles ne sont jamais pures.

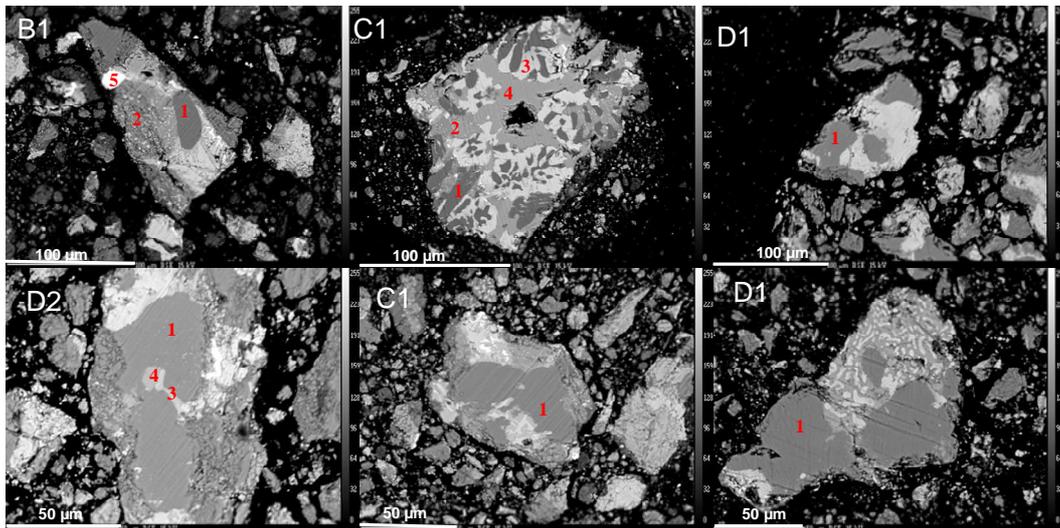


Figure II. 7 - Arrangement des phases dans le passant à 120µm des laitiers d'aciérie
 1-C₂S, 2-FeO/(Mg, Mn, Ca)O, 3-C₂F, 4-CaO/FeO, 5-Fe_{métal}

II.2.2.2 Composition de la phase C₂S

Pour analyser la composition et la nature des impuretés présentes dans les silicates de calcium, plusieurs analyses EDS ont été enregistrées sur une large plage de phases choisies aléatoirement pour chaque échantillon et le rapport Ca/Si a été calculé sur différents points d'analyse. Ce rapport varie de 2 à 3 avec une valeur moyenne de 2,2. Ce rapport étant supérieur à 2, la présence de C₃S n'est pas exclue mais elle ne peut être qu'en très faible quantité. L'impureté principalement observée dans ces phases est le phosphore P (0,2 à 2,6% en masse).

II.2.2.3 Composition de la phase C₂F

La phase C₂F (phase 3, **Figure II. 6** et **Figure II. 7**) contient une teneur non négligeable en éléments étrangers, plus particulièrement en Al₂O₃ et TiO₂, La ferrite de calcium n'est donc pas pure. Ceci confirme l'analyse par diffraction des rayons X (figure II-1) qui avait mis en évidence un faible décalage de la position des pics de cette phase par rapport à la phase référence. La composition moyenne (sur une dizaine de points) de la phase C₂F est de 4CaO.1,16Fe₂O₃.0,39Al₂O₃.0,35TiO₂, soit la formule simplifiée C₄A_{0,39}F_{1,16}T_{0,35}. La phase C₄AF peut exister donc localement, à une faible teneur dans ces slag BOF.

II.2.2.4 Solutions solides

Les solutions solides, de type (Fe, Mg, Mn et Ca)O, avec des pourcentages variables de ces éléments, sont des phases minérales communes dans les laitiers d'aciérie. Deux types de solutions solides sont généralement cités dans la littérature [TOSSAVAINEN et *al.*, 2007] :

- une phase type wüstite (Fe, Mn, Mg, Ca)O. C'est la phase dominante dans les échantillons étudiés. Sa composition moyenne (32 points analysés) est de 1FeO.0,36MgO.0,15MnO.0,05CaO.
- une phase dominée par CaO. Sa composition moyenne (13 points analysés) est 1CaO.0,6FeO.0,13MnO.0,08MgO

Le MgO libre n'a pas été observé. Il se trouve le plus souvent en solution solide « phase type wüstite ». On le trouve également en substitution de CaO, dans la phase dominée par CaO.

Les différentes phases observées à la microsonde de Castaing ont toutes été identifiées par diffraction des rayons X, et ces analyses n'ont mis en évidence la présence d'aucune phase vitreuse. Avant l'étape de la quantification des différentes phases minérales identifiées, la présence d'une éventuelle phase amorphe a toutefois été vérifiée.

II.2.3 Phase vitreuse

Deux techniques ont été utilisées pour vérifier l'absence de phase amorphe : la microscopie électronique à transmission et la recristallisation au four.

II.2.3.1 Microscopie Electronique à Transmission MET

Cette technique est généralement utilisée pour visualiser la matière dans son volume à des résolutions spatiales de 1 à 2 Å et 0,5 Å pour un microscope à effet de champ ; la structure des matériaux cristallins peut ainsi être visualisée à l'échelle atomique. La microscopie électronique haute résolution est couplée à la microdiffraction et à des microanalyses chimiques ; ainsi on dispose à la fois d'une information diffractométrique, structurale directe et microchimique.

Un matériau amorphe produit des clichés de diffraction avec des bandes diffuses correspondant à son ordre à courte distance, alors qu'un solide cristallisé produit des anneaux de diffraction concentriques. La **Figure II. 8** présente la différence entre un cliché de diffraction électronique d'un matériau cristallisé et celui d'un matériau amorphe.

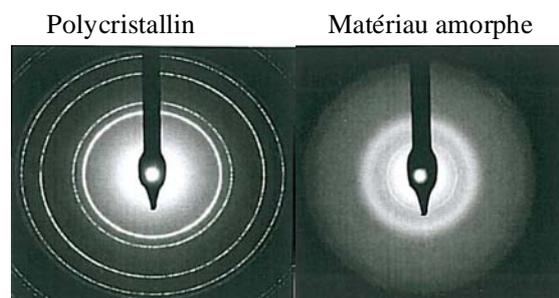


Figure II. 8 - Cliché de diffraction électronique d'un matériau polycristallin et amorphe

Les poudres, de granulométrie 0-0,125 mm, des slag BOF B1, C1 (de fraîches productions) et D2 (riche en chaux) ont été analysées par cette technique. Les échantillons ont été préparés par suspension dans l'éthanol avec dispersion aux ultrasons. Une goutte de la

suspension a été par la suite déposée sur une grille recouverte d'un dépôt de carbone amorphe, puis séchée.

Les résultats des analyses réalisées sur une large plage d'observation des échantillons B1, C1 et D2 ont montré que :

- les différentes phases de ces matériaux sont majoritairement bien cristallisées,
- les silicates calciques contenant du phosphore sont mal cristallisés ou mal arrangés,
- la chaux ainsi que les solutions solides sont bien cristallisées,
- l'éventuelle phase amorphe n'a été détectée.

II.2.3.2 Recristallisation du laitier au four

La vitesse de refroidissement peut influencer la composition du laitier ou la nature des phases minérales présentes et, par conséquence, modifier les propriétés mécaniques de ces matériaux [SRINIVASA et *al.*, 2006]. Les phases amorphes apparaissent généralement lorsque les matériaux sont refroidis très rapidement, comme c'est le cas du laitier de haut-fourneau granulé, par exemple. La présence d'une phase vitreuse dans un matériau peut être identifiée par une étape de recuit et de refroidissement lent, permettant ainsi une recristallisation de ce dernier. Une phase vitreuse peut se former au delà d'une vitesse de refroidissement de 10°C/s pour un mélange composé des oxydes CaO-SiO₂-Al₂O₃, alors que pour le système CaO-SiO₂-FeO, sa formation nécessite un refroidissement plus rapide [DURINCK et *al.*, 2008].

Le principe de l'essai de recristallisation est de chauffer l'échantillon à 1250°C (température à l'intérieur du convertisseur à oxygène) à raison de 10°C/min, de le maintenir pendant 24h à cette température et de le refroidir très lentement à raison de 5°C/min. Ces essais sont réalisés dans une atmosphère inerte (balayage d'argon) pour éviter les réactions d'oxydation. Le refroidissement lent du slag BOF liquide assurera une cristallisation lente et complète de l'échantillon, dont celle de l'éventuelle phase amorphe (ou mal cristallisée) pouvant être obtenue par le choc thermique à la sortie du convertisseur.

L'analyse au microscope électronique à transmission a montré que l'échantillon D2 présentait des phases mal cristallisées plus abondantes. Il a fait l'objet d'un essai de recristallisation au four. A la fin de l'essai, l'échantillon cristallisé a été analysé par diffraction de rayons X (**Figure II. 9**). Les principales observations sont les suivantes :

- la wüstite $Fe_{1-x}O$ n'a pas été identifiée. Une partie de ce composé a été oxydée pour former la magnétite Fe_3O_4 , ce qui montre que l'atmosphère n'était pas complètement inerte par manque probable d'étanchéité du four,
- l'hydroxyde et les carbonates de calcium se sont décomposés par déshydratation et décarbonatation,
- la phase majoritaire observée est la ferrite de calcium C_2F . Elle se forme par combinaison du CaO dégagé par la décomposition de $Ca(OH)_2$ et $CaCO_3$ et le Fe_2O_3 obtenu par oxydation du $Fe_{1-x}O$,
- une phase riche en phosphore, de formule $Ca_5(PO_4)_2(SiO_4)_6$, s'est formée. C'est sans doute la phase mal cristallisée identifiée au MET et qui, par refroidissement lent, a pu bien cristalliser.

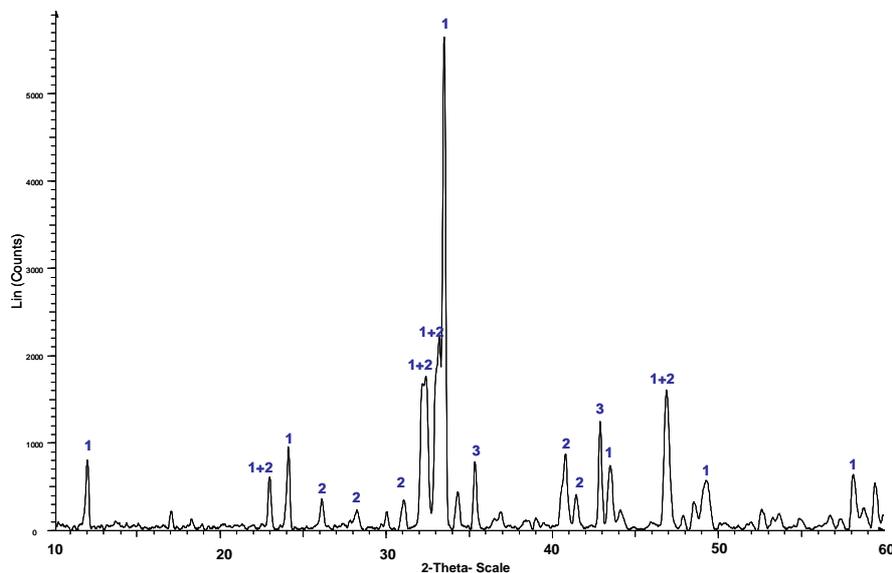


Figure II. 9 - Diffractogramme RX de l'échantillon D2 recristallisé au four
 1- C_2F , 2- $Ca_5(PO_4)_2(SiO_4)_6$, 3- Fe_3O_4

La phase vitreuse peut être aussi déterminée par dissolution du matériau dans une solution à 1% d'acide fluorhydrique HF, la pesée de la poudre avant et après attaque permettant alors de quantifier la teneur en phase vitreuse [FERNANDEZ-JIMENEZ, 2006], à condition toutefois qu'il n'y ait pas dissolution des autres phases présentes dans le matériau. Cette condition n'a pas été vérifiée avec les slag BOF car la dissolution en milieu HF est totale et elle s'accompagne d'une réprécipitation de fluorure CaF_2 , mal cristallisée (figure II. 10). Sachant que les oxydes purs $Fe_{1-x}O$ ou MnO sont insolubles dans une telle solution, ce

résultat confirme bien que ces composés ne sont pas présents à l'état pur dans les slag BOF étudiés

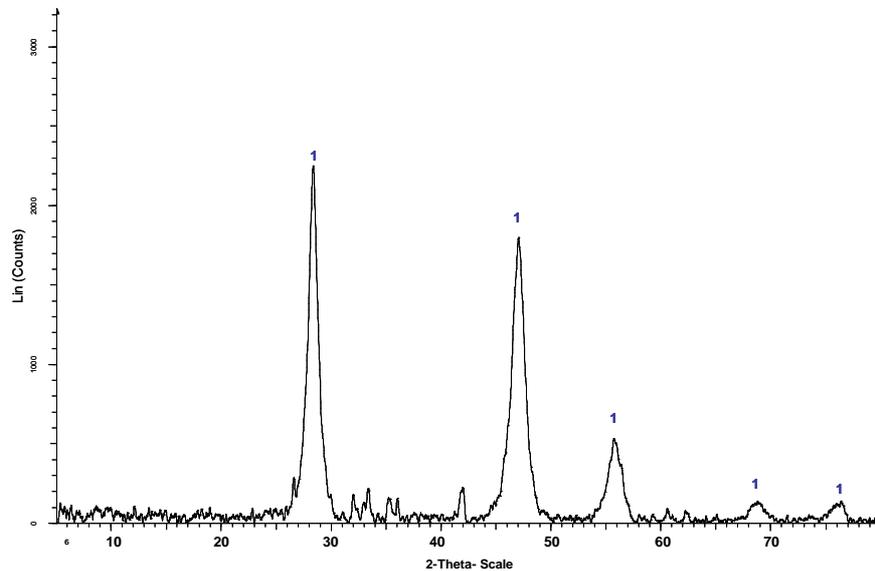


Figure II. 10 - Diffractogramme d'un Slag BOF après dissolution à HF
1- Fluorine CaF_2

II.2.3.3 Conclusion

Les résultats obtenus par microscopie électronique à transmission ont montré que les différentes phases des laitiers d'aciérie sont majoritairement bien cristallisés, seuls les silicates calciques contenant en impuretés du phosphore apparaissent comme étant mal cristallisés ou mal arrangés. La recristallisation lente au four de ces laitiers a permis une meilleure cristallisation de ces phases silicatées et elle a mis en évidence la présence d'une nouvelle phase cristallisée de formule $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_2(\text{SiO}_4)_6$. Aucune autre phase cristallisée n'est apparue. L'absence de tout halo vitreux sur le diffractogramme de rayons X montre que cette phase, même si elle existe, ne serait présente qu'à très faible teneur qui ne peut raisonnablement influencer le comportement hydraulique de ces matériaux.

II.2.4 Quantification minéralogique

II.2.4.1 Dosage de la chaux par la méthode Leduc

Cette méthode permet de doser la chaux libre dans un échantillon de slag BOF. Le principe du dosage consiste à complexer les ions calcium Ca^{2+} de la chaux libre par le saccharose $\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11}$. Les ions OH^- libérés en solution, par dissolution de l'hydroxyde de calcium $\text{Ca}(\text{OH})_2$, sont dosés par de l'acide chlorhydrique 0,1N jusqu'à décoloration de la phénolphtaléine.

Les essais ont été réalisés sur des poudres fraîchement broyées de fraction granulaire 0-0,125 mm selon le mode opératoire suivant :

- introduction de 1g de poudre de slag BOF dans une solution d'eau sucrée (30g de sucre dans 200ml d'eau distillée),
- agitation 30min et filtration sur Büchner,
- dosage de 50ml du filtrat avec HCl 0,1N en présence de phénolphthaléine.

Le dosage est marqué par le virage de l'indicateur coloré du rose à l'incolore.

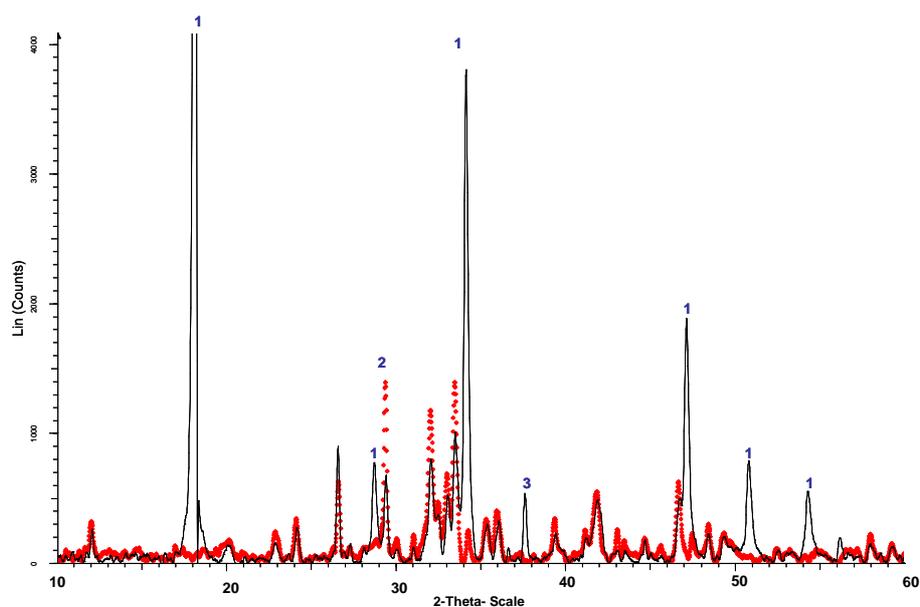


Figure II. 11 - Diffractogramme de rayons X de B1 extrait avec la solution sucrée
B1 brut (trait continu noir) ; B1 après extraction (pointillé rouge)
1- $\text{Ca}(\text{OH})_2$, 2- CaCO_3 , 3- CaO

Une vérification par analyse DRX sur la poudre après extraction montre qu'elle est complète et que la chaux vive CaO, la chaux éteinte Ca(OH)₂ et la magnésie MgO se sont totalement solubilisées (figure II. 11). La valeur donnée par le dosage Leduc représente la teneur en Ca(OH)₂, CaO et MgO exprimé en % de CaO.

Les résultats présentés dans le **Tableau II. 3** sont en accord avec les observations faites sur les diffractogrammes des rayons X. La teneur en chaux dépend de l'origine des échantillons et peut atteindre 15% pour les laitiers les plus riches. La teneur en chaux libre pour l'échantillon D2 est, comme attendu, plus élevée que celle pour D1.

échantillon	% CaO
A1	10,9
B1	15,2
B2	13,5
C1	6,8
C2	7,8
D1	5,5
D2	10,3

Tableau II. 3 Teneur en chaux libre des Sb

Afin de séparer la teneur en chaux vive de celle de la chaux éteinte, cette méthode doit être complétée par des analyses thermogravimétriques. La perte de masse correspondant à la déshydratation de Ca(OH)₂ donnera la teneur massique en chaux éteinte. La teneur en CaO vive sera ainsi déduite en négligeant la teneur en MgO ; rappelons que celui-ci est présent en solution solide avec Fe_{1-x}O, et qu'il se trouve rarement sous forme libre (cf analyse microsonde et DRX). Cette constatation a été vérifiée par dosage également.

Des essais comparatifs de détermination de la chaux libre par complexométrie, méthode de référence de la norme EN 1744-1, ont été réalisés. Les résultats des deux méthodes sont comparables ; la méthode Leduc a été choisie pour son mode opératoire plus simple.

II.2.4.2 Analyse ThermoGravimétrique et Analyse Thermique Différentielle (ATG-ATD)

Ces analyses ont été effectuées à l'aide d'un appareil de mesure ATG-ATD « SETARAM TG-DTA 92-16 ». Cette méthode consiste à mesurer la variation de masse (ATG) et de température (ATD) d'un échantillon soumis à un traitement thermique. La thermo-balance permet de suivre cette variation en continu, en fonction d'une montée de température programmée. La courbe thermogravimétrique donne la variation de masse Δm de l'échantillon ; il s'agit généralement de la perte de masse pour les échantillons étudiés, en fonction de la température. Ces pertes de masse correspondent à un départ d'eau libre non combinée, d'eau combinée au $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ou aux silicates de calcium hydratés, ou de CO_2 résultant de la décarbonatation partielle de ces hydrates, lorsqu'ils sont carbonatés.

Le cycle thermique appliqué correspond à une variation de température de $5^\circ\text{C}/\text{min}$, entre 25 à 1200°C . Les essais ont été réalisés sous argon, pour éviter l'oxydation du Fe_{1-x}O . Le creuset utilisé est en platine pour éviter toute interaction de celui-ci avec les échantillons.

Une courbe thermogravimétrique typique d'un laitier d'aciérie est donnée sur la **Figure II. 9**. Elle présente la variation de masse cumulée (courbe bleue) et le signal différentiel de la variation de masse (courbe verte) et de température (courbe rouge) de l'échantillon en fonction de la température.

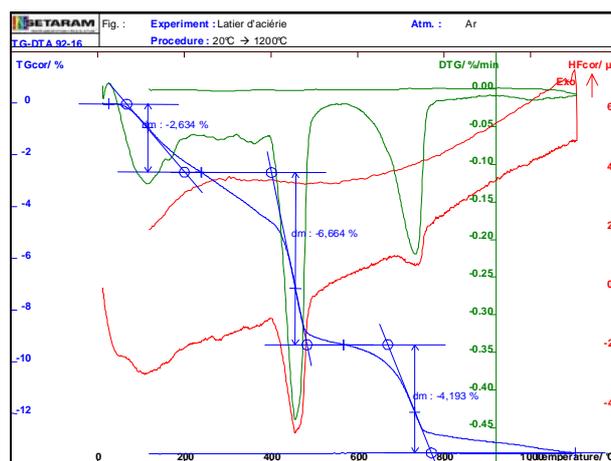


Figure II. 9 - Courbe ATG-ATD typique d'un laitier d'aciérie

L'analyse des thermogrammes fait apparaître trois pertes de masse distinctes, d'intensité variable d'un échantillon à l'autre dans les intervalles de température suivant :

- 100-150°C : correspond au départ de l'eau libre ou de l'eau des hydrates formés par le contact des laitiers avec l'humidité ambiante,
- 400-450°C : correspond à la déshydratation de la chaux éteinte, selon la réaction : $Ca(OH)_2 \rightarrow CaO + H_2O$,
- 700-750°C : correspond à la décarbonatation des carbonates de calcium, selon la réaction : $CaCO_3 \rightarrow CaO + CO_2$.

A partir de ces deux équations et connaissant la perte de masse en pourcentage massique de H₂O et CO₂, les teneurs massiques respectives en Ca(OH)₂ et en CaCO₃ peuvent être calculées. La teneur en CaO vive est ainsi déduite de la teneur en chaux libre totale.

échantillon	Ca(OH) ₂	CaO	CaCO ₃
A1	8,1	4,7	2,7
B1	13,4	5,0	6,5
C1	4,8	4,2	2,9
C2	7,3	1,5	4,0
D1	1,0	4,7	1,9
D2	2,6	8,3	2,7

Tableau II. 4 Teneur en Ca(OH)₂ et en CaO

Les résultats, présentés dans le tableau II. 4, montrent que l'âge des produits a manifestement une influence sur la nature des phases calciques. Seuls les laitiers D1 et D2 ont une teneur plus élevée en CaO ; tous deux sont issus d'une fraîche production récupérée rapidement après coulée. Les quatre autres laitiers ont une teneur en Ca(OH)₂ qui est plus importante.

La figure II-11 présente la perte de masse en fonction de la température des échantillons C1 et C2, de fraîche et de vieille production respectivement. L'échantillon vieilli présente :

- une perte de masse importante à 100-150°C. Elle correspond à la perte en eau libre des produits d'hydratation de la phase C₂S. Les diffractogrammes des rayons X de ces

deux échantillons (figure II. 4) ont en effet montré la consommation de cette phase lors du vieillissement,

- une perte de masse importante à 700-750°C. Elle correspond à la décarbonatation de la calcite produite par l'hydratation de $\text{Ca}(\text{OH})_2$; par conséquent la perte à 400-450°C due à la déshydratation de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ est moins importante pour C2

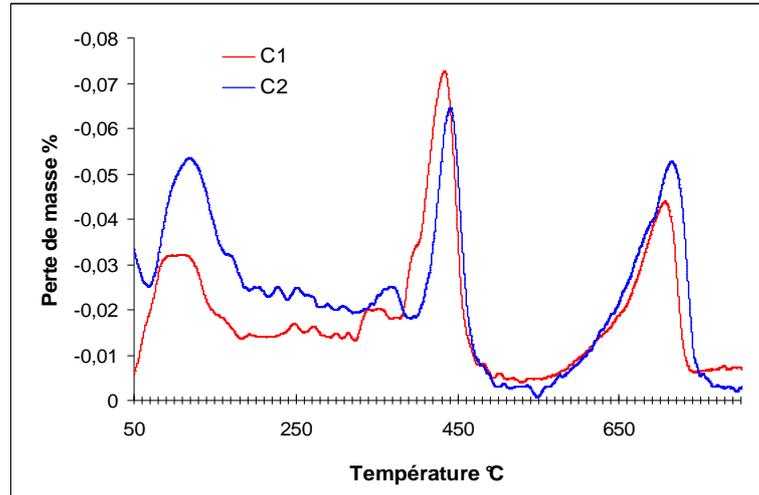


Figure II. 10 - Courbe thermogravimétrique des échantillons C de fraîche et de vieille production (C1 et C2)

II.2.4.3 Dosage du fer (C_2F , FeO)

L'oxyde de fer est présent dans les slag BOF sous la forme de deux composés : la wüstite Fe_{1-x}O où il est de valence +2, et la ferrite calcique plus ou moins substituée, de valence +3. Des traces de magnétite ont également été détectées. Le but ici est de quantifier les teneurs respectives de ces deux phases principales en procédant en deux étapes. La méthode consiste à doser le FeII par une solution de bichromate de potassium $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ en présence de diphénylamine sulfonate de sodium comme indicateur coloré. Le point équivalent du dosage est marqué par le virage de l'indicateur du vert au violet. La teneur ainsi obtenue est directement liée à la teneur en wüstite dans l'échantillon. Afin de doser la teneur en ferrite, il est nécessaire au préalable de réduire le Fe(III) en Fe(II) à l'aide du chlorure stanneux SnCl_2 et de procéder au même dosage que décrit précédemment. La teneur ainsi obtenue représente la teneur en fer total, connaissant la teneur en Fe(II) obtenue à partir du premier dosage, la teneur en ferrite peut alors être déduite.

L'équation du dosage du Fe(II) est :



L'équation montre qu'il est nécessaire de faire le dosage en milieu acide pour que la réaction ait lieu. Les étapes du dosage du fer total sont les suivantes, sachant que pour le dosage du Fe(II), les deuxième, troisième et quatrième étapes ne sont pas réalisées :

- Prise d'essai de 50mg de poudre (0-0,125mm),
- Ajout de 10ml de HCl 37% (coloration jaune),
- Chauffage jusqu'à une première ébullition (mise en solution du fer),
- Ajout de SnCl₂ jusqu'à décoloration (+1 goutte en excès),
- Ajout de 15ml de H₂SO₄,
- Ajout de 5ml d'acide phosphorique 85%,
- Ajout de 6 gouttes de diphénylamine sulfonate de sodium,
- Dosage au bichromate (incolore → vert → violet).

Les résultats du dosage (moyenne de deux mesures) sont illustrés dans le tableau II. 5.

échantillon	Fe total	Fe II	Fe III
A1	16,3	8,7	7,6
B1	17,3	5,9	11,4
B2	16,2	7,1	9,1
C1	21,8	9,3	12,5
C2	20,1	10,0	10,1
D1	19,54	10,79	8,75
D2	19,4	10,2	9,2

Tableau II. 5 - Teneurs en FeII et FeIII

Afin de vérifier la validité de ces dosages, le pourcentage en Fe₂O₃ a été calculé à partir des teneurs en fer trouvées, et comparé avec les valeurs obtenues par fluorescence X.

échantillon	%Fe ₂ O ₃ dosage	% Fe ₂ O ₃ FX
A1	23,4	25,0
B1	24,7	29,2
B2	23,2	29,3
C1	31,1	32,0
C2	28,7	30,8
D1	27,93	29,9
D2	27,7	28,7

Tableau II. 6 - Vérification du dosage par FX

Les teneurs en Fe_2O_3 sont légèrement sous estimées par le dosage, sans doute à cause du fait que le fer métal ait été négligé, mais elles restent cependant fiables. Cette différence est plus importante pour les échantillons B. Les analyses à la sonde de Castaing de ces slag BOF ont d'ailleurs montré une présence plus abondante du fer métal que pour les autres échantillons (qui ne présentent que quelques traces de cette phase). La figure II. 14 présente un cliché (sonde de Castaing) de l'échantillon B1 où le fer métal est bien distingué.

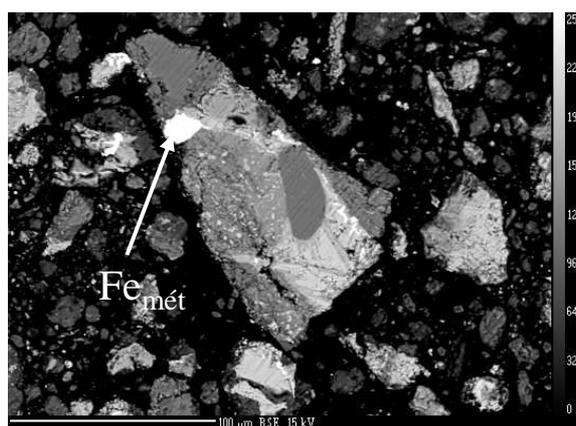


Figure II. 11 - Fer métal identifié par la microsonde dans l'échantillon B1

En considérant que tout le Fe(II) se trouve sous forme d'oxyde de fer Fe_{1-x}O (la magnétite Fe_3O_4 est négligée ici car elle n'est présente qu'en faible teneur) et que le Fe(III) est sous la forme de ferrite calcique C_2F , on peut alors calculer les teneurs massiques de ces deux phases à partir des résultats du dosage. Les teneurs en phases C_2F et Fe_{1-x}O sont présentées dans le **Tableau II. 7**.

échantillon	% FeO	% C_2F
A1	11,2	18,5
B1	7,5	27,7
B2	9,1	22,2
C1	11,9	30,3
C2	12,9	24,5
D1	13,88	21,27
D2	13,1	22,5

Tableau II. 7 - Calcul des teneurs en C_2F et Fe_{1-x}O

Ces résultats montrent que les teneurs en Fe_{1-x}O et C_2F sont assez proches pour les slag BOF malgré leurs origines différentes. Cependant, les teneurs en C_2F diminuent avec le vieillissement : elles passent de 27,7 à 22% et de 30,3 à 24,5 pour les échantillons B1 et B2, et C1 et C2 respectivement. Cette diminution peut être due à une hydratation partielle lente.

II.2.4.4 Extraction à l'acide salicylique

La dernière phase à quantifier est le silicate de calcium. La méthode utilisée est l'extraction à l'acide salicylique en milieu méthanol, technique couramment employée par les cimentiers pour le dosage des différentes phases présentes dans le ciment [SRAKAR, 1995] [SKALNY et *al.*, 1975] [KLEMN et *al.*, 1977]. Cette méthode permet de dissoudre les phases silicatées ainsi que la chaux vive et éteinte.

L'extraction est réalisée sur une poudre fraîchement broyée (0-0,125mm). Le mode opératoire est le suivant :

- préparation de la solution acide : 4g d'acide salicylique dans 60ml de méthanol,
- ajout de 1 g de la poudre à extraire,
- agitation pendant 2h,
- filtration et rinçage au méthanol,
- séchage du résidu pendant 24h à 40°C,
- détermination de la masse finale du résidu. Des précautions bien particulières doivent être prises : le filtre utilisé et le barreau aimanté doivent être pesés avant l'essai, la différence de masse est déterminée avec précision (à 0,0001 gramme près).

Afin de valider cette technique et de vérifier si la chaux et la phase C_2S ont bien été dissoutes, l'échantillon C1 a été analysé par DRX après extraction (**Figure II. 12**). C_2S , $\text{Ca}(\text{OH})_2$ et CaO ont bien été dissoutes par l'acide alors que C_2F , Fe_{1-x}O , CaCO_3 et SiO_2 sont identifiées dans le résidu.

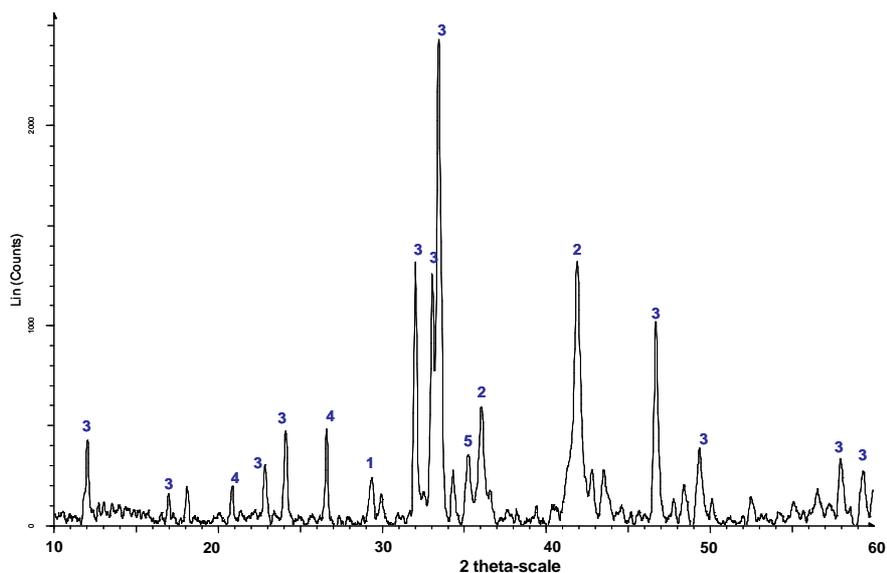


Figure II. 12 - Diffractogramme de rayons X d'un laitier d'aciérie extrait à l'acide salicylique
 1- CaCO_3 , 2- Fe_{1-x}O , 3- C_2F , 4- SiO_2 , 5- Fe_3O_4

La teneur en C_2S est calculée par un bilan sur la masse dissoute (différence entre la prise d'essai et la masse du résidu) de laquelle est déduite la masse de chaux vive et de chaux éteinte déterminées auparavant. La masse de SiO_2 est obtenue par bilan sur la masse récupérée, connaissant par les autres techniques d'analyse utilisées jusqu'à présent les teneurs en C_2F , Fe_{1-x}O et CaCO_3 . La magnétite Fe_3O_4 n'a pas été prise en compte dans ce calcul. De ce fait, sa teneur est associée à la teneur en SiO_2 , d'où la variabilité de ce paramètre (tableau II. 8).

% massique	B1	C1	C2	D1	D2
C_2S	25,9	40,3	38,1	52,1	54,9
SiO_2	13,8	5,5	10,9	5,23	0

Tableau II. 8 - Calcul des teneurs en C_2S et SiO_2

Les valeurs sont en accord avec les résultats des diffractogrammes des rayons X de ces échantillons (figure II. 1). Les échantillons D sont les plus riches en C_2S alors que les slag BOF B ont une teneur relativement faible en C_2S . De plus, SiO_2 est identifié sur les diffractogrammes des échantillons B et C et non pas sur ceux d'origine D.

II.2.4.5 Bilan des phases

Le bilan des différentes phases cristallisées (**Tableau II. 9**) est en accord avec les diffractogrammes de rayons X réalisés sur chaque échantillon étudié ; les phases principales sont C_2S , C_2F , $Fe_{1-x}O$, $Ca(OH)_2$ et CaO pour tous les laitiers, et, selon l'origine, des teneurs plus au moins importantes en $CaCO_3$ et SiO_2 sont observées.

- Origine B : le diffractogramme de rayons X de ce laitier d'aciérie a montré une teneur importante en chaux et une faible teneur en C_2S . La quantification des phases permet de confirmer ces observations. La teneur importante en quartz SiO_2 montre que la réaction entre ce dernier et la chaux pour former la phase C_2S n'a été que partielle dans le convertisseur,
- Origine C : l'effet du vieillissement de ces matériaux est clairement observé, puisqu'une légère consommation de C_2S et de CaO , ainsi qu'un développement de $CaCO_3$ et $Ca(OH)_2$, ont été observés par DRX et sont confirmés par calcul,
- Origine D : ces échantillons sont les plus riches en C_2S . Les pics correspondant à cette phase sont bien développés dans le diffractogramme des deux échantillons. Les slag BOF D1 et D2 se différencient par leur teneur en chaux, cette quantité variant du simple au double. Le dosage de la chaux libre confirme ces données ; 5,5% en chaux libre pour D1 et 10,3 pour D2.

% massique	B1	C1	C2	D1	D2
C_2S	25,9	40,3	38,1	52,1	54,9
C_2F	27,7	30,3	24,5	21,3	22,5
FeO	7,5	11,9	12,9	13,9	13,1
$CaCO_3$	6,5	2,1	4	1,8	2,4
SiO_2	13,8	5,5	10,9	5,23	0
$Ca(OH)_2$	13,4	4,8	7,3	1,0	2,6
CaO	5,1	5,0	1,5	4,7	8,3

Tableau II. 9 - Teneurs en phases minérales des laitiers d'aciérie

II.2.4.6 Etude thermodynamique des phases des laitiers d'aciérie

La teneur en phase C_2S dépend de l'origine du laitier, c'est-à-dire de la composition chimique du mélange, de la nuance de l'acier produit, du traitement thermique, etc. Cependant, pour les échantillons étudiés, une relation cohérente apparaît entre la teneur en

MgO et celles de C_2S et SiO_2 (figure II. 14). Elle indique clairement que la présence de MgO favorise la formation de la phase C_2S .

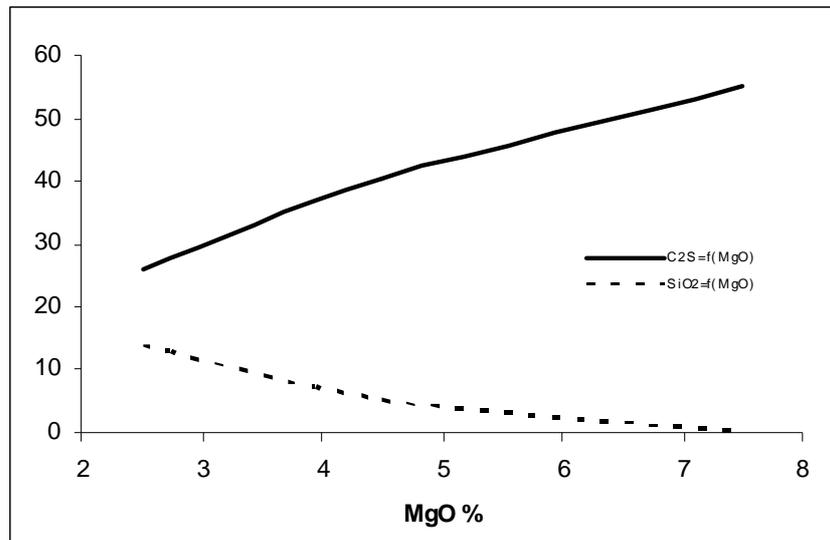


Figure II. 13 Influence de la teneur en MgO sur la formation de C_2S et la consommation de SiO_2

Comme Al_2O_3 et Fe_2O_3 , la magnésie MgO est considérée comme fondant dans le système CaO- SiO_2 . Bogue a étudié l'effet de ces trois composés sur la température de fusion du système C-S [BOGUE, 1955] :

- C-S	2065°C
- C-S-A	1455°C
- C-S-A-M	1375°C
- C-S-A-F	1340°C

Les études qui se sont intéressées à l'effet du MgO sur les composés des ciments ont montré que :

- la présence de 2 à 5% MgO améliore l'aptitude à la cuisson des ciments et, par conséquent, la formation des silicates de calcium [LIU et al, 2005],
- l'ajout jusqu'à 6 % de MgO diminue la viscosité du mélange CaO- SiO_2 - Al_2O_3 [BANIJAMALI et al., 2007].

II.3 Propriétés physiques

II.3.1 Aptitude au broyage

Dans le but de valoriser les slag BOF dans les liants hydrauliques routiers, il est nécessaire de connaître leur aptitude au broyage, comparativement à celle des matériaux utilisés par les cimentiers. L'aptitude au broyage a été déterminée ici par mesure à intervalles réguliers du pourcentage massique de passant à 100 μ m sur des échantillons 0,1/1 mm broyés à vitesse constante (90 trs/mn) dans un broyeur à boulets de laboratoire de type Retsch. Un intervalle de mesure de 30min a été choisi arbitrairement.

En complément de la vitesse et du temps de broyage, un troisième paramètre a été considéré dans cette étude. Il s'agit de la remise ou non du passant dans l'échantillon après chaque intervalle de mesure. L'étude a été menée sur le slag BOF B1.

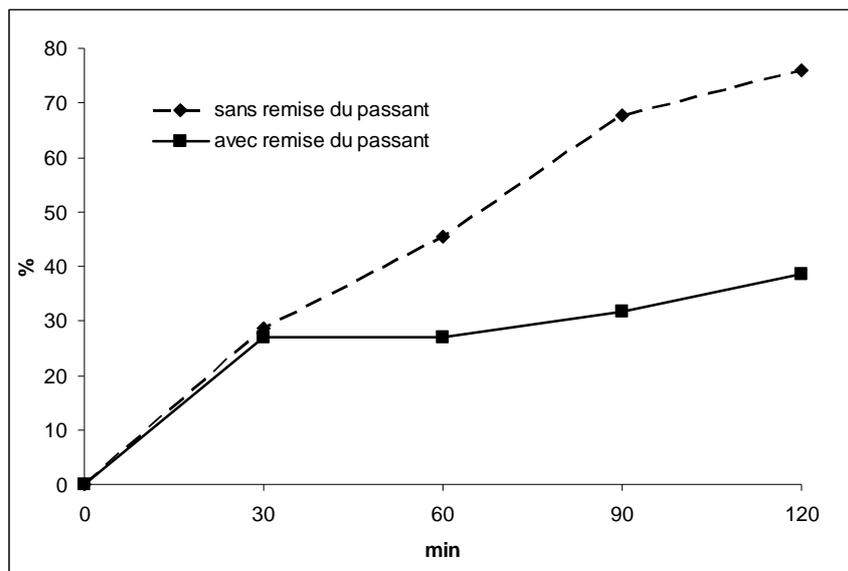


Figure II. 14 - Étude de la broyabilité (Slag BOF B1). Influence de la remise du passant lors du broyage

La Figure II. 14 montre que le pourcentage du passant à 100 μ m est plus important dans le cas de la non remise de celui-ci ; les contacts entre les grains et les boulets du broyeur sont alors plus fréquents et probables que dans le cas de remise du passant. Comme l'intérêt de l'étude porte ici sur le pourcentage du passant, il est alors plus judicieux de travailler sans remise de celui-ci. Ce principe a été retenu pour la suite de l'étude de broyabilité.

II.3.1.1 Comparaison entre 4 laitiers d'aciérie de deux origines différentes

L'étude de l'aptitude au broyage a été effectuée sur une masse de 300g de chaque laitier d'aciérie. Après chaque intervalle de broyage de 30min, la masse du passant sur un tamis de 100 μ m est déterminée ; le pourcentage du passant cumulé en fonction du temps de broyage est présenté sur la **Figure II. 15**. Le broyage est arrêté après un temps de broyage total de 2h et la distribution granulométrique du dernier refus est déterminée à l'aide de la série des tamis : 125– 150 – 250 μ m (figure II. 19).

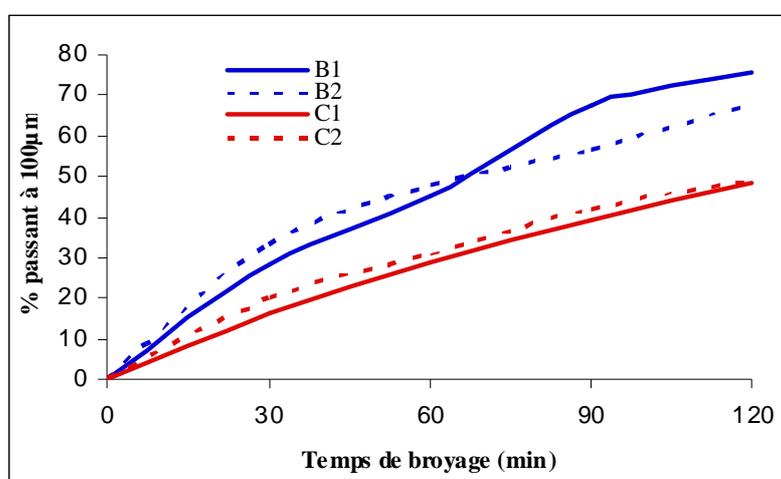


Figure II. 15 - Pourcentage du passant à 100 μ m en fonction du temps pour différents laitiers d'aciérie

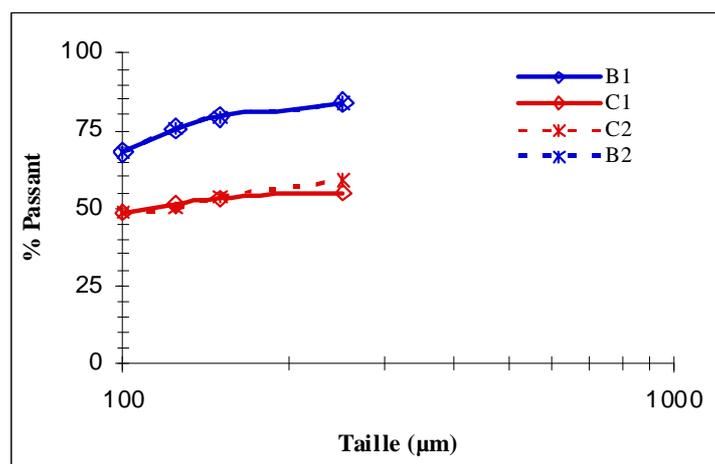


Figure II. 16 - Distribution granulométrique du refus après 2h de broyage de 4 laitiers d'aciérie

Ces deux graphiques montrent que les échantillons d'origine B sont plus faciles à broyer que ceux d'origine C. Ces derniers sont plus riches en $Fe_{1-x}O$ mais, surtout, ils contiennent plus de C_2S . L'aptitude au broyage apparaît donc proportionnée à la teneur en C_2S . Pour des slag BOF de même origine, l'échantillon vieilli présente plus de passant à $100\mu m$ durant la première heure de broyage. Mais la phase C_2S est ici légèrement consommée (hydratée) lors du vieillissement. Ce résultat confirme aussi que l'aptitude au broyage est bien en relation directe avec la teneur en C_2S .

De Souza et *al.* [DE SOUZA et *al.*, 2008] ont étudié indépendamment la broyabilité des quatre phases du ciment. Ils ont montré que la dureté de la bélite $\beta-C_2S$ dépendait du type de cette phase, qui existe sous deux variétés :

- C_2S type I. Cette phase cristallise au dessus de $1420^\circ C$ sous la variété $\alpha-C_2S$ puis se transforme lors du refroidissement en $\beta-C_2S$ ($\alpha \rightarrow \alpha'_H \rightarrow \alpha'_L \rightarrow \beta$). Celle-ci a un réseau cristallin monoclinique et est très abondante dans les ciments [TAYLOR, 1992].
- C_2S type II. Ces cristaux ont une forme irrégulière et sont rarement présents dans les ciments. Cette phase, de même structure cristalline que le type I, peut apparaître lors de la cristallisation en dessous de la température de transition $\alpha \rightarrow \alpha'_H$ ou dans le cas de refroidissement lent [TAYLOR, 1992].

Comme les laitiers d'aciérie refroidissent lentement (à l'air libre), on peut supposer que la phase dominante dans ces matériaux est $\beta-C_2S$ de type II. Celle-ci a une dureté supérieure aux phases C_3S et C_2S prédominantes dans le clinker (tableau II. 10). Ce résultat peut expliquer la différence d'aptitude au broyage entre le laitier d'origine B et celui d'origine C qui est plus riche en C_2S et, ainsi, plus dur à broyer.

Phase	C_3S	C_2S type I	C_2S type II	C_3A	C_4AF
Dureté Vickers (GPa)	5,69	5,33	11,89	8,42	11,12

Tableau II. 10 - Dureté Vickers des phases du clinker [BANIJAMALI et *al.*, 2007]

Dans le but de valoriser ces matériaux dans les liants hydrauliques routiers, en présence d'autres coproduits industriels, une étude comparative a été menée sur la broyabilité

du laitier d'aciérie, d'un clinker et d'un laitier de haut-fourneau. Cette étude a été réalisée avec les slag BOF d'origine B et C.

II.3.1.2 Comparaison de la broyabilité des laitiers d'aciérie avec le clinker et le LHF

Cette étude a été menée sur une tranche granulométrique initiale bien spécifique des différents matériaux, à savoir la fraction 1-2mm. Le temps de broyage a été fixé à 30min pour une vitesse de 80trs/min. Après broyage, les échantillons ont été tamisés sur la même série de tamis que celle utilisée précédemment. La distribution granulométrique après broyage est présentée dans la **Figure II. 17**.

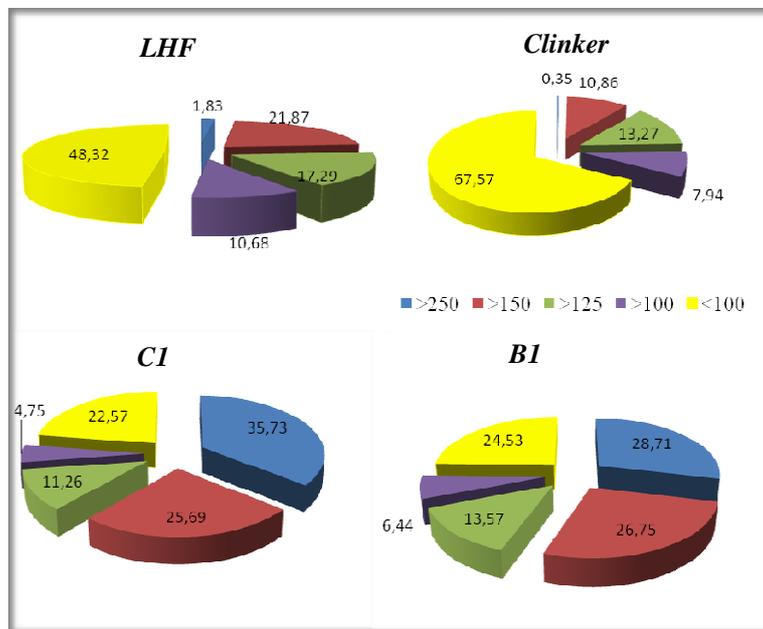


Figure II. 17 - Étude comparative de la broyabilité de laitiers avec un clinker et un LHF, après 30 minutes de broyage

Après 30 minutes de broyage :

- la totalité du clinker est réduite à une granulométrie inférieure à 250µm, dont 67% de passants à 100µm,
- 98% du laitier de haut fourneau a une granulométrie inférieure à 250µm, dont 48% de passants à 100µm,

- 28% des grains de B1 et 35% des grains de C1 ont encore des tailles supérieures à 250 μm et seulement 24% de B1 et 22% de C1 sont réduits à 0-100 μm .

Le clinker est ainsi le plus facile à broyer, suivi du laitier de haut fourneau puis des deux slag BOF B1 et C1. La dureté des slag BOF est due à la présence abondante de la phase C_2S et des oxydes de fer.

Une autre expérience a consisté à mesurer par fluorescence X la teneur en Fe_2O_3 , sur différentes fractions d'une poudre issue de l'échantillon D2. Elle a montré que la teneur en fer était plus importante dans les grains de plus grande taille (**Figure II. 18**). Les zones dans la matière qui sont les plus riches en fer sont donc les plus difficiles à broyer.

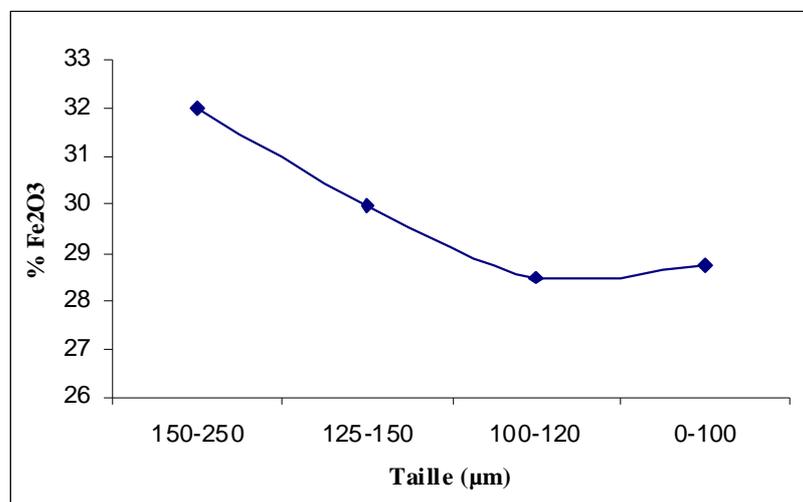


Figure II. 18 - Teneur en Fe_2O_3 en fonction de la taille des grains de l'échantillon D2.

Ces résultats montrent que les laitiers d'aciérie nécessitent un temps de broyage plus long que le clinker ou le LHF pour atteindre une même finesse de grain.

De plus, suite à l'augmentation localisée de la température durant le broyage, la wüstite Fe_{1-x}O présente dans les slag BOF peut s'oxyder et former de la magnétite Fe_3O_4 , phase qui adhère alors aux parois métalliques du broyeur et des autres organes métalliques... Rappelons que les analyses DRX n'ont révélé qu'une très faible présence de magnétite dans les différents slag BOF. Toutefois, son apparition assez abondante a été constatée durant les essais de broyage en laboratoire, mais sa formation n'a pu être démontrée car aucune référence bibliographique fiable, indiquant les conditions de températures de la

transformation, n'a été trouvée. De même, il est difficile d'évaluer la température au contact des grains, liée à l'énergie de broyage... Des analyses par spectrométrie Mössbauer, avant et après broyage des échantillons, apporteraient sans doute des précisions à ce sujet.

II.3.1.3 Conclusion

De ce travail, il ressort que :

- pour un laitier de même origine, il est plus facile de broyer un échantillon de vieille production qu'un de fraîche production : ceci peut provenir d'une hydratation partielle de la phase C_2S (type II) qui, à l'état anhydre, est dure à broyer,
- pour les différents matériaux étudiés, il existe un classement selon la dureté. On trouve, du plus dur au plus tendre : slag BOF, laitier de haut fourneau, clinker
- la magnétite formée durant le broyage, suite à l'échauffement localisé de la matière, adhère aux parois métalliques du broyeur ce qui, à l'échelle industrielle, peut perturber ses performances et celles des organes attenants.

II.3.2 *Finesse et masse volumique absolue*

La surface spécifique est déterminée par la méthode Blaine selon la norme NF EN 196-6. La masse volumique absolue est mesurée préalablement par pesée hydrostatique à l'aide d'un pycnomètre en utilisant un liquide non réactif, en l'occurrence le white spirit de masse volumique 780 kg/m^3 . Ces deux essais sont réalisés sur des poudres de fraction granulométrique 0-125 μm .

La masse volumique absolue des slag BOF est égale à 3700 kg/m^3 en moyenne. Cette valeur élevée s'explique par une teneur importante en oxyde de fer (voir composition chimique obtenue par fluorescence X). Ce paramètre a été mesuré sur des poudres fraîchement broyées ; le vieillissement des échantillons provoque une hydratation et une carbonatation de la chaux libre et des phases silicatées, avec pour conséquence une diminution de la masse volumique (ces composés ayant des densités plus faibles lorsqu'ils sont hydratés et/ou carbonatés). Les mesures de MVA réalisées sur un échantillon de fraction 0-125 μm conservé 6 mois dans un sac plastique supposé « hermétique » ont montré que celle-ci n'était plus que de 3300 kg/m^3 environ. Afin d'éviter les problèmes de l'évolutivité des slag BOF réduit en poudre, il est donc nécessaire de travailler sur des poudres fraîchement broyées.

La surface spécifique Blaine de slag BOF fraîchement broyés de granulométrie 0-125 μm est de 3800 cm^2/g en moyenne.

II.3.3 Evolutivité des slag BOF dans le temps

La caractérisation physico-chimique de différents laitiers d'aciérie a montré que ces matériaux ont des compositions plutôt semblables, quelles que soient leurs origines. Mais leur composition chimique peut évoluer par hydratation et/ou carbonatation de la chaux libre et des silicates de calcium. Comme déjà indiqué précédemment, lorsqu'ils sont finement broyés, l'oxyde de calcium qu'ils contiennent réagit avec l'humidité de l'air pour donner de la chaux éteinte $\text{Ca}(\text{OH})_2$ qui, elle-même, se carbonate ensuite au contact du CO_2 ambiant pour former de la calcite CaCO_3 . De ce fait, la teneur en CaO diminue au cours du temps, ce qui peut modifier les propriétés physiques (masse volumique...) de ces matériaux.

II.3.3.1 Suivi de l'évolution à deux températures différentes

Afin d'étudier le caractère évolutif des échantillons, les teneurs en $\text{Ca}(\text{OH})_2$ et CaCO_3 ont été quantifiées dans le temps par analyses thermogravimétriques sur une série d'échantillons de laitiers conservés (sous forme de poudre de granulométrie 0/125 μm , dans des piluliers fermés). Deux conditions de conservation différentes ont été étudiées :

- dans une étuve à 40°C,
- à l'air libre (température ambiante du laboratoire).

Les résultats sont reportés sur la **Figure II. 19**. A 20°C, la calcite se développe suite à la carbonatation de la chaux libre présente dans le laitier. Cependant, la quantité de la phase $\text{Ca}(\text{OH})_2$ reste quasi-constante ; il semble en effet que la carbonatation de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ présent s'effectue simultanément à la formation du même composé, par hydratation de la chaux vive et hydratation lente du silicate de calcium... A 40°C les teneurs des différentes phases n'évoluent pas (ou peu ?), alors que l'on devrait avoir une augmentation de la teneur en carbonate, puisque la température accélère le phénomène de carbonatation. Il faut alors tenir compte de la moindre humidité de l'air dans l'étuve de conservation, qui influe sur la cinétique de carbonatation. En effet, une étude a montré [NIKULSHINA et *al.*, 2007] que la carbonatation de la chaux est 9 à 20 fois plus rapide en présence de vapeur d'eau ; ce phénomène nécessite un processus de solubilisation de $\text{Ca}(\text{OH})_2$, et le CO_2 est alors plus facilement adsorbé sur la surface des grains par les ions OH^- .

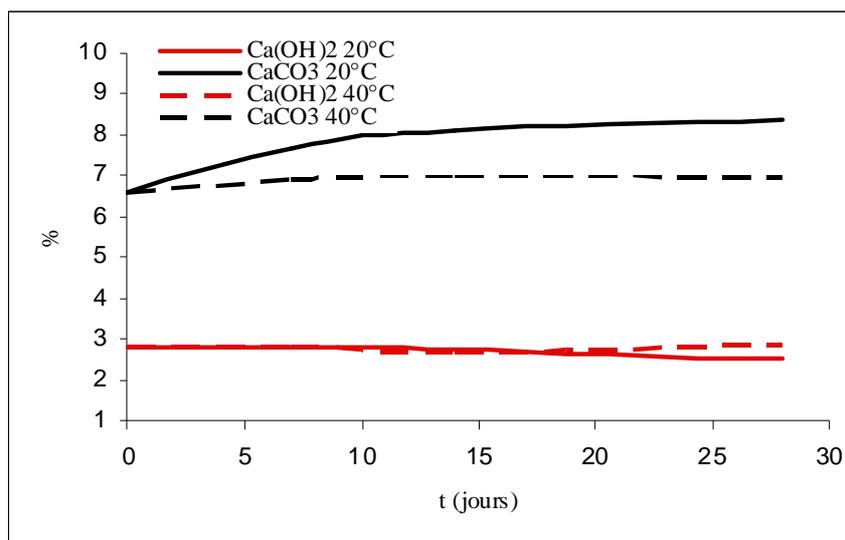


Figure II. 19 - Évolutivité d'un laitier d'aciérie à 20 et 40°C

II.3.3.2 Conclusion

Les laitiers d'aciérie sont évolutifs une fois réduits en poudre fine. La carbonatation de la chaux libre est favorisée en milieu humide où deux réactions ont lieu simultanément :

- L'hydratation de l'oxyde de calcium : $\text{CaO} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Ca(OH)}_2$
- La carbonatation de l'hydroxyde de calcium : $\text{Ca(OH)}_2 + \text{CO}_2 \rightarrow \text{CaCO}_3 + \text{H}_2\text{O}$

Il en résulte une diminution sensible de la masse volumique de ces matériaux et, probablement, de leurs propriétés mécaniques.

II.4 Conclusion

Les différentes techniques complémentaires utilisées dans cette étude constituent une méthodologie complète pour la caractérisation des laitiers d'aciérie de conversion. Plusieurs échantillons d'origines et d'âges différents ont été étudiés. Les résultats ont montré que leur composition chimique est finalement assez proche. La différence la plus significative concerne la teneur en C_2S , qui varie ici entre 25 et 52% suivant la teneur initiale en MgO. Ces silicates bicalciques sont sous la forme du polymorphe $\beta\text{-C}_2\text{S}$, c'est-à-dire la forme présente dans les liants hydrauliques et ayant des propriétés hydrauliques avérées. La phase C_3S a été

identifiée à la microsonde de Castaing, mais sa teneur est trop faible pour être détectée par DRX. Le second minéral présent est la phase C_2F ; les différentes analyses ont montré que cette phase est partiellement substituée à l'aluminium, pouvant atteindre *localement* un taux de substitution proche de 50%, c'est-à-dire une composition proche de C_4AF .

Ces matériaux sont durs à broyer comparés au clinker ou au laitier de haut fourneau, en raison de la présence importante des oxydes de fer. Mais une différence de broyabilité a été observée entre des laitiers d'aciérie d'origines différentes. Ce contraste est relié à la teneur en C_2S , qui est présente sous forme $\beta-C_2S$ de type II ; ce minéral a une dureté Vickers deux fois supérieure à celle de la phase $\beta-C_2S$ de type I.

Les laitiers d'aciérie fraîchement broyés, de granulométrie 0-0,125 mm, ont une masse volumique absolue de l'ordre de 3700 kg/m^3 et une surface spécifique Blaine de $3800 \text{ cm}^2/\text{g}$ environ. Ces produits réduits en poudre ont un caractère évolutif lié à l'hydratation facilitée de la chaux et du silicate calcique, et à la carbonatation de la chaux éteinte. Cette réaction est favorisée en atmosphère humide où la chaux vive CaO s'hydrate en produisant Ca(OH)_2 qui réagit à son tour au contact du CO_2 pour former CaCO_3 . Par conséquent, la masse volumique des échantillons diminue sensiblement avec le temps.

La méthodologie de caractérisation développée ici constitue une étape préliminaire essentielle pour la valorisation des laitiers d'aciérie dans les liants hydrauliques. La présence de certaines phases confère à ces matériaux des propriétés hydrauliques intéressantes dont l'étude fait l'objet du chapitre suivant.

Chapitre III :

Etude du comportement hydraulique des slag BOF

III.1 Introduction

Les slag BOF caractérisés dans le deuxième chapitre contiennent essentiellement des silicates de calcium (C_2S et très peu de C_3S), des ferrites de calcium (C_2F partiellement substitué à l'aluminium), de l'oxyde et hydroxyde de calcium (CaO et $Ca(OH)_2$) et des solutions solides d'oxyde ferreux (FeO , MgO , $MnO\dots$). Ces phases contiennent toutes des impuretés qui peuvent interagir et ainsi intervenir dans la compréhension de leurs mécanismes réactionnels. Les ferrites de calcium contiennent à ce titre des teneurs plus ou moins importantes en aluminium ; leurs compositions se rapprochent alors, dans certains grains, d'une phase type C_4AF , phase présente dans le ciment. Les produits d'hydratation de celle-ci sont généralement : $C_2(A,F)H_8$, $C_4(A,F)H_{13}$ et $C_3(A,F)H_6$. Dans le cas des laitiers d'aciérie, ces hydrates peuvent avoir des compositions chimiques différentes compte tenu de la variation de la teneur en Al et la présence d'autres impuretés (Mn, Ti...), qui peuvent influencer sensiblement leur formation.

Les silicates de calcium sont les phases majoritaires des ciments. Leurs produits d'hydratation sont principalement les silicates de calcium hydratés CSH et la Portlandite $Ca(OH)_2$:

- les CSH sont les phases hydratées les plus abondantes dont dépendent les propriétés mécaniques du matériau. Ils peuvent être alvéolaires ou fibro-granuleux (figure III. 1) [ALTUN, 1999],
- la Portlandite se présente sous forme de cristaux de grande taille (figure III. 2) dont la présence réduit la compacité de la structure et limite la résistance à la compression du matériau durci [ALTUN, 1999]. Elle joue cependant un rôle important dans la résistance au jeune âge et dans la résistance à la traction et la non-durabilité du matériau.

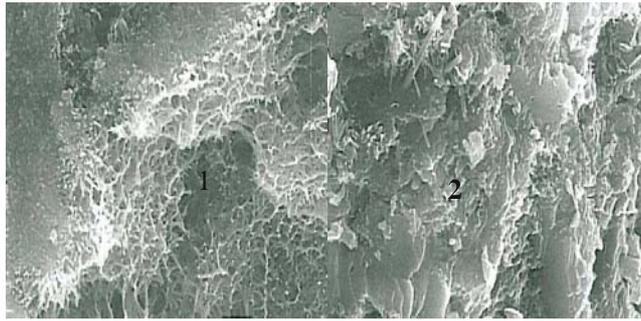


Figure III. 1 - Morphologie de CSH observés au MEB [ALTUN, 1999]

1- CSH alvéolaires, 2-CSH fibro granuleux

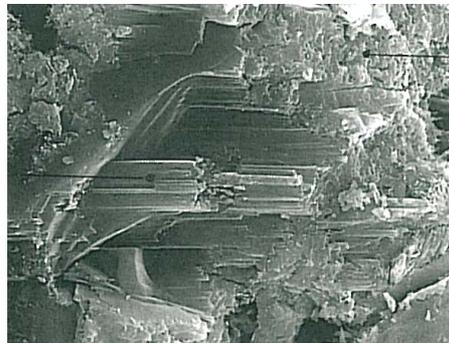


Figure III. 2 - Amas de plaquettes massives de Portlandite Ca(OH)_2 [ALTUN, 1999]

Des deux silicates de calcium présents dans les ciments (Alite C_3S et Bélite C_2S), la bélite est celui qui s'hydrate le plus lentement. On explique ainsi le faible pouvoir hydraulique des matériaux riches en C_2S . La réactivité de C_2S est améliorée par stabilisation de la forme β à la température ambiante avec un refroidissement rapide. Il est également possible de synthétiser la bélite ayant un comportement hydraulique similaire à celui de l'alite par ajout de 2% de NaF et par trempe thermique à 1150°C [LARBI *et al.*, 2009].

Plusieurs auteurs ont affirmé que les laitiers d'aciérie ont des propriétés hydrauliques limitées en raison d'un manque de C_3S et de la présence abondante des phases ferritiques inertes [MEYER, 1999, TSAKIRIDIS, 2007, KOUROUNIS *et al.*, 2007]. Le but de ce chapitre est donc d'étudier le comportement hydraulique de ces matériaux en pâtes pures à différentes températures et, dans un deuxième temps, en présence d'activants chimiques.

Les paramètres de l'étude seront fixés dans la première partie de ce chapitre. Sont présentés ensuite les essais d'hydratation en atmosphère humide puis sous eau. Les essais d'activation chimique sur un échantillon sont traités ensuite, en comparant les résistances mécaniques des pâtes activées à un témoin.

La diffraction des rayons X, le microscope électronique à balayage et les essais mécaniques à la compression sont les principales techniques analytiques utilisées dans ce chapitre, pour étudier le comportement hydraulique de ces laitiers.

III.2 Confection des pâtes pures de laitiers d'aciérie

III.2.1 Paramètres des essais

L'étude de l'hydraulicité des laitiers d'aciérie sur pâtes pures a été réalisée à quatre températures différentes : 20, 40, 60 et 80°C. Le but était de tenter d'accélérer les réactions, selon le principe d'Arrhenius. Les pâtes sont coulées dans des moules cylindriques en PVC d'élanement 1, de dimensions : $\varnothing=34\text{mm}$, $h=34\text{mm}$. Ces éprouvettes sont conservées dans deux milieux différents, aux diverses températures : i) en atmosphère saturée à humidité relative HR supérieure à 96% ; ii) immergées sous eau. L'étude a été menée sur les deux laitiers référencés C1 et D2 dont les compositions chimiques sont rappelées dans le tableau III. 1. Ces échantillons ont été choisis pour leurs teneurs particulières en C_2S , CaO et $\text{Ca}(\text{OH})_2$; ils sont tous deux riches en C_2S ; C1 a des teneurs en CaO et $\text{Ca}(\text{OH})_2$ à peu près équivalentes ; D2 a une teneur élevée en chaux vive CaO .

% massique	C1	D2
C_2S	40,3	54,9
C_2F	30,3	22,5
FeO	11,9	13,1
CaCO_3	2,1	2,4
SiO_2	5,5	0
$\text{Ca}(\text{OH})_2$	4,8	2,6
CaO	5,0	8,3

Tableau III. 1 - Composition chimique des laitiers d'aciérie retenus pour l'étude d'hydraulicité.

Afin de pouvoir établir des comparaisons fiables entre les résultats, il a été décidé de travailler à isoconsistance en déterminant le rapport eau/poudre (e/p) conférant aux pâtes une consistance normale, au sens de la norme NF EN 196-3, mesurée par l'appareil de Vicat.

III.2.2 Détermination du rapport e/p pour atteindre la consistance normale

Le rapport e/p , conférant à la pâte une consistance normale, est déterminé par tâtonnement ; il a été fixé au début de l'essai à 0,3, par référence aux ciments courants, puis modifié suivant les consistances des pâtes à chaque essai. La fabrication et le malaxage ont été réalisés conformément à la norme NF EN 196-3. La pâte est ensuite introduite dans le moule tronconique de l'appareil de VICAT. La consistance est déterminée par l'enfoncement e (figure III. 3) de la sonde de Vicat, la mesure étant réalisée 4min après mise en contact de l'eau et de la poudre. La consistance est dite normale si $e=6 \pm 1$ mm. Les essais ont été réalisés sur les deux échantillons C1 et D2.

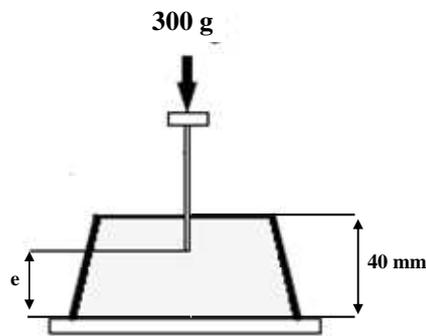


Figure III. 3 Détermination de la consistance d'une pâte pure

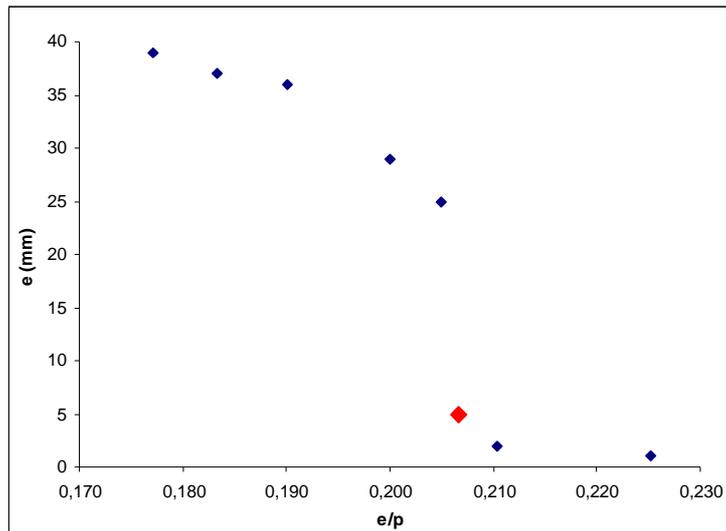


Figure III. 4 - Calcul du rapport e/p pour D2

La variation de la consistance en fonction du rapport e/p de l'échantillon D2 est présentée sur la figure III. 4. Cette courbe montre la sensibilité du produit à l'eau. En effet,

l'enfoncement de la sonde passe de 25mm à 5mm pour une variation du rapport e/p de 0,205 à 0,207 seulement. Ce dernier rapport est celui qui confère la consistance normale à D2.

L'étude sur l'échantillon C1 n'a pas pu être réalisée en raison du raidissement rapide de la pâte. En effet, en moins de 4 min, la pâte fluide dans le malaxeur raidissait lors du coulage dans le moule tronconique. Ce raidissement a été également observé pour le laitier D2, à une intensité moindre cependant. Pour mieux figurer ce phénomène, l'évolution de la consistance de la pâte a été suivie jusqu'à durcissement, par des mesures d'enfoncement espacées de trois ou cinq minutes ; cet essai a été également réalisé sur une pâte remalaxée 30 secondes avant chaque mesure (figure III. 5). Le raidissement est moins rapide dans ce cas, mais, dans les deux cas, la sonde de Vicat ne s'enfonce quasiment plus après 20min.

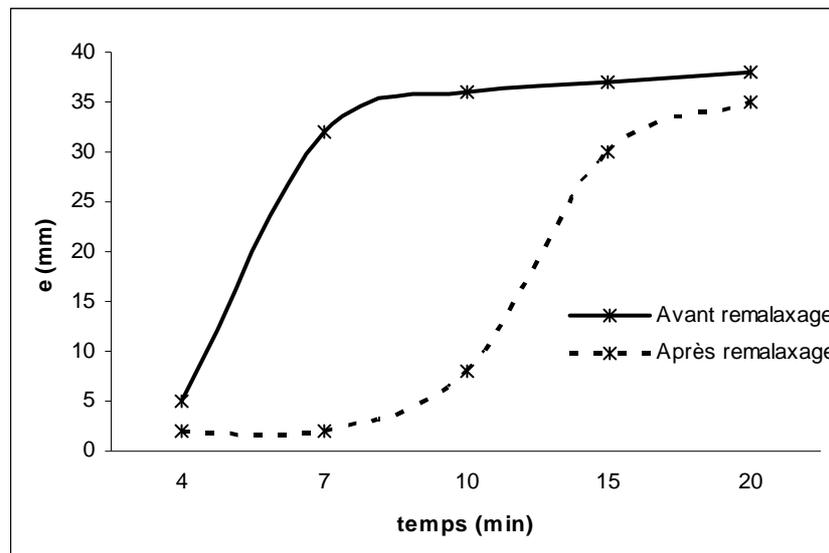


Figure III. 5 - Evolution de la consistance de la pâte D2 dans le temps

Un échantillon de pâte raidie a été observé au microscope électronique à balayage ou MEB (figure III. 6). Celui-ci permet d'identifier les différentes phases présentes dans les échantillons et d'apprécier leur faciès. Un MEB Hitachi FEG S4800 équipé d'un spectromètre à dispersion de longueur d'onde (EDS), permettant d'estimer la composition des phases observées, a été utilisé. Les échantillons observés sont directement déposés, sous forme de poudre ou de petits blocs de pâte durcie, sur un support muni d'un scotch double face. Ils sont métallisés au carbone afin d'éviter les effets de charge.

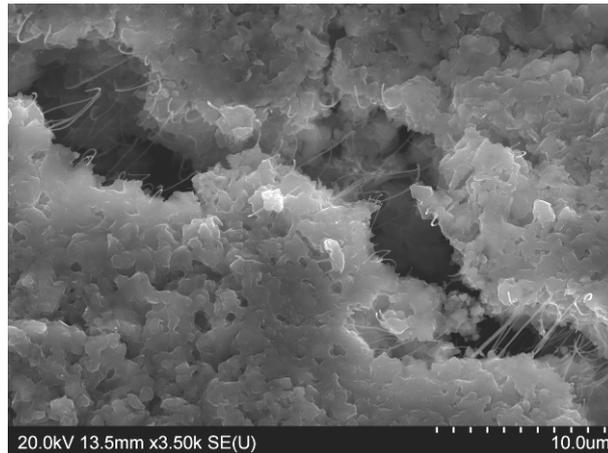


Figure III. 6 - Image MEB de la pâte raidie

L'analyse fait apparaître des blocs recouverts de produits d'hydratation qui sont reliés entre eux par de longs filaments. L'analyse EDS de ces produits ont montré qu'ils sont composés essentiellement de Ca et O ce qui laisse supposer que le raidissement observé est dû à l'hydratation de l'oxyde de calcium facilement accessible. Afin de pallier ce phénomène de prise indésirable, il a été décidé de procéder à l'extinction de la chaux vive suivant le projet de norme PR NF EN 13282-2 des liants hydrauliques routiers à durcissement normal.

III.2.3 Extinction de la chaux vive

L'extinction de la chaux vive a été mise au point pour éviter aux liants hydrauliques routiers riches en chaux de présenter des gonflements au moment de la réalisation des essais habituels (stabilité, prise et résistance mécanique). Le principe consiste à éteindre la chaux vive du produit par ajout de la quantité d'eau estimée nécessaire par calcul (quantité stœchiométrique), sans initier le processus d'hydratation des autres constituants.

III.2.3.1 Procédure d'extinction

L'extinction de la chaux s'effectue dans un malaxeur conforme à la norme NF EN 196-1 en suivant les étapes suivantes :

- introduction d'une masse M1 de $1 \text{ kg} \pm 5\text{g}$ du liant dans le malaxeur (une masse de 4,5 kg peut être éteinte dans un malaxeur de 20 l, PR NF EN 13282),
- ajout rapide de la masse M2 d'eau en une seule fois. Celle-ci dépend de la teneur en chaux libre (mesurée par la méthode Leduc dans notre cas). Elle est calculée suivant la relation : $M2=0,6*\%CaO*M1$,
- malaxage à vitesse lente pendant 5 minutes,

- l'hydratation de la chaux est une réaction exothermique ; il faut alors suivre l'évolution de la température de la poudre par une mesure toutes les 5 minutes, pour déterminer l'achèvement de l'extinction,
- après 60 min, si la température ne diminue pas, recommencer avec un préchauffage de la poudre à 60°C.

L'extinction est achevée si les conditions suivantes sont vérifiées en moins de 60 minutes :

- la température atteint un maximum,
- l'aspect du mélange est une poudre fine.

A la fin de l'extinction et après refroidissement de la poudre, la teneur en eau libre et la stabilité dimensionnelle doivent être mesurées selon la norme NF EN 459-2. Les deux conditions suivantes doivent être vérifiées :

- une teneur en eau résiduelle < 2%,
- une stabilité dimensionnelle (aiguilles Le Chatelier) < 20mm.

III.2.3.2 Extinction des laitiers d'aciérie

La procédure d'extinction a été appliquée sur les deux échantillons C1 et D2 à la température ambiante du laboratoire. Le suivi de la température d'extinction de la chaux est présenté sur la figure III. 7, pour C1. Un maximum est observé dans les deux cas ; celui-ci est peu élevé en raison de la faible teneur en chaux libre des slag BOF, comparée par exemple à celle de LHR riches en chaux.

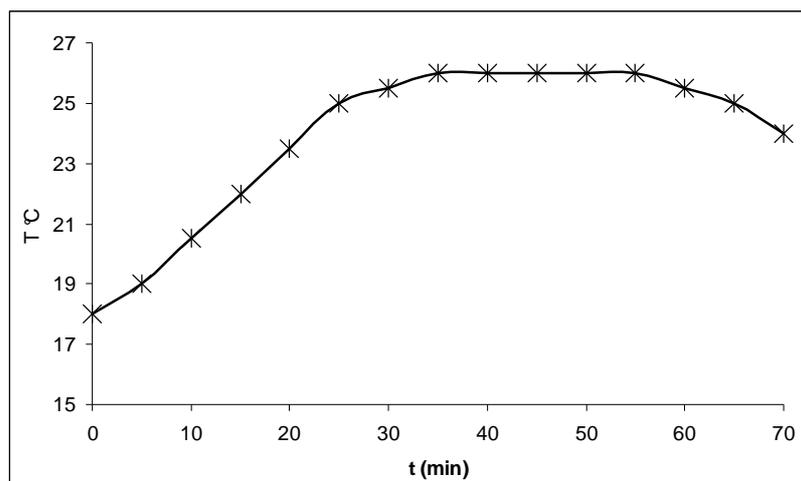


Figure III. 7 - Evolution de la température d'extinction de la chaux vive. Cas du produit C1

Les deux poudres éteintes sont assez hétérogènes et présentent parfois des grumeaux. Conformément à la norme PR NF EN 13282, la teneur en eau résiduelle et la stabilité des poudres ont été mesurées. La teneur en eau résiduelle est déterminée par rapport à la masse sèche d'un échantillon séché à 40°C sous vide pendant 2h. La stabilité dimensionnelle est mesurée avec l'appareil de Le Chatelier suivant la norme NF EN 459-2. Les moyennes obtenues sur 3 valeurs sont présentées dans le tableau III. 2. On constatera que ces valeurs répondent aux exigences de la norme.

	C1	D2
Teneur en eau résiduelle (%)	1,42	1,58
Stabilité dimensionnelle (mm)	19	14,5

Tableau III. 2 - Vérification de l'extinction des laitiers d'aciérie C1 et D2

Cependant, le diffractogramme DRX réalisé sur les produits « éteints » montre que la chaux vive n'a pas totalement réagi, le pic à $2\theta=37,7^\circ$, qui correspond au pic théorique le plus intense de CaO (figure III. 8) est encore bien visible.

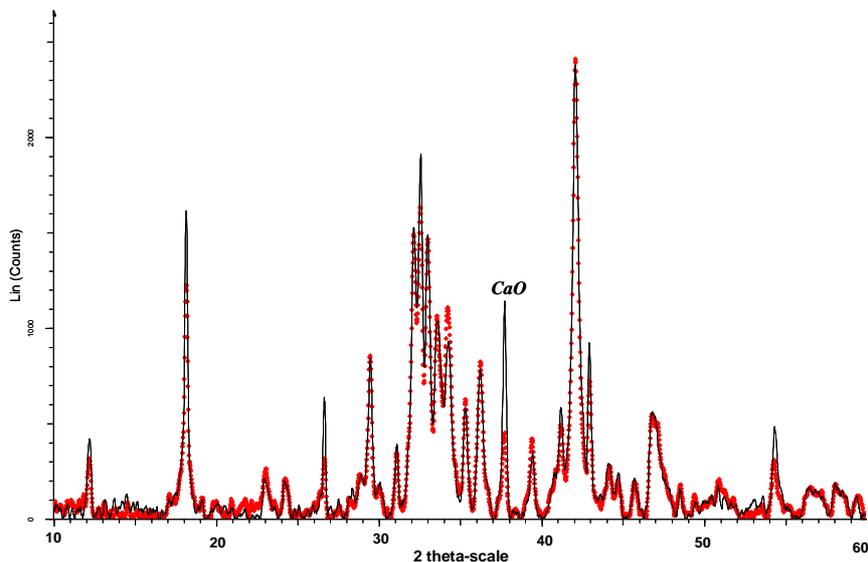


Figure III. 8 - Diffractogrammes de rayons X de la poudre D2 avant (trait continu noir) et après la procédure d'extinction de la chaux (pointillé rouge)

Les caractérisations présentées dans le chapitre précédent ont montré que, dans les slag BOF, la chaux vive était piégée sous forme de petites particules de tailles de 10 à 30µm.

Comme certains grains des poudres utilisées ont des tailles supérieures (0-125 μ m), il est alors probable que l'extinction ne soit pas totale.

La confection des pâtes pures avec ces poudres « éteintes » selon la norme a montré que le raidissement subsistait toujours, bien qu'il soit sensiblement atténué. Les essais de consistance normale ont alors donné un rapport $e/p=0,25$ pour les deux échantillons C1 et D2.

III.2.4 Résumé

Les poudres de laitiers d'aciérie raidissent rapidement au contact de l'eau et sont dans un état durci après 20 minutes d'attente, même après remalaxage de la pâte. Cette « fausse prise » est due manifestement à l'hydratation de l'oxyde de calcium facilement accessible. L'extinction de la chaux selon le projet de norme PR NF EN 13282-2 des liants hydrauliques routiers a été appliquée sur les laitiers d'aciérie étudiés. Les poudres obtenues ne sont pas bien homogènes et l'extinction n'est pas complète ; de l'oxyde de calcium CaO est identifié par DRX dans les poudres supposées éteintes. Le raidissement de pâtes confectionnées à partir de ces poudres est cependant moins important et un rapport $e/p=0,25$, correspondant à une pâte de consistance normale, a été obtenu pour les deux échantillons.

III.3 Hydratation des laitiers d'aciérie en atmosphère humide

Pour cette première série d'expériences, les paramètres d'étude des pâtes pures ont été fixés pour les deux échantillons C1 et D2 comme suit :

- un rapport $e/p=0,25$,
- la pâte est coulée aussitôt après malaxage dans des éprouvettes cylindriques en PVC de $\varnothing=34$ mm et de $h=34$ mm, munies d'un fond collé en PVC. (figure III. 9). Le coulage se fait sous vibration légère, pour optimiser le remplissage. Le moule est arasé soigneusement. Il est pesé avant et après remplissage, pour vérifier la régularité de la masse volumique de la pâte fraîche. De trois à sept moules ont été confectionnés pour chaque température,
- 4 températures d'étude : 20, 40, 60 et 80°C,
- conservation en atmosphère humide ($HR > 96\%$),
- analyses des pâtes hydratées par DRX à 1, 3, 7, 28 et 90 jours,
- essais de résistance mécanique en compression à 28, 90 et 180 jours.



Figure III. 9 - Eprouvettes utilisées pour l'étude de l'hydratation des laitiers d'aciérie

III.3.1 Caractérisation chimique des hydrates

Des prélèvements sur les pâtes hydratées ont été réalisés à 1, 7, 28 et 90 jours. Leur hydratation a été stoppée à l'acétone. Ces échantillons, une fois séchés à l'air libre, sont finement broyés pour la caractérisation chimique par DRX. Les diffractogrammes des pâtes hydratées à 20, 40, 60 et 80°C sont présentés aux quatre échéances sur les figures III. 10, III. 11, III. 12 et III. 13.

Hydratation à 20°C

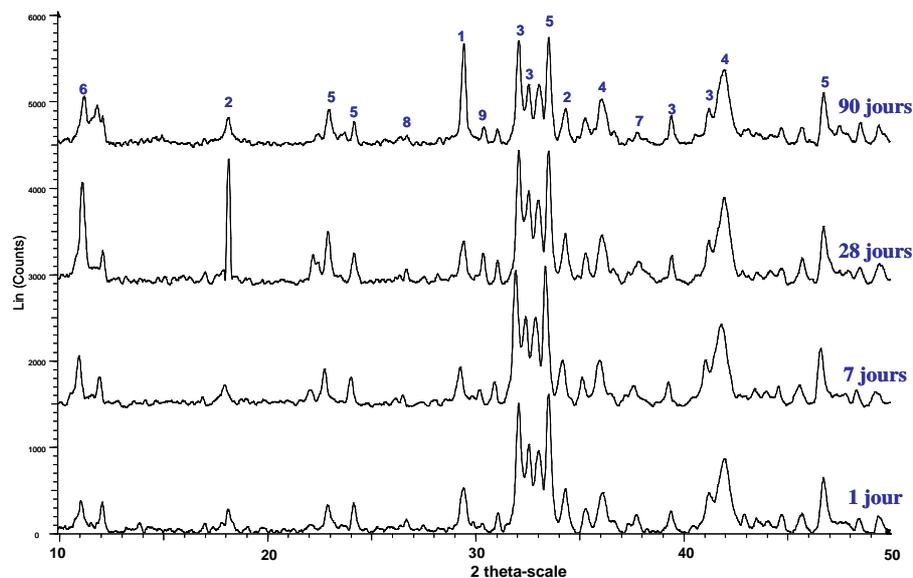


Figure III. 10 - Caractérisation par DRX des produits d'hydratation à 20°C de C1
1-CaCO₃, 2-Ca(OH)₂, 3-C₂S, 4-FeO, 5-C₂F, 6-Epidote, 7-CaO, 8-SiO₂, 9-Ca₂(SiO₃)(OH)₂

L'hydratation est lente à cette température. Les principales observations sur la nature minéralogique des phases, qui attestent cette cinétique, sont résumées ci-après :

- dès le 1^{er} jour, une phase hydratée, l'épidote, de formule chimique $\text{Ca}_2\text{FeAl}_2\text{Si}_3\text{O}_{12}(\text{OH})$ se forme ; aucune autre phase ne semble avoir été consommée,
- à 7 jours, le diffractogramme est semblable à celui obtenu dès le 1^{er} jour si ce n'est une intensité plus importante des pics relatifs à l'épidote, traduisant ainsi le développement de cette phase,
- à 28 jours, l'épidote est bien développée, une phase de type CSH est identifiée « $\text{Ca}_2(\text{SiO}_3)(\text{OH})_2$ » et s'accompagne de la cristallisation de la Portlandite $\text{Ca}(\text{OH})_2$,
- à 90 jours, les trois phases hydratées formées sont nettement moins visibles mettant en évidence une évolution de ces dernières, la calcite est bien développée et l'intensité des pics de diffraction relatifs aux silicates de calcium (C_2S) a bien diminué.

Hydratation à 40°C

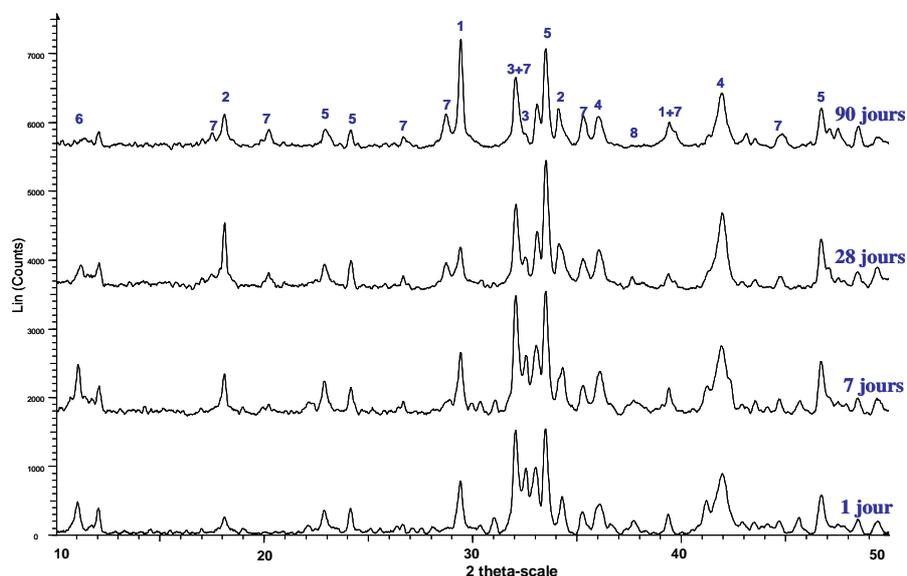


Figure III. 11 - Caractérisation par DRX des produits d'hydratation à 40°C de C1
 1- CaCO_3 , 2- $\text{Ca}(\text{OH})_2$, 3- C_2S , 4- FeO , 5- C_2F , 6-Epidote, 7- $\text{Ca}_3\text{AlFe}(\text{SiO}_4)(\text{OH})_8$, 8- CaO

L'hydratation à 40°C est plus rapide qu'à 20°C. On observe :

- dès le 1^{er} jour, un comportement quasi identique à celui à 20°C, avec apparition de l'épidote ($\text{Ca}_2\text{FeAl}_2\text{Si}_3\text{O}_{12}(\text{OH})$), sans formation d'autres phases,

- à 7 jours, un développement de l'épidote et l'apparition d'une deuxième phase hydratée type CSH contenant de l'aluminium et du fer, de formule « $\text{Ca}_3\text{AlFe}(\text{SiO}_4)(\text{OH})_8$ ». Cette phase s'accompagne d'une consommation importante de C_2S et du développement de Portlandite $\text{Ca}(\text{OH})_2$,
- à 28 jours, une consommation quasi complète de la phase C_2S , avec formation concomitante de produits hydratés ; $\text{Ca}_3\text{AlFe}(\text{SiO}_4)(\text{OH})_8$ et $\text{Ca}(\text{OH})_2$. Par contre, l'épidote s'est décomposée,
- à 90 jours, une disparition totale des silicates de calcium. La Portlandite s'est partiellement carbonatée et, par conséquent, la calcite s'est développée.

Hydratation à 60°C

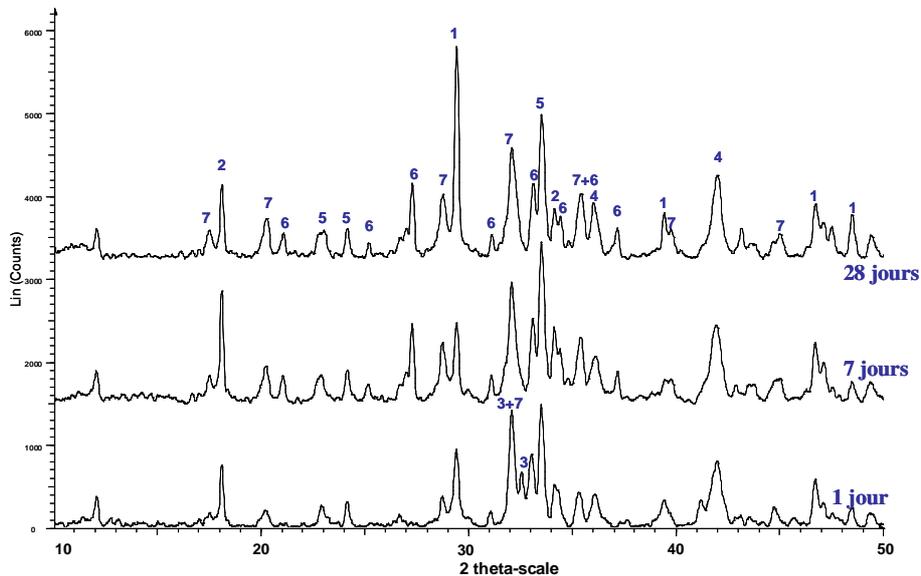


Figure III. 12 - Caractérisation par DRX des produits d'hydratation à 60°C de C1
 1- CaCO_3 , 2- $\text{Ca}(\text{OH})_2$, 3- C_2S , 4- FeO , 5- C_2F , 6-CSH, 7- $\text{Ca}_3\text{AlFe}(\text{SiO}_4)(\text{OH})_8$

L'hydratation des pâtes pures à 60°C se traduit par :

- dès le 1^{er} jour, une consommation partielle de la phase C_2S avec apparition des phases $\text{Ca}_3\text{AlFe}(\text{SiO}_4)(\text{OH})_8$, Portlandite $\text{Ca}(\text{OH})_2$ et calcite CaCO_3 , mettant ainsi en évidence une réactivité des slag BOF plus importante à cette température,

- à 7 jours, une réaction totale des silicates de calcium avec formation d'une phase CSH de formule $\text{Ca}_2\text{SiO}_4\text{H}_2\text{O}/2\text{CaOSiO}_2\text{H}_2\text{O}$ et développement de la Portlandite $\text{Ca}(\text{OH})_2$,
- à 28 jours, carbonatation de la Portlandite $\text{Ca}(\text{OH})_2$.

Hydratation à 80°C

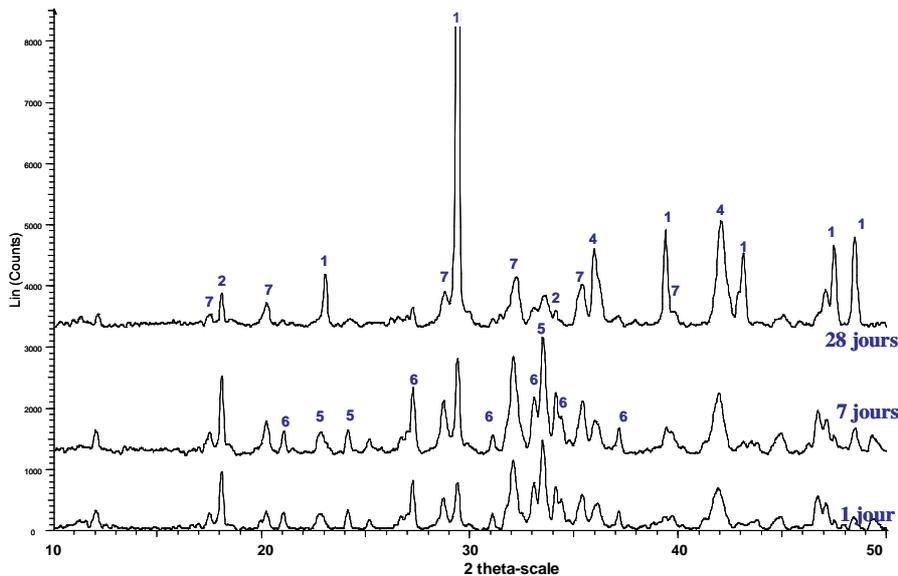


Figure III. 13 - Caractérisation par DRX des produits d'hydratation à 80°C de C1
 1- CaCO_3 , 2- $\text{Ca}(\text{OH})_2$, 3- C_2S , 4- FeO , 5- C_2F , 6-CSH, 7- $\text{Ca}_3\text{AlFe}(\text{SiO}_4)(\text{OH})_8$

L'évolution de l'hydratation à 80°C est très rapide, dans le détail :

- dès le 1^{er} jour, les silicates de calcium ont totalement réagi, avec pour conséquence la formation de deux phases hydratées de type « CSH » $\text{Ca}_3\text{AlFe}(\text{SiO}_4)(\text{OH})_8$ et $(\text{Ca}_2\text{SiO}_4\text{H}_2\text{O}/2\text{CaOSiO}_2\text{H}_2\text{O})$, accompagnées du développement de Portlandite $\text{Ca}(\text{OH})_2$,
- à 7 jours, les phases hydratées formées dès le premier jour continuent à se développer et la calcite est apparue en quantité,
- à 28 jours, les pics de diffraction relatifs à CSH et à la Portlandite ont disparu du diffractogramme au profit de ceux bien développés de la calcite, ce qui met en évidence un phénomène de carbonatation très marqué à cette température. La phase C_2F n'apparaît plus, seuls les pics de la calcite, de la wüstite et de la phase $\text{Ca}_3\text{AlFe}(\text{SiO}_4)(\text{OH})_8$ sont visibles.

III.3.1.1 Interprétation de l'hydratation à différentes températures

Le suivi dans le temps des produits d'hydratation des pâtes pures de laitiers d'aciéries à différentes températures a montré que l'hydratation des ces matériaux est lente à température ambiante, mais qu'elle pouvait être activée thermiquement. A des températures supérieures à 40°C, les pâtes se carbonatent très rapidement avec formation de calcite bien cristallisée. Cette réaction de carbonatation est expansive ; un gonflement des éprouvettes a été observé, notamment à 80°C, comme le montre la photographie des éprouvettes après 28 jours de conservation en atmosphère humide, présentée sur la figure III. 14.

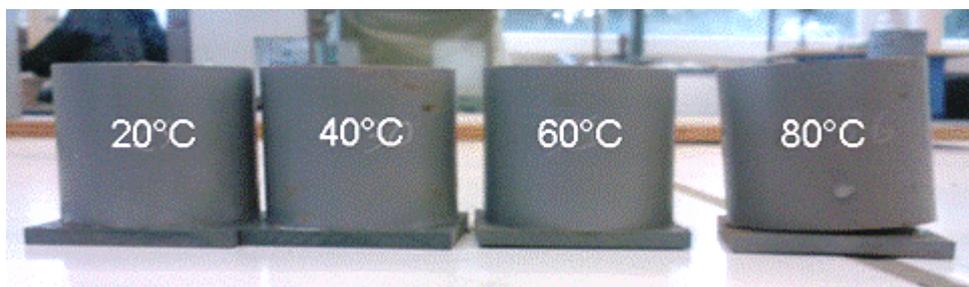


Figure III. 14 - Photographie des éprouvettes après 28 jours d'hydratation. Mise en évidence du gonflement à 80°C due à la carbonatation

Les essais sur pâtes pures de laitiers d'aciérie ont également montré que la plupart des phases n'ont pas de pouvoir hydraulique, seule la phase C_2S se consomme en produisant des phases types CSH et du $Ca(OH)_2$; C_2F s'hydrate partiellement et ne réagit totalement qu'à 28 jours pour une température de conservation de 80°C. Quatre phases hydratées ont été principalement identifiées, leur présence dépend de la température et du temps d'hydratation.

Les produits d'hydratation principalement identifiés sont :

III.3.1.2 L'épidote : $Ca_2FeAl_2Si_3O_{12}(OH)$

C'est une phase peu stable dans les slag BOF. En effet, elle n'est pas observée à des températures supérieures à 40°C. A 20°C elle apparaît et se développe jusqu'à 28 jours. Au-delà de cette période, elle se décompose et disparaît totalement à 90 jours. A 40°C, elle se décompose à partir du septième jour. Sa formation est très rapide et ne s'accompagne pas d'une consommation de la phase C_2S . Il semble donc que le silicate de calcium n'intervienne pas dans sa formation. Comme cette phase est un hydroxysilicate de calcium, sa formation est

probablement reliée à une consommation de la phase C_2F , qui contient en impuretés de l'aluminium et de la silice présente sous forme de quartz.

Le même développement de l'épidote a été observé pour l'échantillon D2 hydraté, dans les mêmes conditions de température (figure III. 15).

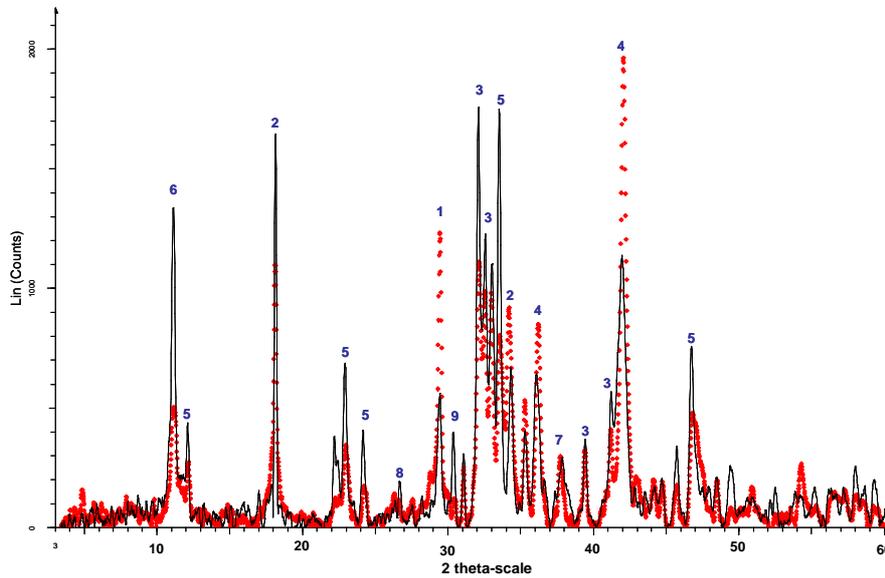


Figure III. 15 - Caractérisation par DRX des hydrates à 20°C 28 jours de C1 (trait noir continu) et D2 (pointillé rouge)

1- $CaCO_3$, 2- $Ca(OH)_2$, 3- C_2S , 4- FeO , 5- C_2F , 6-Epidote, 7- CaO , 8- SiO_2 , 9- $Ca_2(SiO_3)(OH)_2$

Afin de s'assurer de l'origine de la formation de l'épidote, un essai d'hydratation d'une poudre de laitier d'aciérie réduite par l'acide salicylique a été réalisé ; rappelons que cette méthode permet de dissoudre les phases calciques (C_2S , $Ca(OH)_2$ et CaO) de l'échantillon d'origine, comme vérifié sur le diffractogramme présenté figure III. 16. Une pâte de consistance normale a été confectionnée avec la poudre ainsi extraite et ne contenant que les phases C_2F , $Fe_{1-x}O$, $CaCO_3$ et SiO_2 . L'échantillon a été conservé à 40°C sous atmosphère humide. Son diffractogramme complète la figure III. 16.

Dès le premier jour d'hydratation à 40°C, on observe la formation de l'épidote et d'une phase hydratée de formule $Ca_3Fe_2Si_{1,15}O_{4,6}(OH)_{7,4}$. Celle-ci est de même nature que la phase $Ca_3AlFe(SiO_4)(OH)_8$ observée précédemment sur les laitiers d'aciérie hydratés, avec des pics de diffraction légèrement décalés (figure III. 11).

Ce résultat prouve bien que l'épidote résulte de l'hydratation de la phase C_2F avec mobilisation du SiO_2 contenu dans les slag BOF. D'ailleurs l'épidote est moins présente dans l'échantillon D2 hydraté, qui contient à priori très peu de SiO_2 (figure III. 15, tableau III. 1).

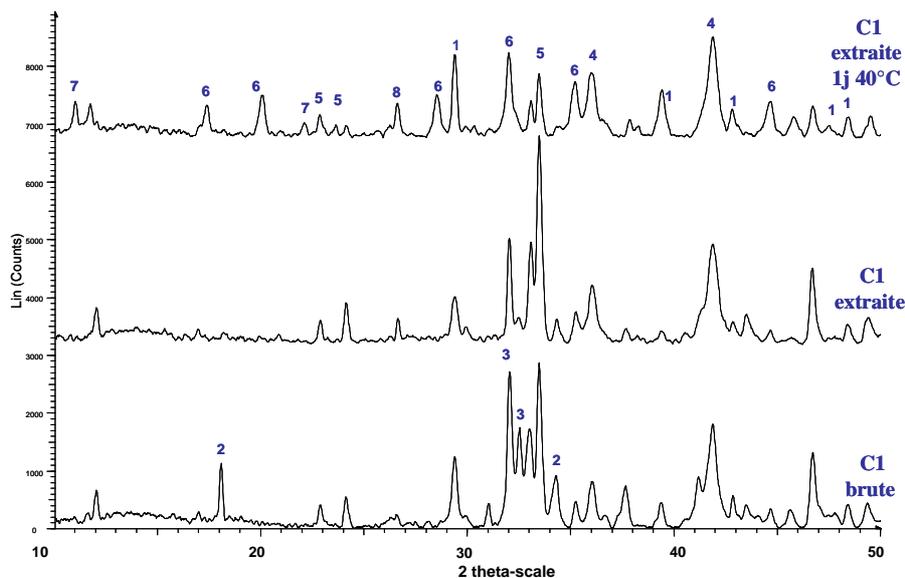


Figure III. 16 - Diffractogrammes du Sb initial, du Sb extrait à l'acide salicylique et du Sb extrait et hydraté à 40°C 1 jour

1-CaCO₃, 2-Ca(OH)₂, 3-C₂S, 4-FeO, 5-C₂F, 6- Ca₃Fe₂Si_{1,15}O_{4,6}(OH)_{7,4}, 7- Epidote, 8-SiO₂

III.3.1.3 Le silicate de calcium (avec Fe et Al) hydraté :



Cette phase se forme à 40°, 60° et 80°C et elle est stable dans le temps. Elle apparaît à partir du septième jour d'hydratation à 40°C et dès le premier jour pour des températures de conservation supérieures. Sa formation s'accompagne toujours d'une consommation de la phase C₂S et d'une cristallisation de la chaux. C'est une phase de type CSH contenant Al et Fe. D'autres essais sur l'hydratation des laitiers d'aciérie avaient déjà montré la présence d'une phase CSH contenant également Al et Fe [WANG et *al.*, 2010].

Le développement de la phase Ca₃AlFe(SiO₄)(OH)₈ a été également observé pour l'échantillon D2 hydraté dans les mêmes conditions.

III.3.1.4 Les CSH : Ca₂(SiO₃)(OH)₂ et Ca₂SiO₄H₂O/2CaOSiO₂H₂O

Ces deux phases ne sont observées que sur l'échantillon C1 (figure III. 17). L'Hillebrandite Ca₂(SiO₃)(OH)₂ n'apparaît que pour les échantillons conservés 28 jours à 20°C. Elle disparaît pour les échéances plus longues. Le CSH Ca₂SiO₄H₂O/2CaOSiO₂H₂O est observé à 60 et 80°C, mais disparaît après 28 jours à 80°C.

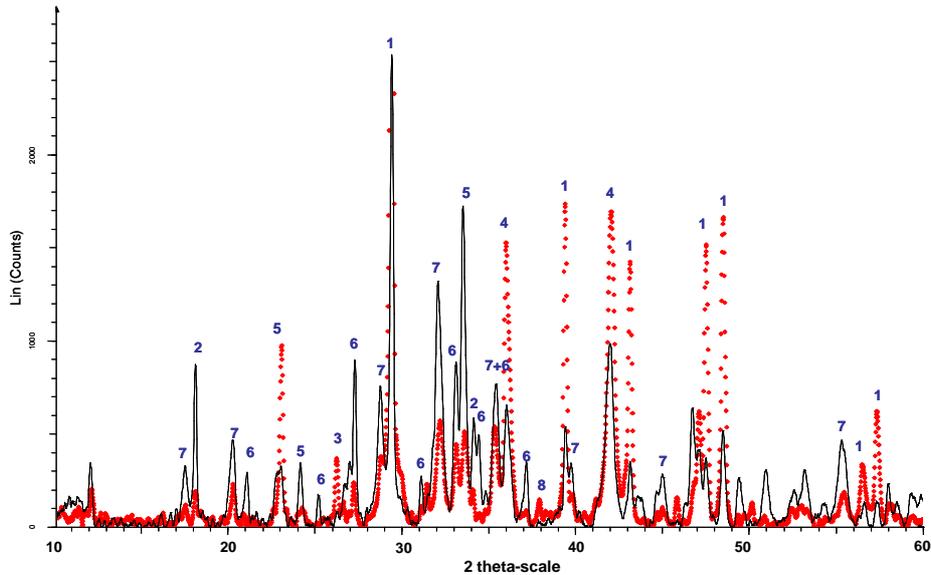


Figure III. 17 - Caractérisation par DRX des hydrates à 60°C 28 jours de C1 (trait noir continu) et D2 (pointillé rouge)

1-CaCO₃, 2-Ca(OH)₂, 3-SiO₂, 4-FeO, 5-C₂F, 6-CSH, 7- Ca₃AlFe(SiO₄)(OH)₈, 8- CaO

La comparaison entre l'hydratation des deux échantillons C1 et D2 montre que ces CSH n'apparaissent pas pour D2. Comme ce dernier contient moins de SiO₂, on en déduit que ces CSH sont les produits d'hydratation de CaO et du quartz contenus dans les slag BOF. Pour confirmer cette hypothèse, une pâte de CaO (chaux vive commerciale 99%) et de SiO₂ (silice amorphe) a été confectionnée. Après 7 jours de conservation à 40°C, on observe bien la formation d'une phase type CSH et de Portlandite qui s'est partiellement carbonatée (figure III. 18).

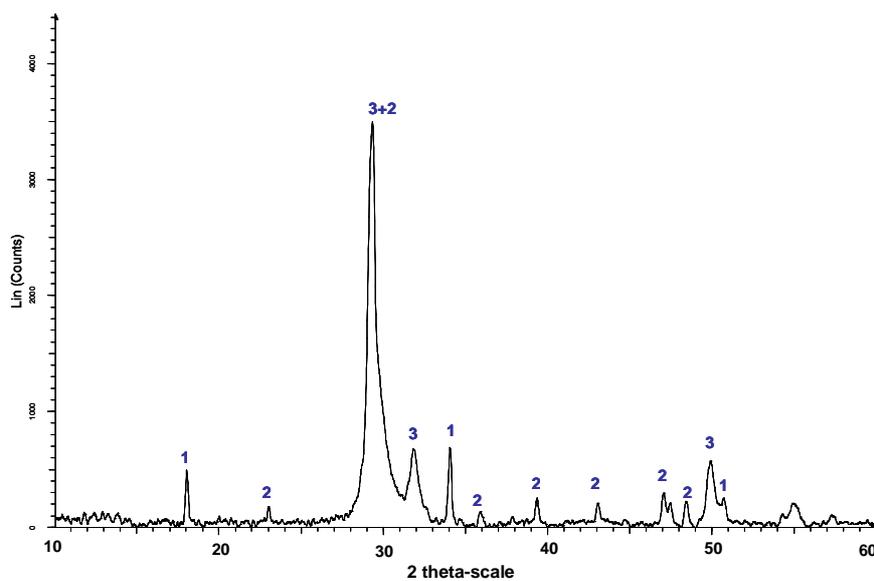


Figure III. 18 - Diffractogramme d'hydratation de CaO avec SiO₂ à 40°C 7 jours

1-Ca(OH)₂, 2-CaCO₃, 3-Ca_{1,5}SiO_{3,5}xH₂O/1,5CaO.SiO₂xH₂O

III.3.3 Microscopie électronique à balayage

Afin d'observer la morphologie des différentes phases hydratées, les pâtes de laitier d'aciérie ont été observées par microscopie électronique à balayage, après 28 jours d'hydratation à différentes températures. Les analyses ont été effectuées sur une large plage d'observation et les photos présentées sur la figure III. 19, à deux agrandissements x1500 et x15000, sont caractéristiques de l'état de l'échantillon (figure III. 19) :

- à 20°C, un début d'hydratation est observé par la formation d'un gel sur la surface des gains anhydres,
- à 40°C, la pâte se présente sous la forme d'un bloc de gel noduleux et compact. Les produits d'hydratation sont présents en plus grande quantité,
- à (60 et) 80°C, un gel noduleux recouvre également la surface des grains de laitier, mais il est beaucoup moins dense en raison de l'expansion volumique due à la carbonatation, déjà observée à l'échelle macroscopique.

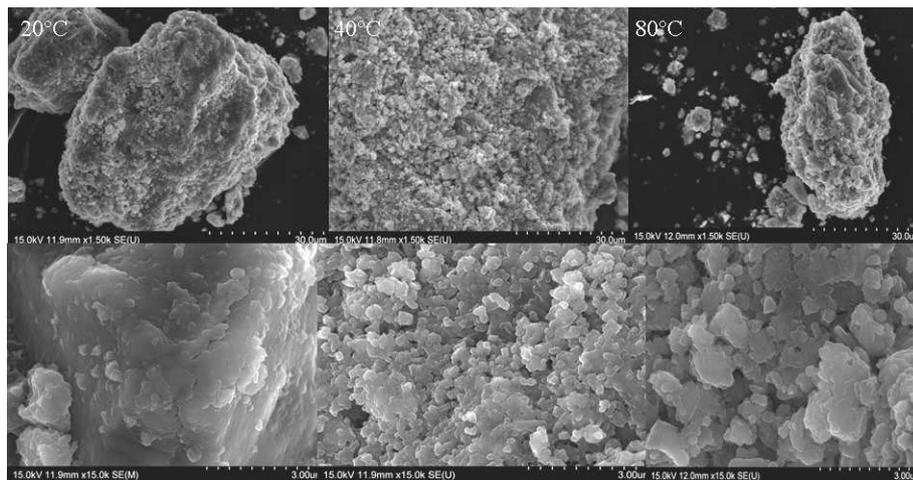


Figure III. 19 - Photographies MEB des laitiers hydratés à 28 jours et à différentes températures

III.3.3 Résistances mécaniques à la compression

Les essais de résistances mécaniques à la compression ont été réalisés à 7, 28, 90 et 180 jours (en général), après passage au lapidaire des faces d'appui. Toutes les éprouvettes testées (cinq en moyenne par température et par échéance) ont été pesées avant et après hydratation, afin de vérifier un éventuel artefact et/ou une prise de poids due à la carbonatation.

Les évolutions des performances mécaniques à 20, 40, 60 et 80°C sont présentées sur les figures III. 20, III. 21, III. 22 et III. 23 (valeurs moyennes et fourchette des écarts).

Évolution de la résistance à 20°C

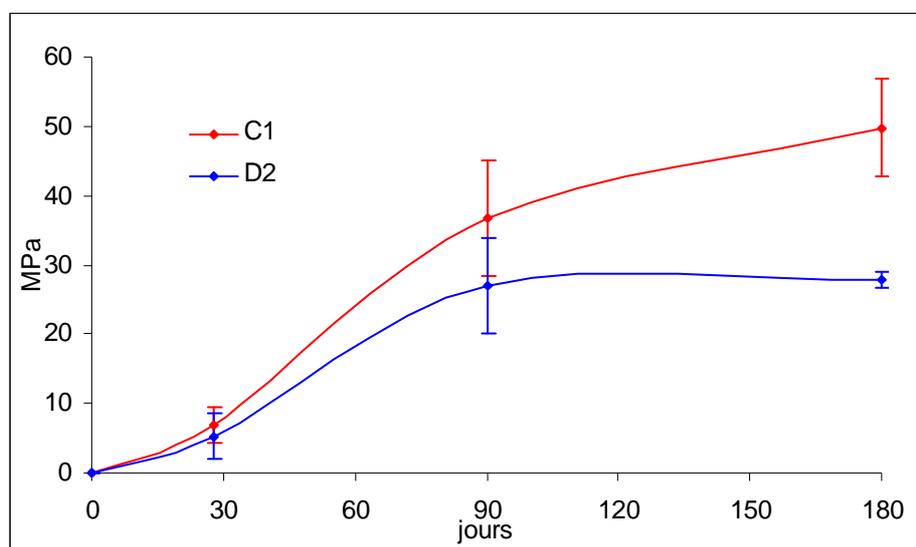


Figure III. 20 - Évolution de la résistance mécanique des laitiers d'aciérie à 20°C

Les résistances à la compression augmentent au cours du temps. Elles atteignent un palier de 27 MPa après 90 jours d'hydratation pour l'échantillon D2, alors que celles de l'échantillon C1 continuent d'augmenter (36,7 MPa à 90 jours et 49,8 MPa à 180 jours). Cette évolution progressive est en accord avec les analyses par DRX et MEB des phases hydratées, décrites précédemment, qui ont montré que l'hydratation à 20°C est plus lente. A cette température, les phases susceptibles de s'hydrater, en particulier le C_2S , ne sont pas totalement consommées, même à 90 jours. Seul un début de formation de gel à la surface des grains est observé au MEB. Il en résulte des résistances mécaniques qui continuent de croître au-delà des 90 jours. L'hydratation de l'échantillon D2 est plus lente que celle de C1.

Evolution de la résistance à 40°C

L'hydratation à 40°C est plus rapide, comparée à celle à 20°C, comme le montrent les analyses DRX et MEB (figure III. 19) présentées précédemment.

Comme à 20°C, les performances mécaniques du slag BOF C1 évoluent jusqu'à 180 jours, où elles atteignent la valeur de 39,9 MPa, alors que celles de D2, inférieures, atteignent un maximum de 25,5 MPa à 90 jours, puis chutent sensiblement (18 MPa à 180 jours).

Ces observations montrent que la température n'accélère le durcissement qu'au jeune âge, mais pas au-delà de 90 jours où les résistances mécaniques sont finalement inférieures à celles à 20°C.

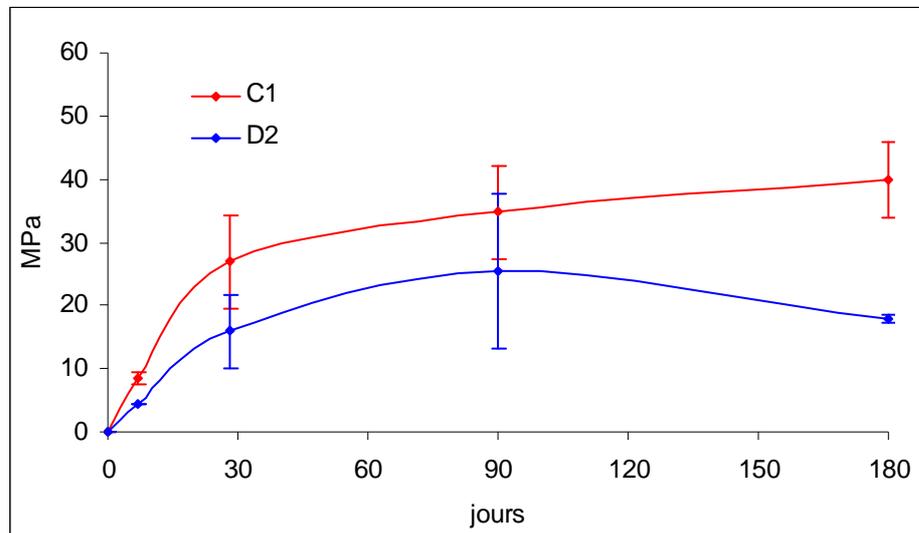


Figure III. 21 - Évolution de la résistance mécanique des laitiers d'aciérie à 40°C

Évolution de la résistance à 60°C

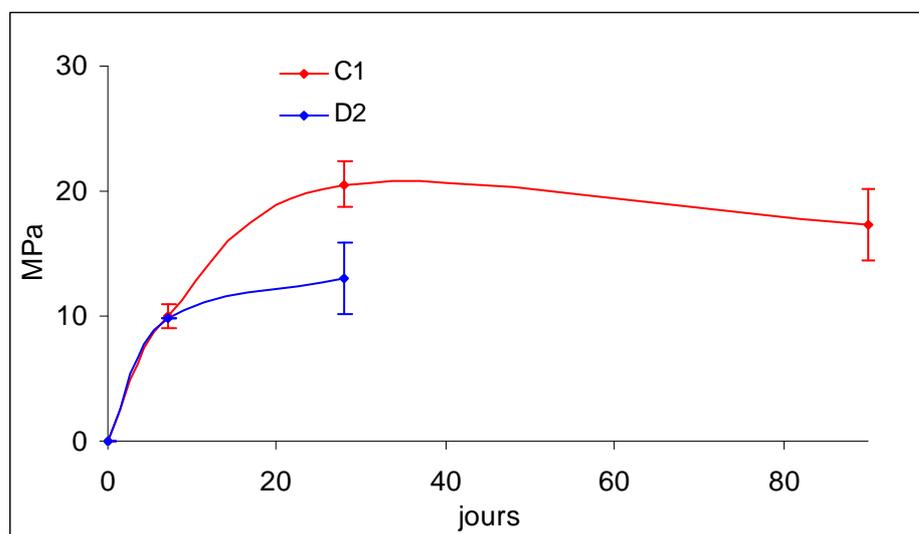


Figure III. 22 - Évolution de la résistance mécanique des laitiers d'aciérie à 60°C

Pour 60°C, les résistances mécaniques à 90 jours n'ont malheureusement pas pu être mesurées pour le laitier D2. A cette température, une expansion volumique a été observée pour la plupart des éprouvettes engendrant ainsi une fragilisation de la matière. Les performances mécaniques augmentent jusqu'à 28 jours, mais n'augmentent plus au-delà. Les

analyses par Diffraction des Rayons X avaient montré une hydratation totale et rapide à 7 jours, par consommation de la phase C_2S , suivie d'une carbonatation bien visible dès 28 jours. La réactivité rapide de la chaux a pour conséquence une limitation et une baisse des résistances mécaniques, par fragilisation de la structure. D'une manière générale, les valeurs obtenues sont faibles comparées à celle mesurées à $40^\circ C$: la résistance mécanique maximale à 28 jours est de 20,5 et 13 MPa pour C1 et D2 respectivement.

Évolution de la résistance à $80^\circ C$

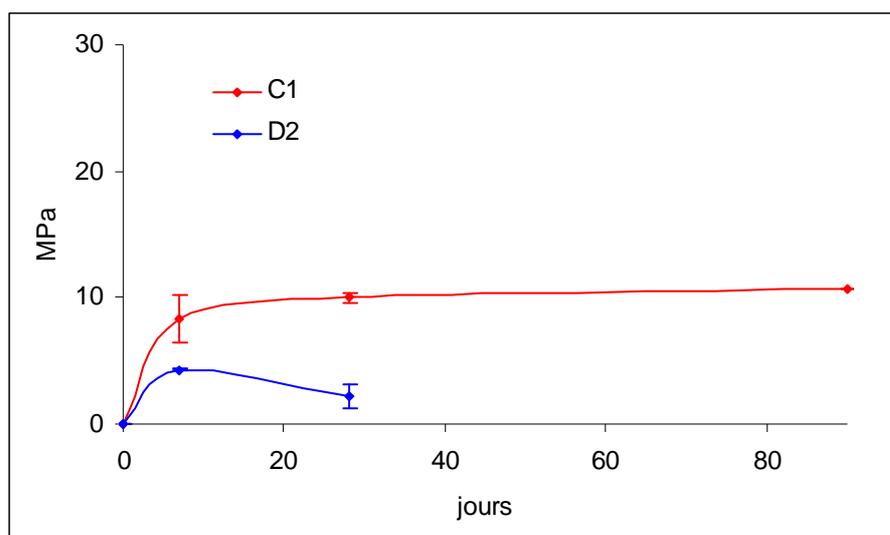


Figure III. 23 - Évolution de la résistance mécanique des laitiers d'aciérie à $80^\circ C$

La formation abondante de la portlandite et/ou de la calcite dès les premiers jours d'hydratation a engendré le gonflement des éprouvettes et, par conséquent, leur destruction physique à telle point que les résistances mécaniques à 90 jours n'ont pu être mesurées pour le laitier D2. Les résistances obtenues sont alors relativement faibles, comparées à celles mesurées précédemment. L'effet de la carbonatation a été observé par Microscopie Électronique à Balayage qui a montré que la structure de la pâte était devenue peu dense et très aérée (figure III. 19).

L'influence de la carbonatation sur les résistances mécaniques à la compression de différents matériaux de construction a été étudiée par de nombreux auteurs : [YOUNOUSSA *et al.*, 2008] [LOTHENBACH *et al.*, 2008]. Ils montrent que :

- pour des briques d'adobe ayant des teneurs en chaux libre supérieures à 10%, la calcite se forme abondamment et consomme les CSH, il en résulte alors des chutes de résistances mécaniques,

- pour le ciment Portland, la composition des hydrates changent lorsque la température dépasse 50°C, avec pour conséquence une diminution du volume solide et une augmentation de la porosité. Il en résulte une chute conséquente des résistances mécaniques (la porosité étant le premier facteur influençant les performances mécaniques).

III.3.4 Interprétation

Les résultats des essais de compression ont montré que l'échantillon C1 est plus performant que D2, bien que ce dernier soit plus riche en C₂S et en CaO. La logique voudrait qu'un résultat inverse soit obtenu a priori, montrant une relation croissante entre performances mécaniques et teneur en C₂S. Mais les deux laitiers d'aciérie se différencient aussi par leur teneur en C₂F et SiO₂. Pour mieux apprécier la différence de comportement hydraulique de ces deux slag BOF, une troisième pâte a été fabriquée avec l'échantillon B1, dans les mêmes conditions. Ce slag BOF est plus pauvre en C₂S, mais plus riche en SiO₂. La composition chimique des trois slag BOF est rappelée dans le **Tableau III. 3**.

% massique	B1	C1	D2
C ₂ S	25,9	40,3	54,9
C ₂ F	27,7	30,3	22,5
FeO	7,5	11,9	13,1
CaCO ₃	6,5	2,1	2,4
SiO ₂	13,8	5,5	0
Ca(OH) ₂	13,4	4,8	2,6
CaO	5,1	5,0	8,3

Tableau III. 3 - Composition chimique de l'échantillon B1 comparée à celle de C1 et D2

Les résistances mécaniques à 28 et 90 jours, à 20 et 40°C, des trois échantillons sont comparées sur les figures III. 21.

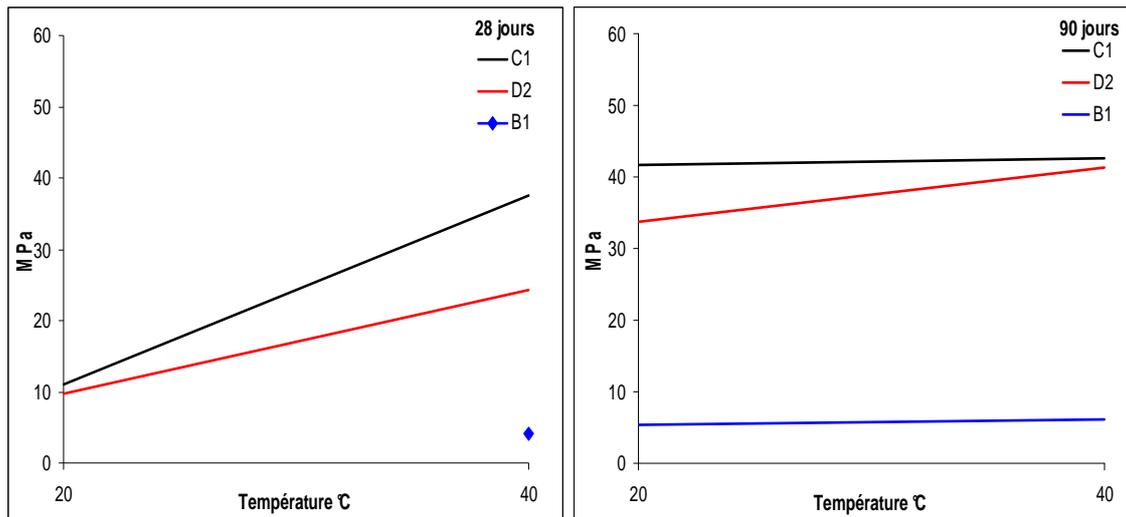


Figure III. 20 - Résistances à la compression des laitiers C1, B1 et D2 à 28 et 90 jours, en fonction de la température

Ces deux figures montrent que :

- B1 présente des résistances mécaniques très faibles comparativement aux deux autres slag BOF étudiés. Les résistances maximales sont atteintes à 90 jours. Elles sont égales à 5,4 et 6,1 MPa à 20 et 40 °C respectivement. Ces valeurs mettent en évidence une très faible hydraulité de ce matériau, très probablement en raison de sa faible teneur en C_2S , comparée à celle de C1 et de D2,
- cette présentation confirme bien que D2 présente des performances mécaniques plus faibles que C1 à courtes échéances, mais elles finissent par se rejoindre à 90 jours.

Ces observations confirment que l'activité hydraulique des laitiers d'aciérie de conversion et les propriétés mécaniques qui en découlent sont dues essentiellement à la présence de la phase βC_2S , dont l'hydratation peut être activée par la température. Celle-ci est lente à 20°C, mais plus rapide et même totale à 40°C après 90 jours. L'épidote, composé d'hydratation des laitiers d'aciérie se formant à basse température à partir de la phase C_2F et de la silice, n'apporte pas de résistance mécanique.

Par contre, il paraît surprenant que le laitier D2 présente des résistances moindres que C1, alors qu'il contient une plus grande quantité de C_2S et de chaux, les deux pâtes étant réalisées avec des poudres de granulométrie 0-125 μm . La finesse Blaine de la poudre D2 a alors été mesurée, sachant que celle de C1 est de l'ordre de 3800 cm^2/g (voir chapitre 2). La

valeur trouvée pour D2 est de $3600 \text{ cm}^2/\text{g}$, c'est-à-dire une valeur inférieure indiquant une mouture plus grossière. Ce slag BOF est donc plus dur à broyer, sans doute en raison de sa plus forte teneur en C_2S (tableau III. 3). La granulométrie laser de ces deux échantillons (figure III. 22) confirme la moindre finesse de D2. Cette différence de broyabilité et de granularité explique donc le meilleur comportement hydraulique pour le slag BOF C1.

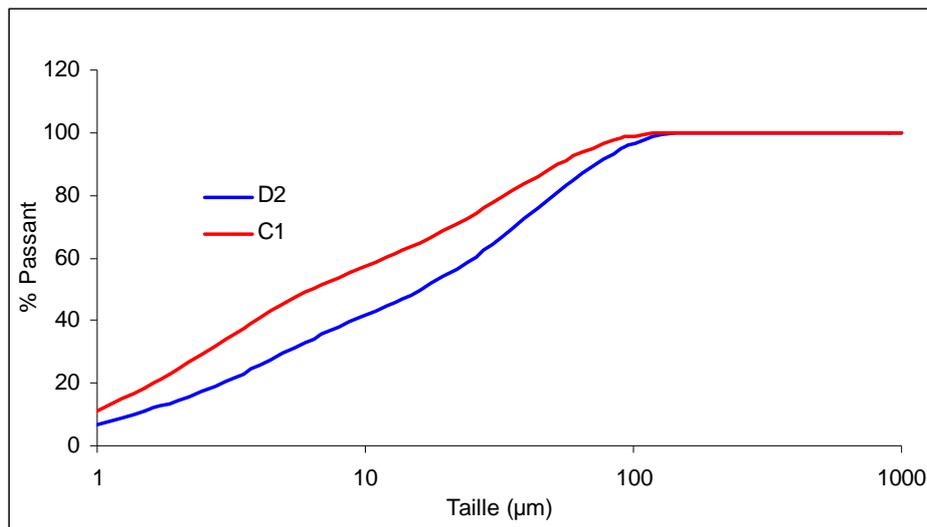


Figure III. 21 - Granulométrie Laser de C1 et D2

III.3.5 Conclusion

L'hydratation des pâtes pures de slag BOF en atmosphère humide a été réalisée sur les échantillons C1, D2 et B1 à 20, 40, 60 et 80°C. Les résultats ont montré que c'est principalement C_2S qui s'hydrate, ses produits d'hydratation confèrent aux pâtes des résistances mécaniques intéressantes. L'hydratation de ces laitiers d'aciérie est accélérée par la température mais, au-delà de 60°C, les hydrates formés se carbonatent rapidement, avec pour conséquences l'expansion de la pâte et la chute des performances mécaniques. La finesse de mouture améliore sensiblement les résistances mécaniques, notamment aux jeunes âges. Les produits d'hydratation sont des silicates de calcium hydratés contenant du fer et de l'aluminium. L'hydrate le plus stable, qui confère la résistance mécanique aux pâtes, est la phase $\text{Ca}_3\text{AlFe}(\text{SiO}_4)(\text{OH})_8$; il est bien développé à 40°C et à 28 jours. La pâte se présente alors sous forme d'un gel compact. D'autres produits d'hydratation, moins stables, ont été identifiés, comme l'épidote $\text{Ca}_2\text{FeAl}_2\text{Si}_3\text{O}_{12}(\text{OH})$ (produit d'hydratation de la phase C_2F), l'Hillebrandite $\text{Ca}_2(\text{SiO}_3)(\text{OH})_2$ et les CSH $\text{Ca}_2\text{SiO}_4\text{H}_2\text{O}/2\text{CaOSiO}_2\text{H}_2\text{O}$ qui apparaissent à 60 et 80°C aux jeunes âges.

III.4 Hydratation des laitiers d'aciérie sous eau

Cette partie de l'étude a été menée en respectant les mêmes conditions opératoires que précédemment. Seul le mode de conservation a changé. Les éprouvettes cylindriques ($\varnothing=34\text{mm}$, $h=34\text{mm}$), contenant une pâte pure de rapport $e/p=0,25$ ont été conservées sous eau aux températures de 20, 40, 60 et 80°C. Des caractérisations chimiques ont été faites à 1, 3, 7 et 28 jours et la résistance à la compression a été mesurée à 28 jours.

III.4.1 Gonflement des pâtes

Pour toutes les températures, un important gonflement des éprouvettes a été observé dès le premier jour d'hydratation (figure III. 23). Il s'est traduit par l'apparition d'un « champignon pâteux » à la surface des éprouvettes. La partie supérieure de l'éprouvette a été analysée par diffraction des rayons X : la Portlandite $\text{Ca}(\text{OH})_2$ a été identifiée principalement.



Figure III. 22 - Gonflement des pâtes hydratées sous eau

Celle-ci ne peut être produite que par hydratation de la chaux vive CaO présente au sein du matériau, car elle est « immédiate » et s'accompagne d'un doublement de volume :



On met ainsi en évidence que l'extinction de la chaux réalisée conformément à la norme PR NF EN 13282-2 n'est que partielle, comme observé sur le diffractogramme de rayons X de la poudre éteinte (figure III. 8).

III.4.2 Résistances mécaniques

Afin de tester en compression les éprouvettes conservées sous eau, la partie supérieure « pâteuse » a été enlevée, puis les surfaces ont été régularisées par passage au lapidaire.

Les résistances mécaniques sous eau sont plus faibles comparées à celles des éprouvettes conservées en atmosphère humide (figure III. 24).

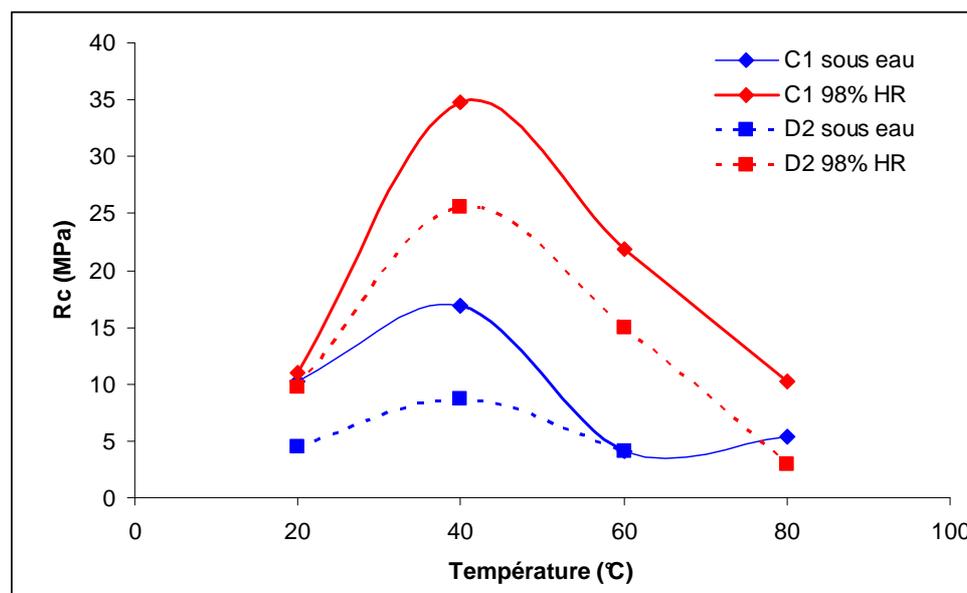


Figure III. 23 - Résistances mécaniques des laitiers d'aciérie hydratés sous eau à 28 jours

Comme pour la conservation en atmosphère humide, les valeurs à 28 jours atteignent un maximum à 40°C égal à 16,8 MPa pour C1 et 8,7 MPa pour D2. Rappelons que celles des éprouvettes conservées en atmosphère humide dans les mêmes conditions (températures et échéances) valent respectivement 34,7 pour C1 et 25,5 pour D2. Cette différence est manifestement due à des altérations physiques engendrées par le gonflement des pâtes, suite à l'hydratation du CaO libre.

III.4.3 Amélioration de la procédure d'extinction

Les analyses effectuées sur les différentes poudres éteintes (DRX, résistances mécaniques des éprouvettes) ont montré que la procédure d'extinction selon la norme n'est pas bien adaptée à ce type de matériau, en raison de la présence de chaux CaO emprisonnée au sein même du matériau. Afin d'améliorer cette étape et d'obtenir des poudres plus homogènes, sans grumeaux, plusieurs essais ont été réalisés.

III.4.3.1 Extinction manuelle sur poudre

Le principe est le même que celui de la norme PR NF EN 13282-2, mais l'eau a été ajoutée de manière progressive, à l'aide d'un vaporisateur, durant le malaxage. Celui-ci a été fait manuellement pour homogénéiser au mieux la poudre. De plus la quantité d'eau extinctive prescrite par la norme a été multipliée par 2, 3 et 4. Des pâtes pures ont ensuite été confectionnées avec ces poudres éteintes et conservées sous eau à la température ambiante du laboratoire pour chaque taux d'extinction (environ 20°C). Un gonflement important a été observé pour toutes les pâtes (figure III. 25), y compris celles éteintes avec une quantité d'eau équivalente à 4 fois celle donnée par la norme.



Figure III. 24 - Gonflement des poudres éteintes conservées sous eau

III.4.3.2 Essais d'extinction sur pâte

Un autre essai a alors été réalisé, en utilisant le malaxeur normalisé et en introduisant en une seule fois toute la quantité d'eau prévue pour avoir la consistance normale, soit un rapport $e/p=0,25$. Le malaxage a duré 5min à vitesse lente (suivant la procédure de la norme). La pâte a ensuite été recouverte d'un tissu humide pour éviter l'évaporation d'eau, et laissée au repos pendant 30 min, c'est-à-dire le temps nécessaire d'après le suivi de la température pour satisfaire l'hydratation de l'oxyde de calcium CaO. La pâte a alors été malaxée selon le cycle normalisé des pâtes de ciment, puis coulée dans les éprouvettes cylindriques. Ces dernières ont été conservées sous eau et en atmosphère humide pour des essais mécaniques comparatifs aux poudres éteintes étudiées précédemment.

La figure III. 26 présente respectivement les diffractogrammes de rayons X des poudres C1 non éteinte, éteinte selon la norme, éteinte en utilisant une quantité d'eau trois fois supérieure à celle de la norme, et enfin éteinte selon la dernière procédure. Un zoom de la

plage d'angle en 2θ correspondant au pic de diffraction de la chaux vive où l'intensité est maximale est présenté en médaillon.

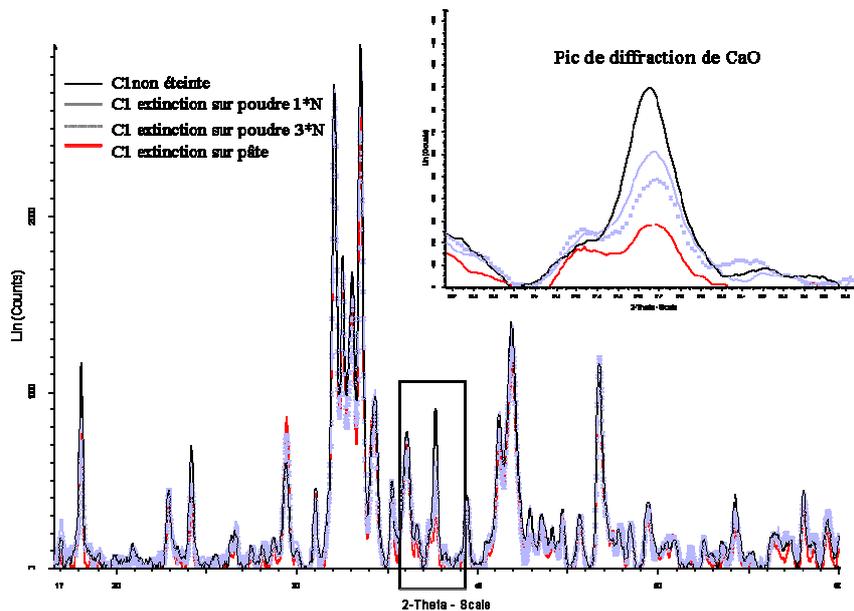


Figure III. 25 - Diffractogrammes des essais d'extinction sur poudre et sur pâte de l'échantillon C1

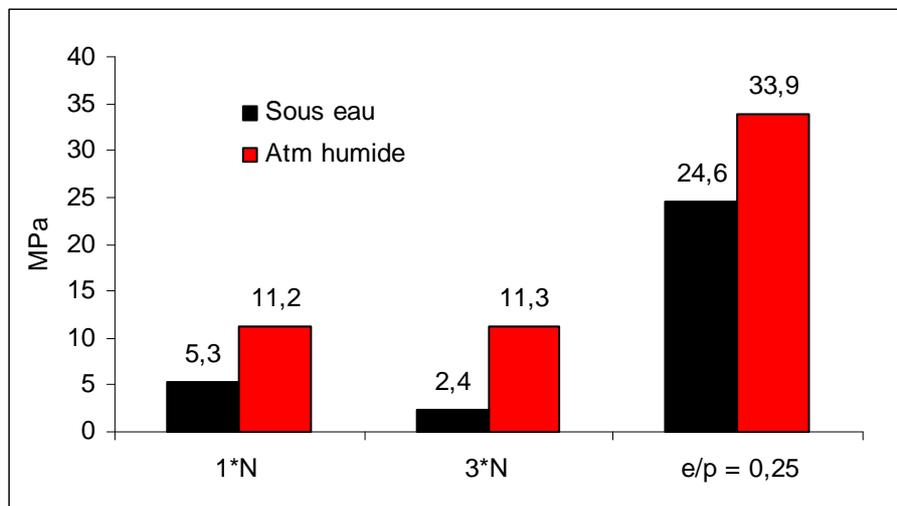


Figure III. 27 - Influence de la procédure d'extinction sur les résistances mécaniques des pâtes de slag BOF C1 à 28 jours d'hydratation

Cette figure montre que l'extinction de CaO n'est effective que si la procédure appliquée est la dernière testée. Même en multipliant la quantité d'eau extinctive par trois, la procédure n'est pas réellement améliorée.

L'effet de l'extinction de la chaux est clairement observé sur les résistances mécaniques à la compression (figure III. 27). En hydratant ainsi la chaux vive, les résistances mécaniques sont multipliées par trois pour une conservation en atmosphère humide et par cinq pour une conservation sous eau. À 28 jours, la pâte pure de slag BOF correctement éteinte atteint 25 MPa pour une conservation sous eau et 34 MPa pour une conservation en atmosphère humide, à 20°C.

III.4.4 Conclusion

Les essais d'hydratation sous eau ont mis en évidence un gonflement des pâtes dû à l'hydratation de la chaux vive contenue dans les laitiers d'aciérie. La procédure d'extinction de la chaux appliquée selon la norme PR NF EN 13282-2 n'est donc pas efficace pour ces matériaux. Des essais d'amélioration de cette procédure ont montré que la seule méthode permettant d'éteindre la chaux est d'utiliser la quantité totale d'eau conférant à la pâte une consistance normale et de remalaxer la pâte obtenue après un temps de repos de 30 minutes. L'expansion des pâtes conservées sous eau est alors évitée, et les performances mécaniques sont nettement améliorées.

III.5 Activation des laitiers d'aciérie

Les slag BOF ont un pouvoir hydraulique latent, qui peut être accéléré par la température. Le but est ici de trouver un autre accélérateur commercial efficace à température ambiante ou à plus basses températures.

Les accélérateurs chimiques, appelés encore adjuvants, sont des produits solubles dans l'eau qui modifient principalement les solubilités, les vitesses de dissolution et l'hydratation de divers constituants des liants hydrauliques. Ils sont classés en deux catégories principales :

- les adjuvants chlorés : ils comprennent les chlorures de calcium, de sodium, d'aluminium, de fer et d'ammonium ou un mélange de chlorures.
- les adjuvants non chlorés : ils comprennent les bases alcalines (la soude, la potasse et l'ammoniaque) et leurs sels ; aluminate, carbonate et silicate.

Les adjuvants commerciaux contiennent le plus souvent un ou plusieurs de ces produits. Des liants spéciaux peuvent aussi être utilisés comme accélérateur. Il s'agit notamment des liants à durcissement et/ou à prise rapide, comme les ciments alumineux par exemple.

III.5.1 Accélérateurs étudiés

Seul l'échantillon C1 a été utilisé dans cette partie de l'étude.

Les différents accélérateurs utilisés, appartenant aux catégories citées ci-dessus, sont :

- comme adjuvants chlorés : le chlorure de calcium di-hydrate $CaCl_2 \cdot 2H_2O$ (99+%) et le chlorure de sodium $NaCl$ (99.5+%). D'après la littérature, ils accélèrent la prise et augmentent les résistances au jeune âge [VENUAT, 1984]. La comparaison entre ces deux produits permettra de mettre en évidence la contribution des cations accompagnateurs : Ca^{2+} et Na^+ ,
- comme adjuvant non chloré : le silicate de soude $Na_2SiO_3 \cdot 9H_2O$. C'est un produit rigidifiant qui s'emploie à raison de 6 à 15% de la masse du liant. A forte dose, il provoque une prise très rapide et des baisses importantes des résistances mécaniques.

Un liant minéral spécial à durcissement rapide - le ciment alumineux -, de la chaux vive (CaO ACROS 99%) et un adjuvant commercial accélérateur de prise pour béton ont également été utilisés pour compléter cette étude.

Des pâtes pures de slag BOF éteints selon la norme ont été réalisées avec un rapport e/p égal à 0,25, rapport qui confère à la pâte une consistance normale telle que mesurée à la sonde de Vicat selon la norme des ciments NF EN 196. Les activateurs, à l'exception de la chaux et du ciment alumineux, ont été ajoutés à chaque essai dans l'eau de gâchage selon les proportions données dans le **Tableau III. 4** (pourcentages massiques).

Activants	%
CaCl ₂	2
NaCl	2
Na ₂ SiO ₃	10
CaOv (chaux vive)	2
Ciment alumineux	2
Adjuvant commercial	1

Tableau III. 4 - Nature et teneurs des adjuvants chimiques utilisés pour l'étude de l'activation des slag BOF

Les pâtes ont été confectionnées avec un malaxeur normalisé selon la norme des ciments NF EN 196, puis coulées dans des éprouvettes cylindriques Ø34/h34 mm, conservées à 40°C (pour accélérer l'hydratation) en atmosphère à 96% d'humidité relative (4 éprouvettes par mesure). Les essais de résistances mécaniques à la compression ont été réalisés à 7 jours,

après passage au lapidaire des faces d'appui. Les débris ont servi à la caractérisation minéralogique par diffraction des rayons X. Ces résultats ont été comparés à un témoin ne contenant aucun adjuvant chimique.

III.5.2 Caractérisation des hydrates

Les diffractogrammes des rayons X des slag BOF activés par les différents produits chimiques sont présentés sur la figure III. 28.

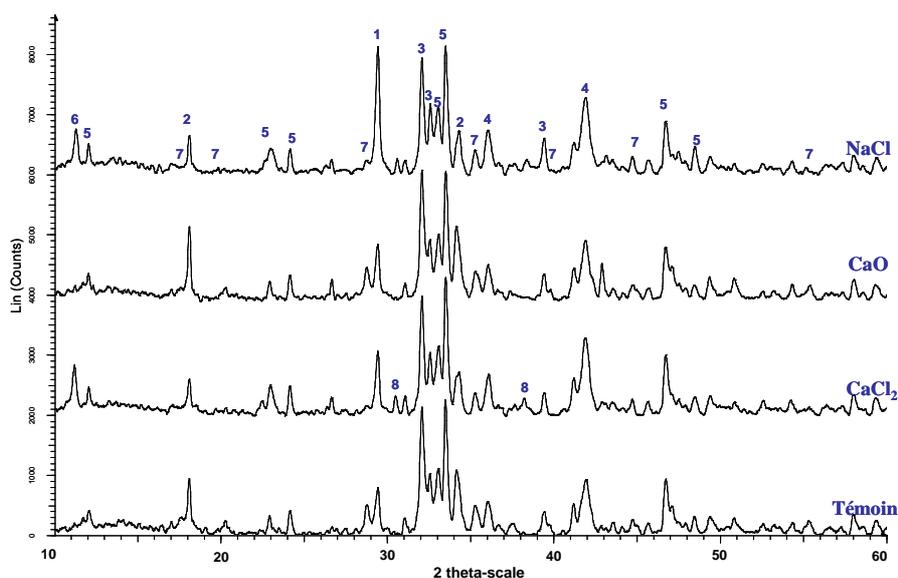


Figure III. 28 - Diffractogrammes RX des slag BOF avec CaCl_2 , CaO et NaCl comparés à un témoin
 1- CaCO_3 , 2- $\text{Ca}(\text{OH})_2$, 3- C_2S , 4- FeO , 5- C_2F , 6-Epidote, 7- $\text{Ca}_3\text{AlFe}(\text{SiO}_4)(\text{OH})_8$, 8- phase hydratée en présence de CaCl_2

La caractérisation chimique du témoin, après 7 jours d'hydratation à 40°C, montre un début de consommation de la phase C_2S et, parallèlement, une apparition d'un type de CSH contenant de l'aluminium et du fer, de formule chimique $\text{Ca}_3\text{AlFe}(\text{SiO}_4)(\text{OH})_8$. Les pics de diffraction correspondant se trouvent à $2\theta=20$ et 29° respectivement. Un deuxième produit d'hydratation est présent. Il s'agit de l'épidote, de formule chimique $\text{Ca}_2\text{FeAl}_2\text{Si}_3\text{O}_{12}(\text{OH})$ (pic de diffraction à $2\theta=11^\circ$). Ces mêmes phases avaient été déjà caractérisées à la même échéance lors de l'étude de l'hydraulicité présentée précédemment. En présence d'activants chimiques, on observe que :

- CaCl_2 favorise la formation de l'épidote et fait apparaître un nouvel hydrate dont la composition n'a pas pu être identifiée. La phase $\text{Ca}_3\text{AlFe}(\text{SiO}_4)(\text{OH})_8$ n'apparaît plus,

- NaCl et Na₂SiO₃ favorisent aussi la formation de l'épidote, mais aucune autre phase hydratée n'a été observée,
- CaO ne présente apparemment aucun effet, car le diffractogramme de l'échantillon hydraté en présence de ce composant est similaire à celui de la pâte pure non activée,
- le ciment alumineux, ainsi que l'accélérateur de durcissement commercial n'ont développé aucune nouvelle phase hydratée.

III.5.3 Résistances mécaniques à la compression

Les résultats des essais mécaniques réalisés à 7 jours sur les différentes pâtes de slag BOF activés sont présentés sur la figure III. 29.

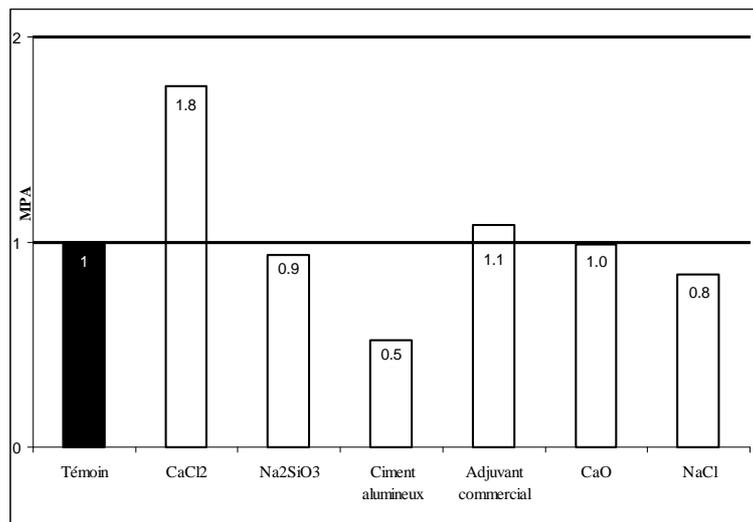


Figure III. 29 - Résistances mécaniques des laitiers activés

Il s'agit de performances relatives exprimées par rapport à la résistance de la pâte pure hydratée (témoin). Il en ressort que :

- le chlorure de calcium permet d'obtenir à 7 jours des performances mécaniques quasiment doubles à celles du témoin,
- l'adjuvant commercial a un effet marginal,
- la chaux n'a aucun effet,
- Na₂SiO₃ a un effet légèrement négatif sur la résistance mécanique. Par contre, ce produit a amélioré la consistance de la pâte fraîche, qui était bien plus fluide

que les autres pâtes. Ce produit est souvent utilisé pour son effet réducteur d'eau [VENUAT, 1984],

- le chlorure de sodium a un effet négatif plus marqué, confirmant ainsi que les cations di et trivalents sont plus efficaces que les monovalents pour accélérer le durcissement [WILDING et *al.*, 1984]. Ce résultat confirme les analyses DRX précédentes.
- le ciment alumineux n'a pas permis de compenser l'absence d'aluminium dans les laitiers d'aciérie. Au contraire, il semble avoir engendré une déstructuration physique de la pâte qui a altéré les performances mécaniques, aucune évolution chimique n'ayant été constatée par DRX.

III.5.4 Conclusion

L'étude de l'activation des laitiers d'aciérie a montré que seul le chlorure de calcium CaCl_2 était réellement efficace pour améliorer les performances mécaniques aux jeunes âges des produits purs. La littérature mentionne qu'un complexe entre Ca(OH)_2 et CaCl_2 pouvait rapidement se former et ainsi accélérer la dissolution des espèces calciques [RAMACHANDRAN, 1977]. L'analyse DRX montre que la chaux éteinte Ca(OH)_2 a bien été consommée en présence de CaCl_2 et qu'un nouveau produit d'hydratation est apparu mais n'a pas pu être identifié (le complexe résultant pourrait correspondre à la raie à $2\theta=38^\circ$, repère 3 sur figure III. 28). Ce résultat confirme des observations faites ailleurs indiquant que CaCl_2 accélère la réaction d'hydratation par interaction avec Ca(OH)_2 [SINGH et *al.*, 2002].

D'une manière générale, l'hydratation des phases de type cimentaires se traduit par la formation d'un gel amorphe nanoporeux de CSH qui se dépose sur les particules non hydratées, et de cristaux de Ca(OH)_2 qui se forment et croissent dans l'espace poreux de ce gel. En présence de CaCl_2 , ces mécanismes sont modifiés : i) la période de nucléation-germination est écourtée [PETERSONA et *al.*, 2006] ; ii) le gel CSH présente des zones non homogènes de haute et basse densité ; iii) les ions issus des phases anhydres diffusent alors plus facilement au travers de la couche initiale de CSH [XIAOHONG et *al.*, 2008].

III.6 Conclusion

Dans ce chapitre, les résultats de l'étude de l'hydraulicité à 20, 40, 60 et 80°C des pâtes pures de laitiers d'aciérie ainsi que les essais de leur activation ont été développés. Les pâtes de consistance normale (rapport eau/poudre fixé à 0,25) ont été coulées dans des moules

cylindriques en PVC de 34mm de diamètre et de 34mm de hauteur. Ces dernières ont été conservées dans deux milieux différents : en atmosphère saturée à plus de 96% humidité ou immergées sous eau.

Les poudres de laitiers d'aciérie raidissent rapidement au contact de l'eau et durcissent après 20 min. Cette « fausse prise » indésirable est due à l'hydratation de l'oxyde de calcium facilement accessible. L'extinction de la chaux selon le projet de norme PR NF EN 13282-2 des liants hydrauliques routiers a été appliquée sur les deux échantillons étudiés. Le raidissement a été atténué par cette extinction.

L'hydratation des pâtes pures de laitiers d'aciérie en atmosphère humide a été réalisée sur les échantillons C1, D2 et B1 à 20, 40, 60 et 80°C. Les résultats ont montré que C_2S s'hydrate principalement, les produits d'hydratation confèrent aux pâtes des résistances mécaniques pouvant atteindre 50 MPa. L'hydratation de ces matériaux est accélérée par la température. Cependant à 60 et 80°C, les hydrates se carbonatent rapidement engendrant alors un gonflement important des pâtes et une chute des performances mécaniques. La finesse des grains améliore également les résistances mécaniques, notamment aux jeunes âges.

Les produits d'hydratation des laitiers d'aciérie de conversion sont des silicates de calcium hydratés contenant de l'aluminium et du fer. L'hydrate le plus stable est la phase $Ca_3AlFe(SiO_4)(OH)_8$; c'est ce produit qui confère les résistances mécaniques aux pâtes et il est bien développé à 28 jours à 40°C, la pâte se présentant alors sous la forme d'un bloc compact. D'autres produits d'hydratation moins stables ont été identifiés, comme l'épidote $Ca_2FeAl_2Si_3O_{12}(OH)$ (produit d'hydratation de la phase C_2F), l'Hillebrandite $Ca_2(SiO_3)(OH)_2$ et les CSH $Ca_2SiO_4H_2O/2CaOSiO_2H_2O$ qui apparaissent à 60 et 80°C aux jeunes âges.

Les essais d'hydratation sous eau ont mis en évidence un gonflement des pâtes dû à l'hydratation de la chaux vive contenue dans les laitiers d'aciérie. La procédure d'extinction de la chaux selon la norme des liants routiers n'est donc pas bien adaptée pour ce type de matériaux. Des essais d'amélioration de cette procédure ont montré que l'extinction de la chaux n'était effective que si toute l'eau conférant à la pâte une consistance normale est ajoutée à la poudre sèche, puis que la pâte ainsi formée était remalaxée après un temps de repos permettant à la chaux de s'hydrater. La pâte de consistance fluide peut alors être coulée. Le gonflement des éprouvettes est évité et il en résulte une nette amélioration des performances mécaniques des échantillons. L'étude de l'activation des laitiers d'aciérie a montré que le chlorure de calcium $CaCl_2$ améliore les performances mécaniques au jeune âge de ces matériaux, en influant sur la solubilité des espèces calciques et plus particulièrement de la Portlandite, accélérant ainsi le processus d'hydratation.

Chapitre IV :

Étude de mélanges hydrauliques à base de slag BOF

IV.1 Introduction

L'étude du comportement hydraulique de laitiers d'aciérie sur pâtes pures a montré que ces matériaux ont un pouvoir hydraulique latent intéressant, qui peut être activé par la température et/ou par le chlorure de calcium. Des résistances mécaniques de l'ordre de 35MPa sont atteintes à 40°C à une échéance de 28 jours. A 20°C, l'hydratation est plus lente mais les résistances mécaniques atteignent 50 MPa après 180 jours d'hydratation.

Le projet de norme PR NF EN 13 282-2 limite l'utilisation des laitiers d'aciérie à 40% de la composition d'un liant hydraulique routier. Il s'avère donc opportun d'étudier le comportement de ces matériaux dans diverses formulations de liants hydrauliques routiers, combiné au clinker et à d'autres coproduits industriels tels que les laitiers de haut fourneau et les cendres volantes, y compris à des taux supérieurs à la limite préconisée.

La première partie de ce chapitre est consacrée à la caractérisation des matières premières utilisées dans cette étude. L'activation de différents mélanges à 5°C et 20°C est présentée dans la deuxième partie. La température de 5°C a été choisie pour se rapprocher des conditions réelles des chantiers, notamment celles d'arrière saison.

Les paramètres d'essais ainsi que les formulations de liants étudiés sont détaillés dans la troisième partie de ce chapitre. Tous ces liants ont été testés sur des mortiers normaux à 20°C et à 7 et 56 jours, et en pâtes pures à 20 et 5°C, à diverses échéances entre 28 et 180 jours. Ces résultats sont présentés et interprétés dans la quatrième et dernière partie.

IV.2 Caractérisations des matières premières utilisées

IV.2.1 Clinker (K)

Le clinker utilisé provient de l'usine Holcim de Héming (Moselle). Il a été caractérisé par diffraction des rayons X (figure IV. 1), par microscope électronique à balayage et par microsonde de Castaing (figure IV. 2).

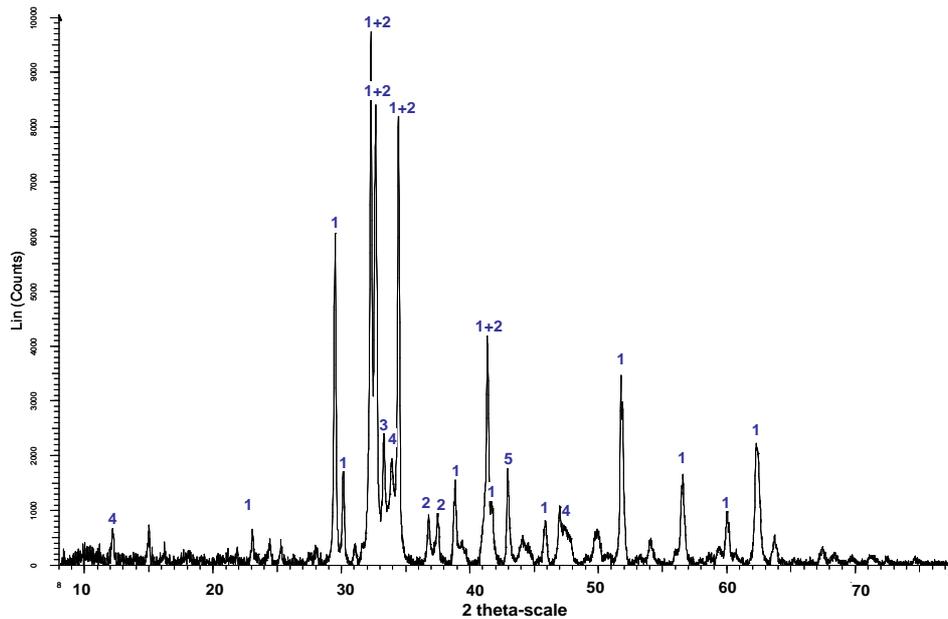
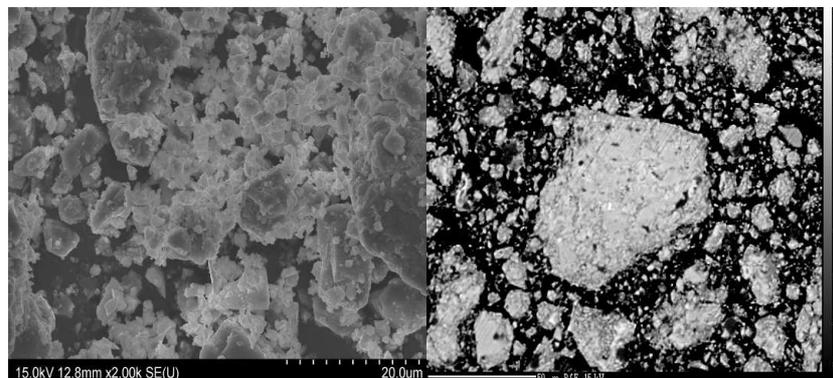


Figure IV. 1 - Diffractogramme des rayons X du clinker de Héming
1-C₃S, 2-C₂S, 3- C₃A, 4-C₄AF, 5-MgO



(1)

(2)

Figure IV. 2 – 1 : Micrographies MEB du clinker de Héming – 2 : Microsonde électronique

L'analyse par diffraction des rayons X montre la présence des phases C_3S , C_2S , C_3A et C_4AF , ainsi que celle de la magnésie libre MgO . L'observation au microscope électronique à balayage et à la microsonde de Castaing ne mettent en évidence qu'une seule phase de composition atomique moyenne : 25% Ca, 10% Si, 2% Al, 1% Fe, 1% Mg et 59%O. Ce sont des silicates de calcium pour lesquels le rapport moyen Ca/Si est de 2,4. Les phases interstitielles, ferrites et aluminates, ne sont pas distinguées par ces deux techniques : il s'agit de phases liquides qui prennent des positions interstitielles dans les silicates déjà cristallisés.

IV.2.2 Laitier du haut fourneau (S)

Le laitier de haut fourneau étudié provient de l'usine de Florange en Moselle. Il a été également caractérisé par DRX (figure IV. 3), MEB et microsonde électronique (figure IV. 4).

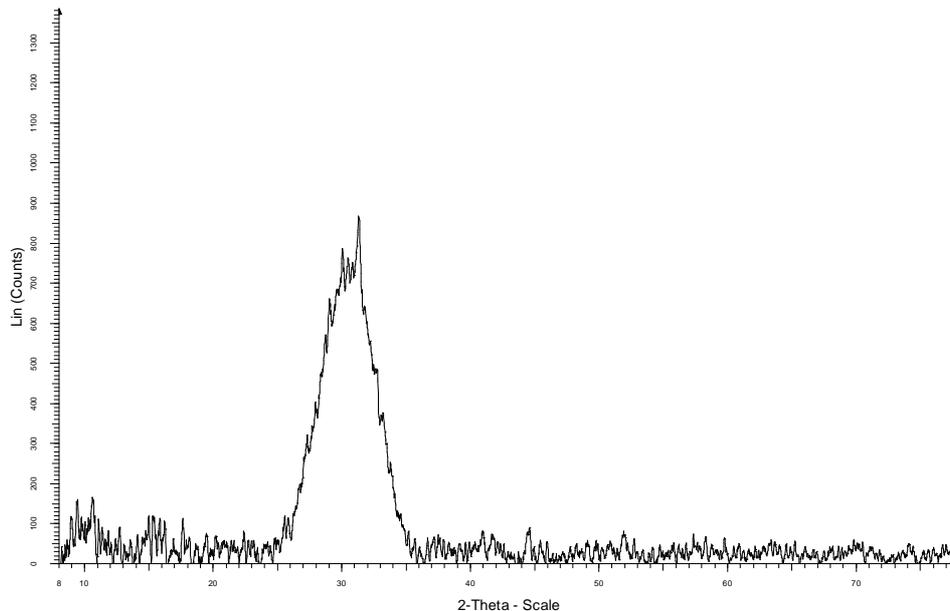


Figure IV. 3 - Diffractogramme des rayons X du LHF de Florange

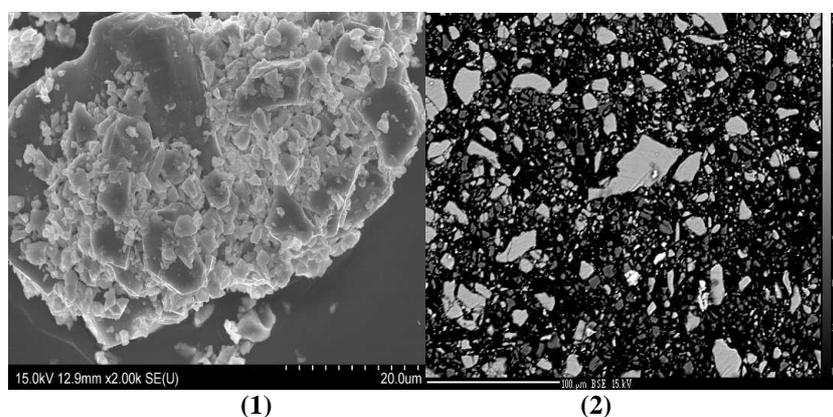


Figure IV. 4 - 1 : Micrographies MEB du LHF de Florange – 2 : Microsonde électronique

L'analyse par diffraction des rayons n'a mis en évidence aucune phase cristallisée, le produit est donc totalement amorphe (halo vitreux). Une seule phase a été observée au microscope électronique à balayage et à la microsonde de Castaing. Sa composition atomique moyenne est : 15% Ca, 13% Si, 5% Al, 3% Mg et 61%O. La Merwinite ($\text{Ca}_3\text{Mg}(\text{SiO}_4)_2$) souvent présente dans ces matériaux n'a pas été identifiée.

IV.2.3 Cendres volantes (Va)

Les cendres volantes utilisées dans cette étude sont des cendres silico-alumineuses contrôlées, provenant d'Allemagne (marque Safament). Les mêmes techniques analytiques que précédemment ont été utilisées pour caractériser ce matériau. Le diffractogramme des rayons X est présenté sur la figure IV. 5.

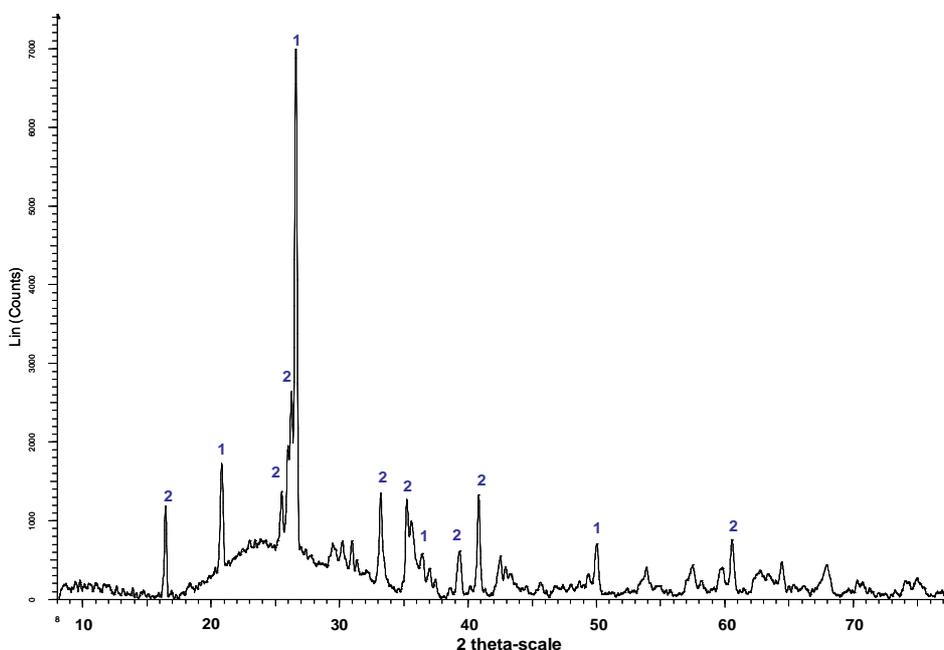


Figure IV. 5 - Diffractogramme des rayons X des cendres volantes (Safament)
1-Quartz, 2-Mullite $\text{Al}_{4,75}\text{Si}_{1,25}\text{O}_{9,63}$

Ces matériaux sont partiellement amorphes comme le montre la présence d'un halo vitreux sur le diffractogramme de rayons X. Deux phases cristallisées ont été identifiées : le quartz SiO_2 et la mullite $\text{Al}_{4,75}\text{Si}_{1,25}\text{O}_{9,63}$. Les figures IV. 6 et IV. 7 présentent respectivement les micrographies MEB et Microsonde électronique de ces cendres volantes.

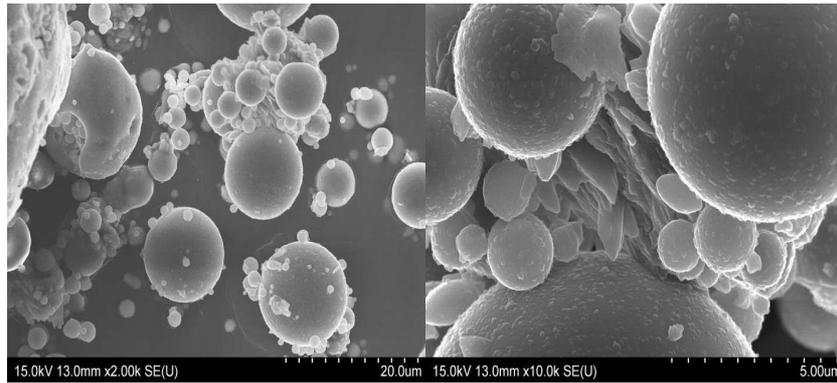
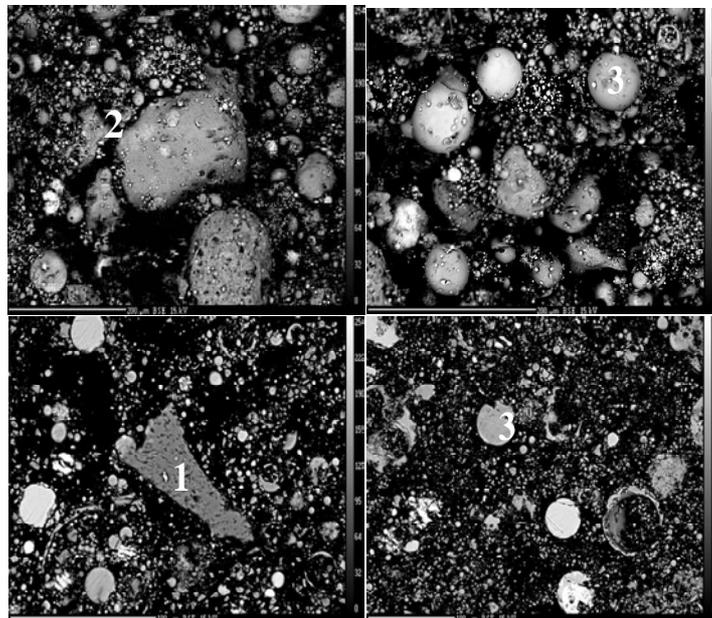


Figure IV. 6 - Micrographies MEB des cendres volantes Safament



**Figure IV. 7 - Micrographies microsonde électronique des cendres volantes
1- Quartz SiO_2 , 2- phase minérale (Ca, Mg, Fe)O, 3- Mullite**

La morphologie des cendres observées au MEB montre des particules sphériques de quelques microns à plusieurs dizaines de microns et des plaquettes de forme irrégulières. La caractérisation à la microsonde de Castaing révèle que les particules sphériques ont une composition proche de celle de la mullite ; le contraste de teintes entre les différentes particules sphériques varie selon leur teneur en Al et Fe. La composition moyenne exprimée en pourcentage atomique est : 17% Si, 11% Al, 1% Fe, 1% Ca, 1% Mg et 64% O. Les plaquettes ont une composition atomique moyenne de : 20% Ca, 17% Mg, 5% Fe et 55% O. La composition atomique moyenne du quartz est de 34% Si et 65% O.

IV.2.4 Anhydrite (Cs)

L'anhydrite a été fournie par l'usine Holcim d'Obourg (Belgique). Elle provient de Koenigsmacker (Moselle). Les résultats de caractérisation par DRX et les micrographies réalisés à la microsonde électronique sont présentés sur les figures IV. 8 et IV. 9.

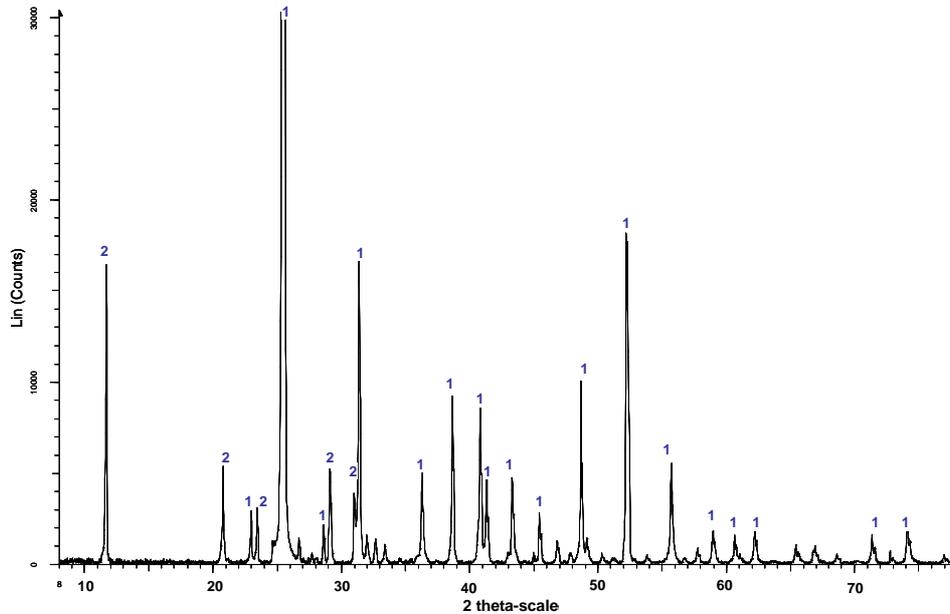


Figure IV. 8 - Diffractogramme des rayons X de l'anhydrite de Koenigsmacker
1-CaSO₄, 2-CaSO₄.2H₂O

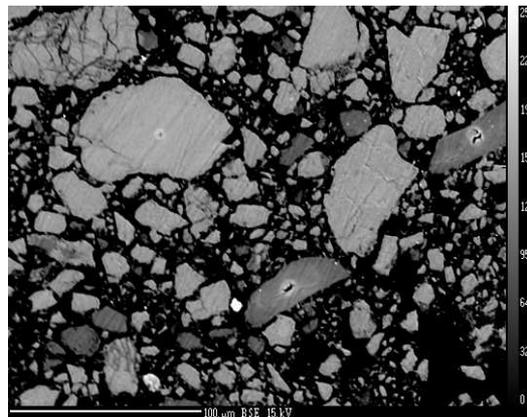


Figure IV. 9 - Anhydrite de Koenigsmacker analysée à la microsonde électronique

L'analyse par diffraction des rayons X a mis en évidence la présence de deux phases principales : l'anhydrite CaSO₄ et le gypse CaSO₄.2H₂O. Ces deux phases ont été également identifiées à la microsonde de Castaing, elles ont toutes deux une composition atomique moyenne de 31% Ca, 21% S et 47% O. Le gypse est la phase la plus foncée.

IV.3 Activation des matières premières

Le but est d'analyser l'effet d'une activation chimique sur les différents matériaux pris indépendamment, qui seront ensuite utilisés en mélange avec les slag BOF dans la formulation de liants hydrauliques routiers. Cette étude est menée sur des pâtes pures activées conservées en atmosphère humide à 5 et 20°C (éprouvettes cylindriques 34/34mm). 10% de clinker et 3% d'anhydrite par rapport à la masse totale de liant ont été ajoutés à chaque pâte afin d'avoir une résistance mécanique mesurable à 2 jours, et pallier ainsi la faible activité hydraulique de certains matériaux, tels que les cendres volantes. Une pâte pure sans activant de chaque matière première sert de témoin. L'activant utilisé est NaCl, à raison de 2% de la masse totale du liant. Le slag BOF utilisé est C1, c'est-à-dire celui qui présente les meilleures propriétés mécaniques sur pâtes pures. Sa granularité est 0/125 μ m. Les références des mélanges et les compositions correspondantes sont données dans le tableau IV. 1.

%	K	Sb	S	Va	Cs	NaCl
K	100				3	
K-A	100				3	2
Sb	10	90			3	
Sb-A	10	90			3	2
S	10		90		3	
S-A	10		90		3	2
Va	10			90	3	
Va-A	10			90	3	2

Tableau IV. 1 - Composition massique des mélanges pour l'étude d'activation des matières premières

La diffraction des rayons X et la résistance à la compression sont les deux paramètres utilisés pour caractériser et comparer le comportement hydraulique des pâtes à 28 jours. Les résultats obtenus sont présentés ci-après.

IV.3.1 Clinker activé à 5°C et 20°C

IV.3.1.1 Diffractogrammes de rayons X

Les figures IV. 10 et IV. 11 présentent l'analyse DRX du clinker activé (pointillé rouge) superposé à un témoin non activé (trait plein noir), à 5°C et à 20°C respectivement.

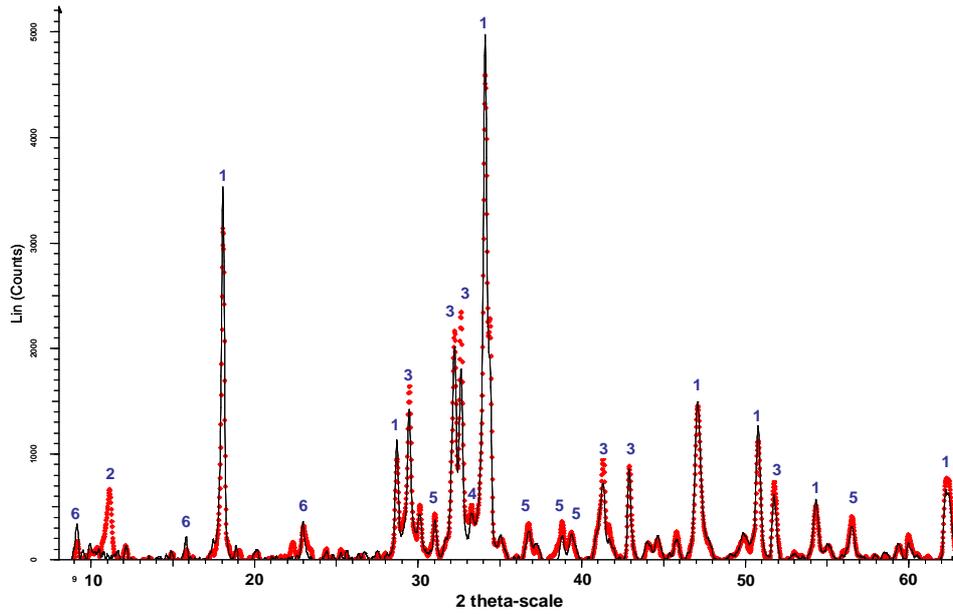


Figure IV. 10 - DRX du clinker hydraté conservé 28j à 5°C

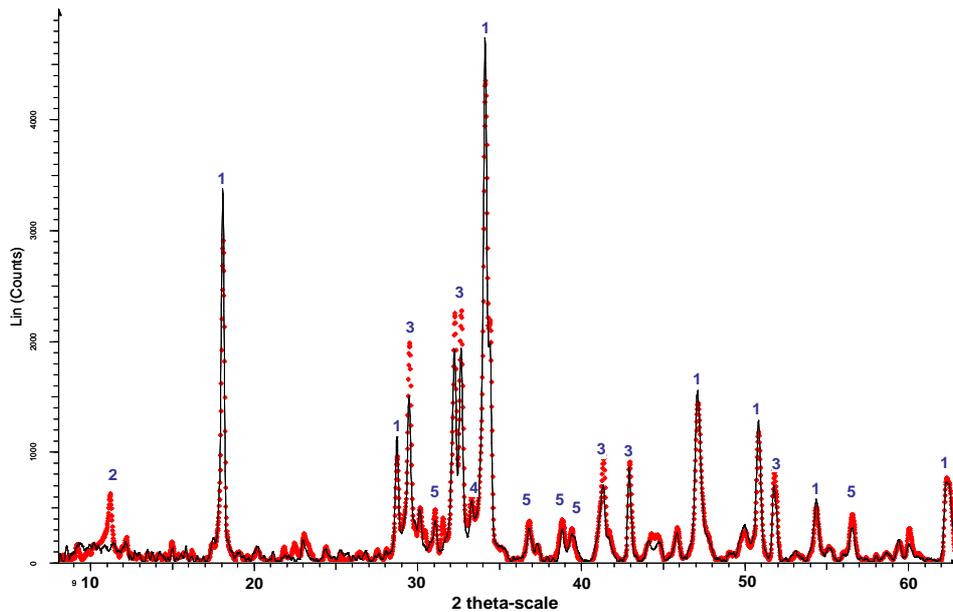


Figure IV. 11 - DRX du clinker hydraté conservé 28j à 20°C.

1-Portlandite $\text{Ca}(\text{OH})_2$, 2- $\text{Ca}_2\text{Al}(\text{OH})_6\text{Cl}(\text{H}_2\text{O})_2$, 3-Silicates de calcium, 4- C_4AF , 5- $\text{Ca}_5\text{Al}_2(\text{OH})_4\text{Si}_3\text{O}_{12}$, 6- Ettringite.

Activé (pointillé rouge). Non activé (trait plein noir)

Ces clichés montrent :

- la consommation partielle des silicates de calcium,
- la formation d'une phase hydratée $\text{Ca}_5\text{Al}_2(\text{OH})_4\text{Si}_3\text{O}_{12}$ en faible quantité,
- la cristallisation de la Portlandite $\text{Ca}(\text{OH})_2$,

- la consommation de la phase C_3A (disparition du pic à $2\theta = 33^\circ$),
- des traces d'ettringite à $5^\circ C$, mais pas à $20^\circ C$,
- la formation d'une phase hydratée $Ca_2Al(OH)_6Cl(H_2O)_2$ pour les pâtes activées avec NaCl

IV.3.1.2 Observations par Microscopie Électronique à Balayage

La figure IV. 12 présente la morphologie du clinker hydraté 28 jours à $20^\circ C$, sans activant (a) et en présence de NaCl (b), et à $5^\circ C$ en présence de NaCl (c). On n'observe pas de phases spécifiques associées à la présence de NaCl.

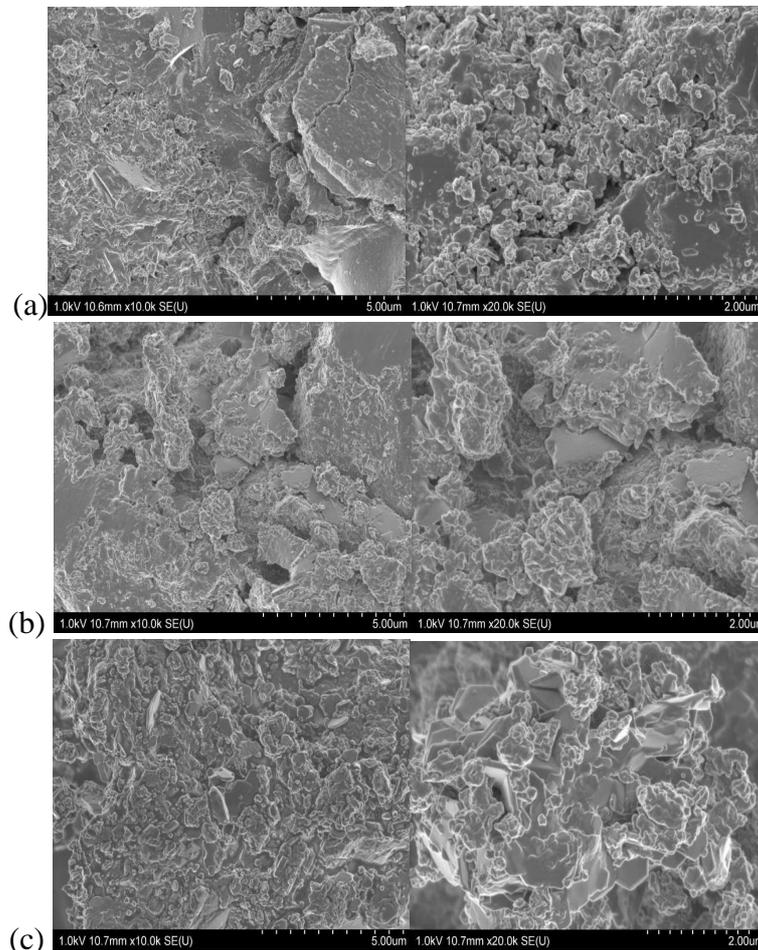


Figure IV. 12 - Micrographies MEB du clinker non activé à $20^\circ C$ (a) et activé respectivement à $20^\circ C$ (b) et à $5^\circ C$ (c)

IV.3.1.3 Résistances mécaniques à la compression et bilan

Les résistances à la compression des éprouvettes sont représentées sur la figure IV. 13. On observe un effet de la température sur l'efficacité de l'activant puisque les résistances mécaniques à 20°C sont affectées par la présence de NaCl (baisse de 17%), alors qu'à l'inverse, elles sont améliorées à 5°C par la présence de ce produit (augmentation de 7%).

Comme mentionné dans la littérature [VENUAT, 1984], ces résultats confirment que le chlorure de sodium est plus efficace à basses températures. D'autre part, la concentration joue aussi un rôle important. A ce sujet, une étude des interactions des phases minérales du ciment (mélange C₃S-C₃A-gypse) avec des solutions salines concentrées [MEDALA, 2005] a montré qu'à faible concentration, l'hydratation était accélérée alors qu'à plus forte concentration, elle est ralentie.

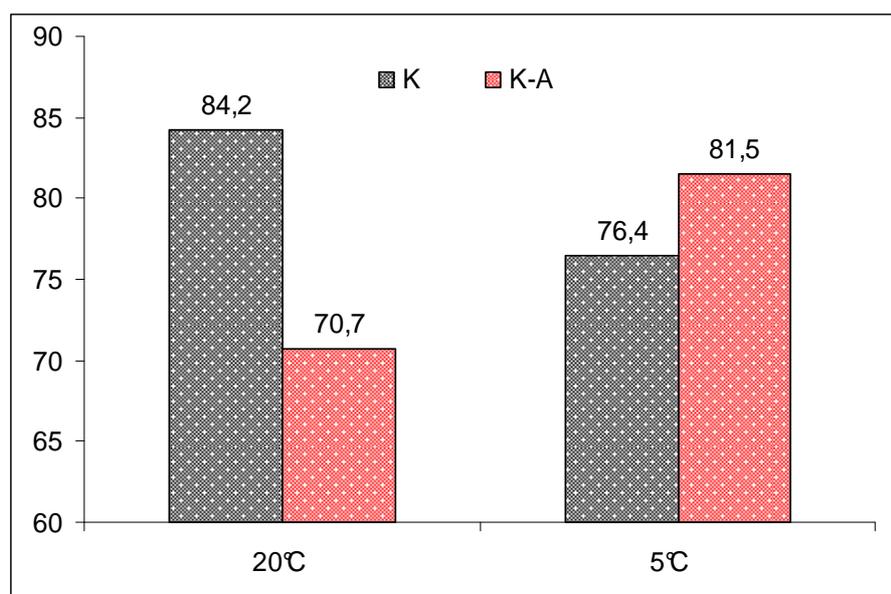


Figure IV. 13 - Résistances mécaniques des pâtes de clinker activées et non activées, conservées à 5 et 20°C

IV.3.2 Laitier de haut fourneau activé à 5°C et 20°C

IV.3.2.1 Diffractogrammes de rayons X

Les figures IV. 14 et IV. 15 présentent les diffractogrammes de rayons X du laitier de haut fourneau activé (pointillé rouge) et du témoin non activé (trait plein noir), à 5°C et 20°C respectivement.

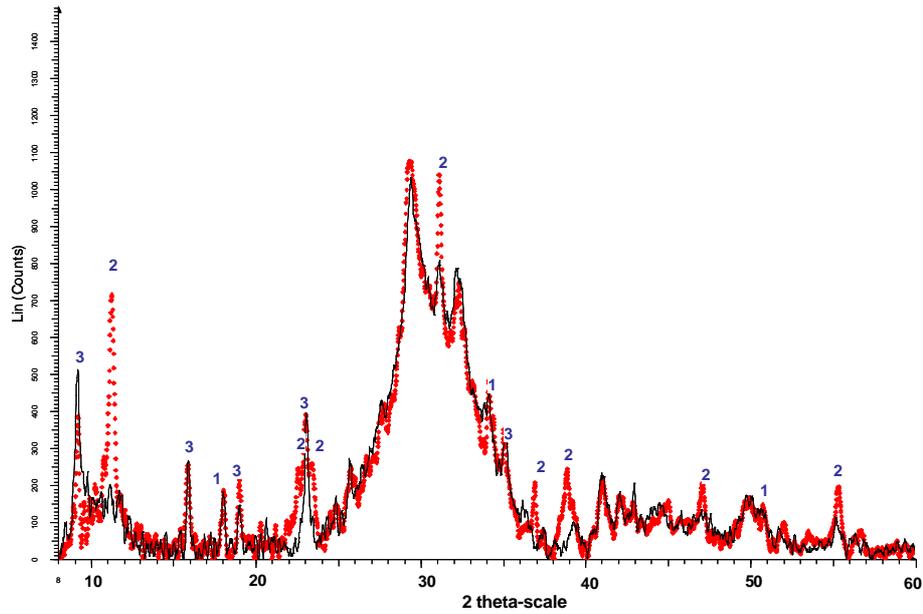


Figure IV. 14 - DRX du LHF hydraté conservé 28j à 5°C.

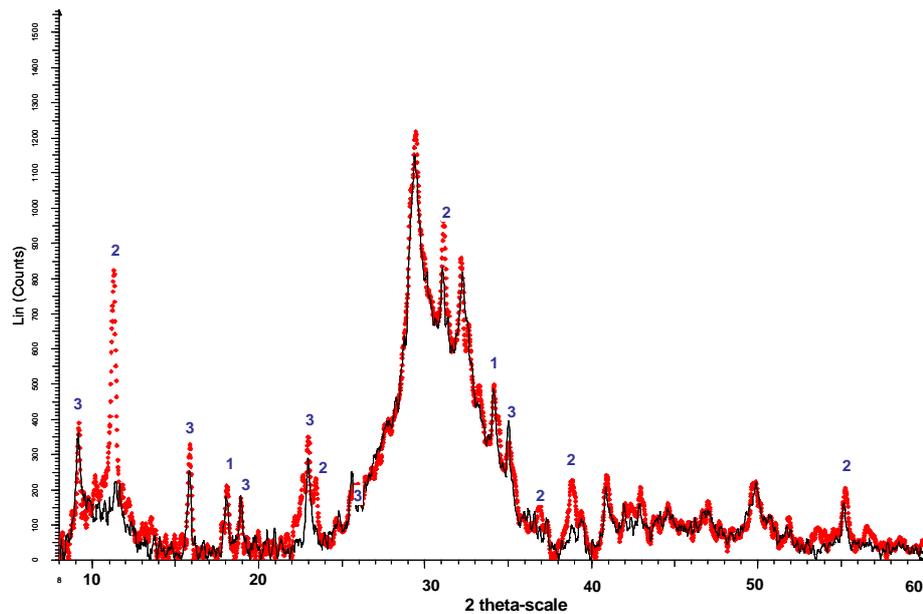


Figure IV. 15 - DRX du LHF hydraté conservé 28j à 20°C
 1-Portlandite: $\text{Ca}(\text{OH})_2$, 2- CAH(Cl): $\text{Ca}_2\text{Al}(\text{OH})_6\text{Cl}(\text{H}_2\text{O})_2$, 3-Ettringite: $\text{Ca}_6\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3(\text{OH})_{12}\cdot 26\text{H}_2\text{O}$
 Activé (pointillé rouge). Non activé (trait plein noir)

Pour chaque température, les deux diffractogrammes mettent en évidence la formation de l'ettringite et de la Portlandite et une consommation partielle de la phase vitreuse. Pour les échantillons activés aux deux températures, ils montrent l'apparition d'une phase type CAH contenant des ions chlorures, de formule $\text{Ca}_2\text{Al}(\text{OH})_6\text{Cl}(\text{H}_2\text{O})_2$,

IV.3.2.2 Micrographies MEB

La figure IV. 16 présente la morphologie du laitier de haut fourneau hydraté 28 jours à 20°C sans activant (a) et en présence de NaCl (b), et à 5°C en présence de NaCl (c).

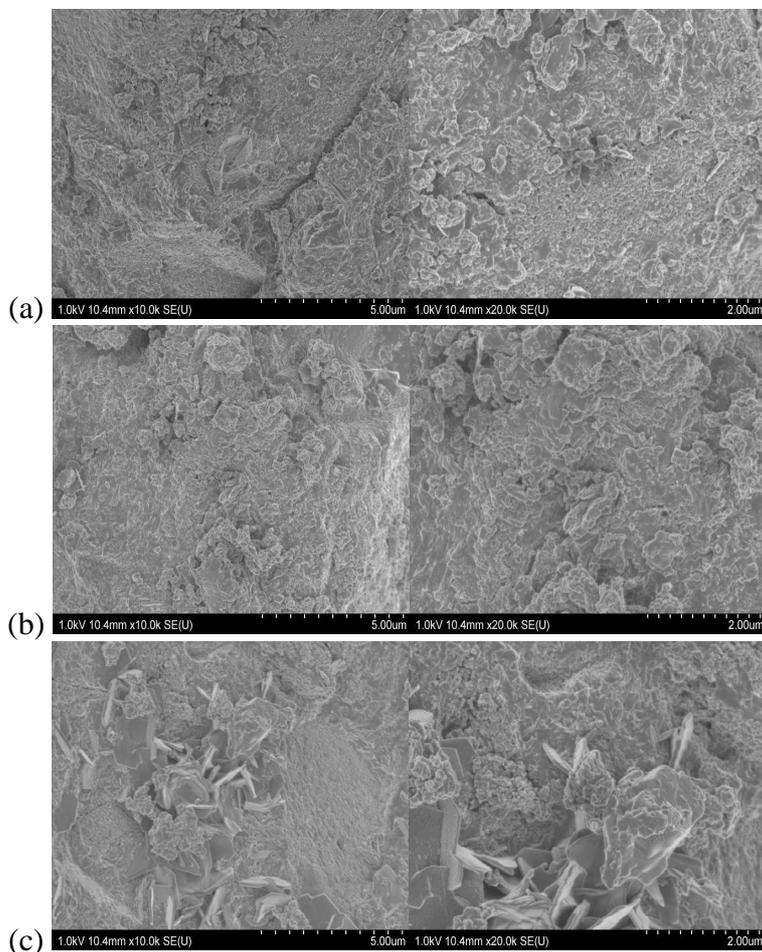


Figure IV. 16 - Micrographies MEB du clinker non activé à 20°C (a) et activé respectivement à 20°C (b) et à 5°C (c)

Le laitier de haut-fourneau hydraté apparaît sous la forme d'un bloc compact, peu poreux. En présence de NaCl (figure IV. 16 c), des composés hydratés en forme de plaquettes sont observées.

IV.3.2.3 Résistances mécaniques à la compression et bilan

Les résistances mécaniques à la compression du laitier de haut-fourneau, activé ou non activé, conservé à 5 et 20°C, sont présentées sur la figure IV. 17.

Le chlorure de sodium a un effet bénéfique aux deux températures puisque les résistances sont meilleures lorsque le laitier est activé. Cette différence est plus flagrante pour l'échantillon conservé à 5°C.

D'une manière plus générale, les adjuvants à base de sodium sont très efficaces pour activer les laitiers de haut fourneau (soude caustique, carbonate de sodium, aluminat de sodium, silicate de sodium, chlorure de sodium et métasilicate de sodium) [VENUAT, 1984]. Ils agissent généralement pour diminuer le temps de prise et améliorer les résistances aux jeunes âges ; cet effet est donc beaucoup plus marqué à 5°C qu'à 20°C, puisque les réactions d'hydratation sont retardées (ou ralenties) à basses températures.

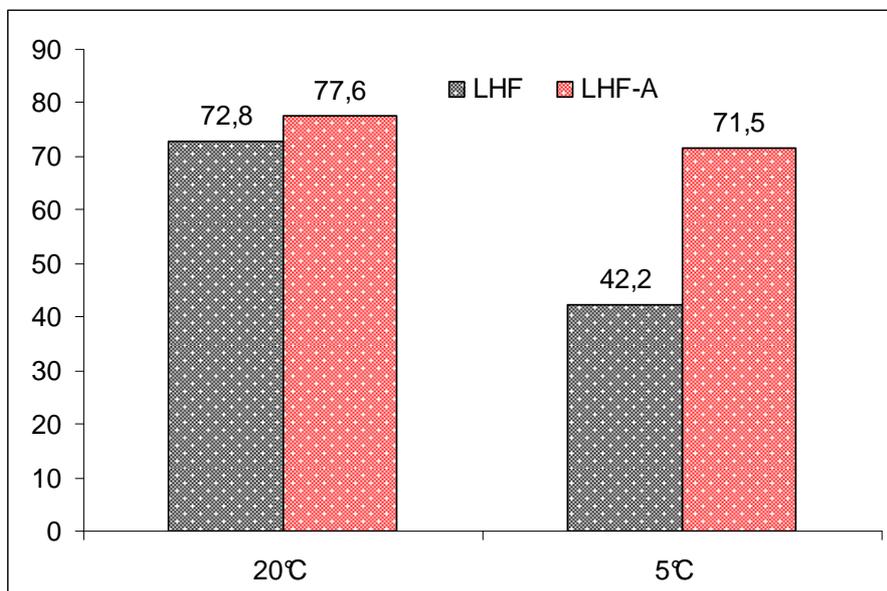


Figure IV. 17 - Résistances mécaniques des pâtes de LHF activées et non activées, conservées à 5 et 20°C

IV.3.3 Laitier d'aciérie C1 activé à 5°C et 20°C

IV.3.3.1 Diffractogrammes de rayons X

Les diffractogrammes des rayons X du laitier d'aciérie activé (pointillé rouge) et du témoin non activé (trait plein noir), à 5°C et 20°C, sont présentés sur les figures IV. 18 et IV. 19, respectivement.

Pour les deux températures, les clichés des laitiers d'aciérie sont similaires, à l'exception des pics de diffraction de la Portlandite $\text{Ca}(\text{OH})_2$ qui sont plus marqués pour

l'échantillon activé. Les phases minérales principales des laitiers d'aciérie, notamment C_2S et C_2F , ne sont consommées que partiellement et leurs produits d'hydratation se sont développés conjointement, à savoir la Portlandite et l'épidote. L'ettringite est présente à l'état de traces. Elle provient sans doute de l'hydratation du clinker. Cette phase est plus développée en présence de l'activant.

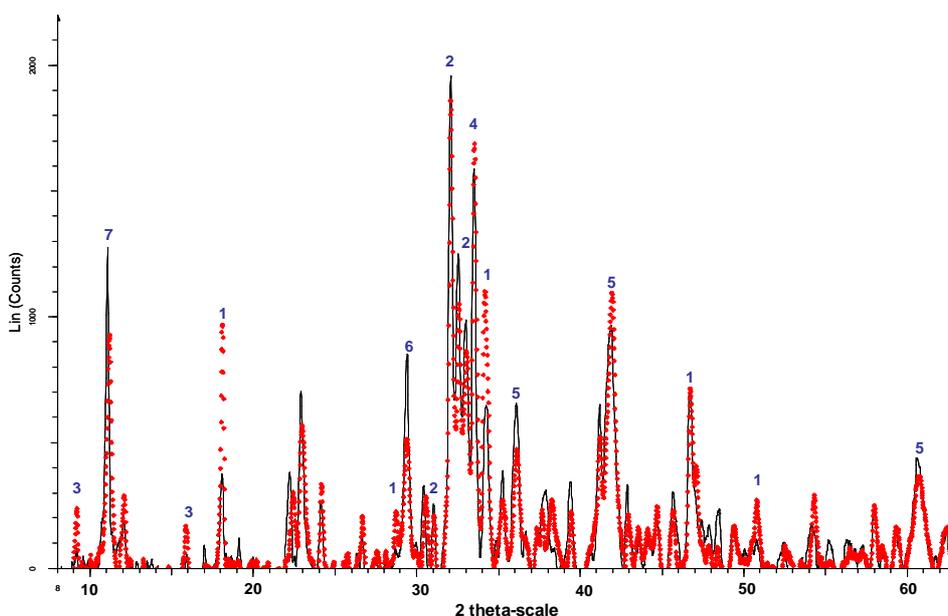


Figure IV. 18 - Diffractogramme de rayons X du slag BOF C1 hydraté conservé 28j à 5°C

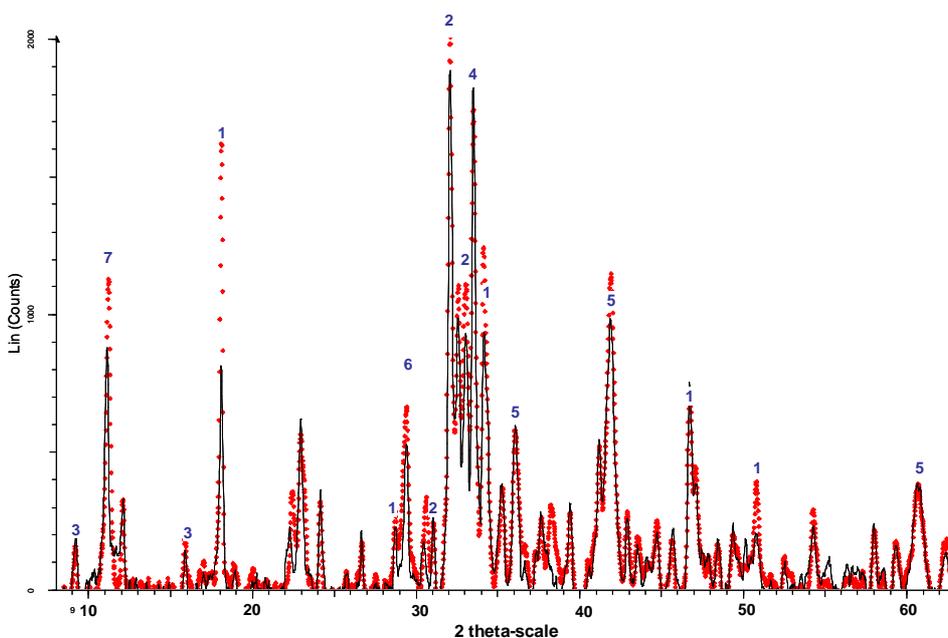


Figure IV. 19 - Diffractogrammes de rayons X du slag BOF C1 conservé 28 jours à 20°C
 1-Portlandite $Ca(OH)_2$, 2- C_2S , 3-Ettringite, 4- C_2F , 5- FeO, 6- $CaCO_3$, 7-Epidote
 Activé (pointillé rouge). Non activé (trait plein noir)

IV.3.3.2 Résistances mécaniques à la compression et bilan

La figure IV. 20 présente les résistances mécaniques à la compression du slag BOF C1 activé et non activé, conservé à 5 et 20°C.

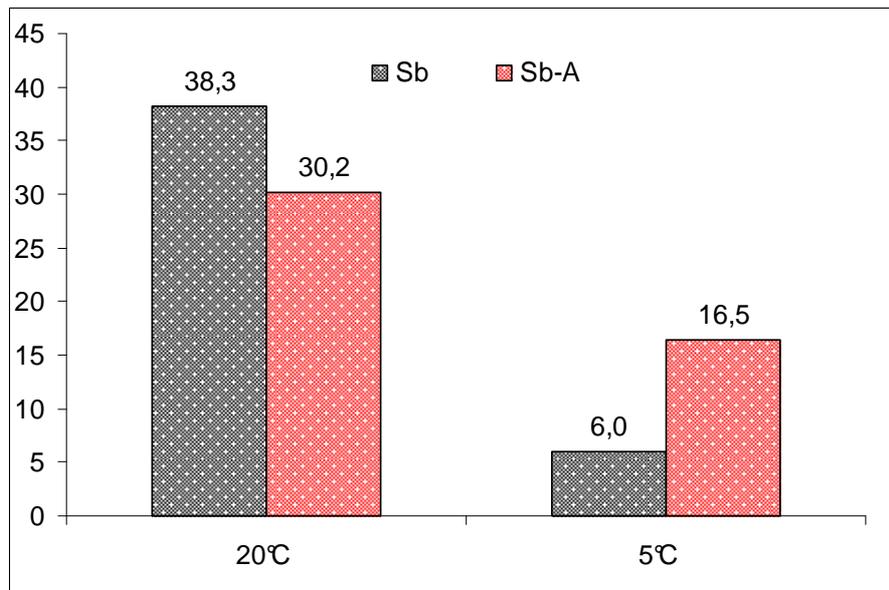


Figure IV. 20 - Résistances mécaniques du slag BOF C1 activé et non activé conservé à 5 et à 20°C

Les résistances mécaniques sont deux fois plus importantes à 20°C qu'à 5°C ce qui montre bien l'effet de la température sur ce type de matériaux. Cette différence était nettement moins marquée pour le LHF et le clinker (figures IV. 17 et IV. 13).

L'activation par NaCl a un effet négatif à 20°C. On confirme ainsi les résultats déjà obtenus sur l'activation de pâtes pures de slag BOF avec différents adjuvants (chapitre 3) où NaCl n'avait pas d'effet bénéfique sur les propriétés mécaniques.

Par contre, à 5 °C, l'activant améliore très sensiblement les résistances mécaniques à la compression, puisqu'elles passent de 6 MPa sans activant à 16MPa avec NaCl. Mais cet effet a été observé aussi pour le clinker seul ; l'amélioration est donc due pour partie aussi à l'activation des 10% de clinker ajouté au mélange par le chlorure de sodium.

IV.3.4 Cendres volantes activées à 5°C et 20°C

IV.3.4.1 Diffractogrammes de rayons X

Les diffractogrammes des rayons X des cendres volantes activées (pointillé rouge) et du témoin non activé (trait plein noir), à 5°C et 20°C, sont présentés sur les figures IV. 21 et IV. 22, respectivement. L'hydratation des cendres volantes engendre la consommation totale de la phase vitreuse et la formation d'ettringite. Aucune différence n'est observée entre les différents clichés.

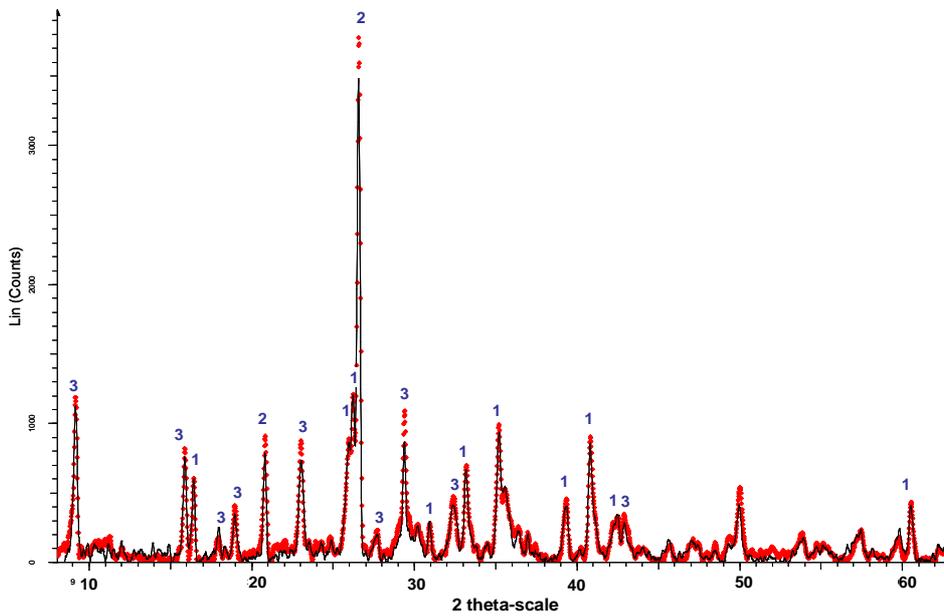


Figure IV. 21 - DRX des CV hydratées conservées 28j à 5°C

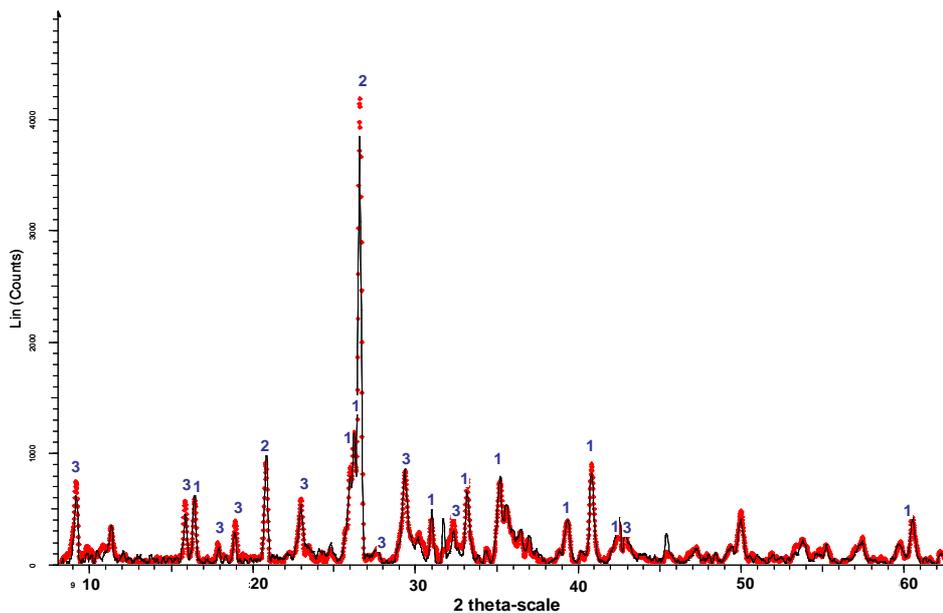


Figure IV. 22 - DRX des CV hydratées conservées 28j à 20°C
1-Mullite (Al_4SiO_8)₁, 2 - Quartz, 3-Ettringite

IV.3.4.2 Micrographies MEB

La figure IV. 23 présente la morphologie des pâtes confectionnées à partir de cendres volantes hydratées 28 jours à 20°C sans activant (a) et en présence de NaCl (b), et à 5°C en présence de NaCl (c). Les particules sphériques des cendres volantes se retrouvent dans les pâtes. À 5°C et en présence de NaCl, de l'ettringite sous forme d'aiguilles recouvre la surface de ces sphères (c).

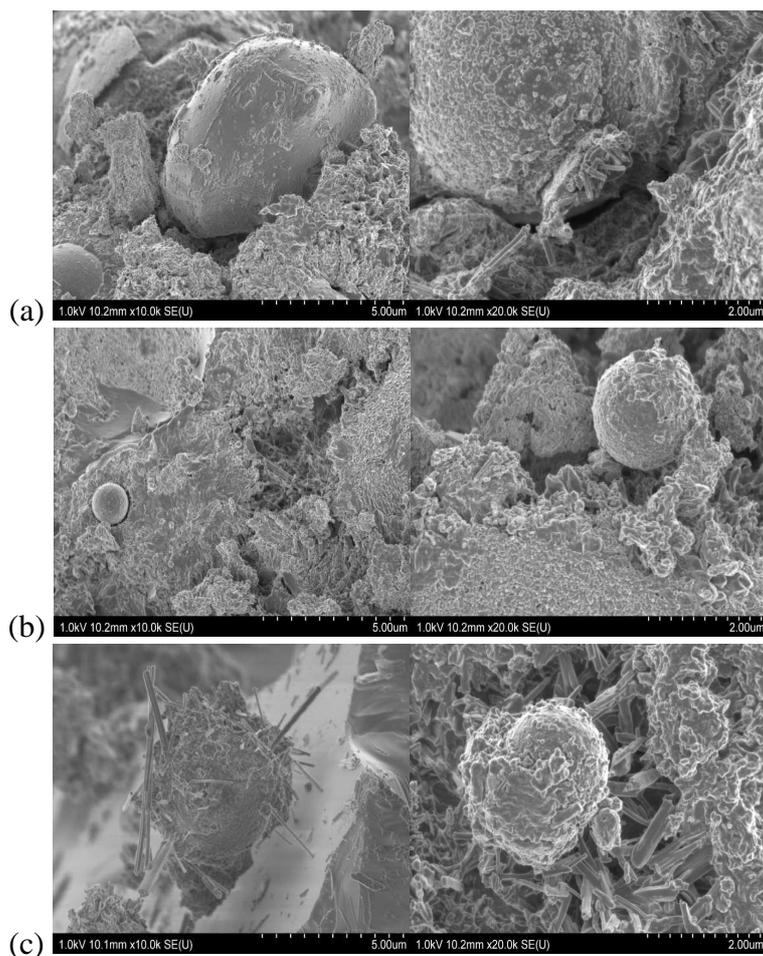


Figure IV. 23 - Micrographies MEB des CV non activées à 20°C (a) et activées à 20°C (b) et 5°C (c)

IV.3.4.3 Résistances mécaniques à la compression et bilan

Les résistances mécaniques n'ont pas pu être mesurées en raison d'une trop grande fragilité des éprouvettes. Les clichés de diffraction de rayons X des CV activées à 20 et 5°C sont identiques à ceux des CV non activées. Cependant, il semble que les CV sont attaquées par le NaCl à 5°C ; l'ettringite et un gel compact enveloppe les surfaces de ces particules.

IV.3.5 Conclusion

L'étude de l'activation par NaCl des matières premières (clinker, LHF, slag BOF, CV) a été réalisée sur pâtes pures à 5°C et 20°C. L'effet de l'activant sur l'hydratation de ces matériaux à 28 jours a été analysé chimiquement par diffraction des rayons X et mécaniquement par les essais de résistance à la compression. Ces résultats ont montré que le chlorure de sodium agit différemment sur chaque matière première, et il peut avoir un effet inverse pour un même matériau, selon la température de conservation. Cette différence est observée notamment sur les résistances mécaniques à la compression. D'une manière générale l'activation est plus efficace à basse température. À 5°C : le chlorure de sodium NaCl améliore nettement les résistances mécaniques de toutes les matières premières étudiées. A 20°C, il diminue les performances mécaniques du clinker et des laitiers d'aciérie, mais améliore celles du laitier de haut fourneau (le comportement mécanique des cendres volantes n'a pas pu être étudié à cette température).

IV.4 Étude des différents liants

Différents liants hydrauliques à base de slag BOF ont été formulés. Ils ont été testés mécaniquement sur des mortiers normalisés à 7 et 56 jours, afin de les comparer aux classes prédéfinies dans la norme PR NF EN 13282-2. L'hydratation de ces liants en pâtes pures a été suivie également dans le temps et à deux températures différentes (5 et 20°C). Chacun de ces liants a été testé en présence, ou non, d'un activant chimique ; les deux activateurs utilisés sont NaCl et CaCl₂. Le premier est un activateur classique peu cher. Le second a une action plus marquée sur les slag BOF, comme montré dans le chapitre 3.

Toutes les matières premières ont été broyées séparément à une finesse Blaine de l'ordre de 4000 cm²/g, dans le broyeur à boulet du laboratoire Holcim à Obourg. Les liants ont été confectionnés ensuite par mélange. L'activateur a été ajouté à l'eau de gâchage, pour une meilleure homogénéisation.

IV.4.1 Formulations des liants hydrauliques routiers étudiés

Deux séries de formulation de liants hydrauliques routiers ont été réalisées.

La première a pour but d'étudier l'influence de la teneur en slag BOF C1 dans le liant vis-à-vis des propriétés mécaniques des mortiers, en maintenant égaux la proportion de clinker et le rapport laitier de haut-fourneau/cendres volantes. Ces liants contiennent ou non un activant chimique, le chlorure de sodium en l'occurrence.

La deuxième série de liants hydrauliques routiers réalisée a pour objectifs de comparer chlorure de calcium CaCl_2 et chlorure de sodium NaCl pour leur effet vis-à-vis de l'activation, d'utiliser une seconde source de slag BOF, et d'étudier les contributions respectives du laitier de haut fourneau et des cendres volantes.

Les compositions des différents liants sont détaillées dans les paragraphes suivants.

IV.4.1.1 Liants hydrauliques routiers activés par NaCl

Le laitier d'aciérie utilisé pour cette étude est le slag BOF C1. C'est un laitier de fraîche production issu du mélange de plusieurs coulées d'acier, pratique habituelle de la plupart des aciéries. A ce titre, il peut être considéré comme représentatif de ces coproduits. Trois types de liants différents ont été confectionnés avec des teneurs en slag BOF de 30, 40 et 60%. La norme PR NF EN 13282 limite à 40% la teneur en slag BOF des liants routiers. Il est donc apparu intéressant de réaliser des liants ayant cette teneur, mais aussi une teneur plus faible et une teneur plus importante. Dans tous ces liants routiers, le taux de clinker a été fixé à 20% et le complément a été apporté, à parts égales, par le laitier de haut fourneau et les cendres volantes. Les références des formules et les compositions résultantes sont données dans le tableau IV. 2. De l'anhydrite a été ajoutée à raison de 3% de la masse totale de liant, afin d'éviter le phénomène de fausse prise du clinker. L'activation par NaCl a été testée sur chacune de ces formules à une teneur de 2% de la masse totale du liant. Cet ajout est incorporé à l'eau de gâchage.

%	K	Sb	S	Va	Cs	NaCl
LR30Sb	20	30	25	25	3	0
LR30SbA	20	30	25	25	3	2
LR40Sb	20	40	20	20	3	0
LR40SbA	20	40	20	20	3	2
LR60Sb	20	60	10	10	3	0
LR60SbA	20	60	10	10	3	2

Tableau IV. 2 - Composition massique des liants hydrauliques routiers contenant C1 et activés par NaCl

IV.4.1.2 Liants routiers activés par le chlorure de calcium CaCl_2

Dans cette série de formulation (tableau IV. 3), une deuxième source de laitier a été utilisée (D2), avec l'activant CaCl_2 .

%	K	Sb	S	Va	Cs	CaCl_2
LR30Sb-C1	20	30	25	25	5	2
LR30Sb-D2	20	30	25	25	5	2
LR35C1-CV	25	35	0	40	5	2
LR35C1-LHF	25	35	40	0	5	2

Tableau IV. 3 - Composition massique des liants hydrauliques routiers contenant D2 et activés par CaCl_2

Les objectifs de cette étude sont :

- de mesurer l'effet de l'activation par le chlorure de calcium CaCl_2 par rapport au chlorure de sodium NaCl sur les mélanges (comparaison des liants LR30SbA et LR30Sb-C1),
- d'utiliser une deuxième source de slag BOF, D2 en l'occurrence (comparaison des liants LR30Sb-C1 et LR30Sb-D2),
- d'étudier les contributions du laitier de haut fourneau et des cendres volantes dans ces mélanges (comparaison des liants ternaires LR35C1-CV et LR35C1-LHF).

Comme précédemment, CaCl_2 est ajouté à l'eau de gâchage.

IV.4.2 *Étude sur pâtes pures à 20°C*

Les essais sur pâtes pures ont été réalisés en reconduisant les paramètres de l'étude du comportement hydraulique des laitiers d'aciérie :

- confection de pâtes de consistance normale ($e/l=0,25$) avec le malaxeur normalisé,
- moulage dans des éprouvettes cylindriques en PVC (\varnothing 34mm, h 34mm),
- conservation en atmosphère saturée.

Les techniques de caractérisation DRX et MEB, ainsi que les mesures de résistances à la compression ont été utilisées pour analyser le comportement hydraulique de ces liants, aux quatre échéances de 28, 60, 90 et 180 jours.

IV.4.2.1 Contribution des laitiers d'aciérie

Afin d'apprécier le rôle des slag BOF dans les pâtes pures réalisées, on compare ci-après les propriétés des trois liants composés de 30, 40 et 60% de Sb non activés (références LR30Sb, LR40Sb et LR60Sb, tableau IV. 2).

i DRX

La nature minéralogique des différentes phases formées après hydratation a été caractérisée aux quatre échéances. Seuls les clichés DRX à 28 et 180 jours sont présentés (figures IV. 24 et IV. 25).

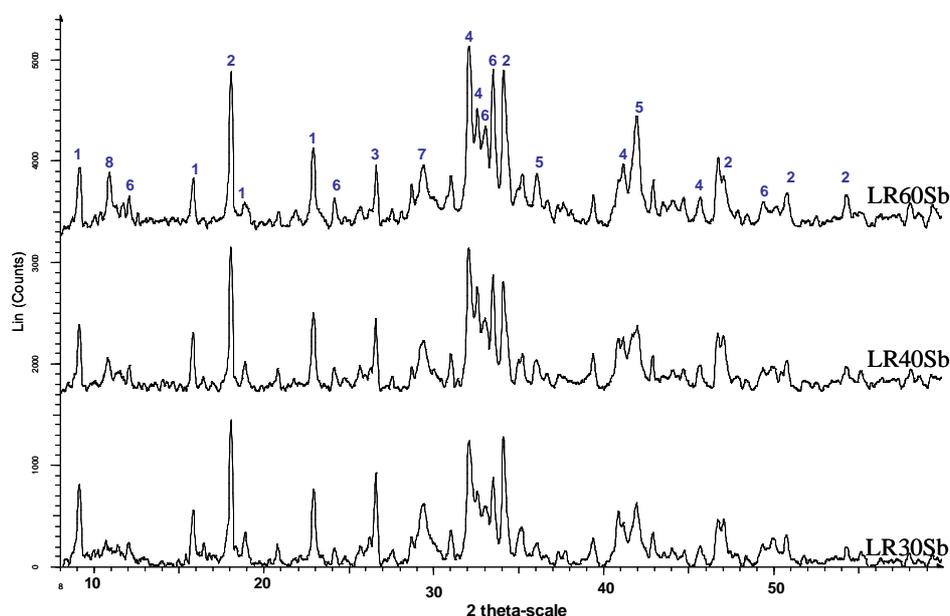


Figure IV. 24 - Diffractogrammes DRX des liants à 30, 40 et 60% de Sb non activés, à 28 jours
1- Ettringite, 2- Ca(OH)₂, 3- SiO₂, 4- C₂S, 5- FeO, 6- C₂F, 7- CaCO₃, 8- Epidote

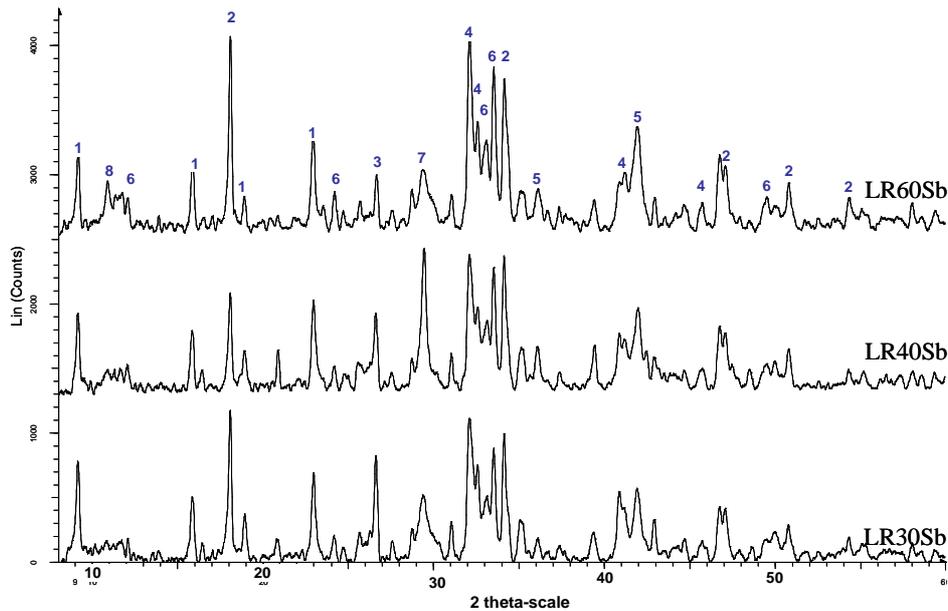


Figure IV. 25 - Diffractogrammes DRX des liants à 30, 40 et 60% de Sb non activés, à 180 jours
 1- Ettringite, 2- $\text{Ca}(\text{OH})_2$, 3- SiO_2 , 4- C_2S , 5- FeO , 6- C_2F , 7- CaCO_3 , 8- Epidote

La composition et la nature des différentes phases hydratées évoluent très peu entre ces deux échéances. L'examen des diffractogrammes fait apparaître :

- l'ettringite qui se forme et se stabilise jusqu'à 180 jours,
- l'épidote qui apparaît principalement dans le liant riche en slag BOF, où elle perdure jusqu'à 180 jours,
- la Portlandite,
- les phases majoritaires des laitiers d'aciérie n'ont réagi que partiellement et sont encore présentes à l'état anhydre à 180 jours
- aucune autre phase hydratée n'est clairement identifiée. Cependant, comme précisé au chapitre III, les CSH sont rarement détectés par DRX, compte tenu de leur état mal cristallisé, même s'ils sont abondants.

ii. MEB

La figure IV. 26 présente une comparaison morphologique entre les liants LR60Sb (a, b, c) et LR30Sb (d, e, f) après 28 jours d'hydratation. Les vues d'ensemble des deux liants sont semblables ; l'hydratation n'est pas bien avancée puisqu'on peut observer la présence de nombreuses sphères de CV entières, intactes (d) et les produits d'hydratation sont peu

développés. Seule l'ettringite est bien visible sous formes d'aiguilles (c) et un gel parfois noduleux recouvre en partie la surface des grains (b, e). Ces observations sont en accord avec les analyses DRX des liants hydratés à 28 jours.

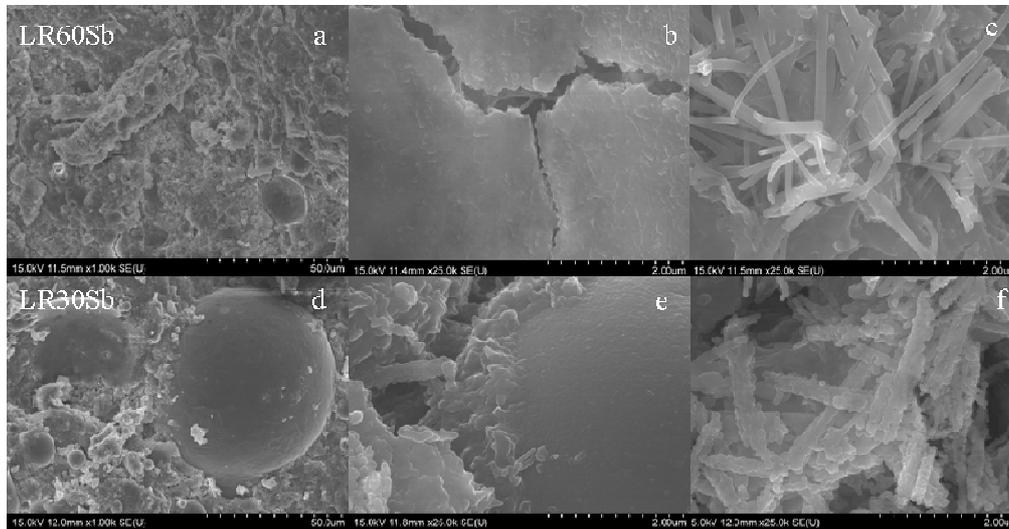


Figure IV. 26 - Photo MEB des liants LR30Sb et LR60Sb à 20°C après 28 jours hydratation

iii. Résistances mécaniques à la compression

L'évolution des résistances mécaniques à la compression, de 28 à 180 jours, des liants non activés contenant 30, 40 et 60% de slag BOF hydratés à 20°C est présentée sur la figure IV. 27. Quel que soit le liant, les résistances augmentent rapidement puis se stabilisent vers le 40ème jour. À 28 jours, le liant le plus riche en laitier présente une résistance mécanique légèrement plus faible. Au-delà de 40 jours, ils gardent une résistance mécanique comparable, qui est de l'ordre de 65MPa.

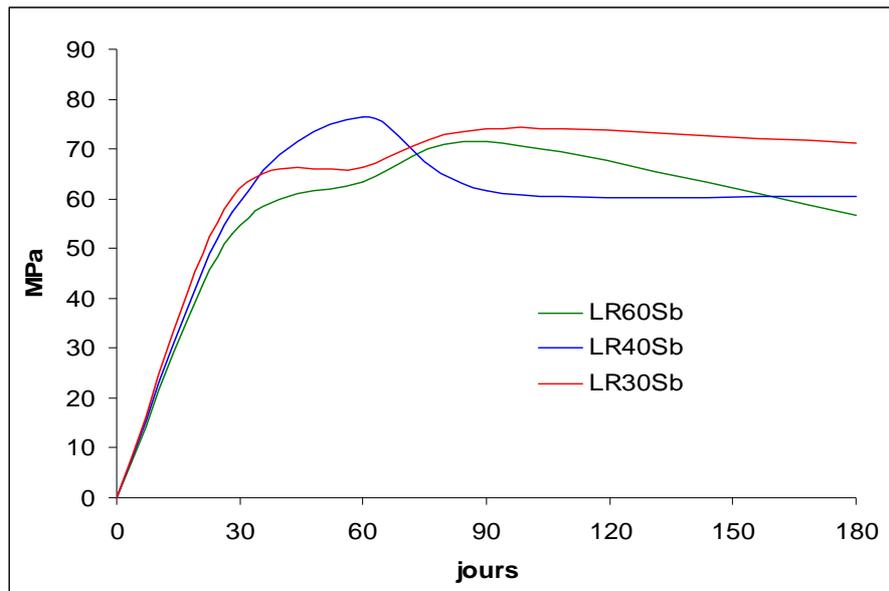


Figure IV. 27 - Résistances des liants hydrauliques routiers contenant 30, 40 et 60% de slag BOF

IV.4.2.2 Activation par NaCl

i Analyse DRX

Les DRX du liant à 30% de slag BOF, activé ou non par NaCl, après hydratation de 28 et 180 jours à 20°C, sont présentés sur les figures IV. 28 et IV. 29. Aucune différence significative n'est observée, hormis la présence pour LR30SbA d'une phase hydratée contenant des chlorures de formule chimique $\text{Ca}_2\text{Al}(\text{OH})_6\text{Cl}\cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Cette phase avait déjà été identifiée lors de l'étude de l'activation du clinker à 20°C.

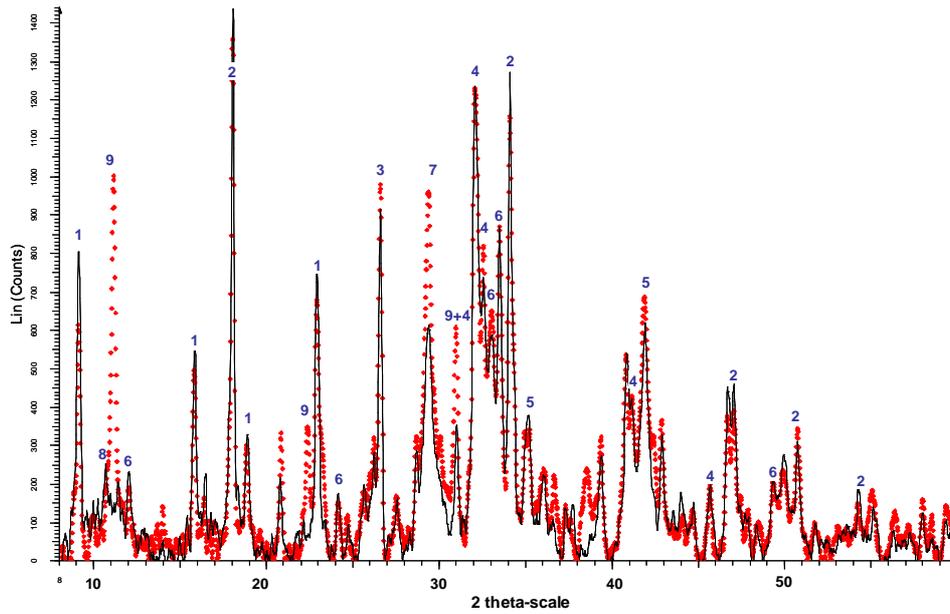


Figure IV. 28 - DRX des liants à 30% de slag BOF après hydratation de 28 jours à 20°C.
 1- Ettringite, 2- $\text{Ca}(\text{OH})_2$, 3- SiO_2 , 4- C_2S , 5- FeO , 6- C_2F , 7- CaCO_3 , 8- Epidote, 9- $\text{Ca}_2\text{Al}(\text{OH})_6\text{Cl}\cdot 2\text{H}_2\text{O}$

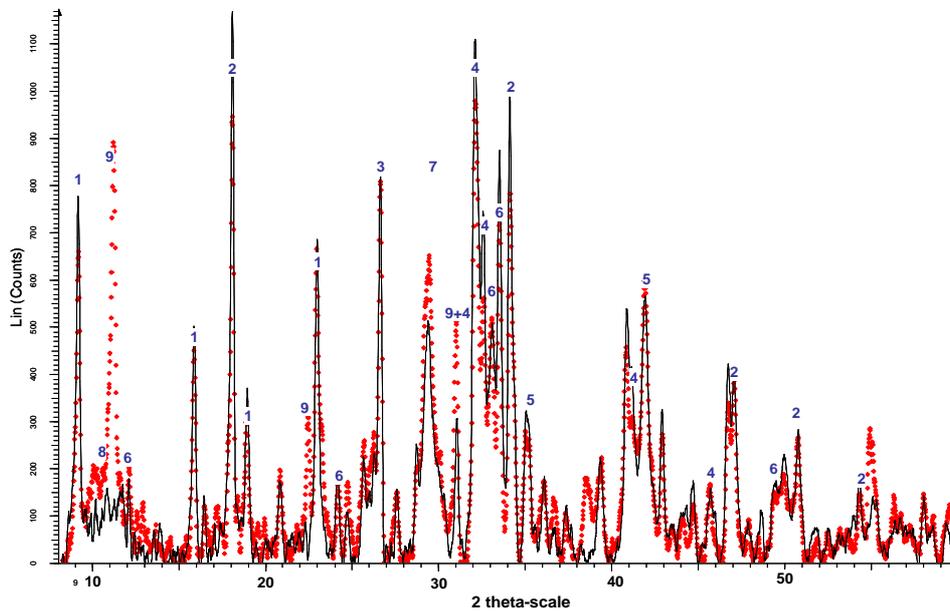


Figure IV. 29 - DRX des liants à 30% de slag BOF après hydratation de 180 jours à 20°C
 1- Ettringite, 2- $\text{Ca}(\text{OH})_2$, 3- SiO_2 , 4- C_2S , 5- FeO , 6- C_2F , 7- CaCO_3 , 8- Epidote, 9- $\text{Ca}_2\text{Al}(\text{OH})_6\text{Cl}\cdot 2\text{H}_2\text{O}$
 Trait continu noir : LR30Sb non activés. Pointillés rouge : LR30SbA activés

Les figures IV. 30 et IV. 31 présentent les diffractogrammes des liants composés de 60% de slag BOF, activés ou non par NaCl, après hydratation de 28 et 180 jours à 20°C.

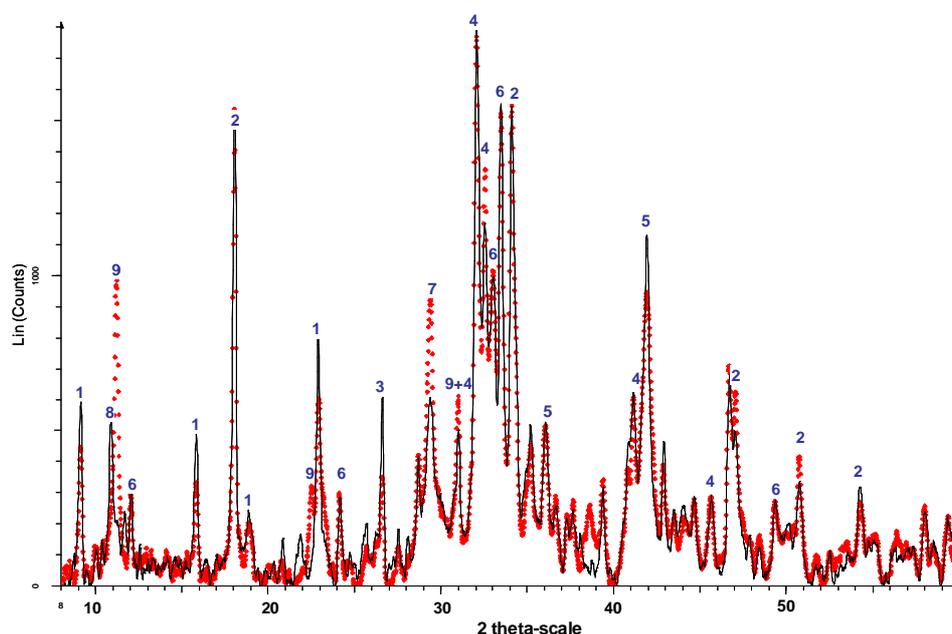


Figure IV. 30 - DRX des liants à 60% slag BOF après 28 jours d'hydratation à 20°C.
28J 1- Ettringite, 2- $\text{Ca}(\text{OH})_2$, 3- SiO_2 , 4- C_2S , 5- FeO , 6- C_2F , 7- CaCO_3 , 8- Epidote, 9- $\text{Ca}_2\text{Al}(\text{OH})_6\text{Cl}\cdot 2\text{H}_2\text{O}$

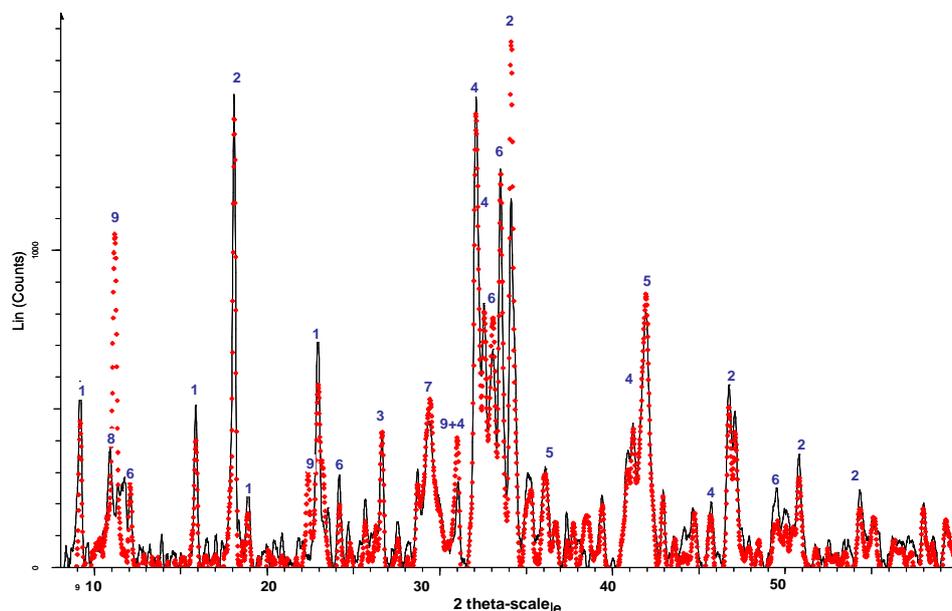


Figure IV. 31 - DRX des liants à 60% de slag BOF après hydratation de 180 jours à 20°C.
180J 1- Ettringite, 2- $\text{Ca}(\text{OH})_2$, 3- SiO_2 , 4- C_2S , 5- FeO , 6- C_2F , 7- CaCO_3 , 8- Epidote, 9- $\text{Ca}_2\text{Al}(\text{OH})_6\text{Cl}\cdot 2\text{H}_2\text{O}$
Trait continu noir : LR60Sb non activés. Pointillés rouge : LR60SbA activés

Comme précédemment, aucune évolution de la composition minéralogique n'est observée entre 28 et 180 jours, à l'exception de la phase hydratée contenant des chlorures ($\text{Ca}_2\text{Al}(\text{OH})_6\text{Cl}\cdot 2\text{H}_2\text{O}$). Cette phase est toutefois moindre que dans le cas du LR30SbA. Elle apparaît lors de l'activation du clinker, mais aussi lors de l'activation du LHF (voir précédemment). Comme la teneur en clinker ici est identique à celle du liant LR30Sb, et celle du LHF en quantité plus faible, on trouve ici une explication à cette différence.

ii Observation MEB

La figure IV. 32 présente une vue MEB à différentes échelles du liant LR30SbA. L'hydratation du liant est plus avancée que celle du liant non activé (figure IV. 26) et on observe des blocs de gels CSH noduleux (c) reliés par des aiguilles d'ettringite (d). La surface des grains apparaît recouverte d'une plus grande quantité de produits d'hydratation répartis uniformément (a et b). Les aiguilles d'ettringite sont également observées en plus grand nombre.

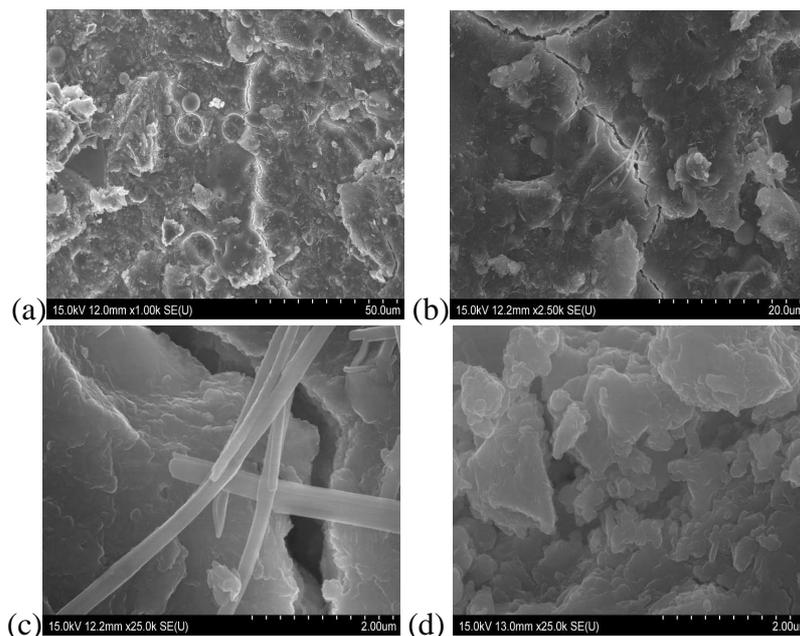


Figure IV. 32 - Vue MEB des liants LR30SbA après 28 jours d'hydratation à 20°C .

La figure IV. 33 montre des vues comparatives des cendres volantes présentes dans les liants LR30Sb non activés (a) et activés (b, c et d). C'est sur ce constituant que l'effet de l'activation est le plus visible. En effet, les cendres volantes du liant non activé apparaissent plutôt intactes (a), alors que celles mises en présence de NaCl sont attaquées en surface, avec

formation d'un gel CSH et de filaments d'ettringite à l'intérieur (b et d). Sur les plus petites particules, le gel se forme sur la surface et enveloppe toute la sphère de CV.

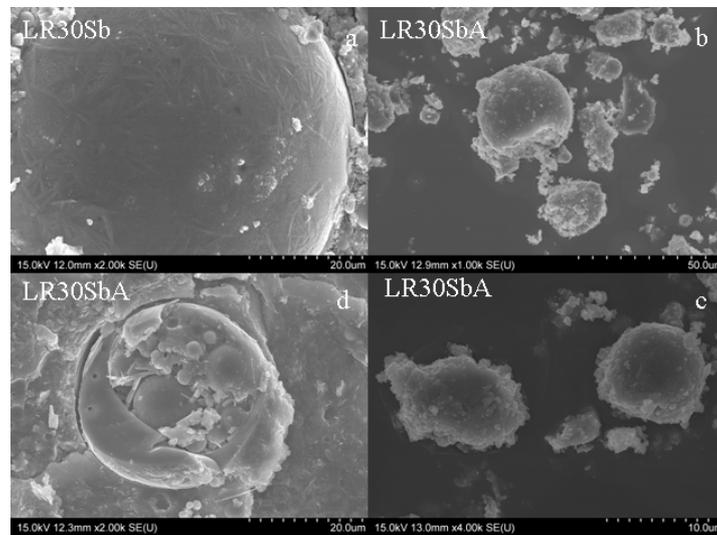


Figure IV. 33 - Vues MEB des liants LR30Sb et LR30SbA après 28 jours d'hydratation à 20°: sphères de cendres volantes ayant réagi en présence de NaCl.

iii Résistances mécaniques à la compression

L'évolution des résistances mécaniques jusqu'à 180 jours à 20°C des liants routiers contenant respectivement 30, 40 et 60% de slag BOF en présence de NaCl est présentée sur la figure IV. 34. Elles augmentent rapidement puis se stabilisent à partir du 40ème jour. Ce comportement est comparable à celui observé dans le cas des liants non activés.

Par contre, une différence notable de résistance apparaît selon le liant utilisé, mettant en évidence l'effet de l'activation qui est nettement plus efficace pour les liants pauvres en slag BOF. Avec 60% de slag BOF, les résistances mécaniques sont voisines de celles obtenues sans activant (environ 65 MPa). Avec 40 et 30% de slag BOF, les résistances atteignent respectivement 80 et 100 MPa environ. Cette différence de réactivité n'est pas surprenante car l'activation menée sur les laitiers d'aciérie seuls avait montré qu'elle n'était pas efficace. Le meilleur activant pour ce type de matériau est le chlorure de calcium, qui n'a pas été utilisé ici, dans cette série d'expériences.

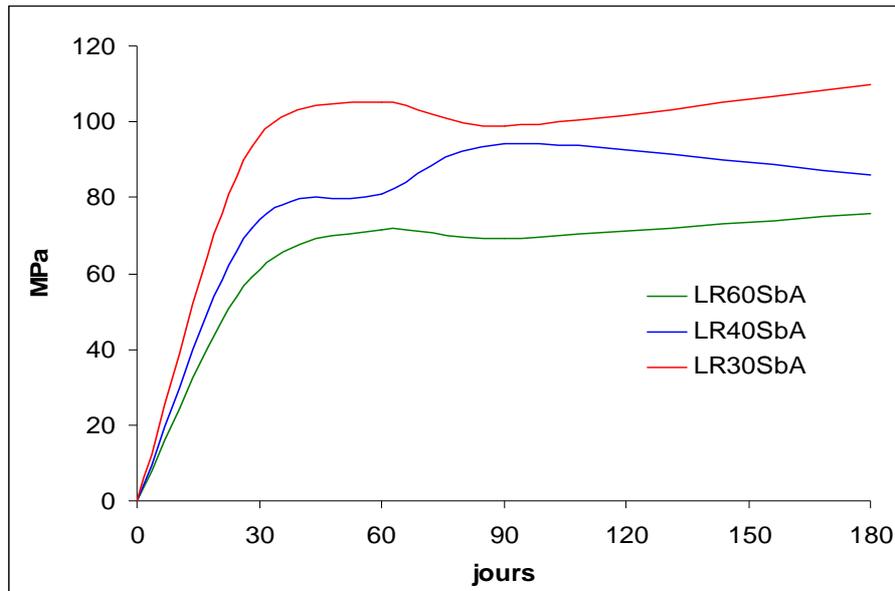


Figure IV. 34 - Résistances mécaniques à la compression des liants hydrauliques routiers activés par NaCl

IV.4.2.3 Effets de CaCl_2 , de D2, et contribution des LHF et CV

i DRX

La comparaison du diffractogramme des liants contenant 30% de slag BOF C1, activé respectivement par NaCl et CaCl_2 , est présentée figure IV. 35.

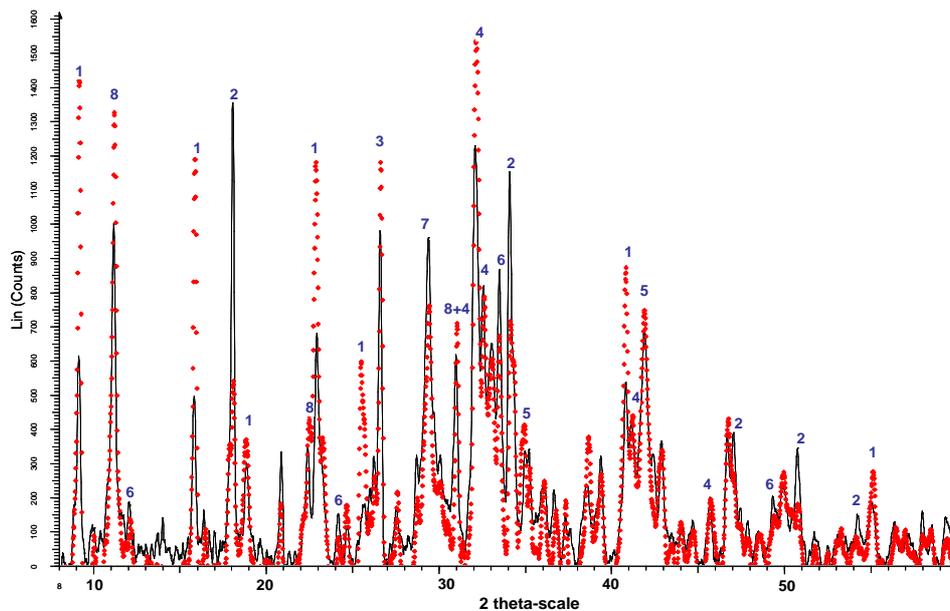


Figure IV. 35 - LR30Sb hydratés 28 jours à 20°C, activés par NaCl (noir) et par CaCl_2 (rouge)
 1- Ettringite, 2- $\text{Ca}(\text{OH})_2$, 3- SiO_2 , 4- C_2S , 5- FeO , 6- C_2F , 7- CaCO_3 , 8- $\text{Ca}_2\text{Al}(\text{OH})_6\text{Cl}\cdot 2\text{H}_2\text{O}$

Ce montage met en évidence qu'en présence de CaCl_2 :

- les hydrates (ettringite et phase $\text{Ca}_2\text{Al}(\text{OH})_6\text{Cl}\cdot 2\text{H}_2\text{O}$) sont beaucoup plus développés,
- la phase C_2F est plus consommée,
- les phases calciques $\text{Ca}(\text{OH})_2$ et CaCO_3 sont moins développées.

La présence en quantité plus importante des phases hydratées, notamment l'ettringite, montre que CaCl_2 est un activant plus efficace que NaCl .

Le diffractogramme du liant contenant 30% de slag BOF C1 et celui du liant contenant 30% de slag BOF D2 sont comparés sur la figure IV. 36. Les deux clichés sont similaires, confirmant que l'hydratation engendre la formation des mêmes hydrates, à savoir l'ettringite et la phase contenant l'élément chlore $\text{Ca}_2\text{Al}(\text{OH})_6\text{Cl}\cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

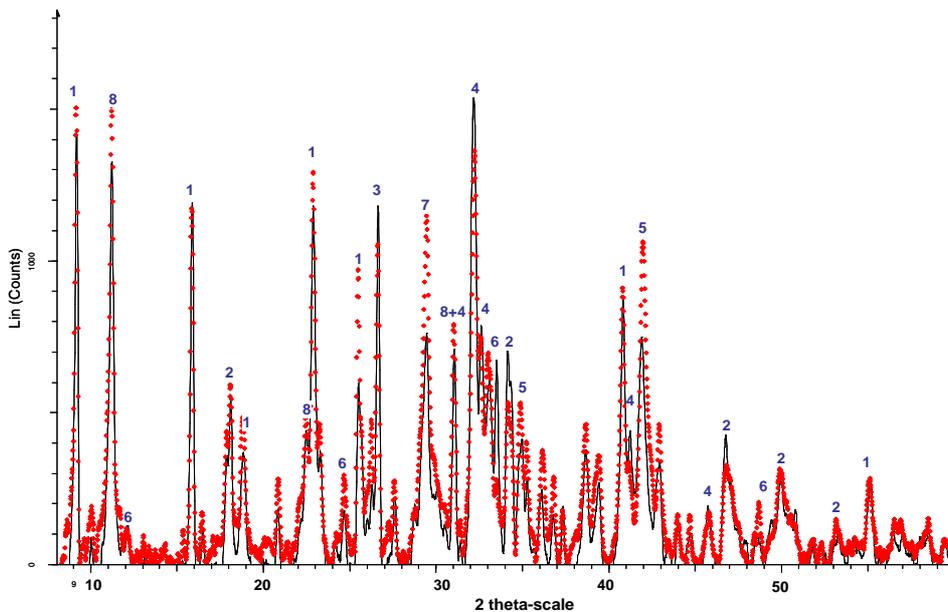
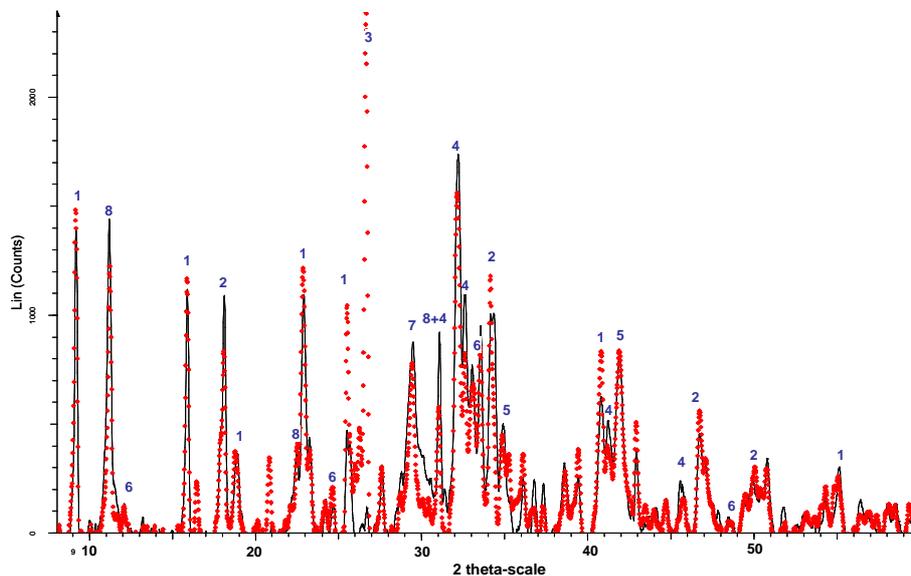


Figure IV. 36 - LR30Sb contenant C1 (noir) ou D2 (rouge) activés par CaCl_2 après 28 jours d'hydratation à 20°C

1- Ettringite, 2- $\text{Ca}(\text{OH})_2$, 3- SiO_2 , 4- C_2S , 5- FeO , 6- C_2F , 7- CaCO_3 , 8- $\text{Ca}_2\text{Al}(\text{OH})_6\text{Cl}\cdot 2\text{H}_2\text{O}$

Le diffractogramme des liants ternaires contenant 40% de LHF (trait noir) ou 40% CV (pointillé rouge) sont présentés sur la figure IV. 37. Ils sont peu différents et les mêmes produits d'hydratation sont identifiés. La distinction principale est la plus grande intensité du pic de quartz dans le liant à base de cendres volantes, qui résulte de la nature même de ce

composé. À noter également la disparition du halo vitreux du laitier de haut fourneau et des cendres volantes. Elle montre la réactivité de ces deux phases.



**Figure IV. 37 - LR35Sb activé par CaCl₂ - LHF (noir) ; CV(rouge), 20°C, 28jours d'hydratation
1- Ettringite, 2- Ca(OH)₂, 3- SiO₂, 4- C₂S, 5- FeO, 6-C₂F, 7-CaCO₃, 8-Ca₂Al(OH)₆Cl.2H₂O**

ii Résistances à la compression

Les résistances à la compression de tous les liants activés par CaCl₂ à 28 jours sont présentées sur la figure IV. 38. Le liant LR30SbA activé par NaCl est présenté également, à titre de comparaison. Cette figure montre que :

- les résistances des deux liants à 30% de slag BOF activés par NaCl ou CaCl₂ sont semblables à 28 jours, bien que les produits d'hydratation soient plus développés en présence de CaCl₂,
- la résistance du liant confectionné avec C1 est supérieure à celle du liant contenant D2. Les résistances des deux produits atteignent toutefois plus de 80 MPa à 28 jours, ce qui constitue de bonnes performances en soi,
- les résistances du liant contenant des cendres volantes sont plus faibles que celles du liant contenant le laitier de haut fourneau. Mais les résistances ne sont mesurées qu'à 28 jours, échéance pour laquelle les cendres volantes n'ont pas encore totalement réagi compte tenu de leur lent pouvoir hydraulique/pouzzolanique.

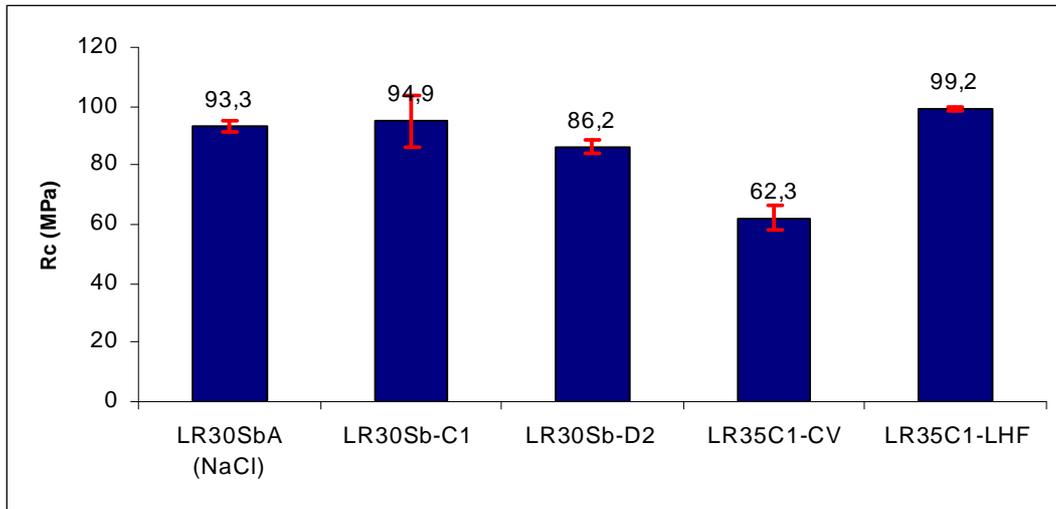


Figure IV. 38 - Effet de CaCl₂, D2, LHF et CV sur les résistances mécaniques à 28 jours des liants hydrauliques routiers.

IV.4.2.4 Conclusion

L'hydratation des différents liants étudiés a été suivie à différentes échéances, par diffraction des rayons X, microscope électronique à balayage et par des essais de résistances mécaniques à la compression sur pâtes pures.

La caractérisation DRX n'a montré aucune réelle évolution de la composition minéralogique (des éléments détectables) entre 28 et 180 jours. L'activation des liants par NaCl et CaCl₂ conduit à la formation d'une phase hydratée contenant l'élément chlore de formule Ca₂Al(OH)₆Cl.2H₂O.

L'évolution des résistances à la compression des liants contenant successivement 30, 40 et 60% de slag BOF, activés ou non avec du NaCl, à 20°C, peut se résumer comme suit :

- quel que soit le liant hydraulique, les résistances se stabilisent après 40 jours d'hydratation,
- quelle que soit la teneur en slag BOF, les liants non activés présentent des valeurs de résistance assez comparables (figure IV. 27), qui sont inférieures à celles des liants activés (figure IV. 34),

- l'activation par les sels chlorurés améliore nettement les résistances mécaniques des liants pauvres en laitiers d'aciérie. A contrario, à 60% de slag BOF l'activation est peu efficace.

Le chlorure de calcium CaCl_2 favorise plus la formation de produits d'hydratation que le chlorure de sodium NaCl , notamment l'ettringite et la phase $\text{Ca}_2\text{Al}(\text{OH})_6\text{Cl}\cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Mais les résistances mécaniques à 28 jours sont semblables dans les deux cas.

L'origine des laitiers d'aciérie, ayant des compositions chimiques proches, n'a pas un effet très marqué à 28 jours.

Les performances mécaniques du liant aux cendres volantes sont plus faibles que celles du liant au laitier de haut fourneau, à 28 jours.

IV.4.3 Étude sur pâtes pures des liants hydrauliques routiers à 5°C

IV.4.3.1 Contribution des laitiers d'aciérie

i Analyse de la composition minéralogique par DRX

La même méthodologie que précédemment a été adoptée. La composition minéralogique des trois liants à 30, 40 et 60% de slag BOF C1 non activés sont tout d'abord comparées. Ces trois liants ont été hydratés en atmosphère saturée, à 5°C, et analysés aux échéances de 28, 60, 90 et 180 jours. Les observations des diffractogrammes amènent aux mêmes conclusions que celles des échantillons conservés à 20°C (figure IV. 39 et IV. 40) :

- la composition minéralogique (phases cristallisées) évolue très peu après 28 jours d'hydratation,
- pour tous les liants, l'ettringite est la seule phase cristallisée hydratée formée et elle se stabilise jusqu'à 180 jours,
- contrairement aux essais à 20°C, l'épidote ne se forme pas à 5°C,
- les phases majoritaires des slag BOF n'ont réagi que partiellement et sont encore présentes à l'état anhydre à 180 jours.

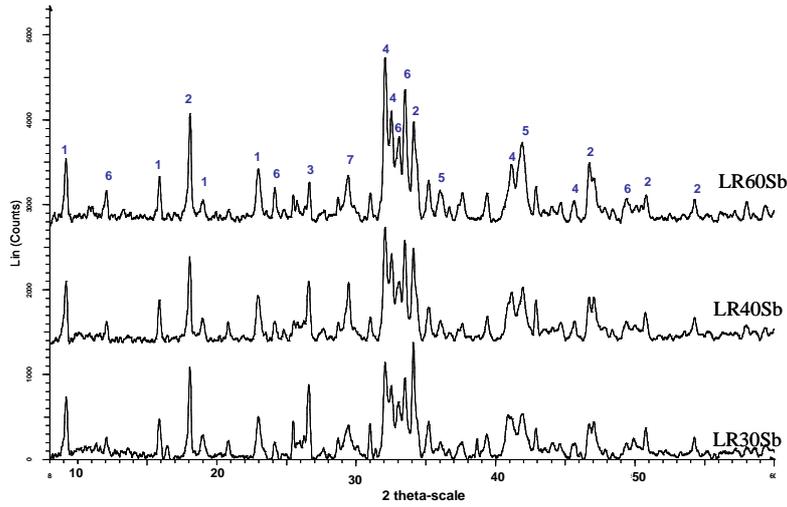


Figure IV. 39 - Liants à 30, 40 et 60% de slag BOF C1 conservés en atmosphère humide à 5°C pendant 28 jours
1- Ettringite, 2- Ca(OH)₂, 3- SiO₂, 4- C₂S, 5- FeO, 6-C₂F, 7-CaCO₃

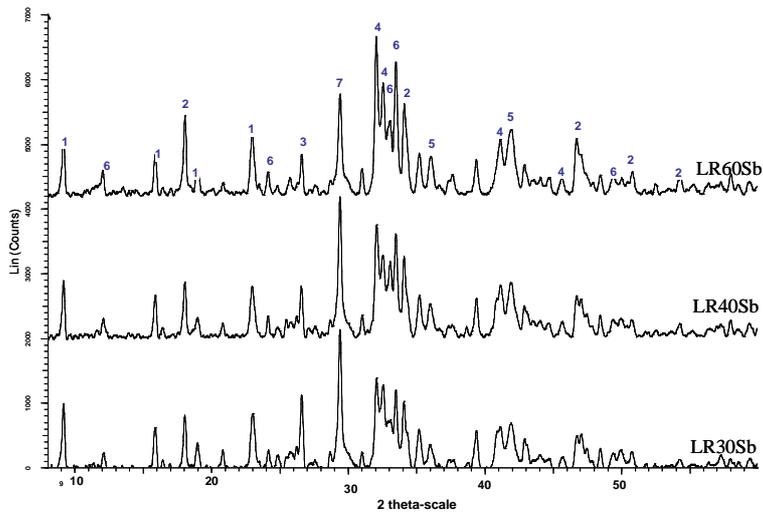


Figure IV. 40 - Liants à 30, 40 et 60% de slag BOF C1 conservés en atmosphère humide à 5°C pendant 180 jours
1- Ettringite, 2- Ca(OH)₂, 3- SiO₂, 4- C₂S, 5- FeO, 6-C₂F, 7-CaCO₃

ii Résistances à la compression

L'évolution des résistances jusqu'à 180 jours de pâtes pures contenant ces liants, conservées à 5°C, est présentée sur la figure IV. 41.

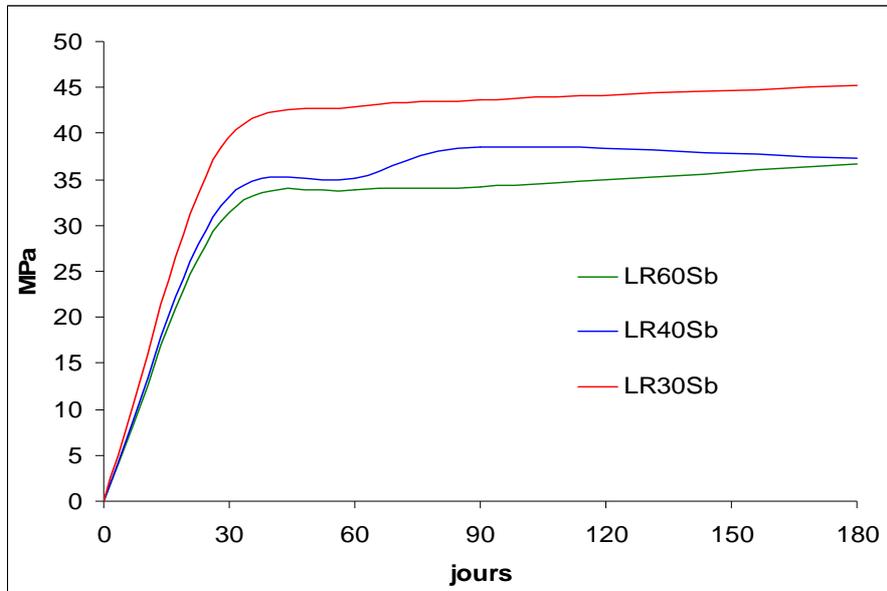


Figure IV. 41 - Évolution des résistances mécaniques des liants à 30, 40 et 60% de slag BOF C1 conservés à 5°C.

On constate la similitude de comportement avec les échantillons conservés à 20°C (figure IV. 27). En effet, les résistances mécaniques augmentent rapidement aux jeunes âges puis se stabilisent à partir de 30 à 40 jours d'hydratation. Par contre, les valeurs obtenues sont environ deux fois plus faibles que celles à 20°C, car elles n'atteignent que 40MPa dans le meilleur des cas, contre 80MPa précédemment. On met ainsi clairement en évidence l'influence de la température sur la vitesse d'hydratation de ces matériaux. De plus des différences apparaissent entre les liants. Les meilleures performances à 5°C sont obtenues avec 30% de slag BOF. A 20°C, les résistances étaient identiques au-delà de 40 jours, quel que soit la quantité de slag BOF dans le liant.

IV.4.3.2 Activation par NaCl

i Analyse DRX

L'activation par NaCl des liants à 30% de laitier d'aciérie à 5°C a mis en évidence la formation de la phase hydratée contenant des chlorures $\text{Ca}_2\text{Al}(\text{OH})_6\text{Cl}\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ déjà identifiée lors de l'activation à 20°C. A l'exception de cette phase, aucune différence n'a été observée entre les diffractogrammes de LR30Sb et LR30SbA à 28 et 180 jours (figure IV. 42 et IV. 43). La composition minéralogique n'évolue plus après 28 jours.

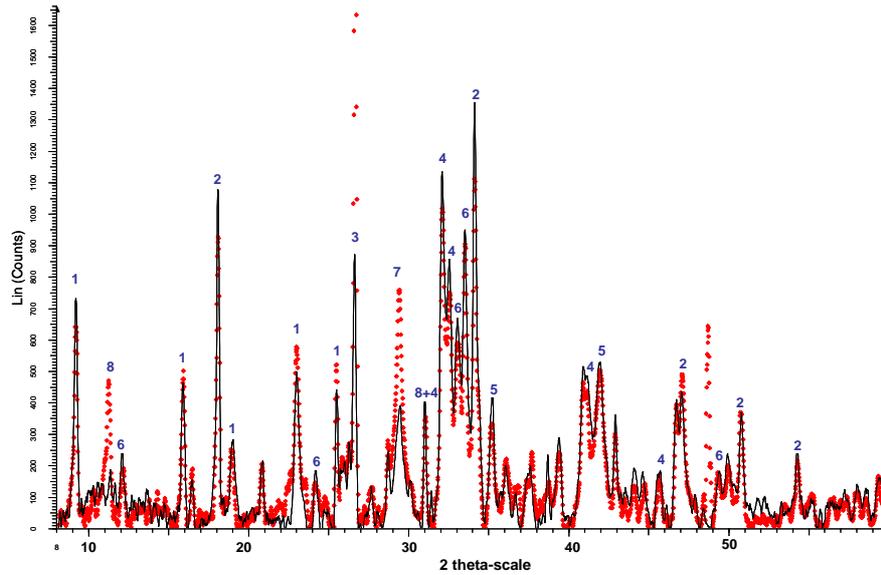


Figure IV. 42 - DRX des liants à 30% de slag BOF conservés 28 jours à 5°C en atmosphère humide.
 1- Ettringite, 2- $\text{Ca}(\text{OH})_2$, 3- SiO_2 , 4- C_2S , 5- FeO , 6- C_2F , 7- CaCO_3 , 8- $\text{Ca}_2\text{Al}(\text{OH})_6\text{Cl}_2\cdot\text{H}_2\text{O}$

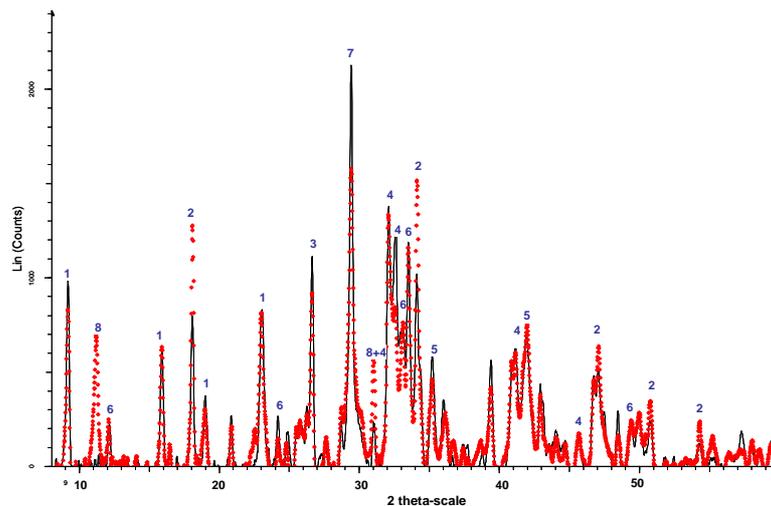


Figure IV. 43 - DRX des liants à 30% de slag BOF conservés 180 jours à 5°C en atmosphère humide Non
 1 - Ettringite, 2- $\text{Ca}(\text{OH})_2$, 3- SiO_2 , 4- C_2S , 5- FeO , 6- C_2F , 7- CaCO_3 , 8- $\text{Ca}_2\text{Al}(\text{OH})_6\text{Cl}_2\cdot\text{H}_2\text{O}$

Trait continu noir : LR30Sb non activés. Pointillés rouge : LR30SbA activés

De même, l'activation du liant LR60Sb après 28 et 180 jours d'hydratation à 5°C (figures IV. 44 et IV. 45) a montré de nombreuses similitudes avec le cas précédent (LR30Sb):

- la phase hydratée $\text{Ca}_2\text{Al}(\text{OH})_6\text{Cl}_2\cdot\text{H}_2\text{O}$ apparaît en quantité moindre ; les études menées précédemment ont montré que cette phase résultait essentiellement de l'activation du

clinker et du LHF, qui sont en quantités plus faibles dans les liants contenant 60% de slag BOF,

- les diffractogrammes de LR60Sb et celui du LR60SbA sont semblables,
- aucune évolution de la composition minéralogique n'est observée après 28 jours.

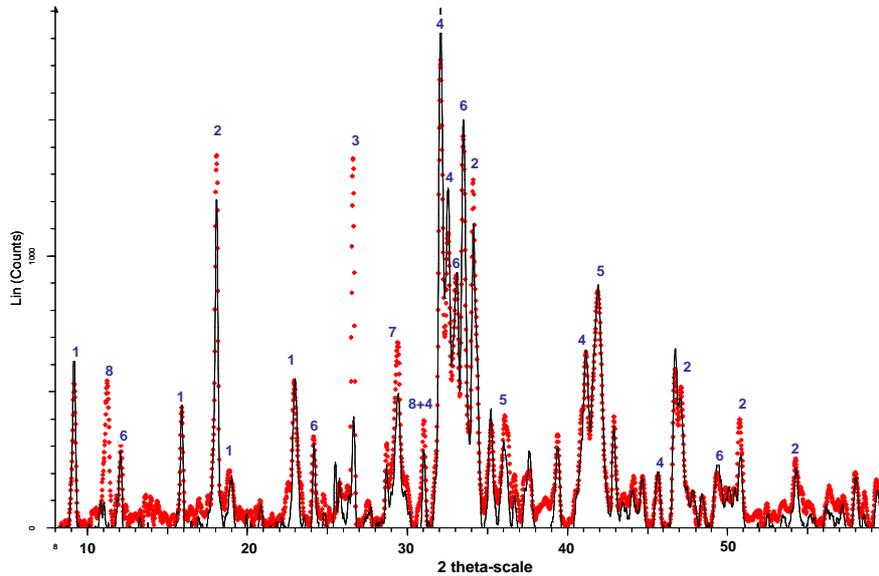


Figure IV. 44 - DRX des liants à 60% de slag BOF conservés 28 jours à 5°C en atmosphère humide
1- Ettringite, 2- Ca(OH)₂, 3- SiO₂, 4- C₂S, 5- FeO, 6-C₂F, 7-CaCO₃, 8-Ca₂Al(OH)₆Cl₂H₂O

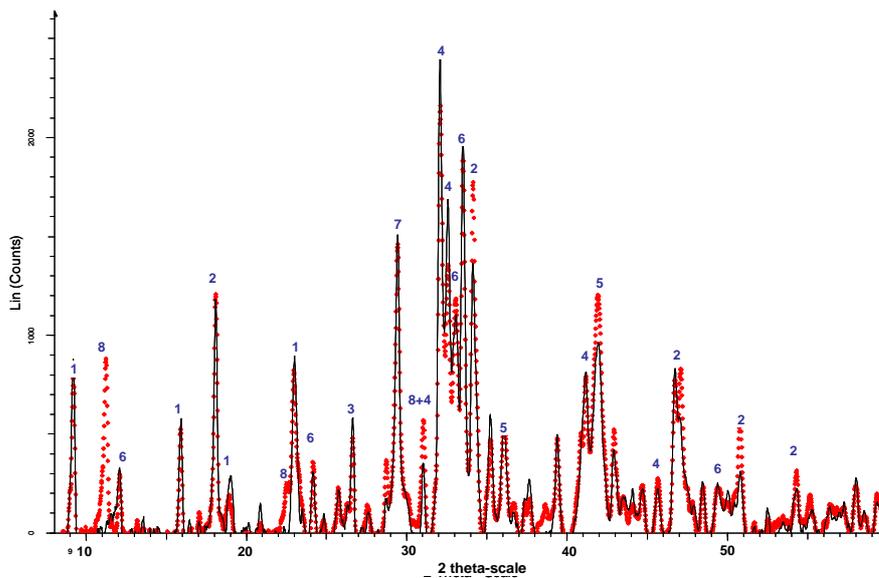


Figure IV. 45 - DRX des liants à 60% de slag BOF conservés 180 jours à 5°C en atmosphère humide
1- Ettringite, 2- Ca(OH)₂, 3- SiO₂, 4- C₂S, 5- FeO, 6-C₂F, 7-CaCO₃, 8-Ca₂Al(OH)₆Cl₂H₂O

Trait continu noir : LR60Sb non activés. Pointillés rouge : LR60SbA activés

ii Résistances à la compression

L'évolution des résistances mécaniques des liants est présentée sur la figure IV. 46. Elles se stabilisent à partir de 80 jours d'hydratation environ, traduisant, là encore, l'effet retardateur des basses températures sur l'hydratation des différentes matières premières. L'activation par le chlorure de sodium améliore nettement les résistances mécaniques des liants à 30 et 40% de slag BOF, comparativement aux mêmes produits non activés (figure IV. 33). À 60% de slag BOF, l'activation n'a que peu d'effet. Ce comportement avait aussi été constaté sur les liants conservés à 20°C (figure IV. 34).

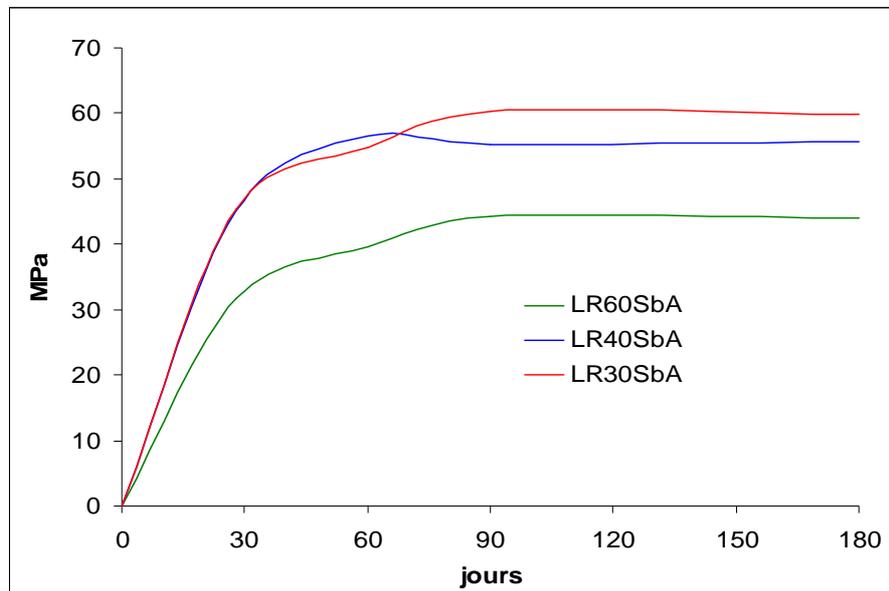


Figure IV. 46 - Résistances mécaniques des liants activés par NaCl conservés en atmosphère humide à 5°C.

IV.4.3.3 Conclusion

L'hydratation des liants contenant 30, 40 et 60% de slag BOF en présence ou non de NaCl a été étudiée à 5°C et à différentes échéances s'étalant de 28 à 180 jours, selon la même méthodologie que celle adoptée pour la conservation à 20°C.

L'analyse par Diffraction des Rayons X n'a montré aucune réelle évolution de la composition minéralogique entre 28 et 180 jours. L'activation des liants par NaCl provoque la

formation d'une phase hydratée contenant des chlorures de formule $\text{Ca}_2\text{Al}(\text{OH})_6\text{Cl}\cdot 2\text{H}_2\text{O}$, qui apparaît en plus ou moins grande quantité selon la teneur en slag BOF dans le mélange.

Le suivi des résistances mécaniques a montré que celles des liants activés sont plus élevées que celles des liants non activés. Cette différence est plus marquée pour les liants pauvres en slag BOF, mais c'est sur ce type de liant que l'activation par NaCl est la moins efficace. Une différence qui n'avait pas été observée lors de l'étude des pâtes conservées à 20°C apparaît également, entre liants activés ou non activés. Il s'agit de l'époque de la stabilisation de la résistance maximale atteinte, qui est d'environ 40 jours pour les liants non activés et de 80 jours pour ceux activés. Enfin, on peut noter une relation entre résistances à la compression et teneur en slag BOF pour les liants non activés ; elles sont d'autant plus grandes que le liant renferme peu de slag BOF. Pour les liants activés, il y a peu de différences entre les taux de 30 et 40 % de slag BOF.

IV.4.4 Étude sur mortier

Des essais sur mortier ont été réalisés afin de connaître l'évolution des résistances mécaniques à la compression des différents liants routiers étudiés, et de les comparer aux classes définies par le référentiel de la norme PR NF EN 13 282 -2. Le tableau IV. 4, extrait de la norme, rappelle ces différentes classes de résistances mécaniques mesurées sur mortiers à 56 jours.

Classe	Rc à 56 jours (MPa)	
N1	≥ 5	$\leq 22,5$
N2	$\geq 12,5$	$\leq 32,5$
N3	$\geq 22,5$	$\leq 42,5$
N4	$\geq 32,5$	$\leq 52,5$

Tableau IV. 4 - Classes des résistances mécaniques des liants hydrauliques routiers [PR NF EN 13 282 -2]

Rappelons que ces mortiers normalisés sont constitués d'une fraction de liant (450g), de trois fractions de sable normalisé (1350 g) et d'une demi-fraction d'eau (225 g). Ils sont malaxés et coulés selon le protocole de la norme NF EN 196-1, dans des moules prismatiques 4x4x16 cm, et conservés après démoulage à 24 heures sous eau à 20°C, jusqu'aux échéances des essais.

IV.4.4.1 Influence de la teneur en slag BOF sur les liants hydrauliques routiers activés ou non par NaCl

Les résistances mécaniques sur mortier des liants composés respectivement de 30, 40 et 60% de slag BOF C1, activés ou non par NaCl, sont présentés sur la figure IV. 47. Les principales observations sont les suivantes :

- les liants suivent le même type d'évolution dans le temps, quelle que soit leur teneur en slag BOF,
- selon leur quantité dans le liant, les slag BOF réduisent les résistances mécaniques du mortier, conformément aux résultats obtenus précédemment sur pâtes pures,
- pour 30 et 40% de slag BOF, l'activation améliore les propriétés mécaniques,
- l'activation par NaCl a un effet minime sur le liant contenant 60% de laitier d'aciérie,
- les liants contenant 60% de slag BOF et ceux non activés, contenant 30 et 40% de slag BOF, appartiennent à la classe N3 de la norme PR NF EN 12282-2,
- les liants activés contenant 30 et 40% de slag BOF sont de classe N4.

Concernant l'activation par NaCl, on retrouve sur mortier les observations constatées précédemment sur pâtes pures (effet bénéfique sur les liants pauvres en slag BOF et effet moindre sur le liant contenant de 60% slag BOF).

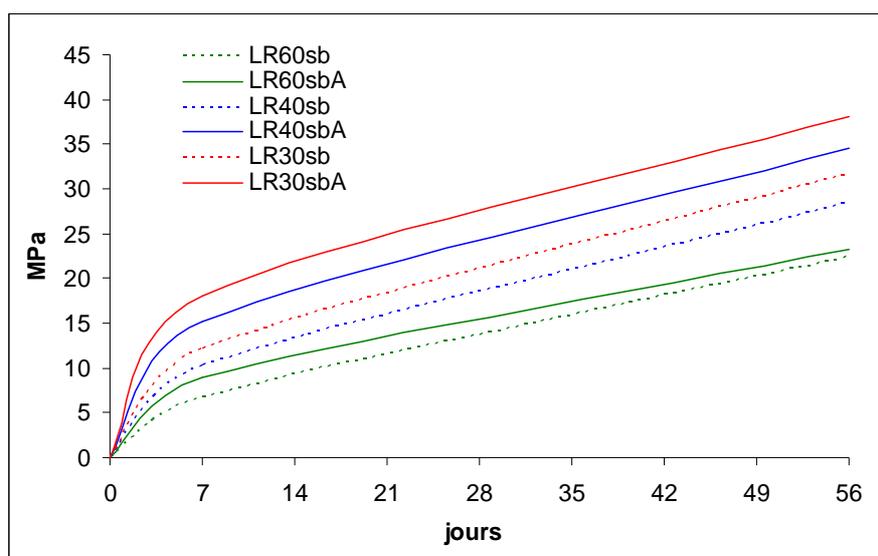


Figure IV. 47 – Résistances à la compression sur mortiers des liants hydrauliques routiers activés ou non avec NaCl.

IV.4.4.2 Comparaison des effets de NaCl et du CaCl₂

La figure IV. 48 présente les résistances des mortiers réalisés avec le liant contenant 30% de slag BOF, activé avec NaCl et CaCl₂, à 7 et 56 jours. L'activation par CaCl₂ est plus lente que celle exercée par NaCl, puisque les résistances mécaniques mesurées à 7 jours sont moindres. Cependant, ce retard s'estompe ensuite et, à 56 jours, le liant activé par CaCl₂ dépasse de 11% celui activé par NaCl. Rappelons que les résistances à 28 jours des pâtes pures étaient pour ces deux liants de 93,9 et 94,9 MPa en présence de NaCl et CaCl₂ respectivement.

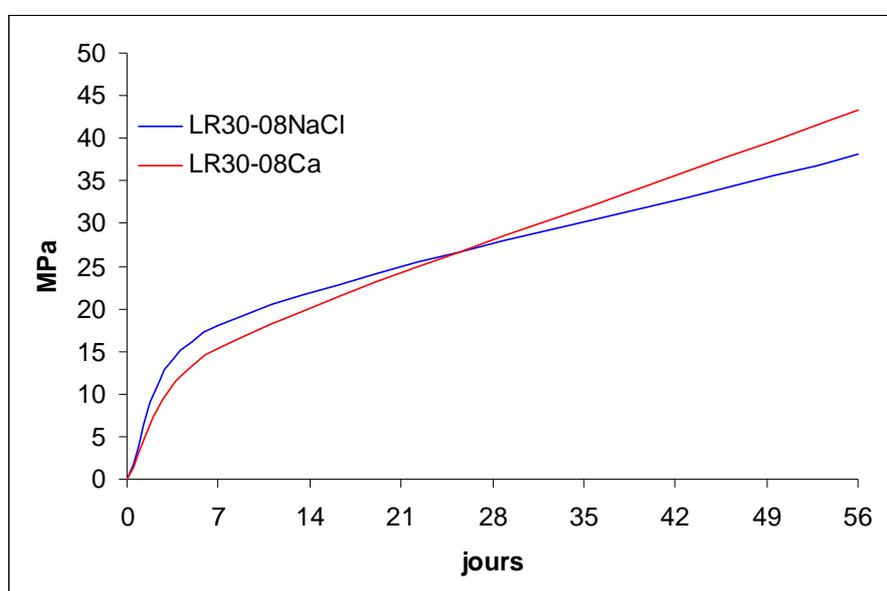


Figure IV. 48 – Résistances à la compression sur mortiers du liant à 30% de slag BOF activé avec NaCl et CaCl₂

IV.4.4.3 Influence de l'origine du slag BOF

La figure IV. 49 présente les résistances mécaniques à 7 et 56 jours des mortiers réalisés avec deux liants contenant 30% de slag BOF d'origines différentes, l'un étant C1, l'autre D2. Les résultats montrent que l'origine des slag BOF ne semble exercer aucune influence majeure, à même teneur dans le liant (30%), puisque les résistances sur mortier sont sensiblement les mêmes. Pourtant, ces deux slag BOF ont des teneurs différentes en C₂S (D2

en contient 10% de plus que C1), mais leur broyabilité et leur finesse ne sont pas les mêmes, comme démontré dans le chapitre 3...

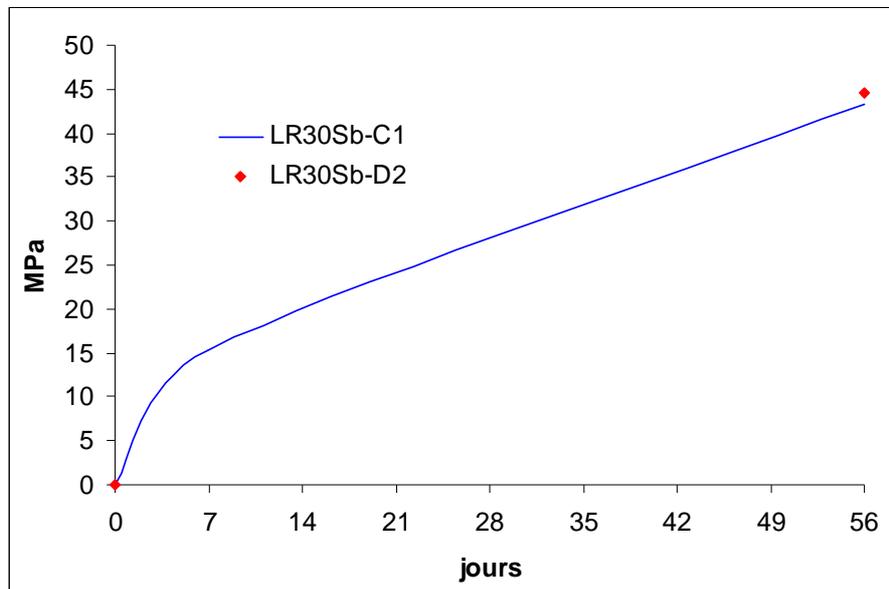


Figure IV. 49 - Résistances à la compression des mortiers réalisés avec des liants contenant 30% de slag BOF d'origines différentes.

IV.4.4.4 Contribution du LHF et des CV

La dernière partie de l'étude s'est portée sur la contribution que pouvait apporter les autres coproduits industriels ajoutés dans les liants hydrauliques routiers, à savoir le laitier de haut-fourneau et les cendres volantes. Dans ce but, une série de liants a été confectionnée, composés de 35% de slag BOF (C1), de 25% de clinker et de 40% de LHF ou de CV, activés par CaCl_2 . Les compositions des liants ainsi que leurs références sont détaillées dans le tableau IV.3.

Les résistances mécaniques sur mortier des liants référencés LR35C1-CV et LR35C1-LHF sont présentées sur la figure IV. 50. Les évolutions sont similaires mais les valeurs sont contrastées, au désavantage du liant contenant les cendres volantes. On retrouve le comportement observé précédemment sur pâtes pures, avec les liants ou les matières premières seules. Ces études avaient démontré également l'effet bénéfique de la présence de chlorures sur les propriétés mécaniques de pâtes de laitier de haut fourneau.

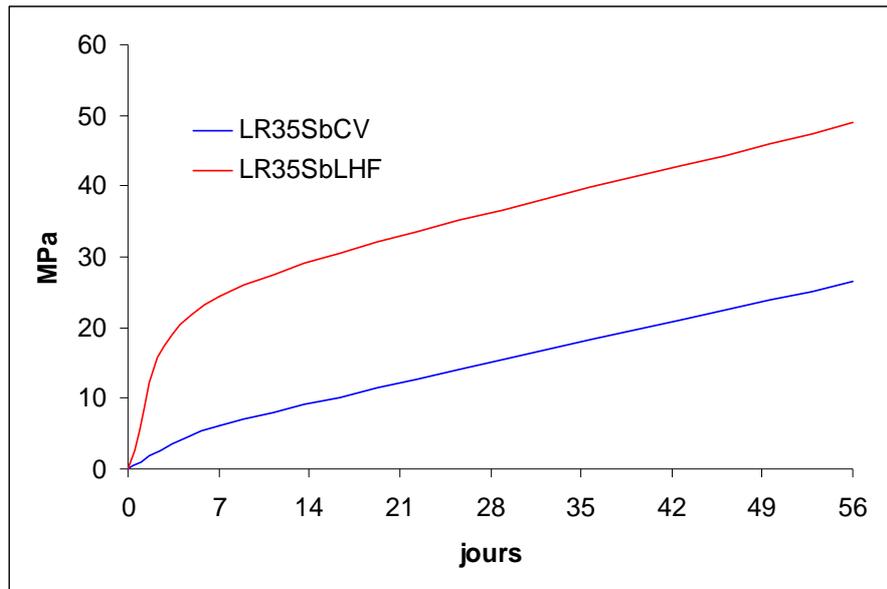


Figure IV. 50 - Résistances à la compression des mortiers de liants à base de 35% Sb et de 40% de LHF ou CV.

IV.4.4.5 Résumé

Cette étude réalisée sur des mortiers normalisés avec différents liants hydrauliques routiers permet de dégager certains constats :

- quelle que soit la teneur en laitier d'aciérie dans les liants hydrauliques routiers étudiés, l'évolution des résistances mécaniques dans le temps est similaire (même cinétique). Cependant, plus la teneur est importante, plus les résistances mécaniques sont faibles. L'écart observé entre 30 et 40% est modéré (10%). Mais pour les liants contenant 30 et 40% de slag BOF, l'activation par NaCl améliore les performances de 17% en moyenne. A 60% de slag BOF dans le liant, NaCl a un effet minime (3%).
- les résistances mécaniques à 56 jours des liants activés par le chlorure de calcium CaCl_2 sont supérieures à celles du liant activé par NaCl ; l'effet contraire est observé aux jeunes âges, traduisant ainsi une activation plus lente engendrée par le sel bivalent,
- l'origine des slag BOF dont la teneur en C_2S est supérieure à 40% n'a pas d'effet sur les résistances mécaniques des liants hydrauliques routiers contenant 30% de ces produits,
- les résistances mécaniques des liants ternaires à base de LHF ou de CV présentent la même évolution dans le temps mais celles-ci sont toutefois nettement supérieures lorsque le LHF est utilisé comme troisième composant.

IV.5 Conclusion

Dans ce chapitre, des mélanges à base de laitiers d'aciérie ont été testés sur pâtes pures et sur mortiers, en présence ou non d'activant chimique. Les matières premières utilisées sont le clinker, le laitier de haut fourneau et les cendres volantes. L'évolution des résistances mécaniques à la compression a été suivie jusqu'à 180 jours à des températures de 5 et 20°C.

L'étude de l'activation par NaCl des matières premières (clinker, slag BOF, LHF, CV) a montré que NaCl agit différemment sur chacune d'elle, et qu'il peut même avoir un effet contraire pour le même matériau à deux températures différentes (5 et à 20°C). D'une manière générale, l'activation est plus efficace à basse température. A 5°C, NaCl améliore nettement les résistances mécaniques de toutes les matières premières étudiées. A 20°C, il diminue les performances mécaniques du clinker et des laitiers d'aciérie mais améliore celles du laitier de haut fourneau (le comportement mécanique des cendres volantes n'a pas pu être étudié à cette température).

Les études réalisées sur pâtes pures, à 5 et 20°C, ont montré qu'aucune évolution de la composition minéralogique des liants hydratés n'est observée entre 28 et 180 jours, quelle que soit la teneur en slag BOF (rappelons que les gels CSH n'ont pas été détectés par DRX). Le produit d'hydratation détecté est essentiellement l'ettringite. L'activation par NaCl, et plus encore par CaCl₂, entraîne la formation de la phase Ca₂Al(OH)₆Cl₂H₂O. En l'absence d'activation, la teneur en slag BOF dans le liant modifie peu les propriétés mécaniques, tant en pâtes pures que sur mortiers. Les résistances mécaniques sont alors améliorées, du moins tant que le liant contient moins de 60% de slag BOF. L'origine des slag BOF n'a pas d'effet très significatif. Les cendres volantes sont moins performantes que le laitier de haut fourneau, du moins à 28 jours.

Chapitre V :

Application semi-industrielle : traitement de sol au liant hydraulique routier

V.1 Introduction

Après avoir étudié la caractérisation physico-chimique et minéralogique des slag BOF, ainsi que leur comportement hydraulique sur pâtes pures et sur mortiers, indépendamment et en mélange avec d'autres constituants, la finalité de la valorisation de ces produits est de tester leur comportement en traitement de sol, en présence ou non d'activants.

Les essais de traitement de sol ont été réalisés au laboratoire MAC (Materials Applications Center) à Holcim Obourg (Belgique). Le mode opératoire choisi est un traitement mixte à 1,5% de chaux vive et 6% de liant. Au total, dix liants ont été testés aux températures de 5°C et 20°C et à plusieurs échéances.

Les liants hydrauliques routiers utilisés ainsi que les modes opératoires détaillés sont décrits dans la première partie de ce chapitre. Dans la deuxième partie, les résultats sont présentés et interprétés.

Pour chaque liant étudié, l'évolution du couple résistance mécanique à la traction - module d'élasticité est étudiée selon les directives du guide technique du Setra [SETRA, 2000]. Dans le diagramme Eit/Rit du même manuel, ces valeurs sont comparées à des zones de performances mécaniques prédéfinies pour les liants hydrauliques routiers.

V.2 Matériaux et méthodes

V.2.1 Liants étudiés

Tous les liants hydrauliques routiers étudiés dans le chapitre 4 ont été testés en traitement de sol. Les désignations et les compositions de ces liants sont rappelées dans le tableau V. 1.

%	K	Sb	LHF	CV	Cs	NaCl	CaCl ₂
LR30Sb	20	30	25	25	3	0	0
LR30SbA	20	30	25	25	3	2	0
LR40Sb	20	40	20	20	3	0	0
LR40SbA	20	40	20	20	3	2	0
LR60Sb	20	60	10	10	3	0	0
LR60SbA	20	60	10	10	3	2	0
LR30Sb-C1	20	30	25	25	5	0	2
LR30Sb-D2	20	30	25	25	5	0	2
LR35C1-CV	25	35	0	40	5	0	2
LR35C1-LHF	25	35	40	0	5	0	2

Tableau V. 1 – Désignation et composition massique des liants testés en traitement de sol

Ces formules doivent permettre :

- d'étudier l'effet de l'ajout de 30, 40 et 60% de slag BOF ; mélanges LR30Sb, LR40Sb et LR60Sb,
- de comparer deux sources de laitiers d'aciérie ; mélanges LR30Sb-C1 et LR30Sb-D2,
- d'étudier l'activation par NaCl ; mélanges LR30SbA, LR40SbA et LR60SbA,
- de comparer l'effet NaCl à celui de CaCl₂ ; mélanges LR30SbA (NaCl) et LR30Sb-C1(CaCl₂),
- d'étudier la contribution du LHF et des CV ; mélanges LR35C1-LHF et LR35C1-CV.

V.2.2 *Traitement de sol*

Le sol retenu dans cette partie de l'étude est le Limon type A2 habituellement utilisé par le Laboratoire Holcim d'Obourg. C'est un sol limoneux dont les caractéristiques physico-chimiques sont rappelées dans le tableau V.2. La teneur en eau optimale de l'essai Proctor normal est égale à 19%.

Passant à 80µm %	Passant à 2mm %	VBS g/100g	SiO ₂ %	NO ₃ et PO ₄ ppm	Mat.Org. % NF P 94055	Sulfates % NF EN 196 - 2	pH NF ISO 10390
97,5	100	3,2	76	< 50	0,3	0,10	8,5

Tableau V. 2 - Caractéristiques physico-chimiques du sol utilisé (origine ANTOING-Obourg)

Le traitement de sol est réalisé en plusieurs étapes :

- évaluation de la quantité de sol à traiter selon les essais à réaliser,
- détermination sur un échantillon de la teneur en eau du sol en son état initial,
- pré-traitement à la chaux : 1,5% de chaux vive par rapport à la masse totale du sol sec est introduite progressivement dans un mélangeur (figure V.1 - a). Le sol prétraité est conservé hermétiquement pendant quelques heures pour éviter l'évaporation de l'eau et pour que la chaux puisse réagir,
- mesure de la teneur en eau résiduelle sur un échantillon,
- traitement du sol au liant : une masse de liant égale à 6% de la masse totale sèche est introduite simultanément avec la masse d'eau nécessaire déduite de la teneur en eau résiduelle pour atteindre la teneur en eau optimale, soit 19%. Le mélange est effectué dans le même mélangeur (figure V.1 –b) pour assurer son homogénéité,
- le sol traité est introduit dans un sac hermétique ; il est prêt pour la confection des éprouvettes.



Figure V. 1 - Traitement de sol au laboratoire : (a) pré-traitement à la chaux ; (b) traitement au liant hydraulique routier

V.2.3 Confection des éprouvettes

Les éprouvettes cylindriques (50*50mm) sont confectionnées par compression axiale suivant la norme EN 13286-53. Le principe est de compacter une quantité prédéfinie d'un mélange dans un moule cylindrique de volume connu en exerçant une pression axiale à l'aide de deux pistons, situés aux extrémités du moule. Ces pistons sont des pièces comportant un cylindre de diamètre légèrement inférieur à 50 mm fixé à une embase plus large. Afin d'éviter les gradients de masse volumique dans l'éprouvette, le volume du moule est réduit par étape à l'aide de trois paires de cales d'espacement placées successivement entre l'embase des pistons, et le corps du moule, pendant le remplissage et le compactage. La hauteur des cales d'espacement doit être conforme au tableau V.3 (h est la hauteur des éprouvettes).

Paire n°	E
1	h/4
2	h/6
3	h/10

Tableau V. 3 - Dimensions des cales utilisées pour le compactage des éprouvettes

Trois étapes sont nécessaires :

- le remplissage du moule : la masse nécessaire à la confection des éprouvettes, soit 190g dans notre cas, est introduite dans le moule à l'aide d'un entonnoir. Les cales n°1 sont placées avant cette étape,
- le compactage des éprouvettes : il est réalisé en trois fois (photos a, b c) en remplaçant successivement la cale n° 1 par les cales n° 2 et n°3, puis sans cales pour le dernier compactage (figure V. 2),

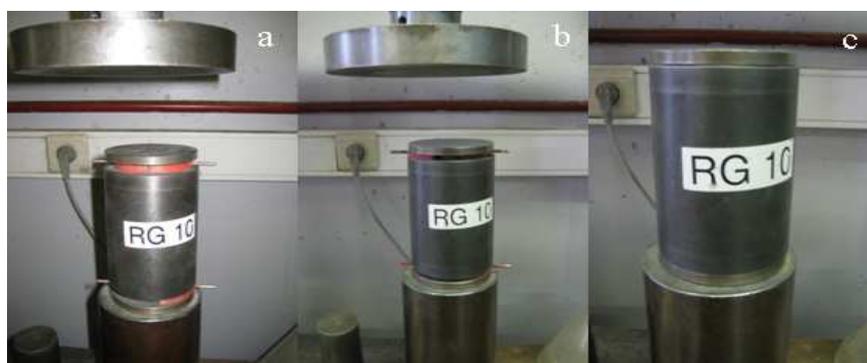


Figure V. 2 - Compactage des éprouvettes par compression axiale, en trois fois.

- le démoulage des éprouvettes : celui-ci est réalisé par extrusion à une vitesse inférieure à 2mm/s (figure V. 3a). Les éprouvettes sont ensuite pesées (figure V. 3b) ; la masse est indiquée sur l'étui de conservation, qui est un récipient en PVC de diamètre supérieur à 50 mm avec un capuchon. Après scellement du capuchon pour limiter les pertes d'humidité (ruban adhésif), les échantillons sont placés dans une chambre climatique à la température désirée (figure V. 3c).

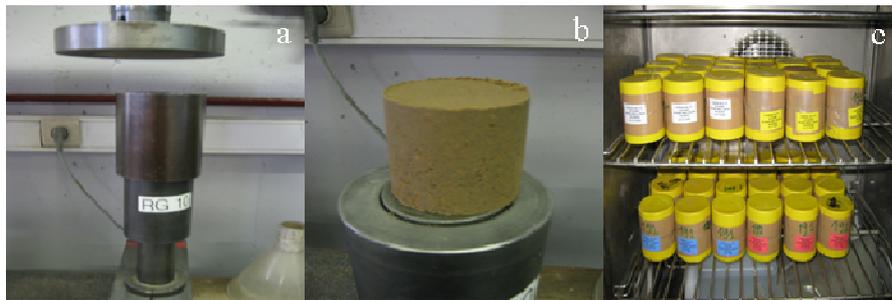


Figure V. 3 - Démoulage et conservation des éprouvettes.

V.2.4 Essais de traction indirecte

La connaissance du couple résistance en traction – module d'Young (R_t/E) est indispensable pour caractériser les liants hydrauliques routiers en traitement de sol. L'essai de traction directe instrumenté qui permet de mesurer simultanément ces deux valeurs est souvent coûteux ; il est remplacé par l'essai simple de compression diamétrale. Le principe consiste à écraser une éprouvette cylindrique selon deux génératrices diamétralement opposées, et à mesure contrainte et déformation associées. La mesure de la contrainte ne pose pas de problème. Par contre, la mesure de déformation est souvent délicate et peu précise. Dac Chi Nguyen et François Derkx [NGUYEN et *al.* 1996] ont proposé un système d'extensomètre qui permet de mesurer simultanément le coefficient de Poisson et le module élastique d'un matériau avec une grande précision.

Le principe de l'extensomètre est présenté sur la figure V. 4 : deux barreaux (1 et 2) sont fixés à l'aide d'un ressort sur deux génératrices diamétralement opposées et faisant un angle θ ($\pi/8$ par exemple) par rapport au diamètre vertical soumis à la contrainte. A l'extrémité de ces barreaux sont fixés deux capteurs (3 et 4) permettant de mesurer la

variation du diamètre pendant l'essai. La figure V. 5 présente la réalisation de l'essai de traction indirecte.

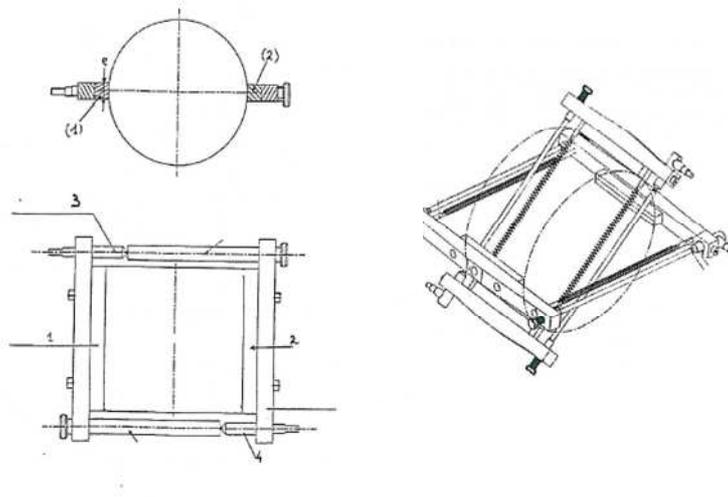


Figure V. 4 - Schéma de principe du système d'extensomètres



Figure V. 5 - Essai de traction indirecte

V.3 Résultats et interprétation

Seuls les liants à 30, 40 et 60% de slag BOF C1, activés ou non avec NaCl, ont été testés à 5 et 20°C. Ils ont été suivis jusqu'à 180 jours, avec des mesures réalisées en général aux échéances suivantes : 28, 60, 90 et 180 jours. Les liants activés par CaCl_2 n'ont été étudiés qu'à 20°C et, à ce jour, qu'à l'échéance de 28 jours.

V.3.1 Effet de la teneur de slag BOF

L'effet de l'ajout de slag BOF dans les mélanges hydrauliques routiers utilisés en traitement de sol à 20°C et 5°C est présenté sur les figures V. 6 et figure V. 7. Les performances de ces mélanges (couple Rit/Eit) sont placées dans le diagramme du guide technique [SETRA, 2000] qui permet de classer le produit dans des zones de performances prédéfinies.

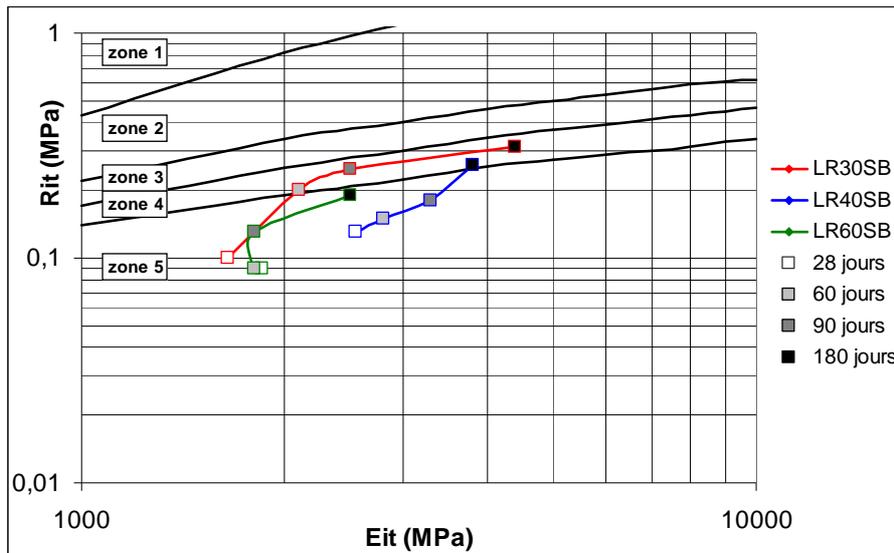


Figure V. 6 - Evolution du couple Rit/Eit des liants entre 28 à 180 jours à 20°C, sans activant

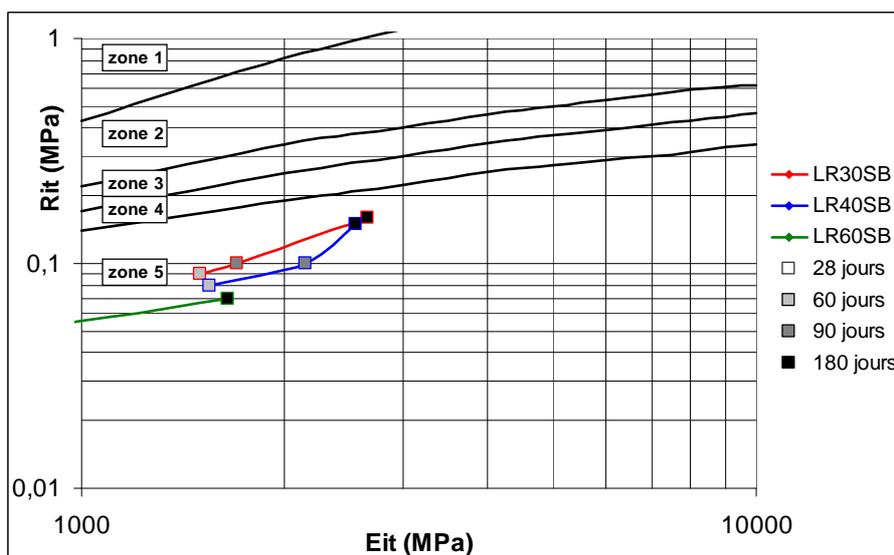


Figure V. 7 - Evolution du couple Rit/Eit des liants entre 60 à 180 jours à 5°C, sans activant

Les résultats obtenus à 20°C (figure V. 6) conduisent aux observations suivantes :

- l'évolution des performances mécaniques de 28 à 180 jours est plus rapide pour le mélange contenant 30% de slag BOF et ce produit est classé en zone 4 de liants hydrauliques routiers dès 60 jours,
- avec 40% de slag BOF, le liant présente des valeurs Rit/Eit à 28 jours meilleures que celles du liant à 30%, mais son évolution est moins rapide. Il atteint la zone 4 en 6 mois environ,
- avec 60% de slag BOF, les performances mécaniques à 28 jours du liant sont semblables à celles du liant à 30% de slag BOF. Mais il faut attendre 90 jours pour qu'elles commencent à augmenter. Après 6 mois, elles approchent de la zone 4.

A 5°C (figure V. 7), les valeurs à 28 jours n'ont pas pu être mesurées à cause d'un module d'élasticité trop faible. On observe que :

- toutes les valeurs sont plus faibles que celles mesurées à 20°C. Pour atteindre des performances qui approchent la zone 4, il faut attendre 6 mois pour les liants à 30% et 40% de slag BOF. A cette échéance, le liant qui en contient 60% n'a pas encore de propriétés intéressantes,
- les performances des liants à 30 et 40% de laitier d'aciérie sont comparables,

Ces résultats sont en accord avec ceux obtenus sur mortier (hydratation à 20°C) et sur pâtes pures. En effet, dans tous les cas, le liant présentant les meilleures performances mécaniques est le plus pauvre en slag BOF.

V.3.2 Effet de l'activation par NaCl

L'effet de l'ajout de 2% de NaCl dans les liants contenant 30, 40 et 60% de Sb, à 20°C et 5 °C, est présenté sur les figures V. 8 et V. 9, L'évolution de la résistance à la traction Rit et du module d'élasticité Eit a été suivie de 28 à 180 jours.

A 20°C (figure V. 8), on observe que :

- NaCl améliore nettement les performances du sol traité avec ces liants puisqu'ils atteignent tous la zone 4 avant ou au plus tard après 150 jours environ,

- l'évolution du liant activé contenant 60% de Sb est manifeste alors qu'elle l'était peu avec le même liant non activé (figure V. 6).

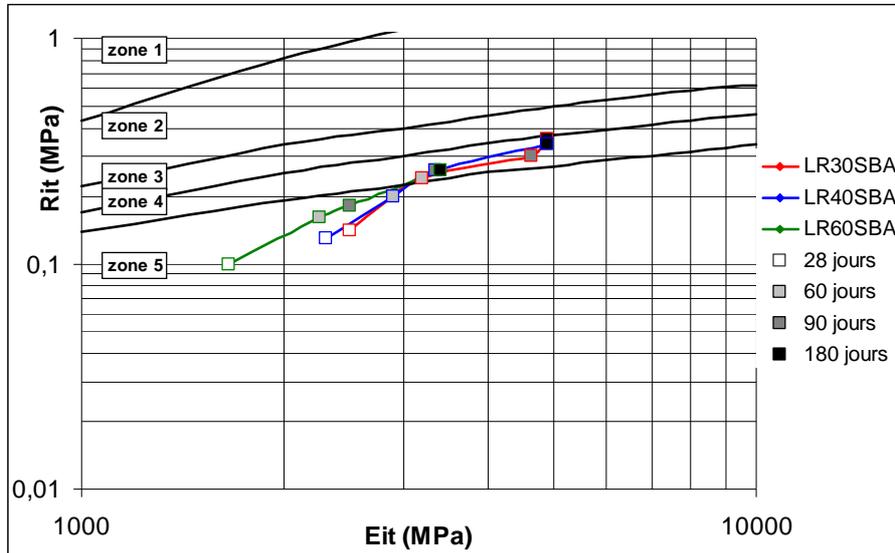


Figure V. 8 - Evolution du couple Rit/Eit des liants entre 28 à 180 jours à 20°C, avec NaCl.

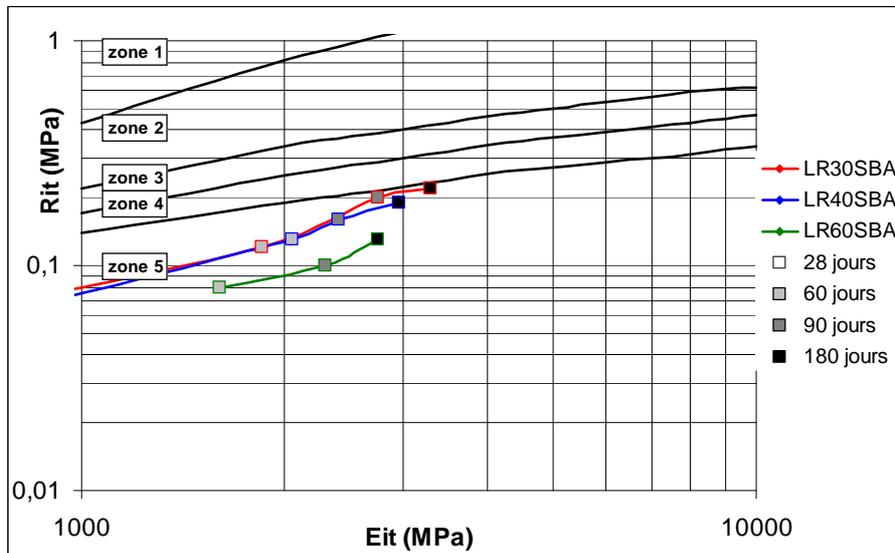


Figure V. 9 - Evolution du couple Rit/Eit des liants entre 60 à 180 jours à 5°C, avec NaCl.

Comme précédemment, les valeurs à 28 jours à 5°C n'ont pas pu être déterminées en raison d'un module d'élasticité trop faible. Les résultats entre 60 et 180 jours (figure V. 9) montrent que :

- à toutes les échéances, les valeurs sont plus faibles que celles obtenues à 20°C. Aucune performance n'atteint la zone 4, y compris le liant avec 30% de slag BOF. Pour atteindre les couples Eit/Rit les plus faibles obtenus à 28 jours à 20 °C, il faut attendre 2,5 mois avec le liant contenant 30% de Sb, et un mois avec les deux autres,
- les performances mécaniques sont comparables pour les deux liants contenant 30 et 40% de Sb.

Les résultats obtenus précédemment sur mortiers avaient conduit à un constat comparable : les résistances à la compression étaient proches et plutôt élevées pour les liants contenant 30 ou 40% de Sb. Elles étaient beaucoup plus faibles pour ceux à 60% de Sb. Les résultats sur pâtes pures avaient déjà montré aussi que l'activation par NaCl était plus intense dans le cas des liants pauvres en Sb (30% et 40%).

V.3.3 Comparaison de l'activation par NaCl et CaCl₂

Les deux étapes précédentes ont montré que NaCl améliore les performances mécaniques des liants hydrauliques routiers testés en traitement de sol. Cependant, l'étude d'activation présentée au chapitre III a révélé que le chlorure de calcium est plus performant pour ces mélanges. On compare alors ici les effets de l'activation par NaCl et celui de l'activation par CaCl₂ sur un liant contenant 30% du slag BOF C1 utilisé en traitement de sol, à 20°C. Le couple Rit/Eit n'est connu, à ce jour, qu'à 28 jours. La figure V. 10 montre que CaCl₂ augmente la résistance mécanique à la traction des mélanges, mais pas le module. Le liant activé par CaCl₂ atteint ainsi la zone 4 du classement des liants routiers dès 28 jours. A titre de comparaison, les performances (médiocres) du même liant non activé sont reprises dans ce diagramme.

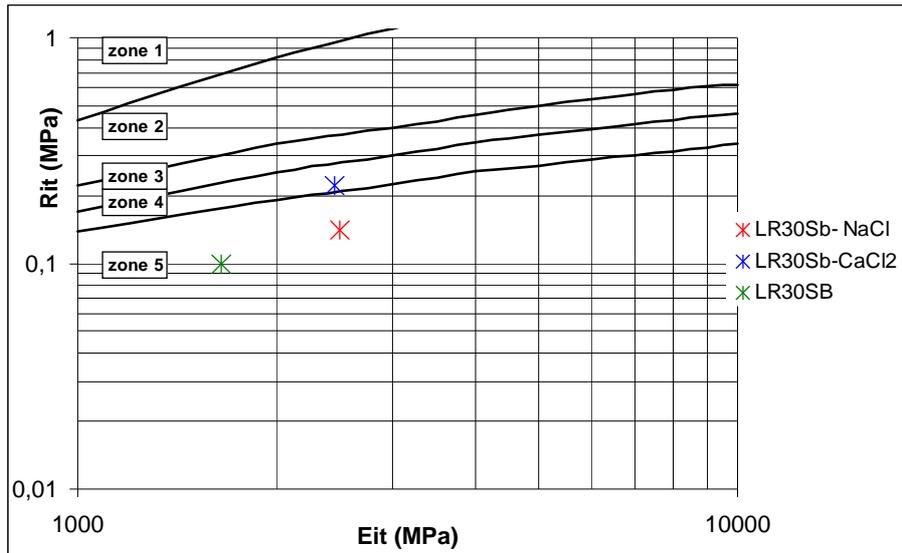


Figure V. 10 - Comparaison de l'effet des deux activants NaCl et CaCl₂ à 20°C

V.3.4 Utilisation d'une deuxième source de laitier d'aciérie

Afin d'apprécier l'effet de l'origine du laitier d'aciérie, un liant incorporant le produit D2 a été testée à 20°C par des mesures à 28 et 90 jours et comparé au liant incorporant C1 (seules les valeurs à 28 jours sont disponibles). Les deux liants contiennent 30% de laitiers d'aciérie et sont activés par CaCl₂. Les compositions chimiques des slag BOF sont rappelées dans le tableau V. 4. Les deux produits se différencient essentiellement par leur teneur en C₂S, leur teneur en CaO libre et leur distribution granulométrique Laser (figure V. 11).

	C1	D2
C ₂ S	40,3	54,9
C ₂ F	30,3	22,5
FeO	11,9	13,1
CaCO ₃	2,1	2,4
SiO ₂	5,5	0
Ca(OH) ₂	4,8	2,6
CaO	5,0	8,3

Tableau V. 4 - Caractéristiques chimiques des deux slag BOF utilisés

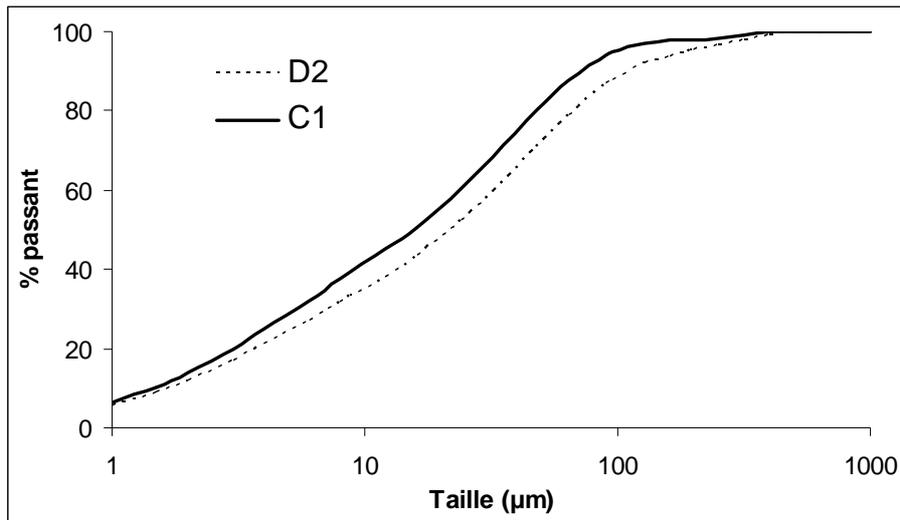


Figure V. 11 - Distribution granulométrique des deux slag BOF utilisés

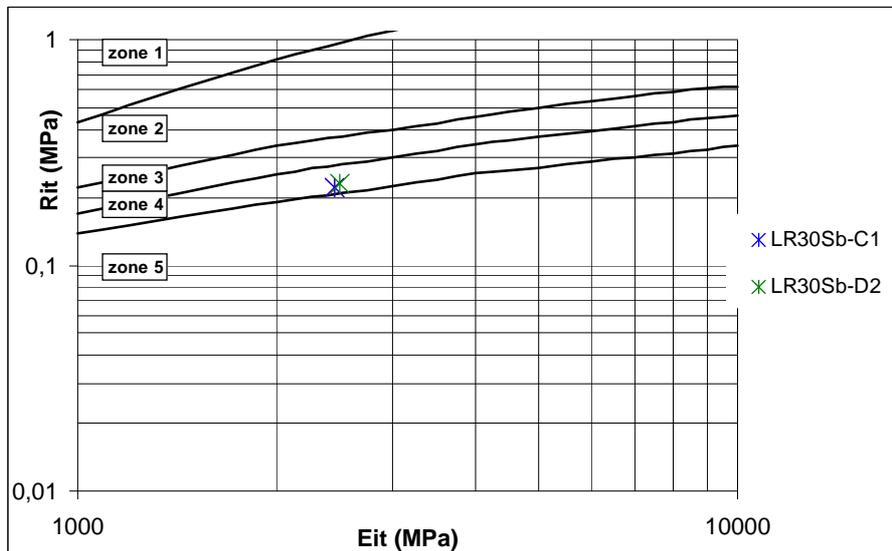


Figure V. 12 - Comparaison de l'effet de l'origine du slag BOF dans les performances du liant.
30% de slag BOF, activant CaCl_2 , 20°C

Les performances obtenues à 28 jours sont très comparables. L'origine du laitier ne semble donc pas avoir une influence importante sur les propriétés mécaniques, sous réserve toutefois que sa composition chimique ne montre pas de disparités importantes. Cette même conclusion avait déjà été formulée lors de l'étude sur pâtes.

V.3.5 Contribution LHF – CV

Deux liants ternaires contenant 35% de slag BOF, 25% de clinker et 40% de cendres volantes (LR35-CV) ou de laitier de haut fourneau (LR35-LHF), ont été étudiés à 20°C aux deux échéances de 28 et 90 jours. Ces deux liants ont été activés avec 2% de CaCl_2 . Seules les valeurs à 28 jours sont actuellement disponibles (figure V. 13). Elles montrent que les performances du liant LR35-CV sont faibles par rapport à celles du liant LR35-LHF. Ce comportement avait déjà été observé sur pâtes pures, pour lesquelles les résistances à la compression atteintes avec le mélange de cendres volantes étaient nettement plus faibles que celles obtenues avec le laitier de haut-fourneau.

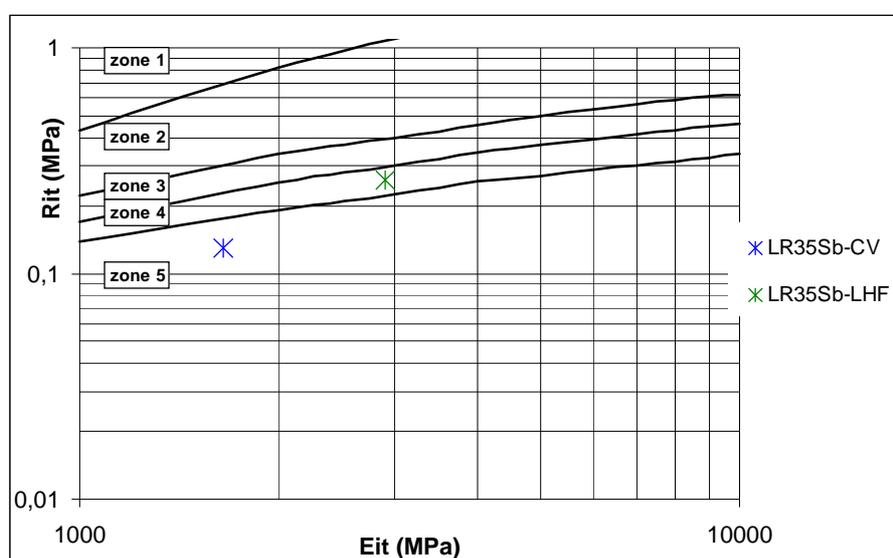


Figure V. 13 - Comparaison de l'influence dans les liants routiers des CV et du LHF, à 20°C.

V.4 Conclusion

Le suivi de la résistance mécanique à la traction et du module d'élasticité d'un sol A2 traité avec dix liants hydrauliques routiers de compositions différentes a permis de montrer l'influence de plusieurs paramètres, tels le dosage et l'origine du slag BOF, la température et la nature de l'activant et des coproduits ajoutés.

A 20°C, les mélanges les moins riches en slag BOF (30%), non activés, présentent dès 28 jours une évolution plutôt rapide de leurs performances mécaniques et ils atteignent à 60

jours la zone 4 du diagramme Rit/Eit. Ceux avec 40 et 60% de slag BOF sont plus lents, bien qu'ils donnent à 28 jours des performances comparables à celle du liant à 30%.

A 5°C et à 28 jours, ces liants ont des performances encore trop faibles pour pouvoir réaliser les mesures mécaniques. Toutefois, avec le temps, les performances s'améliorent quelque peu et d'autant plus que le liant contient moins de slag BOF. A 30%, après 6 mois, elles se rapprochent de la zone 4.

L'activation par NaCl à 20°C a montré que ce produit améliore nettement les performances du sol traité, quel que soit le type de liant utilisé, y compris les plus riches en slag BOF : à 30% de slag BOF, les performances mécaniques de la zone 4 sont atteintes en 1 mois ; à 60% de slag BOF, elles le sont en 5 mois. A 5°C, les performances sont plus lentes à apparaître, mais toutefois moins lentes que sans activant. Par exemple, à 30% et 40% de slag BOF dans le liant, les mélanges approchent de la zone 4 en 3 mois. Le mélange à 60% a encore des performances moindres, mais elles commencent à évoluer à partir de cette échéance.

L'étude comparative, à 20°C, entre les activants NaCl et CaCl₂, a montré que ce dernier est plus performant. Ainsi, le liant activé au CaCl₂ atteint la zone 4 du classement des liants routiers dès 28 jours.

L'utilisation d'une deuxième source de laitier d'aciérie n'a pas montré de différences significatives sur les performances du sol traité à 20°C à 28 jours.

Enfin, l'utilisation des cendres volantes comme constituant complémentaire conduit à de moins bonnes performances que l'utilisation du laitier de haut fourneau, à 28 jours et à 20°C.

Ces résultats, confortés par les essais sur pâtes pures et sur mortiers, fournissent ainsi un certain nombre de paramètres et de réponses qui confirment que les liants hydrauliques routiers peuvent incorporer des slag BOF en tant que constituant à part entière. Ils permettront d'optimiser leur formulation de façon à valoriser au mieux ces coproduits industriels.

Conclusion et perspectives

Bilan

Le but des expérimentations décrites dans ce mémoire était d'étudier l'emploi des laitiers d'aciérie de conversion – slag BOF – en tant que constituant à part entière des liants hydrauliques routiers. Une caractérisation physico-chimique préalable de sept slag BOF, d'origines et d'âges différents, a été réalisée afin de bénéficier au maximum de leur composition et de trouver le meilleur moyen de les utiliser. A l'issue de cette étude, trois échantillons, différenciés par leur teneur en C_2S et en chaux libre essentiellement, ont été retenus et ont fait l'objet des essais sur pâtes pures activées par la température ou par des accélérateurs chimiques. Par la suite, une formulation des plusieurs liants hydrauliques routiers – à base du slag BOF le plus performant – a été réalisée pour différents taux d'ajouts. Ces liants hydrauliques routiers ont été testés sur pâtes pures, sur mortiers normalisés et en traitement de sol à 5 et 20°C. Au terme de ces expérimentations et des observations qui en ont découlé, plusieurs conclusions s'imposent.

Les slag BOF, d'âges et d'origines différents, ont des compositions chimiques plutôt semblables ; ils comportent essentiellement C_2S , C_2F , $Fe_{1-x}O$, $Ca(OH)_2$, CaO , $CaCO_3$, MgO ... La différence la plus significative concerne la teneur en C_2S , qui peut varier ici entre 25 et 52% selon la teneur initiale en MgO , qui favorise en effet la formation de cette phase. Cependant, ces produits, réduits en poudre, ont un caractère évolutif prononcé suite à l'hydratation de la chaux et du silicate calcique, et à la carbonatation de la chaux libre. Ce phénomène est favorisé en milieu humide où la chaux vive CaO s'hydrate en produisant $Ca(OH)_2$ qui réagit ensuite au contact de CO_2 pour former du $CaCO_3$.

Les slag BOF sont relativement durs à broyer, probablement en raison de la présence non négligeable des oxydes de fer, essentiellement $Fe_{1-x}O$. Celui-ci s'oxyde au cours du

broyage, suite à l'élévation de la température, et forme de la magnétite qui adhère aux parois métalliques du broyeur. Les paramètres de cette transformation n'ont pas été investigués dans le cadre de cette étude. Une différence de broyabilité a été observée entre des laitiers d'aciérie d'origines différentes. Ce paramètre est lié à la teneur en C_2S qui est présent sous forme de β - C_2S de type II. C'est un minéral ayant une dureté Vickers deux fois supérieure à une phase type I généralement présente dans le clinker.

Les essais sur pâtes pures ont montré que C_2S et C_2F s'hydratent principalement. Les produits d'hydratation, souvent des phases type CSH contenant du fer et de l'aluminium, confèrent aux pâtes des résistances mécaniques intéressantes, allant jusqu'à 50MPa à 180 jours de conservation à 20°C et en atmosphère saturée. L'hydratation des slag BOF est activée par la température mais le risque de la destruction physique de la pâte hydratée – due aux réactions d'hydratation et de carbonatation de la chaux – est amplifié par l'augmentation de la température. Les chlorures de calcium $CaCl_2$ ainsi que la finesse des grains améliorent les performances mécaniques au jeune âge de ces matériaux.

Un gonflement de pâtes pures conservées sous eau a été observé dès les premières heures. Il est dû à l'hydratation de la chaux vive contenue dans les slag BOF, malgré son extinction selon le projet de norme PR NF EN 13 282 -2 sur toutes les poudres utilisées. Les essais d'amélioration de cette procédure ont montré qu'en utilisant toute l'eau conférant à la pâte une consistance normale comme eau extinctive et en appliquant la procédure d'extinction, on parvient alors à hydrater l'essentiel du CaO contenu dans les slag BOF broyés. Le gonflement des pâtes est ainsi évité et les performances mécaniques sont alors nettement améliorées.

Des liants hydrauliques routiers ont été formulés à base de slag BOF (30, 40 et 60%), de clinker, de laitier de haut fourneau et de cendres volantes silico-alumineuse. Ils ont été testés sur mortier, sur pâtes pures et en traitement de sol, ces deux derniers types d'essais réalisés à 5 et 20°C.

La caractérisation minéralogique par DRX sur pâtes pures des liants hydrauliques routiers n'a pas permis de détecter les CSH formés (produits mal cristallisés). Ceux-ci sont toutefois observés au MEB où ils se présentent sous forme de gels noduleux compacts. Seuls l'ettringite, la Portlandite et les hydrates contenant l'élément Chlore (en présence de $NaCl$ ou de $CaCl_2$) ont été caractérisés par DRX. Ces essais ont montré que $CaCl_2$ favorise plus le

développement de ces produits d'hydratation que NaCl, mais les performances mécaniques des liants hydrauliques routiers activés avec ces deux produits sont semblables, du moins à 28 jours.

Les résultats des résistances à la compression des mortiers à 56 jours ont révélé que tous ces liants appartiennent à une classe N3 et N4 des liants hydrauliques routiers. Les performances mécaniques de ces mélanges diminuent concomitamment à l'augmentation de leur teneur en laitier d'aciérie. Néanmoins, jusqu'à 40% de slag BOF et en présence d'activant chimique (NaCl ou CaCl₂), les performances atteintes dans tous les essais sont intéressantes. Par exemples, la valeur de 94MPa a été obtenue sur pâte pure ; le mortier normal place le liant en catégorie N4 (PR NF EN 13 282-2) ; le sol traité atteint la zone 4 après 90 jours de conservation à 20°C.

A 5°C, les performances mécaniques des liants hydrauliques routiers sont retardées. Il faut attendre en moyenne – selon la composition chimique – de un à cinq mois pour atteindre les résultats obtenus à 20°C. Généralement, la teneur en slag BOF augmente ce retard mais la présence de l'activant chimique l'atténue sensiblement.

Les résistances mécaniques d'un liant hydraulique routier contenant 30% de slag BOF ne sont pas réellement influencées si ce matériau contient au moins 40% de C₂S.

De ces travaux de recherche, il ressort que l'utilisation de 30 à 40% de slag BOF dans les liants hydrauliques routiers est parfaitement envisageable. Cette possibilité constitue une solution particulièrement intéressante pour valoriser ces coproduits industriels.

Perspectives

Restent cependant encore certaines difficultés d'ordre plus industriel ou plus fondamental à résoudre.

Il s'agit notamment d'optimiser les compositions par des essais complémentaires sur sols traités. Il s'agit aussi de pallier les problèmes de broyabilité. A cet égard, on a observé qu'au cours du broyage il se formait une fraction non négligeable de magnétite – non initialement présente dans la matière première – qui adhère aux surfaces métalliques du

broyeur et peut causer, au stade industriel, le dysfonctionnement des installations. Une étude sur l'origine physico-chimique de cette transformation ainsi que sur les moyens mécaniques d'optimiser le broyage apparaît nécessaire à ce stade.

De même, une étude thermodynamique approfondie s'intéressant à la formation des différentes phases constitutives des slag BOF, dans le convertisseur et au moment de leur refroidissement, compléterait la connaissance fondamentale de ces matériaux. Il s'agirait par exemple de confirmer le rôle de MgO dans la formation de C_2S , comme mis en évidence dans ces travaux de recherche. De même, l'étude de l'influence des autres éléments mineurs (MnO, TiO_2 ...) permettrait de sans doute mieux appréhender le comportement chimique et mécanique de ces matériaux.

Bibliographie

[ABDO, 2009] J. ABDO « Liants hydrauliques routiers » Techniques de l'ingénieur C 921-1, 2009

[ALTUN, 1999] A. Altun « Effect of CaF₂ and MgO on sintering of cement clinker », cement and concrete research, vol 29, pp 1847-1850, 1999

[ANTIOHOS et al., 2008] S.K. Antiohos, A. Papageorgiou, V.G. Papadakis, S. Tsimas « Influence of quicklime addition on the mechanical properties and hydration degree of blended cements containing different fly ashes », construction and building materials, vol 22, pp 1191-1200, 2008

[BANIJAMALI et al., 2007] S. Banijamali, H.R. Rezaei, B. Eftekhari Yekta, V.K. Marghussian « Sinterability, crystallization and properties of glass-ceramic tiles belonging to CaF₂-CaO-MgO-Al₂O₃-SiO₂ system », Ceramics International, vol 33, pp 1557-1561, 2007

[BAROGHEL-BOUNY, 1994] V. Baroghel-Bouny « Caractérisation des pâtes de ciment et des bétons - méthodes analyses, interprétations », Laboratoire Central des Ponts et Chaussées, 1994

[BISANTI, 2003] O.C.A. Bisanti « Un siècle d'oxygène en sidérurgie », 9 Janvier 2003, <http://soleildacier.ouvaton.org/savoir/fr/02W1115C.HTM>

[BOGUE, 1955] R.H. Bogue « Chemistry of Portland Cement » New York, Reinhold, 1955

[BOUGARA et al., 2009] A. Bougara, C. Lynsdale, K. Ezziane « activation of Algerian slag in mortars », construction and building materials, vol 23, pp 542-547, 2009

[CAIJUN et al., 2000] S. Caijun, Q. Jueshi, « High performance cementing materials from industrial slags – a review », Resources, conservation and recycling, vol.29, p.195–207, 2000

[DA SILVEIRA et al., 2005] N.O. Da Silveira, M.-V. Almeida Melo e Silva, E.-J. Agrizzi, M. Fernandes de Lana, E. Antônio da Silva and R. Lacourt de Mendonça « ACERITA - steel slag with reduced expansion potential », slags- Providing solutions for Global Construction and other Markets, 4th European slag Conference, 20th-21st June 2005, Oulu (Finland) Proceedings, EUROSLAG Publication, N°3, 2005

[DAO, 2010] Lam DaO « Valorisation des laitiers LWS dans les mélanges granulaires », Thèse UHP-Nancy, 2010

[DE SOUZA *et al.*, 2008] V.C.G. De Souza, J.C. Koppe, J.F.C.L. Costa, A.L. Marin Vargas, E. Blando, R. Hübler « The influence of mineralogical, chemical and physical properties on grindability of commercial clinkers with high MgO level », *Cement and concrete research*, vol 38, pp 1119-1125, 2008

[DURINCK *et al.*, 2008] D. Durinck, F. Engstrom, S. Arnout, J. Heulens, P.T. Jones, B. Bjorkman, B. Blanpain, P.Wollants « Hot stage processing of metallurgical slags », *resources conservations and recycling*, vol 52, pp 1121-1131, 2008

[FERNANDEZ-JIMENEZ, 2006] A. Fernandez-Jimenez « Quantitative determination of phases in the alkali activation of fly ash. Part I. Potential ash reactivity », *Fuel*, vol 85, pp 625-634, 2006

[GEISELER, 1996] J. Geiseler « Use of steel works slag in europe », *Waste Management*, vol 16, pp 59-63, 1996

[KLEMN *et al.*, 1977] W.A. Klemn and J. Skalny « Selective dissolution of clinker minerals and its applications », *Martin Marietta technical report*, vol 77, 26 pages, 1977

[KOUROUNIS *et al.*, 2007] S. Kourounis, S. Tsivilis, P.E. Tsakiridis, G.D. Papadimitriou, Z. Tsibouki. Properties and hydration of blended cements with steelmaking slag. *Cement Concr Res* 2007; 37: 815–822.

[KUEHN *et al.*, 2000] M. Kuehn, P. Drissen, H.Schrey « Treatment of liquid Steel slags », 2nd Euroslag conference, Düsseldorf, 2000

[LARBI *et al.*, 2009] K. Larbi, A. Simon-Masseron, S. Salem, G. Abdelhamid, Z. Derriche. « Synthesis of belite cement clinker of high hydraulic reactivity» *Cem Concr Res*; vol 39: pp 559–565, 2009

[LECOMTE *et al.*, 2010] A.Lecomte, L.P. Dao, C. Diliberto « Valorisation des LAC dans les mélanges granulaires. Partie 1 : un modèle de dégradation », *EJECE*, accepté à paraître

[LECOMTE *et al.*, 2010] A.Lecomte, L.P. Dao, C. Diliberto « Valorisation des LAC dans les mélanges granulaires. Partie 2 : modélisation de la courbe d’expansion à la vapeur », *EJECE*, accepté à paraître

[LECOMTE *et al.*, 2011] A.Lecomte, L.P. Dao, C. Diliberto « Valorisation des LAC dans les mélanges granulaires. Partie 3 : modélisation de l’expansion d’un mélange quelconque », *EJECE*, accepté à paraître

[LIU *et al.*, 2005] X. Liu and Y. Li « Effect of MgO on the composition and properties of alite-sulphoaluminate cement », *Cement and Concrete Research*, vol 35, pp 1685-1687, 2005

[LOTHENBACH *et al.*, 2008] Barbara Lothenbach, Thomas Matschei, Göril Möschner, Fred P. Glasser. Thermodynamic modelling of the effect of temperature on the hydration and porosity of Portland cement. *Cement Concr Res* 2008; 38: 1–18.

[LRPC LILLE, 1998] Mines de Douai, LRPC de Lille « Etude laboratoire de mise au point d’eesais accélérés permettant d’évaluer la stabilité à long terme des DIS et sous-produits

utilisés dans le BTP», document de travail PREDIS Nord-Pas-Calais, phase1, programmation triennale de 1996/1997/1998

[MAHIEUX et *al.*, 2008] P.-Y. Mahieux, J.-E. Aubert, G. Escadeillas, «Utilization of weathered basic oxygen furnace slag in the production of hydraulic road binders», *Construction and Building Materials*, vol.28, p.742–747, 2008.

[MEYER, 1999] Daniel Meyer « Aciérie de conversion » *Techniques de l'ingénieur, traité matériaux métalliques*, M 7 650, 1999

[MEDALA, 2005] Marta Medala « Etude des interactions entre les phases minérales constituant le ciment portland et des solutions salines concentrées », Thèse Université de Bourgogne, 2005

[MICAHALE et *al.*, 2008] W. Micah Hale, S. F. Freyne, T. D. Bush Jr., B.W. Russell « Properties of concrete mixtures containing slag cement and fly ash for use in transportation structures », *construction and building materials*, vol 22, pp 1990-2000, 2008

[MIKHAIL, 1995] S.A. Mikhail « Thermal behaviour of basic oxygen furnace waste slag », *Thermochimica acta*, vol 263, pp 87-94, 1995

[MIN et *al.*, 2007] K.J. Mun, S.Y. So, Y.S. Soh « The effect of slaked lime, anhydrous gypsum and limestone powder on properties of blast furnace slag cement mortar and concrete », *construction and building materials*, vol 21, pp 1576-1582, 2007

[MONSHI, 1999] Ahmad Monshi « Producing Portland cement from iron and steel slags and limestone », *cement and concrete research*, vol 29, pp 1373-1377, 1999

[MOTZ et *al.*, 2001] H. Motz., J. Geisler « Products of steel slags an opportunity to save natural resources », *Waste Management*, vol 21, pp 285-293, 2001

[MURPHY, 1997] J.N. Murphy « Enhancement of the cementitious properties of steelmaking slag », *Canadian Metallurgical Quarterly*, vol 36, pp 315-331, 1997

[NF P 11300, 1992] Norme NF P 11300 « Exécution des terrassements, classification des matériaux utilisables dans la construction des remblais et des couches de forme d'infrastructures routières », AFNOR Paris, 1992

[NGUYEN et *al.*, 1996] D.C. Nguyen, F. Derkx « Etude de mise au point d'un système d'extensomètre pour déterminer le coefficient de Poisson et le module d'Young d'un matériau par l'essai de compression diamétrale – Application aux matériaux traités aux liants hydrauliques routiers », *ARTUDIA2*, 1996

[NIKULSHINA et *al.*, 2007] V. Nikulshina, M.E. Gálvez, A. Steinfeld « Kinetic analysis of the carbonation reactions for the capture of CO₂ from air via the Ca(OH)₂-CaCO₃-CaO solar thermochemical cycle », *Chemical Engineering Journal*, vol 129, pp 75-83, 2007

[PETERSONA et *al.*, 2006] Petersona VK, Garci Juengerca MC. Time-resolved quasielastic neutron scattering study of the hydration of tricalcium silicate: Effects of CaCl₂ and sucrose. *Physica B* 2006; 385–386: 222–224.

[PRIN-FERREIRA, 2000] Laurence Prin-Ferreira « Etude du comportement hydraulique d'une géhénite synthétique et de l'élimination d'inclusions de chaux en vue de la valorisation de deux sous-produits de la sidérurgie : les laitiers cristallisés et les scories issues du procédé Linz-Donawitz », Thèse UHP-Nancy, 2000

[RAMACHANDRAN, 1977] VS. Ramachandran « Calcium Chloride in Concrete» Mag Concrete Res 1977; 29: 1–216

[RIBOUD, 1986] P.Riboud « Réaction à l'impact des jets d'oxygène en conversion et prétraitement de la fonte », Cours CESSID Aciérie, pp 38-86, 1986

[ROSSI, 2009] P. Rossi « Utilisation des sous-produits industriels – Les cendres volantes Origine, production et caractéristiques » Techniques de l'ingénieur C 5 373, 2009

[SETRA, 2000] Traitement des sols à la chaux et/ou aux liants hydrauliques (GTS) - Application à la réalisation des remblais et des couches de forme - Guide technique, 82 p.

[SHI, 2000] C. Shi « High performance cementing materials from industrial slags - a review », Resources Conservation et Recycling, vol 29, pp 195-207, 2000

[SINGH et al., 2002] NB. Singh, VD. Singh, S. Rai, S. Chaturvedi « Effect of lignosulfonate, calcium chloride and their mixture on the hydration of RHA-blended Portland cement» Cement Concr Res; vol 32, pp 387–392, 2002.

[SKALNY et al., 1975] J. Skalny, J.E. Mander and M.H. Meyerhoff « SEM study of partially dissolved clinker », Cement and concrete Research, vol 5, pp 119-128, 1975

[SRAKAR, 1995] S.L. Srakar « Scanning electron microscopy/energy dispersive X-Ray analysis in cement clinker research », World cement research and Development, vol 1, pp 45-51, 1995

[SRINIVASA et al., 2006] A. Srinivasa Reddy, R.K. Pradhan, Sanjay Chandra. « Utilization of Basic Oxygen Furnace (BOF) slag in the production of a hydraulic cement binder », Int. J. Miner. Process, vol 79, pp 98-105, 2006

[TAYLOR, 1992] H.F.W. « Taylor Cement chemistry », University of London, 1992

[TOSSAVAINEN et al., 2007] M.Tossavainen, F.Engstrom, Q.Yang, N.Menad, M.Lidstrom Larsson, B.Bjorkman, « Characteristics of steel slag under different cooling conditions », Waste Management, vol.27, pp.1335–1344, 2007

[TRENTINI, 1991] B.Trenti « Evolution des procédés, 12, Traité métallurgique », Techniques de l'ingénieur, Association Technique de la Sidérurgie Française (ATS), 1991

[TSAKIRIDIS, 2007]P.E. Tsakiridis « Utilisation of steel slag for Portland cement clinker production », Journal of Hazardous Materials, vol 152, pp 805-811, 2007

[VAN ROMPEAY, 2006] G. Van Rompeay « Etude de la réactivité des ciments riches en laitier, à basse température et à temps court, sans ajout chloruré » Thèse Université Libre de Bruxelles, janvier 2006

[VENUAT, 1980] M. Venuat « Le traitement des sols à la chaux et au ciment » 1er ED 1980

[VENUAT, 1984] M.Venuat « Adjuvants et traitements » 1st ed. 1984

[WANG *et al.*, 2010] Q. Wang, P.Yan « Hydration properties of basic oxygen furnace steel slag » *Construction and Building Materials*, vol 24, pp 1134-1140, 2010

[WILDING *et al.*, 1984] CR. Wilding, A. Walter, DD. Double « A classification of inorganic and organic admixtures by conduction calorimetry » *Cement Concr Res*; vol 14, pp 185–194, 1984

[XIAOHONG *et al.*, 2008] W. Xiaohong, S. Hongchen, C. Jiang « Characterization of Ca₃SiO₅/CaCl₂ composite cement for dental application » *Dent Mater*; vol 24: pp 74–82, 2008

[XUE, 2006] Y. Xue « Experimental investigation of basic oxygen furnace slag used as aggregate in asphalt mixutre », *Journal of Hazardous Materials*, vol 138, pp 261-268, 2006

[YOUNOUSSA *et al.*, 2008] Y. Millogo, M. Hajjaji, R. Ouedraogo. « Micostructure and physical properties of lime-clayey adobe bricks » *Construction and Building Materials*, vol.22, pp 2386-2392, 2008.

[ZHAO *et al.*, 2007] F.Q. Zhao, W. Ni, H.-J. Wang, H-J Liu « Activated fly ash/slag blended cement », *Resources Conservation and Recycling*, vol 52, pp 303-313, 2007