



HAL
open science

Réactivité des phases cimentaires - Alternatives à un meilleur impact environnemental

Cécile Diliberto

► **To cite this version:**

Cécile Diliberto. Réactivité des phases cimentaires - Alternatives à un meilleur impact environnemental. Matériaux. Université de Lorraine, 2019. tel-02456326

HAL Id: tel-02456326

<https://hal.univ-lorraine.fr/tel-02456326v1>

Submitted on 15 Jul 2020

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.

Habilitation à Diriger des Recherches

Présentée par
Cécile DILIBERTO - JEANNOT

Spécialité : Science des Matériaux

**Réactivité des phases cimentaires – Alternatives à un meilleur
impact environnemental**

Soutenance publique le 28 novembre 2019

Membres du Jury

Rapporteurs

Mme Nadia SAIYOURI
M. David BULTEEL
M. Luc COURARD

Professeur, Université de Bordeaux
Professeur, Université de Lille
Professeur, Université de Liège

Examineurs

Mme Agnès SMITH
Mme Danièle WALDMANN
M. Abdelhafid KHELIDJ
M. André LECOMTE
M. Eric MEUX

Professeur, Université de Limoges
Professeur, Université de Luxembourg
Professeur, Université de Nantes
Professeur, Université de Lorraine, Parrain scientifique
Maître de conférences HDR, Université de Lorraine

Institut Jean Lamour – UMR 7198 – Université de Lorraine
Département Chimie et Physique des Solides et des Surfaces
Équipe Matériaux pour le Génie Civil
Département Génie Civil de l'IUT de Nancy-Brabois
54600 - Villers-lès-Nancy



SOMMAIRE

INTRODUCTION GENERALE	1
NOTICE INDIVIDUELLE	3
1- Curriculum Vitae	5
2- Liste des travaux	7
3- Activités d'enseignement et administratives.....	16
4- Activités de valorisation et de transfert	24
PARTIE A : VALORISATION DE CO-PRODUITS INDUSTRIELS ET DECHETS DE DEMOLITION	27
A- Introduction.....	29
B- Valorisation de laitiers d'aciérie de conversion	29
B.1- Introduction	29
B.2- Caractérisation chimique des laitiers d'aciérie.....	31
B.2.1- Composition chimique et minéralogique	32
B.2.2- Analyse par la microsonde Castaing	34
B.2.3- Teneur en chaux libre	36
B.2.4- Teneur en magnésie libre	36
B.3- Etude de la dégradation des grains en vue de la valorisation des LAC en tant que granulats pour chaussées [P4, P5, P6, AC17, AC10, AF6].....	37
B.3.1- Introduction	37
B.3.2- Propriétés physiques.....	37
B.3.2.1- Masse volumique absolue (MVA)	37
B.3.2.2- Masse volumique réelle (MVR).....	37
B.3.3- Teneur en CaO libre selon la taille et évolutivité des LAC dans le temps.....	39
B.3.3.1- Evolution de la teneur en CaO libre selon la taille et au sein des granulats	39
B.3.3.2- Evolutivité dans le temps des laitiers d'aciérie	40
B.3.4- Etude de la dégradation des laitiers d'aciérie en milieu aqueux	42
B.3.4.1- Protocoles opératoires	42
B.3.4.2- Résultats	43
B.3.5- Modélisation de la dégradation	47
B.3.6- Conclusion.....	49

B.4- Valorisation des LAC en tant que liant hydraulique routier [P7, P9, AP1, AC13, AC14, AC16, AC18, AF7].....	50
B.4.1- Introduction	50
B.4.2- Caractérisation des laitiers : quantification des phases	50
B.4.3- Comportement hydraulique des laitiers d'aciérie.....	52
B.4.3.1- Comportement hydraulique en atmosphère saturée d'humidité.....	52
B.4.3.2- Comportement hydraulique sous eau	58
B.4.3.3- Interprétation de l'hydratation à différentes températures	59
B.4.3.4- Activation de l'hydratation.....	63
B.4.4- Etude de mélanges hydrauliques à base de laitiers d'aciérie.....	67
B.4.4.1- Etude sur pâtes pures.....	68
B.4.4.2- Etude sur mortiers	69
B.4.4.3- Traitement de sol au liant hydraulique routier	70
B.4.4.4- Conclusion.....	71
C- Etude de la réactivité des laitiers de haut-fourneau en techniques routières [R7, AC30, AF11, P12].....	71
C.1- Introduction	71
C.2- Caractérisation des laitiers de haut fourneau.....	73
C.3- Etude de l'hydratation	75
C.4- Mélanges traités aux liants hydrauliques	77
C.5- Conclusion.....	79
D- Valorisation du sable de béton concassé [P11, CO1, CO2, AC31, AC27, AF12, AF10, C2, R5, R8].....	79
D.1- Introduction.....	79
D.2- Comme constituant principal dans le cru cimentier.....	80
D.2.1- Matériaux et modes opératoires	81
D.2.2- Résultats et discussion	82
D.2.2.1- Caractérisation des sables	82
D.2.2.2- Préparation de la farine crue et étude de la broyabilité.....	84
D.2.2.3- Etude de la cuisson.....	85
D.2.3- Conclusion	90
D.3- Comme addition au ciment	91
D.3.1- Impact sur les propriétés physiques	91
D.3.2- Impact sur les propriétés chimiques.....	92

D.3.3- Caractérisations sur pâtes et mortiers.....	94
D.3.3.1- Demande en eau, temps de prise	94
D.3.3.2- Chaleur d'hydratation	95
D.3.3.3- Résistances mécaniques	97
D.3.4- Activité liante apportée par les SBC	98
D.3.5- Conclusion	104
E- Valorisation des REFIDND (Résidus d'Épuration des Fumées d'Incineration de Déchets Non Dangereux) dans le cru de cimenterie [R6, P14]	104
E.1- Introduction	104
E.2- Caractérisation et traitement des REFIDND	105
E.3- Essais de clinkérisation.....	109
E.4- Analyse environnementale	111
E.4.1- Analyse des métaux dangereux	111
E.4.2- Analyses des dioxines et furannes	111
E.4.3- Tests de lixiviation sur le clinker.....	112
E.5- Conclusion	113
F- Conclusion	113
Références bibliographiques	114
PARTIE B : REACTIVITE DES PHASES CIMENTAIRES	117
A- Introduction.....	119
B- Compatibilité/Incompatibilité liant/superplastifiant [AC12, AC11, AC9, AF5, AF4] ..	119
B.1- Introduction	119
B.2- Etude chimique des pâtes compatibles et incompatibles	119
B.3- Influence des superplastifiants sur la solubilité des sulfates de calcium.....	121
B.4- Influence de la nature cristallographique du C ₃ A – Etude sur phase pure.....	122
B.4.1- Synthèse des différentes variétés cristallographiques de C ₃ A et préparation des pâtes.....	122
B.4.2- Analyse des pâtes par diffraction des rayons X	124
B.4.2.1- Influence de la variété cristalline.....	124
B.4.2.2- Influence des superplastifiants	124
B.4.2.3- Analyses morphologiques des pâtes hydratées	125
B.5- Conclusion.....	128
C- Comportement thermo-hydrique des bétons réfractaires [P10, AC20, AC24, AF9].....	129
C.1- Introduction	129

C.2- Description de l'étude	129
C.3- Etudes préliminaires sur les matériaux de l'étude.....	131
C.3.1- Caractérisation des liants.....	131
C.3.2- Mécanismes d'hydratation et évolution des hydrates à haute température	132
C.3.3- Caractérisation des pâtes de ciment durcies	133
C.3.3.1- Définition et préparation des échantillons.....	133
C.3.3.2- Minéralogie	134
C.3.3.3- Porosité.....	135
C.3.3.4- Teneur résiduelle en eau.....	136
C.3.4- Reprise d'humidité	138
C.3.4.1- Essais à températures inférieures à 100°C	138
C.3.4.2- Essais à des températures supérieures à 100°C.....	141
C.4- Conclusion.....	145
D- Conditions de synthèse de la ye'elinite [<i>P13, AF15, AF14, AF13</i>].....	146
D.1- Introduction	146
D.2- Matériaux et préparation	147
D.3- Résultats et discussion	147
D.3.1- Réactions de formation de la ye'elinite	147
D.3.1- Conditions optimales de synthèse	148
D.3.2- Etapes de formation de la ye'elinite.....	149
D.4- Conclusion	150
Références bibliographiques	151
PROJET SCIENTIFIQUE.....	153

INTRODUCTION GENERALE

Titulaire d'un Diplôme d'Etudes Approfondies en Physique et Chimie de la Matière et des Matériaux, mes activités de recherche ont débuté en 1997 par une thèse au sein du Laboratoire de Chimie du Solide Minéral (LCSM – UMR 7555) de l'université Henri Poincaré Nancy I, sous la direction des Pr Omer Evrard et Pr René Gérardin. Mes travaux de recherche, d'aspects fondamental et appliqué, ont principalement été consacrés à la synthèse et à la caractérisation physico-chimique de ferrates (IV), (V) et (VI) alcalins et s'inscrivaient dans le cadre d'un projet de recherche européen Brite Euram nommé REFEROX. Ils ont permis d'apporter des connaissances fondamentales nouvelles avec notamment la synthèse et la caractérisation structurale et magnétique du ferrate (IV) alcalin Na_4FeO_4 et du ferrate (V) K_2NaFeO_4 . En solution aqueuse, les ferrates (IV) et (V) se dismutent en donnant du Fe(VI) et du Fe(III) sous forme de $\text{Fe}(\text{OH})_3$. Les ferrates (VI) possèdent des propriétés oxydantes exceptionnelles ; le potentiel redox du système $\text{FeO}_4^{2-}/\text{Fe}_2\text{O}_3$ est évalué à 2,2V à pH=0. Pour cette raison, ils font l'objet de nombreuses études dans les domaines de l'énergie et de l'environnement. Une partie des travaux de thèse a été ainsi consacrée à son utilisation potentielle dans le traitement des eaux industrielles et urbaines.

Ce travail s'est poursuivi selon un axe plus industriel dans le cadre d'un second projet européen (LAFEROX) où j'ai été recrutée en tant que « ingénieur recherche et démonstration ». L'objectif de cette étude, effectuée conjointement au LCSM et au centre d'études et de recherche de SOLVAY à Dombasle, était le développement et la mise au point de la synthèse à l'échelle semi-industrielle de ces ferrates à partir du sulfate ferreux, co-produit des industries du titane et de l'acier (ces travaux ne seront pas présentés dans ce mémoire).

Parallèlement à cette activité de recherche, je participai activement aux différentes études menées au laboratoire, dans le cadre de la seconde thématique de recherche de l'équipe du Pr Evrard sur la valorisation de co-produits industriels dans le domaine des liants hydrauliques.

Nommée Maître de conférences au Département Génie Civil de l'IUT de Nancy-Brabois, en septembre 2005, j'ai intégré l'équipe de recherche du Pr André Lecomte. Mon arrivée dans l'équipe coïncidait avec l'intégration de celle-ci au sein du laboratoire de recherche LCSM et ma formation initiale de chimiste du solide était alors la compétence recherchée pour développer cet axe de recherche dans les thématiques de l'équipe.

Les activités de recherche menées au cours de ma thèse et de mon post doctorat ainsi que les différentes études auxquelles j'ai pu participer au sein de ce laboratoire avaient pour thématique la valorisation de co-produits industriels. J'ai donc poursuivi cet axe de recherche avec pour objectif la valorisation dans le domaine du génie civil. Parallèlement à cette activité, je me suis également intéressée à la réactivité, la synthèse et la caractérisation des phases cimentaires.

Dès mon arrivée, une thèse en co-tutelle avec l'université du Luxembourg venait de démarrer (thèse Edwige Nicolas). Elle avait pour objectif d'étudier les phénomènes de compatibilité/incompatibilité entre les ciments et superplastifiants. Les essais rhéologiques de

pâtes adjuvantées ont été menés au sein de l'université du Luxembourg, leur caractérisation chimique et la compréhension des phénomènes chimiques impliqués dans le raidissement (ou non) des pâtes ont été effectués au sein de notre équipe. Il a été ainsi montré que la variété cristallographique du C₃A présent dans les ciments avait un rôle prépondérant dans les phénomènes d'incompatibilité.

La connaissance des phases cimentaires et de leur réactivité m'a permis de participer au co-encadrement d'une thèse (Mohammed-Ali Maaroufi, 2014) dans le cadre de l'ANR Principia (PRocédés INdustriels de Coulée Innovants Pour l'Industrie Aéronautique). L'objectif était l'étude du comportement thermo-hydrrique des bétons réfractaires aluminieux utilisés dans l'industrie de l'aluminium. Nous nous sommes particulièrement intéressés au comportement et la caractérisation de la pâte de ciment de ces bétons, sous différentes humidités relatives et températures.

J'ai poursuivi le partenariat industriel qu'avait noué mon directeur de thèse avec la société SLAG (Société Lorraine d'Agrégats), ce qui a pu déboucher sur la mise en place d'une thèse CIFRE sur la valorisation de laitiers d'aciérie LWS en techniques routières (Thèse Phuc Lam Dao, 2010). A la même période, j'ai participé à la rédaction et à l'encadrement d'une seconde thèse CIFRE sur la valorisation de ces mêmes matériaux comme liant hydraulique avec la société HOLCIM (Thèse Essia Belhaj, 2010). Ces deux thèses ont permis de proposer une caractérisation complète de ces co-produits et de proposer deux voies intéressantes de valorisation : la première sous forme de granulats en techniques routières, en les mélangeant avec des granulats inertes en optimisant la répartition granulométrique de façon à absorber l'expansion des grains de laitier dans les vides, s'il y a hydratation de la chaux vive. La seconde, sous forme de constituant d'un liant hydraulique routier, de par la présence de silicate bicalcique et de la chaux vive dans ces matériaux, qui favoriseraient l'hydratation et l'activation d'autres produits tels que les laitiers de haut-fourneau.

De par mon expérience dans la synthèse à haute température des phases anhydres du clinker, nous avons répondu à la première tranche d'appels d'offre dans le cadre du projet national RECYBETON sur l'utilisation des fines et des sables du béton concassé comme constituant du cru cimentier. Ces travaux ont permis de développer de nouvelles collaborations (ATILH ; IRCER, Limoges). Celles-ci se sont poursuivies dans le cadre de travaux de recherche (master de recherche et post-doctorat) sur l'étude de la variabilité des laitiers de haut fourneau et l'impact environnemental et sanitaire de la coloration bleu-vert qui apparaît après leur hydratation (ces travaux ne seront pas présentés dans ce mémoire). Ma collaboration avec le laboratoire IRCER s'est poursuivie dans le cadre d'un projet de master recherche sur la synthèse de la ye'elinite, une des phases principales des ciments sulfo-alumineux. Cette collaboration a permis de mettre en place un groupement d'intérêt scientifique nommé GIS SulfoCim – Les ciments bas carbone, dont je suis la responsable scientifique pour notre équipe de recherche. Ce contrat est en cours de signature.

Les premières pages de ce mémoire sont constituées d'une notice individuelle comprenant : un *Curriculum Vitae*, une liste de travaux ainsi qu'un résumé de mes activités d'enseignements, administratives et de vulgarisation. Mes activités de recherche sont ensuite détaillées en deux parties : la première présente mes activités liées à la valorisation des co-produits industriels et des déchets de démolition dans le domaine du génie civil, la seconde retrace mes recherches liées à l'étude de la réactivité des phases cimentaires.

NOTICE INDIVIDUELLE

1- Curriculum Vitae

Etat Civil

Cécile DILIBERTO-JEANNOT

Née le 05 septembre 1974 à Laxou (54) – Nationalité française
Mariée, 2 enfants

Adresse personnelle :

24 rue du chanoine Pieron
54600 Villers-lès-Nancy
Tel : 03 83 90 43 28

Adresse professionnelle :

Institut Jean Lamour – UMR 7198 CNRS
Département Chimie et Physique des Solides et des Surfaces (CP2S)
Equipe MGC : « Matériaux pour le Génie Civil »
IUT Nancy Brabois – Département Génie Civil - Construction Durable
Rue du Doyen Urion
Le Montet
54601 Villers-lès-Nancy Cedex
e-mail : cecile.diliberto@univ-lorraine.fr
Tel : 03 72 74 70 97

Cursus universitaire

1997 – 2000 : Thèse de doctorat en Physique et Chimie de la Matière et des Matériaux de l'Université Henri Poincaré. Travail de thèse réalisé au LCSM (Laboratoire de Chimie du Solide Minéral - Université Henri Poincaré Nancy I) sous la direction des Professeurs R. Gérardin et O. Evrard. Allocataire de recherche.

« Synthèse et caractérisation physico-chimique de ferrates (IV), (V) et (VI) alcalins »

Thèse soutenue publiquement le 08/11/2000

Mention très honorable avec félicitations du jury

Président :	M. B. Malaman	Professeur, Université Henri Poincaré, Nancy I
Rapporteurs :	M. P. Perrot M. A. Rousset	Professeur, Université de Lille I Professeur, Université Paul Sabatier, Toulouse
Examineurs :	M. O. Evrard M. R. Gérardin M. L. Ninane	Professeur, Université Henri Poincaré, Nancy I Professeur, Université Henri Poincaré, Nancy I Directeur du « New Business » de la société SOLVAY

1997 : D.E.A Physique et Chimie de la Matière et des Matériaux, Université Henri Poincaré, Nancy I (Mention Bien)
Stage réalisé au LCSM (Université Henri Poincaré Nancy)

1996 : Maîtrise de Chimie, filière Chimie Minérale, Université Henri Poincaré Nancy I (Mention Assez Bien)

1995 : Licence de Chimie, Université Henri Poincaré Nancy I (Mention Assez Bien)

1994 : DEUG Sciences et Structure de la Matière, Université Henri Poincaré Nancy I (Mention Assez Bien)

1992 : Baccalauréat série C (Nancy – 54)

Expériences professionnelles

Septembre 2005 : Maître de Conférences – section CNU 60 – Université de Lorraine – IUT Nancy Brabois, Département GCCD – Institut Jean Lamour, UMR 7198

Activités de recherche : groupe « Composés Métalliques et oxydes » du LCSM puis à l'Institut Jean Lamour (IJL), Département CP2S au sein de l'équipe « Matériaux pour Le Génie Civil », dirigée par le Professeur A. Lecomte.

- **Réactivité et synthèse des liants hydrauliques** (ciment Portland, ciment sulfoalumineux, ciment alumineux, liants hydrauliques routiers,...)
- **Valorisation de co-produits industriels et de déchets de démolition** dans le génie civil (laitiers de haut-fourneau, laitiers d'aciérie, REFIDND, granulats de béton recyclé...)

Activités d'enseignement :

IUT Nancy Brabois, département Génie Civil - Construction Durable

- DUT GCCD 1^{ère} année : CM « Propriétés générales des matériaux », « Matériaux granulaires : sols et granulats », « Liants hydrauliques et hydrocarbonés » ; TD et TP « Matériaux du génie civil (granulats, ciment, béton, bitume) », TP informatique
- Ecole Supérieure d'Ingénieurs et Technicien de la Construction (ESITC Metz), 1^{ère} année : TP « Matériaux du Génie Civil »

Ecole Nationale Supérieure de Géologie (ENSG Nancy), 4^{ème} année : CM et TP « Introduction et techniques aux géomatériaux »

Faculté des Sciences et Technologies

- L3 SPI GC : CM et TP « Matériaux du 2nd œuvre » et TP « liants »
- M1 et M2 GC : TP « liants hydrauliques et optimisation des composites », CM et TP « Bétons modernes »

Activités administratives :

- **Responsable de la Licence Professionnelle** « Travaux Publics, spécialité Techniques Routières » depuis septembre 2009
- **Membre de la commission de choix** de l'IUT
- **Membre élue du conseil de l'institut** de l'IUT

Octobre 2001 à Août 2005 : Ingénieur de recherche « Recherche et démonstration » sur contrat européen – LCSM en collaboration avec la société SOLVAY carbonate France

Novembre 2000 - Septembre 2001 : Post Doctorat au Centre d'Etudes et de Recherche Minérale de la société SOLVAY à Dombasle sur Meurthe (54)

2- Liste des travaux

Publications internationales dans des revues à comité de lecture

- [P14] C. DILIBERTO, E. MEUX, S. DILIBERTO, L. GAROUX, E. MARCADIER, L. RIZET, A. LECOMTE
A zero-waste process for the management of MSWI fly ashes: production of ordinary Portland cement
Environmental Technology, 2019, published online september 2018
- [P13] Y. EL KHESSAIMI, Y. EL HAFIANE, A. SMITH, R. TRAUCHESSEC, C. DILIBERTO, A. LECOMTE
Solid-state synthesis of pure Ye'elimité
Journal of the European Ceramic Society, 2018, 38: 3401-3411
- [P12] C. DILIBERTO, L. CHAOUICHE, R. TRAUCHESSEC, S. EL BEDOUI, A. LECOMTE, P. REEB, K. J. ARLT
Modulation of α coefficient and reactivity in granulated blast furnace slag binders used in road construction
Journal of Sustainable Metallurgy, 2018, 4 (3):326-332
- [P11] C. DILIBERTO, A. LECOMTE, J.M. MECHLING, L. IZORET, A. SMITH
Valorisation of recycled concrete sands in cement raw meal for cement production
Materials and Structures, 2017, 50:127, 2
- [P10] M.A. MAAROUFI, A. LECOMTE, C. DILIBERTO, O. FRANCY, P. LE BRUN
Thermo-hydrous behavior of hardened cement paste based on calcium aluminate cement
Journal of the European Ceramic Society, 2015, 35 (5): 1637-1646
- [P9] E. BELHADJ, C. DILIBERTO, A. LECOMTE
Properties of hydraulic paste of Basic Oxygen Furnace slag
Cement and Concrete Composites, 2014, 45: 15-21
- [P8] A. MARZOUKI, A. LECOMTE, A. BEDDEY, C. DILIBERTO, M. BEN OUEZDOU
The effects of grinding on the properties of Portland-limestone cement
Construction and Building Materials, 2013, 48: 1145-1155
- [P7] E. BELHADJ, C. DILIBERTO, A. LECOMTE
Characterization and activation of Basic Oxygen Furnace slag
Cement and Concrete Composites, 2012, 34: 34-40
- [P6] A. LECOMTE, P-L. DAO, C. DILIBERTO, M. SOMMIER, P. BASSO
BOF Slag's valorisation in granular mixtures. Part 3: Modelling of the expansion of any mixture
European Journal of Environmental and Civil Engineering, 2012, 16 (6): 635-649
- [P5] A. LECOMTE, P-L. DAO, C. DILIBERTO, M. SOMMIER, P. BASSO
BOF Slag's valorisation in granular mixtures. Part 2: a model of the steam expansion curve
European Journal of Environmental and Civil Engineering, 2011, 15 (6): 915-938
- [P4] A. LECOMTE, P-L. DAO, C. DILIBERTO, M. SOMMIER, P. BASSO
BOF Slag's valorisation in granular mixtures. Part 1: a model of the degradation.
European Journal of Environmental and Civil Engineering, 2011, 15 (6): 889-913

[P3] J.M. MECHLING, A. LECOMTE, C. DILIBERTO
Relation between cement composition and compressive strength of pure paste
Cement and Concrete Composites, 2009, 31: 255-262

[P2] A. LECOMTE, J. M. MECHLING, C. DILIBERTO
Compaction index of cement paste of normal consistency
Construction and Building Materials, 2009, 23: 3279-3286

[P1] C. JEANNOT, B. MALAMAN, B. OULLADIAF, R. GERARDIN
Synthesis, crystal and magnetic structures of the sodium ferrate (IV) Na₄FeO₄ studied by neutron diffraction and Mössbauer techniques
Journal of Solid State Chemistry, 2002, 165: 266-277

Publications nationales (avec comité de lecture)

[AP1] E. BELHADJ, C. DILIBERTO, A. LECOMTE
Basic oxygen furnace slag (BOF slag): characterization and evolutivity
Annales du Bâtiment et des Travaux publics, 2011, n°1, pp35-40

Chapitres d'ouvrage

[CO2] M. CYR, C. DILIBERTO, L. IZORET, A. LECOMTE
Recycled concrete as cement main constituent (CMC) or supplementary cementitious materials (SCM)
Concrete recycling, research and practice, CRC Press, F. de Larrard, 2019

[CO1] C. DILIBERTO, L. BARNES-DAVIN, L. IZORET, A. LECOMTE, J.M. MECHLING, P. NATIN
Recycled concrete as alternative raw materials for Portland clinker production
Concrete recycling, research and practice, CRC Press, F. de Larrard, 2019

Communications avec actes de conférences (avec comité de lecture)

[AC33] H. KROUR, R. TRAUCHESSEC, L. BARNES-DAVIN, B. BOLZE, A. DELHAY, A. LECOMTE, C. DILIBERTO
Expérimentation à échelle industrielle d'un clinker incorporant dans son cru des déchets de construction et de démolition
Congrès RF2B, Bruxelles, Belgique, 1 - 3 Juillet 2019

[AC32] P. PAUL, K. APEDO, E. BELHAJ, C. DILIBERTO, F. FEUGEAS
Influence des sables de fonderie sur les propriétés des mortiers à l'état frais et à l'état durci
XXXVII^{èmes} Rencontres Universitaires de Génie Civil, AUGC, Nice, France, Juin 2019

[AC31] C. DILIBERTO, C. AISSAOUI, A. LECOMTE, J.M. MECHLING, L. IZORET, H. COLINA
Apport des carbonates des sables de béton concassé dans le ciment
Congrès RF2B, Anglet, France, 12 - 13 Juillet 2018

[AC30] L. CHAUCHE, C. DILIBERTO, P. REEB, A. LECOMTE, S. EL BEDOUI, K. J. ARLT
Effect of cooling water chemistry on hydration of granulated blast furnace slag
Fifth International Slag Valorisation Symposium – Leuven, Belgium, 3-5 April 2017

[AC29] S. IBRAHIMI, N. BEN JEMAA, M. BAGANE, M. BEN AMMAR, A. LECOMTE, C. **DILIBERTO**

Influence of phosphogypsum and fluorspar on the cement clinker burning temperature and its morphology

The First Saudi Conference on Environment, Abha, Arabie Saoudite, 7-9 mars 2016

[AC28] S. IBRAHIMI, N. BEN JEMAA, M. BAGANE, M. BEN AMMAR, A. LECOMTE, C. **DILIBERTO**

Mineralizers in cement manufacture: Fluorspar

International Conference on Green Energy and Environmental Engineering, GEE-2016 Hammamet, Tunisie, 23-26 Avril 2016

[AC27] C. **DILIBERTO**, A. LECOMTE, J.M. MECHLING

Valorisation des sables de béton concassé dans le cru cimentier

Colloque International Francophone NoMaD, Douai, France, Novembre 2015

[AC26] S. IBRAHIMI, N. BEN JEMAA, M. BAGANE, M. BEN AMMAR, A. LECOMTE, C. **DILIBERTO**

Etude de la réactivité du cru de la cimenterie en fonction d'ajout des minéralisateurs : fluorspar et phosphogypse

Les journées nationales du béton, JNB'15, Hammamet, Tunisie, 29-31 Mai 2015

[AC25] S. ROUX, C. **DILIBERTO**, F. GAMBIER, N. BROUSSE, A. LECOMTE

Adjuvant biosourcé : étude de la compatibilité de tanin inhibiteur de corrosion avec les matériaux cimentaires

Congrès RF2B, Douai, France, 4 – 5 Juillet 2014

[AC24] M.A. MAAROUFI, C. **DILIBERTO**, A. LECOMTE, O. FRANCY, P. LE BRUN

Transient properties of refractory castable with hydraulic binders

TMS2014, San Diego, Californie, USA, 16-20 Février 2014

[AC23] S. IBRAHIMI, N. BEN JEMAA, M. BAGANE, M. BEN AMMAR, A. LECOMTE, C. **DILIBERTO**

Characterization using X-ray Diffraction and optical microscopy of Portland clinkers doped with fluorspar

International Chemical Engineering Congress, Djerba, Tunisie, 16-19 Décembre 2013

[AC22] A. MARZOUKI, A. LECOMTE, M. BEN OUEZDOU, C. **DILIBERTO**, A. BEDDEY

Effets du broyage sur les propriétés de ciments avec fillers calcaires. Un exemple tunisien.

Congrès International Matériaux et Stabilité Structurelle CMSS2013, Rabat, Maroc, 27-30 Novembre 2013

[AC21] S. IBRAHIMI, N. BEN JEMAA, M. BAGANE, A. LECOMTE, C. **DILIBERTO**

Synthèse d'un ciment Portland avec ajout du fluorspar à la matière crue

Journées nationales de béton, JNB'13, Hammamet, Tunisie, 18-19 Mai 2013

[AC20] M.A. MAAROUFI, A. LECOMTE, C. **DILIBERTO**

Comportement hygrothermique des bétons

XXXI^{èmes} Rencontres Universitaires de Génie Civil, AUGC, Cachan, France, Mai 2013

[AC19] N. KANARI, C. **DILIBERTO**, E. OSTROSI, F. DIOT, L. FILIPPOV, J. YVON

Utilisation de matières résiduelles pour la synthèse chimique d'un matériau multifonctionnel à base de fer hexavalent

Les défis scientifiques du recyclage – Contribution de la chimie, Metz, France, 26-28 Novembre 2012

- [AC18] C. DILIBERTO, A. LECOMTE, E. BELHADJ
Étude de l'hydraulicité des laitiers d'aciérie de conversion (LAC) : influence de l'extinction de la chaux vive
 Colloque International Francophone NoMaD, Toulouse, France, Novembre 2012
- [AC17] A. LECOMTE, C. DILIBERTO, P-L. DAO, M. SOMMIER, P. BASSO
Un outil pour la valorisation des laitiers d'aciérie de conversion en techniques routières
 II^{ème} séminaire International- INVACO, Rabat, Maroc, Novembre 2011
- [AC16] E. BELHADJ, C. DILIBERTO, A. LECOMTE
Étude du comportement hydraulique des laitiers d'aciérie de conversion
 II^{ème} séminaire International- INVACO, Rabat, Maroc, Novembre 2011
- [AC15] S. ROUX, F. FEUGEAS, N. BUR, C. DILIBERTO, A. LECOMTE
Biodétérioration des matériaux cimentaires en eau douce
 Congrès RF2B, Luxembourg, Luxembourg, Juillet 2011
- [AC14] E. BELHADJ, C. DILIBERTO, A. LECOMTE
Caractérisation des laitiers de conversion et suivi de leur évolutivité dans le temps
 XXVIII^{èmes} Rencontres Universitaires de Génie Civil, AUGC, La Bourboule, France, Juin 2010
- [AC13] E. BELHADJ, C. DILIBERTO, A. LECOMTE
Chemical, physical and mineralogical characterization of basic oxygen furnace slag (BOF slag)
 Euro Mediterranean Symposium On Advances in Geomaterial and Structure, Djerba, Tunisia, May 2010
- [AC12] E. NICOLAS, D. WALDMANN, M. GREGER, C. DILIBERTO, A. LECOMTE, B. MALAMAN, G. SCHARFE, C. KIRPACH
Cement - Superplasticizers Incompatibility: Hydration Products Involved In Rheological Changes
 7th fib PhD Symposium in Stuttgart, Germany, September 2008
- [AC11] E. NICOLAS, C. DILIBERTO, A. LECOMTE, D. WALDMANN, M. GREGER, B. MALAMAN, G. SCHARFE, C. KIRPACH
Incompatibilité rhéologique liant/superplastifiant : rôle de la phase aluminat
 Congrès RF2B, Lausanne, Suisse, Août 2008
- [AC10] P.L. DAO, A. LECOMTE, C. DILIBERTO, M. SOMMIER
Étude quantifiée de l'évolution volumique d'un laitier de convertisseur à oxygène
 XXVI^{èmes} Rencontres Universitaires de Génie Civil, AUGC, Nancy, France, 8p, Juin 2008
- [AC9] E. NICOLAS, D. WALDMANN, A. LECOMTE, C. DILIBERTO, M. GREGER, B. MALAMAN, G. SCHARFE, C. KIRPACH
Rheological and physico-chemical study of cement mortars with superplasticizers of polycarboxylate-type
 Medachs 08, Lisbonne, Portugal, 8p, January 2008
- [AC8] J. M. MECHLING, C. DILIBERTO, A. LECOMTE
Influence de la composition chimique sur la résistance en compression des pâtes pures de ciment ; répercussion au niveau des bétons
 Congrès RF2B, Montréal, Canada, Juillet 2007

- [AC7] J. M. MECHLING, A. LECOMTE, C. DILIBERTO
Influence of the clinker's composition on the concrete compressive strength
 Fifth International Conference on Concrete under severe conditions environment and loading, Tours, France, June 2007
- [AC6] A. LECOMTE, J. M. MECHLING, C. DILIBERTO
Indice de serrage de pâtes cimentaires de consistance normale
 Congrès RF2B, Toulouse, France, Juin 2006
- [AC5] L. NINANE, N. KANARI, C. CRIADO, C. JEANNOT, O. EVRARD, N. NEVEUX
New processes for alkali ferrate synthesis
 ACS National Meeting, American Chemical Society, Division of Environmental Chemistry, 2006
- [AC4] L. NINANE, N. KANARI, C. CRIADO, C. JEANNOT, O. EVRARD, N. NEVEUX
Synthesis of potassium ferrate and sodium ferrate
 232nd ACS National Meeting, San Francisco, CA, (United States of America), September 2006
- [AC3] L. NINANE, C. VERONNEAU, N. NEVEUX, C. JEANNOT, N. KANARI, B. DUPRE
Manufacture of super oxidants for the treatment of industrial wastes,
 Environmental clean technologies for sustainable production and consumption CANMET – mining and mineral sciences laboratories, Ottawa, Canada, 2003
- [AC2] O. EVRARD, B. DUPRÉ, C. JEANNOT, N. NEVEUX, N. KANARI, I. GABALLAH, L. NINANE, W. VERSTRAETE, S. DENOMMÉ AND M. BELSUE
Recycling of ferrous sulfate by the synthesis of a new oxidant material "REFEROX",
 International joint workshop on recycling and sustainable development, Montréal, Canada, 26-30 April 2001
- [AC1] O. EVRARD, B. DUPRÉ, C. JEANNOT, N. NEVEUX, N. KANARI, I. GABALLAH, L. NINANE, W. VERSTRAETE, S. DENOMMÉ AND M. BELSUE
Recycling of ferrous sulfate by the synthesis of a new super oxidant material "REFEROX",
 Targeted Research Action on Waste Minimisation and Recycling (TRAWMAR), Proceedings of EU-trawmar annual workshop, Berlin, Germany, October 2000

Communications orales

- [C6] M. MARCHETTI, C. DILIBERTO, J. M. MECHLING, R. TRAUCHESSEC, A. LECOMTE, P. BOURSON
Analyse chimio-métrique de signatures Raman du processus de carbonatation du béton
 24^{èmes} journées du groupement français de spectroscopie vibrationnelle, 16-18 mai 2018, Le Ventron, France.
- [C5] M. MARCHETTI, C. DILIBERTO, J. M. MECHLING, R. TRAUCHESSEC, A. LECOMTE, P. BOURSON
Remote sensing to evaluate carbonation kinetics of concrete
 European Geosciences Union General Assembly, EGU, Vienna, Austria, 8-13 April 2018
- [C4] C. DILIBERTO
Recherche académique sur les matériaux du génie civil : méthodologie et exemples
 Journée technique CEREMA « Valorisation des matériaux alternatifs en technique routière », 08 décembre 2016, Tomblaine, France

[C3] **C. DILIBERTO**

Valorisation des laitiers de haut-fourneau et des laitiers d'aciérie en génie civil

Journée scientifique « Métallurgie, Recyclage et environnement », 16 décembre 2015, Nancy, France

[C2] **C. DILIBERTO**, A. LECOMTE, J.M. MECHLING

Etude de l'incorporation de sables et de fines de bétons concassés dans le cru cimentier

Colloque Recybeton, Paris, France, 16 Juin 2015

[C1] S. IBRAHIMI, N. BEN JAMAA, M. BAGANE, M. BEN AMMAR, A. LECOMTE, **C. DILIBERTO**

Influence of mineralisers on the clinker burning temperature and its morphology

Thirty Sixth International Conference on Cement Microscopy, Milan, Italie, 28 avril-1 Mai 2013

Communications par affiche (conférences nationales et internationales)

[AF20] H. KROUR, R. TRAUCHESSEC, A. LECOMTE, **C. DILIBERTO**

Incorporation des déchets de construction et de démolition dans le cru cimentier

Séminaire Ecole Doctorale C2MP, Nancy, France, Mai 2019

[AF19] J. M. MECHLING, **C. DILIBERTO**, K. BOULANGER, ELTER R., S. DILIBERTO

Reconstitution de mortiers anciens en vue de la compréhension des propriétés des mélanges initiaux et de leur restauration

Matériaux2018, 19-23 novembre 2018, Strasbourg, France

[AF18] M. MARCHETTI, **C. DILIBERTO**, J.M. MECHLING, R. TRAUCHESSEC, A. LECOMTE, P. BOURSON, F. BOURQUIN

Preliminary appreciation of carbonation kinetics for cement paste by Raman spectroscopy coupled with chemometrics tools

26th International Conference on Raman Spectroscopy – 26-31 August 2018, Jeju, Corée

[AF17] N. KANARI, E. OSTROSI, **C. DILIBERTO**, I. FILLIPOVA, E. ALLAIN, F. DIOT, J. YVON

Some kinetics aspects for the chemical transformation of iron bearing wastes into super-oxidant compounds

7th International Conference on Engineering for Waste and Biomass Valorisation, Prague, Czech Republic, 2-5 July 2018

[AF16] Y. ELKHESSAIMI, Y. EL HAFIANE, A. SMITH, R. TRAUCHESSEC, **C. DILIBERTO**, A. LECOMTE

Solid-state synthesis of pure ye'elimite

International Workshop on Calcium sulfoaluminate cements, Murten, 4-6 Juin 2018

[AF15] Y. ELKHESSAIMI, Y. EL HAFIANE, A. SMITH, R. TRAUCHESSEC, **C. DILIBERTO**, A. LECOMTE

Synthèse de la ye'elimite pure par des réactions à l'état solide

JA2018 GFC : Journées annuelles 2018 du Groupe Français de la Céramique

[AF14] Y. ELKHESSAIMI, A. SMITH, Y. EL HAFIANE, R. TRAUCHESSEC, **C. DILIBERTO**, A. LECOMTE

Synthesis of pure ye'elimite pure by solid-state reaction

The future of cement, 200 years after Louis Vicat, Unesco, Paris, France, 6-8 juin 2017

[AF13] C. DILIBERTO, S. DILIBERTO, A. LECOMTE, J.M. MECHLING, L. IZORET
Valorisation des sables de béton concassé (SBC) pour la production de ciment : suivi par analyse Rietveld de la formation des phases cimentaires en fonction de la température
Colloque Rayons X et Matière, Villeneuve d'Ascq, France, 14-17 novembre 2017

[AF12] C. DILIBERTO, L. CHAOUICHE, R. TRAUCHESSEC, S. EL BEDOUI, A. LECOMTE, P. REEB, K. J. ARLT
Modulation of α coefficient by addition of ground blast furnace granulated slag
Fifth International Slag Valorisation Symposium, Leuven, Belgium, 3-5 April 2017

[AF11] C. DILIBERTO, A. LECOMTE, J.M. MECHLING
Valorisation des sables de béton concassé (SBC) et des fines de dépoussiérage (FDD) dans le cru
Colloque Recybeton, Paris, France, 16 Juin 2015

[AF10] N. KANARI, E. OSTROSI, C. DILIBERTO, I. FILIPPOVA, F. DIOT, E. ALLAIN, J. YVON
Green process for the chemical conversion of an industrial waste into useful materials
5th International Conference on Engineering for Waste and Biomass Valorisation, August 25-28 2014
– Rio de Janeiro, Brésil

[AF9] M.A. MAAROUFI, A. LECOMTE, C. DILIBERTO, P. LE BRUN, O. FRANCY
Comportement hygrothermique des bétons réfractaires
Séminaire Ecole Doctorale EMMA, Nancy, France, Mai 2013

[AF8] N. KANARI, C. DILIBERTO, E. OSTROSI, F. DIOT, L. FILIPPOV, J. YVON
Nouveaux développements sur la conception d'un procédé propre pour la production des ferrates(VI) alcalins
Les défis scientifiques du recyclage – Contribution de la chimie, Metz, France, 26-28 Novembre 2012

[AF7] E. BELHADJ, C. DILIBERTO, A. LECOMTE
Valorisation des laitiers d'aciérie de conversion (LAC) dans les liants hydrauliques routiers (LHR)
Séminaire Ecole Doctorale EMMA, Nancy, France, Juin 2009

[AF6] P.L. DAO, A. LECOMTE, C. DILIBERTO
Valorisation des laitiers LWS en techniques routières
Séminaire Ecole Doctorale EMMA, Nancy, France, Mai 2008

[AF5] E. NICOLAS, D. WALDMANN, A. LECOMTE, C. DILIBERTO, M. GREGER, B. MALAMAN, G. SCHARFE, C. KIRPACH
Compatibilité et Incompatibilité Granulat / Liant / Superplastifiant
Rencontres RGCU, Paris, France, Novembre 2007

[AF4] E. NICOLAS, D. WALDMANN, A. LECOMTE, C. DILIBERTO, M. GREGER, B. MALAMAN, G. SCHARFE, C. KIRPACH
Compatibilité et Incompatibilité Granulat / Liant / Superplastifiant
Séminaire Ecole Doctorale EMMA, Nancy, France, Mai 2007

[AF3] C. JEANNOT, B. MALAMAN, R. GERARDIN ET B. OULLADIAF
Synthèse, structures cristallines et propriétés magnétiques de deux nouveaux ferrates alcalins : $\text{Na}_4\text{Fe}^{\text{IV}}\text{O}_4$ et $\text{K}_2\text{NaFe}^{\text{V}}\text{O}_4$
11ème journées de la diffusion neutronique, Presqu'île de Giens, France, Mai 2002

[AF2] C. JEANNOT, O. EVRARD, R.GÉRARDIN
Synthesis and characterisation of sodium ferrate (IV) Na_4FeO_4
Séminaire Ecole Doctorale PROMEMA, Nancy, France, Mai 2000

[AF1] C. JEANNOT, R. GÉRARDIN, O. EVRARD
Synthesis and characterisation of sodium ferrate (IV) Na_4FeO_4
13th International Conference of Solid Compounds of Transition Elements, Stresa, Italy, April 2000

Brevet

[B1] C. JEANNOT, A. LECHAUDEL, O. EVRARD, N. NEVEUX, B. DUPRE
Ferrates mixtes stabilisés et procédé pour leur synthèse
Brevet n° 99 13 390 déposé 22/10/99 FR 2800057 27/04/2001 ; EP123016114/08/2002,
Etendu au niveau international WO 0128927 26/04/2001

Rapports industriels

[R10] C. DILIBERTO
Caractérisation de calcaires de la société Solvay selon la norme NF P 18-545, article 7 et NF P 11-300
Rapport SOLVAY, Septembre 2018

[R9] C. DILIBERTO, J.M. MECHLING, A. LECOMTE
Caractérisation des ciments de laboratoires de type CEM II/A-M(LL-SBC) ou B-M(LL-SBC)
Rapport RECYBETON, Juillet 2016

[R8] C. DILIBERTO, R. TRAUCHESSEC, A. LECOMTE
Laitiers granulés non activés des hauts-fourneaux de Dillingen. Variabilité et hydratation.
Rapport DILLINGER HUTTE, Mai 2016

[R7] C. DILIBERTO, A. SCHRAMM, E. MEUX
Incorporation de REFIDND au cru de cimenterie
Rapport MARCUS INVEST, Août 2014

[R6] C. DILIBERTO, A. LECOMTE, J.M. MECHLING
Estimation du potentiel cimentier des Fines de Béton Concassé (FDD) et des Sables de Béton Concassé (SBC) par incorporation dans le cru
Rapport RECYBETON, Juin 2014

[R5] C. DILIBERTO, A. LECOMTE
Caractérisation par diffraction des rayons X et microscopie électronique à balayage de pâtes de ciment adjuvantées
Rapport pour la société CIMALUX, Juillet 2009

[R4] C. DILIBERTO, A. LECOMTE
Utilisation de Précipités de Carbonate de Calcium (PCC) dans les ciments
Étude expérimentale sur pâtes et sur mortiers
Rapport pour la société SOLVAY, Janvier 2008

[R3] C. JEANNOT, B. MALAMAN
Analyse de poussières par diffraction des rayons X, microscopie électronique à balayage (MEB) et microscopie électronique à transmission (MET)
Rapport pour la société ARCELOR, 2007

[R2] O. EVRARD, C. JEANNOT
La chimie du fer à l'état solide et en solution
Rapport pour la société ARCELOR, 2004

[R1] C. JEANNOT
Synthèse et caractérisation de sulfatoferrates (VI)
Rapport de fin de contrat au centre d'étude et de recherche minérale de SOLVAY, 2001

Thèse de Doctorat

C. JEANNOT
Synthèse et caractérisation physico-chimique de ferrates (IV), (V) et (VI) alcalins
Thèse de l'université Henri Poincaré (2000)

3- Activités d'enseignement et administratives

Activités d'enseignement

Mes activités pédagogiques ont commencé en 2003 lorsque j'ai enseigné comme vacataire à la faculté des sciences et technologies de l'université Henri Poincaré, Nancy I. J'ai assuré 51h de Travaux Pratiques de Chimie Minérale (Réactions acide-base, de complexation, de précipitation et d'oxydo-réduction) aux étudiants de DEUG SV 2^{ème} niveau – Géologie. En 2004, j'ai pu effectuer 12 heures de Travaux Pratiques de corrosion et de traitements de surface aux étudiants de Maîtrise de Chimie, filière de chimie du solide.

Nommée Maître de Conférences (section CNU 60 – Génie Civil) le 1^{er} septembre 2005 à l'université Henri Poincaré, Nancy I (devenue université de Lorraine depuis 2012), j'ai toujours effectué mon service statutaire au sein du département Génie Civil – Construction Durable de l'IUT Nancy Brabois.

Mes premières années d'enseignement ont principalement été consacrées à des Travaux Pratiques en première année de DUT GCCD, relatifs aux matériaux du Génie Civil (caractérisation des sols, granulats, ciment, béton et bitume) ainsi que des Travaux Pratiques d'informatique appliquée. J'assurais également des Travaux Dirigés de thermodynamique (loi des gaz parfaits, capacité calorifique, etc.), des Travaux Dirigés sur les propriétés des granulats (courbe granulométrique, masses volumiques,...) ainsi que des Travaux Dirigés de remise à niveau en mécanique (forces, théorème des moments) destinés aux étudiants issus du baccalauréat à la rentrée de septembre.

Suite au départ à la retraite de deux collègues (en 2008 et en 2017) et à l'ouverture en janvier 2010 du semestre décalé au sein du département, j'ai eu l'opportunité d'assurer en complément de ces activités, des Cours Magistraux sur les matériaux du génie civil (granulats, ciment, bitume, sols), leurs propriétés générales (propriétés physiques, mécaniques, thermiques...), en complément des TP consacrés aux différents essais réalisés sur les matériaux du génie civil.

Avec l'arrivée du nouveau programme pédagogique national (PPN) en 2013 du DUT GCCD et la mise en place de nouveaux enseignements axés sur l'aspect « développement durable », j'ai pris en charge un TP sur la présentation de l'analyse du cycle de vie des matériaux de construction et des fiches FDES (Fiche de Déclaration Environnementale et Sanitaire) associées.

J'assure également des visites de carrière et de cimenterie avec les étudiants de 1^{ère} année de DUT GCCD dans le cadre du module PPP (Projet Personnel et Professionnel). Je participe également depuis mon arrivée, dans le cadre de ce module, à une journée thématique sur le Béton Auto-plaçant (BAP), organisée par un de mes collègues du département. Cette journée, rythmée par des mini-conférences et des essais pratiques, permet aux étudiants de faire découvrir ce béton au cours d'ateliers avec de nombreux professionnels. En collaboration avec mon collègue, nous avons fait évoluer cette journée en 2019 sur la

thématique « Vos bétons de demain », qui présente les nouvelles technologies du béton aux étudiants de 1^{ère} année (BAP, BFUP, bétons autonettoyant, bétons colorés, etc.).

Dans les licences professionnelles « Eau, Ressource et Infrastructures » (LP-ERI) et « Travaux Publics, spécialité Techniques Routières » (LP-TPTR) gérées par le département Génie Civil de l'IUT, je dispense un TD sur l'analyse de l'eau et un TP de caractérisation du bitume, respectivement. Ayant la responsabilité de la licence Techniques Routières depuis 2009, j'organise et je participe chaque année à des visites de chantiers routiers.

En 2009, une Licence SPI Génie Civil (Sciences Pour l'Ingénieur) et un Master Génie Civil ont été créés à la Faculté des Sciences et Technologies de l'Université de Lorraine. J'ai donc été sollicitée par l'équipe pédagogique pour y enseigner des matières spécifiques aux matériaux du génie civil.

En licence, je dispense des cours sur les matériaux du second œuvre (plâtre et bitume) ainsi que des TP de caractérisation de plâtre et de ciment. En Master 1, j'assure des TP relatifs à la caractérisation des matériaux du génie civil dans le cadre d'une UE d'harmonisation et un TP sur les liants hydrauliques. En Master 2 Génie Civil, parcours SME (Structures, Matériaux, Energétique) j'assure un cours et un TP sur les bétons recyclés dans le cadre du module « Bétons modernes » aux étudiants inscrits dans le parcours « Structures, Matériaux », ainsi qu'un TP dans l'UE « Optimisation des composites » des étudiants du parcours « Matériaux ». Je participe également chaque année aux soutenances de stages des étudiants inscrits en M1 et en M2 (parcours « Matériaux »).

L'ouverture de ces formations a permis l'arrivée de candidats pour des stages recherche en M1 et/ou M2 au sein de notre équipe de recherche. La possibilité de faire des enseignements au sein de ces formations (et notamment des TP où les étudiants sont en nombre restreint) permet de faire la connaissance et d'évaluer les étudiants candidats à un stage recherche au sein de notre équipe.

Dans le cadre d'un partenariat entre l'École Supérieure d'Ingénieurs des Travaux de la Construction (ESITC) de Metz avec le département Génie Civil de l'IUT, j'assure également 4h de TP « ciment » aux étudiants de 1^{ère} année.

Depuis 2017, notre équipe a été sollicitée pour effectuer des enseignements aux étudiants de l'Ecole Nationale Supérieure de Géologie (ENSG) de 4^{ème} année, dans le cadre d'une UE sur les géomatériaux. J'y assure un Cours Magistral de 4h et un TP de 4h sur les techniques de caractérisation physique des géomatériaux.

Mes enseignements peuvent donc être résumés par :

Formation	Description	
DUT GCCD 1 ^{ère} année	CM	Caractéristiques des principaux matériaux de construction (comportement mécanique, propriétés thermiques, durabilité), actions des agents extérieurs (température, air, feu, corrosion)
	CM	Identification des principales caractéristiques physiques de sols
	TD	Matériaux granulaires
	TP	Matériaux granulaires (granulats, sols) Classification des sols (GTR) Liants hydrauliques et hydrocarbonés, béton Analyse du cycle de vie Informatique appliquée Visites de carrières et de cimenteries
DUT GCCD 1 ^{ère} année Semestre décalé	CM	Caractéristiques des principaux matériaux de construction (comportement mécanique, propriétés thermiques, durabilité), actions des agents extérieurs (température, air, feu, corrosion) Matériaux granulaires (granulats) Liants hydrauliques et hydrocarbonés
	TD	Matériaux granulaires
	TP	Ciment, béton Analyse du cycle de vie
LP ERI	TD	Analyse de l'eau
LPTPTR	TP	Liant hydrocarboné Visites de chantier
L3 SPI GC	CM	Matériaux du second œuvre
	TP	Matériaux du second œuvre Liants hydrauliques
M1 GC	TP	Caractérisation des matériaux du Génie Civil (UE harmonisation) Liants hydrauliques
M2 GC	CM	Bétons modernes – Bétons de déconstruction
	TP	Bétons modernes – Bétons de déconstruction
	TP	Optimisation des composites
ENSG – 4 ^{ème} année	CM	Techniques de caractérisation physique des géomatériaux
	TP	
1 ^{ère} année ESITC	TP	Liants hydrauliques

Tableau 1 : Bilan des enseignements dispensés

Le fonctionnement spécifique des formations de DUT et de Licence Professionnelle implique l'encadrement de nombreux projets tuteurés (2 à 3 groupes par année) ainsi que les suivis/visites d'étudiants stagiaires en entreprise (8 à 10 étudiants/année).

J'assure également le suivi de 1 ou 2 groupes d'étudiants chaque année dans le cadre de leur projet d'initiation à la recherche (M2 GC) ou de projet tuteuré (L3 SPI-GC).

Chaque année, j'encadre également un groupe de 3 étudiants de 4^{ème} année de l'ESITC dans le cadre d'un module d'initiation à la recherche.

Ces projets ont pour vocation de permettre aux étudiants de découvrir l'activité de recherche au travers d'un travail bibliographique et expérimental effectué au sein d'un laboratoire.

Activités d'administration

A – Activités et responsabilités liées à la pédagogie

Responsabilité d'une licence Professionnelle (septembre 2009 - maintenant)

J'ai en charge depuis 2009 de la responsabilité de la Licence Professionnelle « Travaux Publics, spécialité Techniques Routières » portée par le département Génie Civil – Construction Durable de l'IUT Nancy Brabois.

Dans le cadre de cette licence, qui comporte de 25 à 35 étudiants, les tâches courantes sont le recrutement des candidats (environ 150 dossiers de candidature), la gestion de l'emploi du temps, la gestion des stages en entreprise, le calcul des moyennes et l'établissement des PV de jurys. A cela s'ajoute également la gestion spécifique des étudiants en contrat de professionnalisation dont l'effectif représente plus de 85% de la promotion (envoi des candidatures aux entreprises, suivi des absences...).

D'une façon plus générale, il est également nécessaire d'animer l'équipe pédagogique en maintenant le lien entre les enseignants universitaires et les intervenants extérieurs issus du monde professionnel (une vingtaine pour cette licence professionnelle) et de suivre l'insertion des jeunes diplômés dans la vie active. J'ai participé, depuis la prise de responsabilité de cette licence, à deux campagnes de renouvellement de demande d'accréditation (vague C : 2013-2017 et 2018-2023). J'ai également participé à la création et à l'adaptation des enseignements de cette formation par l'ouverture de deux orientations au sein de cette licence depuis 2010. Le premier intitulé « Bureau d'études, suivi de chantier » a pour objectif de former des étudiants capables de gérer un chantier dans des respects de sécurité et de délai. Le second intitulé « Technicien de laboratoire routier » a pour objectif de former des étudiants aux essais de laboratoire et de chantier. L'enseignement est commun pour 60% aux deux parcours.

Afin de promouvoir l'orientation « Technicien de laboratoire routier », formation unique en France, j'ai mis en place au sein du département Génie Civil, des rencontres « Etudiants – professionnels » où des personnels (technicien de laboratoire, chef de laboratoire, directeur technique) de diverses entreprises routières viennent présenter leur métier et les évolutions de carrière à nos étudiants de DUT.

J'assure également le suivi de candidats à la VAE pour cette licence professionnelle (avis sur le dossier de candidature, puis suivi du candidat lors de la préparation de son dossier jusqu'à la soutenance). Depuis la prise de responsabilités de la licence, trois candidats ont soutenu et validé leur diplôme par VAE (en 2014, 2015 et 2017).

Membre de la Commission de Choix de l'IUT

A la demande du Chef du Département Génie Civil, j'ai été nommée à la Commission de choix de l'IUT de Nancy-Brabois en 2014, au côté de 4 autres collègues du même département. Cette commission composée d'enseignants de chaque département de l'IUT assiste le directeur en émettant des avis sur les recrutements/titularisations d'enseignants de

2nd degré, d'enseignants-chercheurs, de vacataires professionnels, de PAST/MAST. Elle analyse également le service prévisionnel des enseignants et valide les services des différents enseignants de l'IUT.

Membre du conseil de l'institut et du CLHSCT

Depuis octobre 2017, je suis membre élue du conseil de l'institut où je représente le collège B avec 3 autres collègues. Je suis également membre du Comité Local d'Hygiène et de Sécurité et des Conditions de Travail de l'IUT.

Tâches récurrentes

Comme la plupart des enseignants-chercheurs du département, je prends part aux tâches qui nous incombent périodiquement telles que la participation à des jurys de baccalauréat, des jurys de VAE, etc.

Participation au recrutement d'enseignants du second degré

De par mon implication dans les commissions précédemment mentionnées et/ou mon appartenance au département Génie Civil, j'ai été impliquée dans des jurys de recrutement de professeur du second degré, au sein du département. J'ai participé à 2 recrutements pour notre département (2018 et 2019).

B – Activités et responsabilités liées à la recherche

Participation à l'organisation de colloques

En 2008, j'ai participé au comité d'organisation des XXVI^{èmes} Rencontres Universitaires de Génie Civil, organisées du 4 au 6 juin 2008 à Nancy.

Participation au recrutement de Maître de conférences

De par mon implication dans les commissions précédemment mentionnées et/ou mon appartenance au département Génie Civil, j'ai été impliquée dans de nombreux comités de recrutement de maître de conférences et futur(e)s collègues. C'est ainsi que j'ai participé à 3 recrutements pour notre équipe de recherche (2008, 2014 et 2017), à 2 recrutements à l'université de Lorraine : l'un à l'Ecole des Mines de Nancy, dans une équipe de recherche du laboratoire Géoresources en 2016, et le second à l'IUT de Longwy, dans une équipe du Lermab en 2017. J'ai également fait partie de 5 comités de recrutement à l'extérieur de l'établissement : l'ENSCI et IRCER à Limoges (2016), le Département Génie Civil de l'IUT de Kourou en Guyane (2017), l'INSA de Strasbourg (2018), l'université de Cergy-Pontoise (2018) et l'INSA de Toulouse (2018).

Participation à des reviews de publications

Je suis régulièrement sollicitée pour des reviews de publications (Construction and Building Materials, Journal of Sustainable Metallurgy, Materials and Structure, Materials and Design, Advances in Materials Science and Engineering).

Encadrement d'étudiants en stage ou en doctorat

Au cours de mes années de recherche au sein du laboratoire, j'ai pu encadrer des étudiants dans le cadre de stage de licence, master 1 ou master 2, de doctorat ou de post-doctorat.

Encadrement d'étudiants en thèse

- NICOLAS Edwige

Date de début : octobre 2005 Soutenance : 21 juin 2008

Sujet : **Compatibilité/incompatibilité du couple ciment/ superplastifiants**

Thèse de l'université Henri Poincaré en co-tutelle avec l'université du Luxembourg

Financement : Bourse de l'université du Luxembourg

Taux d'encadrement : 25% (co-encadrant : Pr Daniele Waldmann, Pr André Lecomte, Pr Manfred Greger)

Communications : AC9, AC11, AC12, AF5, AF4

- DAO Phuc Lam

Date de début : octobre 2007 Soutenance : 9 juillet 2010

Sujet : **Valorisation de laitiers LWS dans les mélanges granulaires**

Thèse de l'université Henri Poincaré

Financement : Bourse CIFRE

Taux d'encadrement : 30% (co-encadrant : Pr André Lecomte)

Communications : P6, P5, P4, AC10, AC17, AF6

- BELHAJ Essia

Date de début : octobre 2007 Soutenance : 8 décembre 2010

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

Thèse de l'université Henri Poincaré

Financement : Bourse CIFRE

Taux d'encadrement : 60% (co-encadrant : Pr André Lecomte)

Communications : P9, P7, AP1, AC13, AC14, AC16, AC18, AF7

- MAAROUFI Mohammed Ali

Date de début : octobre 2011 Soutenance : 10 décembre 2014

Sujet : **Etude du comportement hygrothermique de matériaux céramiques réfractaires à liants alumineux pour le confinement de l'aluminium liquide**

Thèse de l'université de Lorraine

Financement : ANR

Taux d'encadrement : 50% (demande officielle d'ACT, co-encadrant : Pr André Lecomte)

Communications: P10, AC20, AC24, AF9

Lors d'un congrès en 2010, j'ai eu l'opportunité de rencontrer le Pr Nejib Ben Jamaa, directeur de l'Ecole Nationale d'Ingénieurs de Gabès en Tunisie, ce qui a permis d'initier une

collaboration scientifique entre nos deux laboratoires. J'ai ainsi accueilli, à deux reprises sur des périodes de 5 mois (avril à août 2012 et octobre 2014 à janvier 2015), une étudiante en thèse de l'université de Gabès, M^{lle} IBRAHIMI Soumaya. Son sujet de thèse portait sur l'influence d'ajout du fluorspar et de phosphogypse sur la température de cuisson et les propriétés du clinker. J'ai assuré son encadrement au cours des 10 mois passés dans notre laboratoire consacrés essentiellement à la synthèse à haute température de clinker et l'étude des performances mécaniques des clinkers confectionnés (Publications : AC21, AC23, AC26, AC28, AC29). Cette collaboration a aussi été l'occasion d'accueillir de février à juin 2013, Mlle SALEM Thouraya, dans le cadre de son Mastère de l'Ecole Nationale Supérieure de Gabès 1 en Génie Chimique – Procédés. Son sujet de recherche portait sur l'étude de faisabilité de la valorisation du phosphogypse pour la fabrication du ciment (ces travaux ne seront pas présentés dans ce mémoire).

Encadrement d'étudiants en stage de master ou licence

- **DEROUICH Hajar**, « **Réactivité de la phase aluminat C_3A du ciment en présence ou non de superplastifiant** », Master 2 Génie Civil, université Henri Poincaré - Mars à juillet 2011 – Taux d'encadrement : 100%

- **BEN MANSOUR Mohammed**, « **Estimation du potentiel cimentier des sables de béton concassé (SBC) par incorporation dans le cru** », Master 2 Génie Civil, université de Lorraine - Mars à juillet 2013 – Taux d'encadrement : 70%

- **DOUILLARD Charly**, « **Variabilité des laitiers de haut-fourneau et performance des bétons** », Master 1 Génie Civil, université de Lorraine - Avril à juillet 2014 – Taux d'encadrement : 100%

- **SCHRAMM Alexandre**, « **Estimation du potentiel cimentier des REFIDND par incorporation dans le cru** », Master 1 GC, université de Lorraine - Avril à juillet 2014 – Taux d'encadrement : 100%

- **CHAOUCHE Lyès**, « **Etude de la réactivité du laitier de haut-fourneau granulé non activés employés dans des graves-laitiers** », Master 2 Génie Civil, université de Lorraine - Février à juillet 2015 – Taux d'encadrement : 50%

- **LESQUERBAULT Delphine**, « **Ciments alumineux** », Licence 3 Génie Civil, université de Lorraine - Avril à juin 2015 – Taux d'encadrement : 80%

- **EL BOUARROUDJ Karim**, « **Etude de la variabilité du laitier de haut-fourneau granulé et la performance des bétons** », Master 1 Génie Civil, université de Lorraine - Avril à juillet 2015 suivi d'un stage de Master 2 Génie Civil, université de Lorraine – Février à juillet 2016 - Taux d'encadrement : 80%

- **DEROUICH Chahinez**, « **Incorporation de sables de béton recyclé dans le ciment et réactivité de laitiers de haut-fourneau ancien** », Master 2 Génie Civil, université de Lorraine - Février à juillet 2017 – Taux d’encadrement : 80%

- **KROUR Hichem**, « **Synthèse de la ye’elimité** », Master 2 Génie Civil, université de Lorraine - Février à juillet 2017 – Taux d’encadrement : 50%

- **GUEYE Sokhna Diarra et ALASSANI OUSMANE Abdoul Wahid**, « **Caractérisation de calcaires de différentes carrières selon la norme NF P 18-545, article 7 et NF P 11-300** », Master 1 Génie Civil, université de Lorraine - Avril à juillet 2018 – Taux d’encadrement : 100%

- **ALKAIDOU OUSSEYNI Saidou**, « **Apport du calcaire des sables de béton recyclé comme addition dans le ciment** », Master 1 Génie Civil, université de Lorraine - Avril à juillet 2019 – Taux d’encadrement : 100%

- **COUVIDAT Julien**, « **Impact sanitaire du verdissement temporaire des laitiers de haut-fourneau** », Post-doctorat – Septembre 2018 – Août 2019 – Taux d’encadrement : 45%

Participation à des jurys

J’ai été amenée à participer à différents jurys :

- Jury de thèse de Phuc Lam Dao (Juillet 2010)
- Jury de thèse de Essia Belhaj (Décembre 2010)
- Jury du Master 2 de Hajar Derouich (Septembre 2011)
- Jury du Master 2 de Mohammed Hadi Benmansour (Septembre 2013)
- Jury de thèse de Mohammed Ali Maaroufi (Décembre 2014)
- Jury du Master 2 de Lyès Chaouche (Septembre 2015)
- Jury du Master 2 de Karim El Bouarroudj (Septembre 2016)
- Jury du Master 2 de Chahinez Aissaoui (Septembre 2017)
- Jury du Master 2 de Hichem Krour (Septembre 2017)

Activités de communication ou vulgarisation scientifique

A – Activités de communication liées à la pédagogie

- Participation au forum ORIACTION (2008 - ...)
- Participation aux clefs de la réussite et à de nombreux forums organisés dans des IUT ou des lycées.
- Participation à la journée « Portes ouvertes » du département qui a lieu chaque année. J’y présente notamment la licence professionnelle dont j’ai la responsabilité.

B – Activités de vulgarisation liées à la recherche

Dès mon arrivée à l'IUT, j'ai participé à la fête de la science organisée sur deux journées à la faculté des sciences de Nancy, aussi bien sur le stand du laboratoire que le stand de l'IUT au village des sciences. J'y ai participé de 2005 à 2008.

J'ai également accueilli des collégiens dans le cadre de leur stage découverte du milieu professionnel (3^{ème}).

4- Activités de valorisation et de transfert

Les activités de mon doctorat et post-doctorat m'ont donné l'occasion d'être en forte relation avec des sociétés dans le cadre de projets européens (Projet Brite Euram REFEROX et projet LAFEROX). J'ai également été amenée, au cours des années passées au sein de l'équipe « Matériaux oxydes » du Professeur Evrard, à participer à des études pour différentes sociétés. On peut citer notamment deux rapports pour le compte de la société ARCELOR ; l'un bibliographique portant sur la chimie du fer à l'état solide et en solution, et le second sur l'analyse de poussières par diffraction des rayons X, microscopie électronique à balayage (MEB) et microscopie électronique à transmission (MET) [R2, R3].

L'équipe à laquelle j'appartenais en thèse avait noué une relation étroite avec la société SLAG (Société Lorraine d'Agrégats), que j'ai poursuivie en intégrant l'équipe « Matériaux pour le Génie Civil ». Cette collaboration scientifique a permis la mise en place d'une thèse de doctorat CIFRE portant sur la valorisation de laitiers d'aciérie LWS en techniques routières (Thèse Phuc Lam Dao, 2010), que j'ai co-encadrée. Parallèlement à cette voie de valorisation, j'ai collaboré à la rédaction et au co-encadrement d'une seconde thèse de doctorat CIFRE dont l'objectif était de valoriser ces matériaux comme liant hydraulique, en partenariat avec la société HOLCIM (Thèse Essia Belhaj, 2010).

En 2006 et en 2018, j'ai été sollicitée par la société SOLVAY pour la réalisation de deux études :

- La première portait sur l'utilisation de Précipités de Carbonate de Calcium (PCC) dans les ciments. Cette étude expérimentale réalisée sur pâtes et sur mortiers avait pour objectif de déterminer l'influence de l'ajout de carbonates de calcium de taille nanométrique sur les propriétés des ciments, à l'état frais et durci [R4].

- La seconde a été menée dans le cadre d'un stage de master 1. Elle portait sur la caractérisation de calcaires issus de différents sites de production, en vue de leur valorisation comme granulats pour chaussées (couches de fondation, de base ou de liaison) selon la norme NF P 18-545 article 7, ou pour une utilisation en construction de remblais et de couches de forme d'infrastructures routières, selon la norme NF P 11-300 [R9].

Dans le cadre de la tranche 1 du Projet National RECYBETON, j'ai participé à la rédaction de la réponse à l'appel à projet, au suivi et à l'encadrement de l'étude sur l'estimation du potentiel cimentier des fines de béton concassé (FBC) par incorporation dans le cru. Ces travaux se sont poursuivis sur l'étude de l'utilisation de ces fines comme

constituant dans les ciments et sur la caractérisation des ciments de laboratoires de type CEM II/A-M(LL-SBC) ou B-M(LL-SBC) [**R5, R8, AF10, AF12, C2, CO1, CO2, P11**].

Au cours de ces études, une collaboration scientifique s'est nouée avec l'Association Technique des Liants Hydrauliques (ATILH) qui s'est poursuivie par une étude sur la variabilité des laitiers de haut-fourneau et performance dans les bétons, dans le cadre de stages de master (Charly Douillard et Karim El Bouarroudj). En 2018, un projet de recherche initié par l'ATILH s'est mis en place dans le cadre d'un post-doctorat dont le sujet est l'étude de l'impact environnemental et sanitaire des bétons à base de CEM III. Ce projet, dont je suis la responsable scientifique, est réalisé conjointement avec Eric Meux (MCF-HDR), de l'équipe « Chimie et Electrochimie des Matériaux » de l'IJL.

En 2014, j'ai été la responsable scientifique d'une étude avec la société MARCUS INVEST dont l'objectif était l'étude de la valorisation de Résidus d'Épuration de Fumées Non Dangereux (REFIDND) dans le cru cimentier. Cette étude s'est réalisée dans le cadre d'un stage de master 1 (Alexandre Schramm, 2014) [**P14**].

Cette collaboration se poursuit actuellement dans le cadre d'un second projet de recherche (septembre 2018 – décembre 2019) avec cette même société et en partenariat avec la société EUROVIA et Eric Meux (MCF-HDR) de l'équipe « Chimie et Electrochimie des Matériaux » et Christophe Rapin (Pr) de l'équipe « Surface et Interface, réactivité chimique des matériaux » de l'IJL. Le projet consiste à traiter et à valoriser les REFIDND (Résidus d'Épuration des Fumées d'Incinération de Déchets Non Dangereux) et REFIDD (Résidus d'Épuration des Fumées d'Incinération de Déchets Dangereux) associés à d'autres déchets industriels (réfractaires usés, sables de fonderie phénolés, laitier d'aciérie de conversion...) en tant que liant hydraulique routier (LHR).

Le procédé associe un traitement hydro-métallurgique, thermique et mécanique. Je suis responsable administratif et scientifique de ce projet pour lequel un étudiant d'un master 2 de recherche a été recruté par la société EUROVIA en contrat de professionnalisation (Pauline Romain, 2019).

En 2015, la société DILLINGEN HUTTE avait sollicité notre équipe pour réaliser une étude sur la variabilité et la réactivité des laitiers de haut-fourneau en techniques routières. Cette recherche a été menée dans le cadre d'un master 2 de recherche (Lyès Chaouche, 2015), co-encadré avec mon collègue Romain Trauchessec (MCF) et en collaboration avec le CEREMA [**R7, AF11, AC30, P12**].

Enfin dans le cadre de l'ANR PRINCIPIA et de la thèse de Mohammed Ali Maaroufi (2014), j'ai collaboré avec les sociétés ALCAN et Saint Gobain. L'étude portait sur le comportement hydrique de bétons réfractaires, et notamment de leur reprise d'humidité, à l'ambiante et à des températures supérieures à 100°C.

PARTIE A : VALORISATION DE CO-PRODUITS INDUSTRIELS ET DECHETS DE DEMOLITION

A- Introduction

Les granulats représentent la 2^{ème} ressource la plus utilisée en France après l'eau. En 2017, la production de granulats en France est évaluée à 481 millions de tonnes soit 5,2 t/an/habitant en France (UNICEM – UNPG). L'épuisement des ressources naturelles ainsi que les difficultés rencontrées pour l'ouverture de nouvelles carrières incite la recherche de nouvelles sources de matériaux. D'un autre côté, la valorisation de certains déchets et co-produits industriels joue un rôle privilégié dans le contexte du développement durable. Elle permet de préserver les ressources naturelles, de diminuer la production de gaz à effet de serre, d'éviter des mises en décharge contrôlées et coûteuses, etc.

De nombreux co-produits sont déjà utilisés dans le domaine de génie civil parmi lesquels on peut citer les cendres volantes des centrales thermiques, les laitiers de haut-fourneau cristallisés ou granulés, les laitiers d'aciérie...

Même si certains de ces matériaux sont connus et utilisés depuis longtemps, il reste encore de nombreuses interrogations quant à leur réactivité. C'est dans ce cadre que mes travaux de recherche s'inscrivent.

La première thématique de cette partie présente les études menées sur la réactivité de deux types de laitiers sidérurgiques. Elle regroupe les travaux menés sur la valorisation des laitiers d'aciérie de conversion en techniques routières comme granulats ou comme constituant d'un liant hydraulique routier, réalisés dans le cadre de deux thèses Cifre et les travaux sur la réactivité du laitier de haut-fourneau dans les graves laitiers. La seconde partie s'intéresse plus spécifiquement à l'utilisation de matières alternatives dans la production de ciment, avant cuisson du clinker comme constituant du cru (sables de béton concassé SBC ou Résidus d'Épuration des Fumées d'Incinérateurs de Déchets Non Dangereux REFIDND) ou comme addition lors de la fabrication de ciments composés (sables de béton concassé).

B- Valorisation de laitiers d'aciérie de conversion

B.1- Introduction

Les laitiers d'aciérie de conversion (LAC) ou « Basic Oxygen Furnace slag » (BS) sont des co-produits de l'industrie sidérurgique. Ils sont obtenus après décarburation de la fonte par injection d'oxygène dans un convertisseur. Selon le type d'insufflation d'oxygène, les LAC sont soit de type LD (Linz-Donawitz, injection par le haut) soit de type LWS (Loire-Wendel-Sprunk, injection par le bas).

Au cours du procédé d'affinage, de la chaux vive est ajoutée dans le convertisseur afin d'éliminer les éléments chimiques indésirables tels que le phosphore, le silicium et les sulfures et de protéger les briques réfractaires du convertisseur. Les oxydes obtenus lors de la conversion conduisent à la formation d'un laitier $\text{CaO-SiO}_2\text{-FeO}$ de densité plus faible que l'acier liquide et qui est donc séparé par gravimétrie. Les laitiers sont alors coulés en masse dans des fosses à l'air libre.

Les caractéristiques physiques et mécaniques de ces matériaux sont particulièrement intéressantes dans le domaine de la construction des chaussées, notamment si l'on s'intéresse à la résistance à l'usure ($\text{MDE} = 6$ à 12), à la fragmentation (LA entre 10 et 20) et aux

coefficients de polissage accéléré (CPA entre 0,45 et 0,55) mentionnés dans la littérature [Panis, 1984 ; Alexandre *et al.*, 1993 ; Motz *et al.*, 2000]. Malgré ces caractéristiques géotechniques intéressantes, ces laitiers sont peu valorisés en raison principalement du taux de chaux vive qu'ils renferment en leur sein qui engendre une instabilité dimensionnelle en présence d'eau [Mikhail, 1995]. La réaction d'hydratation de la chaux vive en chaux éteinte entraîne en effet une expansion volumique de 93%. Cette importante quantité de CaO libre dans les laitiers résulte de l'apport « excédentaire » de chaux lors de l'affinage de la fonte en fusion dans le convertisseur. Cette chaux libre se présente sous différentes formes de nodules de taille variée, incluse dans les grains. Pour que ces matériaux puissent être utilisables comme granulats, la réduction de la quantité de la CaO libre et MgO est incontournable, soit par vieillissement (à l'air, accélération par arrosage), soit par la neutralisation ou traitement des laitiers à l'état chaud. Ces méthodes demandent un investissement tant en personne que dans un point de vue technologique, ce qui rend les laitiers valorisés moins compétitifs que des granulats naturels.

D'un point de vue composition chimique, ces matériaux sont majoritairement composés d'oxyde de calcium CaO (40-45%), de silice SiO₂ (10-15%), d'oxyde de fer Fe₂O₃ (25-30%), d'oxyde de manganèse MnO (5-7%), d'oxyde de magnésium MgO (2-8%) et des oxydes de phosphore P₂O₅ et d'aluminium Al₂O₃ en plus faible quantité (1 à 2%). Ces oxydes sont combinés principalement sous forme de bélite C₂S, qui peut exister sous différentes variétés allotropiques, de wüstite Fe_{1-x}O, plus ou moins substituée avec CaO et MnO sous forme de solution solide, de ferrite Ca₂Fe₂O₅ substituée partiellement avec de l'aluminium, et de la chaux libre [Boudonnet, 1994 ; Thomas, 2001].

Le diagramme ternaire CaO-SiO₂-Al₂O₃ (Figure 1) permet de schématiser les positions relatives des domaines de composition pour ces matériaux et de les comparer par rapport aux autres matériaux du génie civil.

- 1- Verres
- 2- Basaltes
- 3- Pouzzolanes
- 4- Laitier H F
- 5- Clinker Portland
- 6- Laitier LD
- 7- Chaux
- 8- Cendres silico-alumineuses
- 9- Cendres sulfo-calciques
- 10- Ciments alumineux

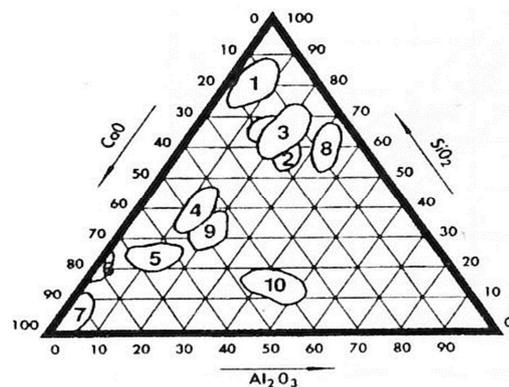


Figure 1 : Diagramme ternaire CaO-SiO₂-Al₂O₃

Ces matériaux ont une composition chimique proche du clinker, toutefois leur composition minéralogique est bien différente : bien qu'ils aient un pouvoir hydraulique latent de par la présence du silicate bicalcique, ils renferment une importante quantité de minéraux inertes d'un point de vue hydraulique (oxyde de fer et ferrite de calcium).

Ainsi de par leurs bonnes propriétés mécaniques et par leur composition chimique ces matériaux pourraient trouver une voie de valorisation intéressante soit :

- *Sous forme de granulats en techniques routières*, sous réserve de la maîtrise de la teneur en CaO libre et du gonflement associé. Une méthode prometteuse de la valorisation de ces matériaux à teneurs en chaux et magnésie variables est de les mélanger avec des granulats inertes en optimisant la répartition granulométrique de façon à absorber l'expansion des grains de laitier dans les vides, s'il y a hydratation de la chaux vive. Ce mémoire ne présentera qu'une partie de ces travaux de recherche, à laquelle j'ai spécifiquement contribué, et qui porte sur la caractérisation et l'étude de la dégradation des grains de LAC en milieu aqueux.

- *Soit sous forme de constituant d'un liant hydraulique routier*, de par la présence de silicate bicalcique et de la chaux vive qui favoriserait l'hydratation et l'activation d'autres produits tels que les laitiers de haut-fourneau.

Les travaux de recherche ont donc été menés selon ces deux axes dans le cadre de deux thèses CIFRE, l'une avec la Société Lorraine d'Agrégats (SLAG) [*Thèse DAO (2010)*] et la seconde avec la société Holcim [*Thèse BELHAJ (2010)*].

La valorisation des laitiers d'aciérie de conversion demande au préalable une caractérisation physico-chimique approfondie de leurs propriétés, afin d'avoir une bonne connaissance de leur composition chimique, leur variabilité et leur réactivité chimique. Cette étude s'est portée sur des laitiers de type « LWS » et présente, dans une première partie, les résultats des laitiers étudiés dans le cadre des deux thèses. La caractérisation physico-chimique a fait appel à de nombreuses techniques comme la fluorescence X, la diffraction des rayons X, l'analyse thermogravimétrique couplée à l'analyse thermique différentielle, des extractions sélectives, etc.

Les essais spécifiques nécessaires à l'utilisation de ces matériaux comme granulats ou en tant que composant d'un liant hydraulique seront ensuite détaillés dans une deuxième et troisième partie, respectivement.

B.2- Caractérisation chimique des laitiers d'aciérie

Dans le cadre de l'étude menée sur la valorisation de ces matériaux comme granulats de chaussées, trois laitiers de conversion LWS de « fraîches productions » ont été étudiés : l'un est un mélange de laitiers issus de plusieurs productions d'aciers (pratique habituelle de l'aciérie), les deux autres proviennent chacun d'une production spécifique et diffèrent de par leurs teneurs en CaO libre ; ils seront référencés respectivement BS1, BS2 et BS3.

Dans le cadre la seconde thèse, trois types de laitiers ont été analysés, ils proviennent de différents sites de production et de différentes coulées : le premier nommé B se présente sous la forme d'une grave 0/50 riche en éléments fins ; deux échantillons de cette origine ont été fournis, ils diffèrent par leur « fraîcheur » de production et seront dénommés BF et BW pour la fraîche et vieille production, respectivement. Le second laitier, dénommé C, est également hétérogène en granulométrie mais la partie fine est moins importante. Deux échantillons de fraîche production (CF) et de vieille production (CW) ont été également

fournis. Enfin le laitier de production spécifique avec une forte teneur et une faible teneur en CaO libre produit spécifiquement pour la première étude a été utilisé ici également, il sera noté DL et DH pour les laitiers plus pauvres et plus riches en CaO, respectivement.

Après refroidissement en fosse, reprise, déferrailage et criblage/concassage, les matériaux se présentent sous la forme d'un tout-venant 0/60 au sein duquel les grains ont des faciès variés, allant de compact à caverneux. Comme ces matériaux contiennent de la chaux vive réactive qui peut s'hydrater ou carbonater, toutes les analyses (fluorescence X, diffraction des rayons X, DRX, etc.) ont été réalisées sur une fraction fraîchement et spécifiquement broyée pour l'analyse (fraction 0-125 μ m).

B.2.1- Composition chimique et minéralogique

La composition en oxydes des laitiers d'aciérie mesurée par fluorescence X sur des produits fraîchement broyés issus d'un mélange de grains des différents faciès et de différentes tailles est reportée dans le Tableau 2.

	BS1	BS2	BS3	BF	BW	CF	CW	DL	DH
Na ₂ O	0,01	0,13	0,13	-	-	-	-	-	-
MgO	5,98	6,10	7,62	2,46	2,64	4,47	5,52	6,03	7,45
Al ₂ O ₃	1,45	1,74	2,33	2,09	1,76	1,89	1,87	1,72	2,09
SiO ₂	8,88	13,28	11,39	9,73	10,00	10,77	8,65	13,07	11,29
P ₂ O ₅	1,91	2,43	2,11	1,33	1,39	1,38	1,40	2,37	2,04
SO ₃	0,21	0,46	0,50	0,38	0,35	0,43	0,40	0,41	1,15
K ₂ O	-	0,01	0,01	-	-	-	-	-	0,01
CaO	43,46	40,60	40,94	43,51	43,43	45,05	40,11	41,71	42,90
TiO ₂	0,78	0,90	0,75	0,50	0,53	0,53	0,51	0,87	0,74
Cr ₂ O ₃	0,12	0,23	0,20	0,07	0,08	0,20	0,31	0,20	0,19
MnO	3,59	4,29	3,78	2,21	2,21	2,61	2,04	4,14	3,69
Fe ₂ O ₃	32,66	30,80	29,80	29,16	29,31	31,95	30,80	29,31	28,29
PAF	< 0,5	< 0,5	< 0,5	8,48	8,24	1,08	8,32	< 0,5	< 0,5

Tableau 2 : Analyse chimique par fluorescence X des LAC étudiés

Ces matériaux contiennent majoritairement CaO, Fe₂O₃ et SiO₂, en quantités proches pour les différents laitiers. Ces oxydes représentent à eux seuls plus de 80% des éléments présents. On trouve aussi, en faibles quantités, MgO, MnO, Al₂O₃ et P₂O₅, ainsi que des traces de TiO₂, V₂O₅, SrO et Cr₂O₃. Une bonne reproductibilité des teneurs est observée sur les laitiers identiques (BS2/DL et BS3/DH), bien qu'ils aient été analysés à une période différente.

La seule différence significative sur ces diverses analyses 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, la perte au feu est plus importante pour l'échantillon vieilli, qui s'explique par l'hydratation et la carbonatation de ces matériaux, et plus particulièrement de la teneur en CaO libre en leur sein, au cours du vieillissement. On ne retrouve pas cette observation sur l'échantillon d'origine B, pour lequel la perte au feu est importante dans les deux cas alors que ces 2 matériaux diffèrent également par leur

« fraîcheur » de production. Elle peut indiquer une composition chimique différente et/ou un âge supérieur à celui des échantillons C, ce qui sera vérifié par d'autres techniques un peu plus loin.

Afin d'étudier une éventuelle irrégularité de composition en fonction de la taille des grains, l'analyse chimique a également été effectuée sur une seule variété de laitier (BS1) mais de tranches granulaires différentes (0/20, 8/20 et 4/8). Les analyses ont montré une composition chimique quasi identique quelle que soit la taille. Ces mêmes essais réalisés sur les laitiers BS2 et BS3 ont abouti aux mêmes conclusions.

L'étude minéralogique des phases cristallisées a été réalisée sur des échantillons fraîchement broyés. A titre d'exemple, les diffractogrammes obtenus sur les 3 LAC dénommés BS sont présentés sur la Figure 2. Les phases majoritaires sont le silicate de calcium C_2S (variété β), le ferrite de calcium C_2F et la wüstite $Fe_{1-x}O$. On observe aussi de la chaux libre (CaO) et, dans une moindre mesure, de la chaux hydratée $Ca(OH)_2$ et de la calcite ($CaCO_3$). MgO et MnO n'apparaissent pas car ils sont vraisemblablement associés en solution solide à $Fe_{1-x}O$. D'ailleurs, les raies de ce composé sont légèrement décalées par rapport à l'angle 2θ de référence. De même, Al_2O_3 est combiné à C_2F (Brownmillerite ou $Ca_2(AlFe)_2O_5$). C_3A et C_4AF n'ont pas été détectés. Aucun halo vitreux n'est observé sur les diffractogrammes ce qui indique que ces matériaux sont bien cristallisés et ne présentent pas de phase vitreuse. Sur les autres laitiers, on peut également noter la présence en très faible quantité de quartz SiO_2 et de magnétite Fe_3O_4 , qui est confirmée par le comportement magnétique de ces matériaux, attirables à l'aimant.

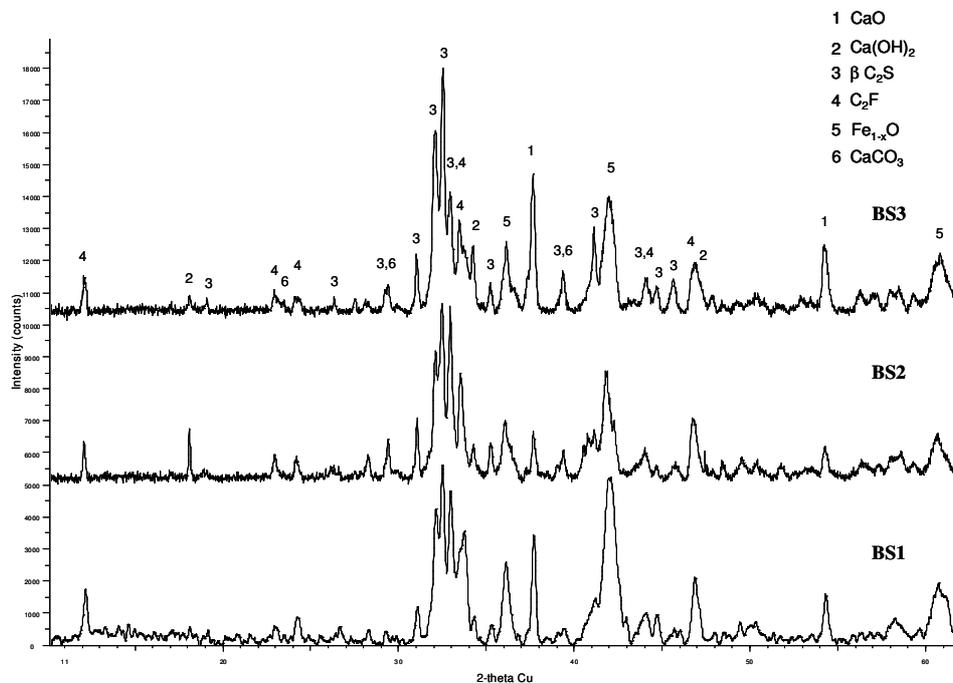


Figure 2 : Analyses DRX de trois laitiers d'aciérie ($K\alpha$ Cu, $\lambda=1,54506\text{\AA}$)

Pour les laitiers de même origine mais de « fraîcheur de production » différente (ex : échantillon C), les principales différences observées entre les diffractogrammes résident dans les phases calciques : les teneurs en calcite et en portlandite sont plus importantes pour CW que pour CF, aux dépens de la chaux vive. La présence en quantité plus importante de la portlandite est due à l'hydratation de la chaux vive CaO et du silicate bicalcique C₂S ; les intensités des raies de diffraction de ces derniers composés sont d'ailleurs moins intenses, et la présence en plus grande quantité de calcite est due à la carbonatation dans le temps de la portlandite.

Par ailleurs la caractérisation minéralogique du laitier d'origine B montre que ce matériau est riche en chaux éteinte et pauvre en C₂S. Ceci explique ainsi la perte au feu élevée mesurée sur l'échantillon de fraîche production et ceci laisse penser que la chaux ne s'est combinée que partiellement lors de la fabrication à haute température de la fonte et du laitier associé.

L'étude de l'influence de la taille des grains sur la composition minéralogique a également été menée par diffraction des rayons X. Les diffractogrammes sont quasiment identiques et confirment une bonne homogénéité du matériau, quelle que soit la tranche granulaire considérée et confirment ce qui a déjà été constaté lors de l'analyse chimique par fluorescence X. On peut cependant noter une intensité de pics de diffraction de la chaux vive plus intense pour la tranche 8/20, que pour les autres tranches granulaires, ce qui peut s'expliquer par une réactivité plus importante des matériaux fins avec la vapeur d'eau ou le dioxyde de carbone présent dans l'air, diminuant ainsi la teneur en CaO vive au sein des matériaux.

B.2.2- Analyse par la microsonde Castaing

Des analyses à la microsonde de Castaing ont été réalisées sur sections polies, afin d'obtenir la répartition spatiale des phases, associée à la détermination précise de leur minéralogie. L'examen a été réalisé sur des coupes métallographiques, obtenues après enrobage des échantillons dans une résine époxy, dont une face est soigneusement polie au moyen de papiers de carbure de silicium de granulométries de plus en plus fines. Afin de préserver les espèces hydrolysables ou hydrosolubles, les échantillons ont été polis à sec.

La Figure 3 présente quelques clichés réalisés sur les trois laitiers dénommés BS. Les phases apparaissent d'autant plus claires que leur densité est élevée. Ont pu être identifiés ainsi, par la teinte et par analyse spectrométrique, « FeO » (avec MnO et MgO en solutions solides), C₂F (avec Al), C₂S, CaO, CSH, Ca(OH)₂ et des pores. Mais cette analyse révèle surtout l'extrême imbrication des phases, jusqu'aux tailles les plus fines (< 0,1 µm). Chaque grain apparaît comme un assemblage compact des différentes phases et les structures observées sont très variées. Les plages d'apparence homogène peuvent atteindre quelques microns (BS2-3, BS3-1), voire dizaines de microns au maximum (BS1-1, BS2-1, BS2-2, BS3-2). Mais, dans leur grande majorité, elles sont inférieures au micron.

A l'analyse, ces phases se révèlent être le plus souvent « contaminées » par un ou plusieurs autres éléments. Les phases de silicate de calcium sont homogènes avec un rapport Ca/Si qui varie de 1,8 à 3,5 (moyenne de 2,4). Ces valeurs montrent que C₃S peut être également présent dans ces matériaux comme le mentionnent certains auteurs mais en quantité trop faible pour pouvoir être détectée par diffraction des rayons X (de plus il y a recouvrement des pics de diffraction entre ceux de C₂S, de C₂F et de C₃S, ce qui rend l'identification difficile). La principale impureté dans ces phases est le phosphore (ce qui a été confirmé également par analyse par microscopie électronique en transmission), qui confirme la stabilité du polymorphe β du C₂S.

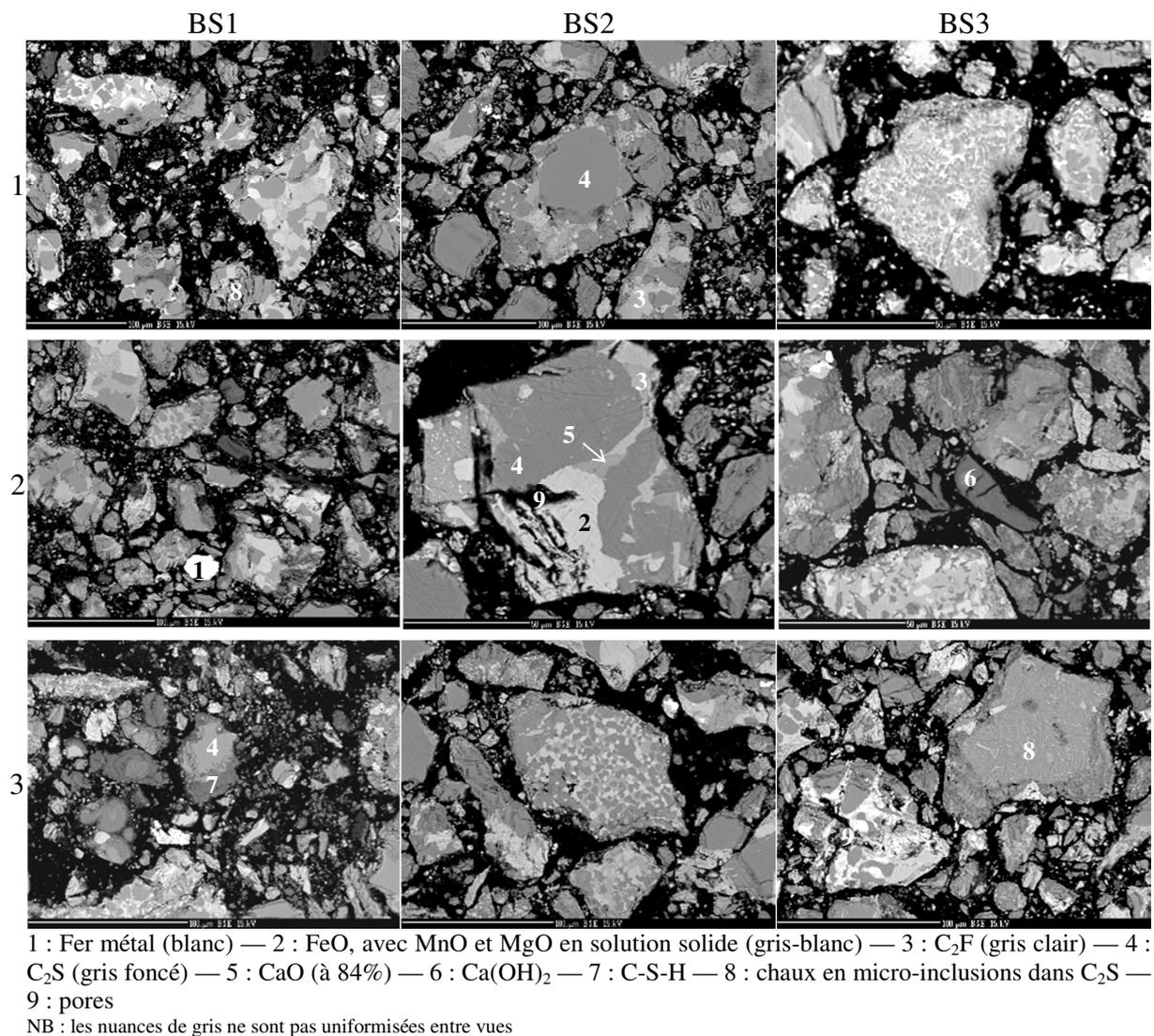


Figure 3 : Micrographies à la microsonde de Castaing des échantillons de laitiers

La chaux libre apparaît parfois sous forme de grains micrométriques, confinés au sein des autres phases (BS2-2). On la trouve aussi sous forme de grains rendus indépendants par le broyage – cette chaux pouvant être alors éteinte (BS3-2), ou bien sous forme de micro-inclusions associées à C₂S (BS3-3). Des grains de C₂S peuvent être partiellement hydratés en C-S-H (BS1-3). Enfin, comme signalé précédemment, on trouve à ces échelles des zones poreuses au sein des grains (BS2-2, BS3-3, par exemple).

Ces analyses mettent en évidence la forte imbrication des grains entre eux. Elle montre également que la chaux CaO, très fine, se présente sous forme de grains le plus souvent piégés dans la matière, ce qui la rend plutôt difficilement accessible à l'eau ou à l'air.

B.2.3- Teneur en chaux libre

La méthode d'extraction à l'eau sucrée (Méthode Leduc) a été adoptée car elle permet d'estimer de façon rapide et fiable la quantité de chaux (CaO + Ca(OH)₂). La méthode consiste à complexer les ions calcium Ca²⁺ de la chaux par du saccharose (C₁₂H₂₂O₁₁). Les ions OH⁻ libérés en solution, par dissolution de l'hydroxyde de calcium Ca(OH)₂, sont dosés par de l'acide chlorhydrique en présence de phénolphtaléine comme indicateur coloré. Les analyses ont été effectuées sur la fraction inférieure à 80 µm issue du broyage de gros grains, immédiatement après broyage. Le Tableau 3 regroupe les teneurs moyennes obtenues par dosage.

	BS1	BS2	BS3	BF	BW	CF	CW	DL	DH
% CaO (Leduc)	7,5 à 8,2	6,7	10,2	15,2	13,5	6,8	7,8	5,5	10,3

Tableau 3 : Teneurs moyennes en chaux des laitiers d'aciérie

BS3 (ou DH) a une teneur plus riche en chaux libre que BS2 (ou DL) ; rappelons que ces matériaux sont issus d'une coulée spécifique, à teneur en chaux constante. BS1, issu de plusieurs coulées, a une teneur variable, intermédiaire à celle des 2 précédentes. Il est nécessaire de compléter ce dosage par des analyses thermogravimétriques afin de différencier la chaux vive et la chaux éteinte. Les échantillons BF et BW montrent par exemple une forte teneur par la méthode Leduc qui est due à la forte proportion de portlandite dans ces matériaux, qui avait été détectée par diffraction des rayons X précédemment.

B.2.4- Teneur en magnésie libre

L'oxyde de magnésium MgO possède une évolutivité plus importante encore que celle de CaO. Cet élément n'apparaît pas dans l'analyse minéralogique bien que l'analyse chimique en révèle la présence. Son dosage a été réalisé selon la norme EN 1744-1, dont le principe est basé sur double dosage : l'extraction de CaO et MgO est effectuée par une solution d'éthanol, sous agitation pendant 30 minutes à 70°C. La teneur en ions (Ca²⁺ + Mg²⁺) est déterminée par titrage complexométrique par de l'EDTA en présence de noir eriochrome T (NET) comme indicateur coloré. La même extraction est effectuée sur un autre échantillon de poudre et le filtrat est dosé par EDTA en présence de calcon comme indicateur coloré dont le virage apparaît une fois que tous les ions Ca²⁺ sont complexés. La différence entre les 2 dosages donne la valeur de la teneur en MgO. La teneur obtenue est insignifiante pour les 3 laitiers étudiés, confirmant ainsi l'association vraisemblable de cet oxyde avec Fe_{1-x}O.

Tous ces essais de caractérisation ont été menés dans le cadre de ces deux études. Des essais de caractérisation plus spécifiques propres aux usages envisagés ont été réalisés et seront détaillés dans la suite ce travail.

B.3- Etude de la dégradation des grains en vue de la valorisation des LAC en tant que granulats pour chaussées [P4, P5, P6, AC17, AC10, AF6]

B.3.1- Introduction

Afin de pouvoir étudier l'expansion volumique des laitiers d'aciérie due à l'hydratation et/ou la carbonatation de la chaux présente au sein de ces matériaux, il est également nécessaire de bien connaître leurs propriétés physiques (masses volumiques et porosité), ainsi que les teneurs en CaO libre en fonction de la taille des granulats et l'évolution de la teneur dans le temps. L'étude et la dégradation volumique de ces matériaux en milieu aqueux sera ensuite abordée dans le paragraphe suivant.

B.3.2- Propriétés physiques

B.3.2.1- Masse volumique absolue (MVA)

La masse volumique absolue MVA (Tableau 4) des trois laitiers a été mesurée au pycnomètre en présence de white spirit, sur des poudres finement broyées ($< 40 \mu\text{m}$) et séchées sous vide, issues de mélanges représentatifs des différents faciès de grains.

	BS1	BS2	BS3
Fraîchement broyé (kg.m^{-3})	3670	3770	3784
Après conservation à l'air durant plusieurs jours (kg.m^{-3})	2745 à 3558		-

Tableau 4 : Masse volumique absolue (MVA) des LAC étudiés

Les valeurs élevées s'expliquent par la présence non négligeable d'oxyde de fer. La mesure a été reconduite sur les mêmes poudres conservées à l'air durant plusieurs semaines à plusieurs mois. Les résultats complètent le Tableau 4 (fourchette de valeurs). Il montre que la MVA diminue substantiellement, indiquant une certaine évolutivité physique et minéralogique du matériau due, comme précisé précédemment, à l'hydratation/carbonatation de certains composés comme la chaux, les silicates de calcium, etc. de densité plus faible lorsqu'ils sont hydratés ou carbonatés.

B.3.2.2- Masse volumique réelle (MVR)

Les LAC se présentent sous différentes formes : certains sont denses, d'autres très caverneux. Les masses volumiques réelles mesurées présenteront ainsi une forte variabilité en fonction du type de granulats utilisé et il sera ainsi difficile d'avoir une valeur fiable et représentative de la masse volumique réelle MVR de ces matériaux.

Pour pallier ce problème, les grains de LAC, préalablement séchés, ont été enrobés par une couche de paraffine. Comme le liquide est non mouillant, l'enveloppe formée épouse fidèlement le volume réel du grain, sans pénétrer dans les pores ouverts. La masse volumique réelle apparente a été mesurée sur des grains individuels de LAC et est donnée par la formule (Eq. 1) :

$$\text{MVR} = 1000 \frac{M_s}{\frac{M_{sp} - M'_{sp}}{\rho_w} - \frac{M_{sp} - M_s}{\rho_p}} \quad \text{Eq. 1}$$

- Avec :
- M_s la masse dans l'air du grain sec (g)
 - M_{sp} la masse dans l'air du grain sec enrobé de paraffine (g)
 - M'_{sp} la masse dans l'eau du grain sec enrobé de paraffine (g)
 - ρ_w et ρ_p la masse volumique de l'eau et de la paraffine, respectivement (g.cm^{-3})

Les mesures ont été faites sur des tranches granulaires élémentaires obtenues après quartage et tamisage d'un échantillon représentatif de chaque LAC. Pour BS1, trois classes ont été choisies : 10/12,5 ; 25/31,5 ; 50/63 avec un effectif n de 1020, 270 et 180 grains, respectivement. Pour BS2 et BS3, seule la classe 25/31,5 a été retenue, avec un effectif n de 120 grains pour chacune. Tous les grains ont été numérotés. Les résultats statistiques sont donnés Figure 4.

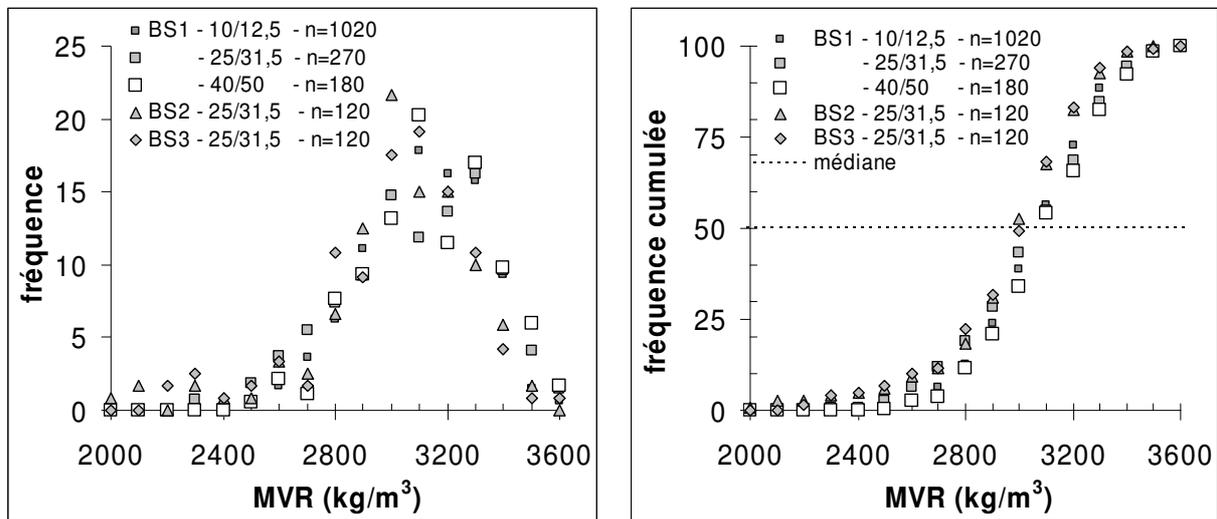


Figure 4 : Répartition de la masse volumique réelle MVR des grains des différents LAC

On constate que la MVR des grains varie entre 2500 et 3600 kg/m^3 , selon une distribution gaussienne et de façon assez similaire quelles que soient la taille des grains et l'origine des produits. Le Tableau 5 donne les valeurs numériques associées à l'étude statistique. La MVR moyenne des trois matériaux est de 3157, 3071 et 3069 kg/m^3 , pour BS1, BS2 et BS3 respectivement. Ces valeurs sont sensiblement plus élevées que celles de la majorité des granulats naturels. La porosité intragranulaire (n_{intra}), estimée à partir de MVA et de MVR varie par conséquent entre 0,5 à 45% environ, avec une moyenne de 14, 18,6 et 18,8 % pour BS1, BS2 et BS3 respectivement.

	BS1						BS2		BS3	
	10/12,5		25/31,5		50/63		25/31,5		25/31,5	
	MVR	n _{intra}	MVR	n _{intra}	MVR	n _{intra}	MVR	n _{intra}	MVR	n _{intra}
Moyenne	3149	14,2	3139	14,5	3184	13,2	3071	18,6	3069	18,8
Ecart type	217	6,1	243	6,6	223	6,1	274	7,3	266	7
Médiane	3160	13,9	3172	13,6	3172	13,6	3080	18,3	3109	17,7
Maximum	3688	37,4	3652	36,4	3635	30,6	3547	44,8	3651	40,8
Minimum	2298	0,1	2334	0,5	2545	1	2083	0,6	2239	0,3

Tableau 5 : Etude statistique de la masse volumique réelle (MVR en kg/m³) et de la porosité intragranulaire (n_{intra} en %) des LAC étudiés

En raison de leur petite taille, l'enrobage à la paraffine des 1020 grains de la classe 10/12,5 (BS1) n'a pu être réalisé. Leur MVR individuelle (MVR_i) a toutefois été estimée à partir de leur masse rapportée au volume de la sphère de diamètre moyen de la classe, soit (10+12,5)/2=11,25 mm. La répartition obtenue, elle aussi gaussienne, donne une MVR moyenne de 3169 kg/m³, confirmant ainsi la similitude statistique de cette propriété à celle des autres classes. Mais l'étendue est nettement plus grande, en raison principalement des différences de forme - et donc de volume - qui existent au sein d'une classe de grains de même grosseur. En première approximation, MVR_i a alors été calculée en tenant compte d'un volume proportionnel à la masse, déduit de l'étendue maximale des MVR observées sur les autres classes, selon la relation (Eq. 2) :

$$MVR_i = \frac{M_i}{\frac{M_{\min}}{MVR_{\min}} + \left(\frac{M_{\max} - M_{\min}}{MVR_{\max} - MVR_{\min}} \right) \left(\frac{M_i - M_{\min}}{M_{\max} - M_{\min}} \right)} \quad \text{Eq. 2}$$

avec - M_i la masse du grain i (g)
- M_{min} et M_{max} la masse du grain le plus léger et le plus lourd de la classe (g)
- MVR_{min} et MVR_{max} la masse volumique la plus faible et la plus forte de la classe, extrapolées de celles observées sur les autres classes de BS1 (kg/m³).

La distribution obtenue est très comparable à celle des autres classes de BS1 ou des autres laitiers (Figure 4). Les valeurs numériques complètent le Tableau 5. On notera également qu'il n'y a pas, pour les classes granulaires étudiées, une augmentation de la MVR lorsque la taille des grains diminue, ce qui laisse supposer une porosité intragranulaire moyenne quasi-constante à toutes les échelles.

B.3.3- Teneur en CaO libre selon la taille et évolutivité des LAC dans le temps

B.3.3.1- Evolution de la teneur en CaO libre selon la taille et au sein des granulats

Afin de connaître d'une part la variation de la teneur en chaux libre au sein des granulats (taux de chaux au cœur ou en périphérie) et d'autre part l'évolution de la teneur en CaO libre en fonction de la taille des granulats, deux dosages spécifiques ont été réalisés sur l'échantillon BS1. Les granulats ont été fractionnés en différentes coupures : 0/4 ; 4/8 ; 8/20 ; 12,5/16 ; 20/25 et 25/31,5.

Pour les coupures les plus grosses (supérieures à 12,5 mm), les grains ont été meulés en périphérie. Les poudres issues du meulage, ainsi que les grains restant correspondant au cœur de ces matériaux, ont été broyés puis tamisés à 80 µm avant dosage. Les teneurs obtenues sont reportées dans le Tableau 6.

Position au sein du grain	Périphérie			Cœur		
	Fraction granulaire (mm)	12,5/16	20/25	25/31,5	12,5/16	20/25
CaO (%)	4,55	5,06	4,27	4,64	6,29	5,95
CaO moyenne (%)	4,62			5,63		

Tableau 6 : Teneurs en CaO libre au sein des LAC

Les résultats montrent que la teneur en CaO libre est supérieure au cœur des matériaux à celle en périphérie, quelle que soit la fraction granulaire, ce qui indique que la chaux au cœur est moins accessible à l'eau et au dioxyde de carbone présents dans l'air.

Pour l'étude de la teneur en chaux en fonction de la taille des granulats, les différentes fractions ont été broyées en poudre et tamisées à 80 µm juste avant le dosage. Les valeurs sont reportées dans le Tableau 7.

Coupure	0/4	3,15/4	4/8	8/20	12,5/16	20/25	25/31,5
CaO (%)	5,12	5,93	4,97	4,99	4,35	5,68	5,11
CaO moyenne (%)	5,16						

Tableau 7 : Teneurs en CaO libre au sein des LAC

On peut constater qu'il n'y a pas de relation entre le taux de chaux libre et les fractions granulaires, ce qui indique que la chaux est uniformément répartie au sein de ces matériaux.

Les différentes analyses chimiques (teneur en chaux libre, en CaCO₃ déterminées par calcimétrie, analyses ATG/ATD) réalisées sur les mêmes laitiers fraîchement broyés puis conservés plusieurs mois sous forme de poudre ont montré une forte variabilité et évolutivité de ces matériaux, qui est d'autant plus importante que la teneur en CaO libre initiale est forte. Une hausse de la teneur en portlandite et en calcite est observée avec une chute concomitante de la teneur en CaO libre. Des essais spécifiques ont été réalisés sur BS2 et BS3 pour apprécier l'importance de ces phénomènes. Seuls les résultats de BS3 seront présentés ici.

B.3.3.2- Evolutivité dans le temps des laitiers d'aciérie

Ils ont consisté à concasser des matériaux compacts de classe granulaire 25/31,5 et de préparer 3 classes granulaires à l'issue de ce concassage : 0/40µm, 40/80µm et 80/125µm. Après broyage et tamisage, les produits ont subi une dessiccation sous vide. Les teneurs en CaO libre (méthode Leduc) et en CaCO₃ (calcimétrie) ont été déterminées à l'issue de cette étape et après conservation des échantillons 3 jours à l'air ambiant, à 20°C. Les résultats sont présentés (Figure 5a) en fonction de la surface spécifique Blaine (cm²/g) mesurée parallèlement (les valeurs obtenues sont de l'ordre 600, 800 et 1900 cm²/g pour les fractions 0,08/0,125 ; 0,04/0,08 et 0/0,04 respectivement). Il s'agit de teneurs relatives ayant pour

référence la teneur en chaux ou en carbonate de calcium à un jour de la classe la plus grossière (80/125 μm).

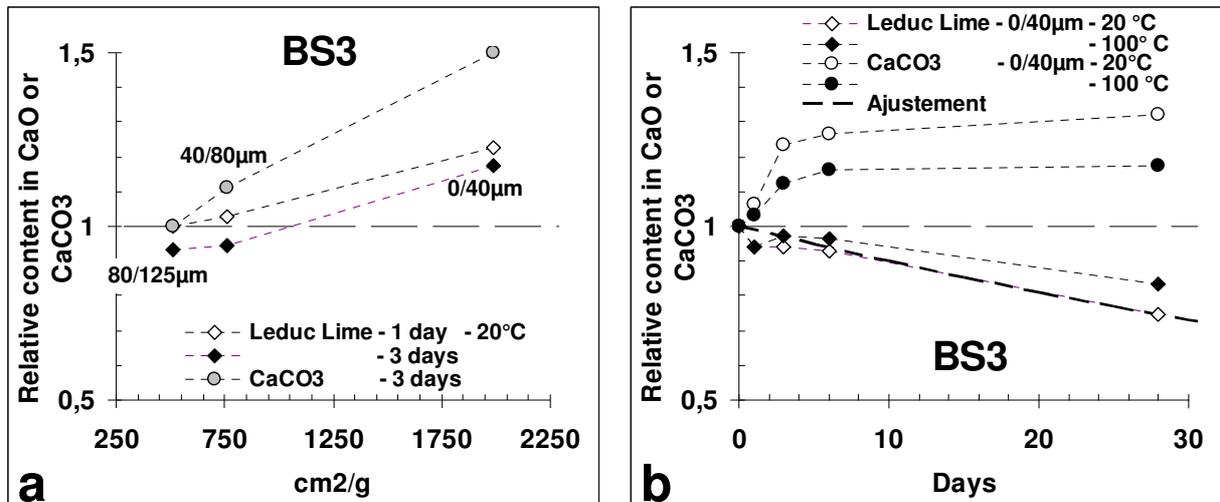


Figure 5 : Evolution de la teneur relative en CaO libre et de la teneur relative en CaCO₃ en fonction de la finesse (a) et de l'âge du produit (b)

Ces résultats montrent que :

- Les teneurs en CaO libre et en CaCO₃ augmentent sensiblement lorsque la surface spécifique augmente. Il importe donc de broyer finement les produits afin d'améliorer l'accessibilité à la chaux voire à la calcite qu'ils contiennent.
- La teneur en CaO Leduc diminue avec le temps quelle que soit la classe granulaire considérée, en raison de la carbonatation des produits (augmentation de la teneur en CaCO₃)
- La carbonatation a une action plus importante si les produits sont finement broyés.

Dans une seconde série d'expériences, des poudres broyées et tamisées à 40 μm , conservées respectivement sous vide, à l'air à 20°C et à l'étuve à 100°C, ont été soumises aux mêmes mesures, aux échéances de 1, 3, 7 et 28 jours (Figure 5b). On constate que la teneur relative en CaO Leduc diminue dès le 1^{er} jour pour les poudres conservées à l'air, parallèlement à une augmentation de la teneur en calcite. Cette diminution est plus importante à 28 jours. Ces évolutions sont accélérées à 20°C, en raison vraisemblablement de l'humidité de l'air. CaO s'hydrate plus facilement dans cet environnement pour donner Ca(OH)₂ qui évolue partiellement en CaCO₃. En première approximation, la diminution de la teneur relative en chaux libre dans le temps observée sur les LAC (CaO_R) peut être décrite par une loi exponentielle du type (voir Figure 5b) :

$$\text{CaO}_R = \exp(-k) \quad \text{Eq. 3}$$

avec :

- k un coefficient d'ajustement qui est corrélé à la perte de chaux dans le temps, fonction de la teneur en chaux libre initiale, de la taille des grains, de leur structure, de leur origine
- J l'âge du LAC

Le broyage de ces produits entraîne donc la carbonatation rapide d'une certaine fraction de la chaux qu'ils contiennent, en particulier si la conservation est faite à l'air ambiant. Pour quantifier la teneur en CaO libre des LAC, il importe par conséquent d'utiliser des poudres fraîchement broyées, tamisées à 40 μ m, séchées par action du vide (ou à 100°C), sous peine d'une sous-évaluation de la chaux libre accessible.

B.3.4- Etude de la dégradation des laitiers d'aciérie en milieu aqueux

L'hydratation de la chaux vive et sa carbonatation provoquent des expansions volumiques d'un facteur 2 et 2,2 respectivement. Au sein des LAC, lorsque cette chaux s'hydrate progressivement, ces expansions provoquent des tensions internes qui conduisent à des ruptures et à la dégradation plus ou moins importante du matériau. Une étude paramétrée de la dégradation des grains de LAC a été menée en milieu aqueux avec comme paramètres d'étude :

- la teneur en CaO vive : les essais ont été réalisés avec les 3 LAC et avec un gravillon calcaire de différente granulométrie transformé en CaO vive par calcination afin d'avoir une teneur élevée en CaO,
- la taille des grains : six coupures monogranulaires d/D ont été préparées avec les différents LAC ; pour BS1 : 10/12,5 – 25/31,5 – 50/63 ; pour BS2 et BS3 : 0,16/0,2 – 0,8/1 – 3,15/4 – 25/31,5.
- la masse volumique réelle des grains (pour celles des classes 10/12,5 – 25/31,5 et 50/63)
- la température : les échantillons ont été placés en milieu aqueux à quatre températures différentes (40, 60, 80 et 100°C) pour accélérer les réactions, sur une durée de 2 mois.

Le paramètre étudié est le taux de dégradation (D_R), défini comme étant le pourcentage volumique cumulé de grains détruits à un moment donné, c'est-à-dire dont la taille a été réduite suite au fractionnement ou à la pulvérisation de sa matière.

B.3.4.1- Protocoles opératoires

Deux modes opératoires ont été appliqués selon les coupures.

Coupures 0,16/0,2 ; 0,8/1 ; 3,15/4 (BS2 et BS3)

Pour chaque coupure et chaque température, cinq échantillons ont été préparés pour obtenir cinq mesures dans le temps, soit 60 échantillons par laitier. Les matériaux frais ont été produits par concassage puis tamisage de grains 25/50 de différents faciès, sélectionnés après quartage rigoureux. La masse par coupure a été fixée à 24, 60 et 140 grammes respectivement. Les échantillons ont été placés dans des récipients en verre immergés dans huit seaux remplis chacun de 12 litres d'eau distillée, fermant hermétiquement (un seau par LAC et par température). Ces seaux ont été placés dans des armoires thermiques régulées aux températures définies précédemment. Les mesures ont été faites à 3, 7, 14, 30 et 70 jours.

Elles ont consisté à tamiser l'échantillon d/D sur le tamis d et à calculer le taux de dégradation D_R à partir du refus séché et de la masse volumique réelle moyenne des matériaux.

Coupures 10/12,5, 25/31,5 et 50/63

Le taux de dégradation D_R a été déduit de l'observation directe des grains. Dans ce but, tous les grains ont été préalablement numérotés, pesés et leur masse volumique individuelle MRV_i a été mesurée par la méthode de la paraffine, exceptée pour la classe 10/12,5 pour laquelle elle a été déterminée selon l'équation 2. La pellicule de paraffine a ensuite été éliminée par immersion courte dans de l'eau en ébullition. Les échantillons soumis aux essais ont été obtenus après quartage rigoureux d'un prélèvement conséquent, de sorte que tous les faciès de grains soient représentés statistiquement. Ces grains ont été placés dans des seaux de 12 litres de contenance, à raison de 600 grammes environ par seau. Ces valeurs ont été choisies dans le but de suivre l'évolution de la concentration en chaux dans le bain jusqu'à la saturation éventuelle. Par ailleurs, pour chaque température, un nombre minimum de 30 grains a été utilisé pour avoir un effectif statistiquement représentatif, soit un total minimum de 120 grains par coupure et par laitier.

Tous les grains ont été répartis dans les seaux de façon déterminée, de sorte à ce qu'ils contiennent chacun un effectif quasi-uniforme de grains des différentes MVR, quelle que soit la classe granulaire et la température d'essai.

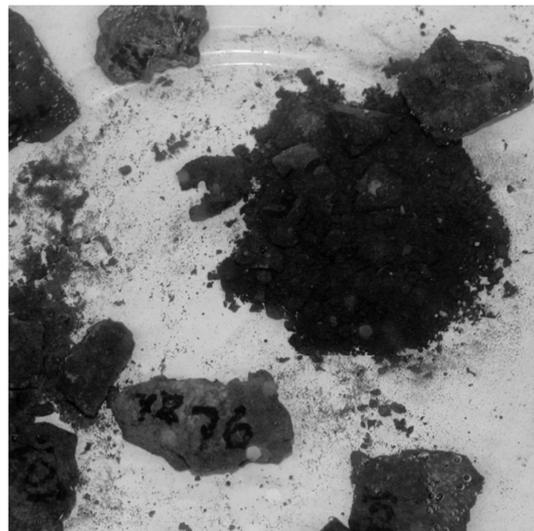
B.3.4.2- Résultats

a) Modes de dégradation

Ces essais ont montré tout d'abord que la dégradation des grains se matérialisait en général par deux modes destructifs distincts, l'un pouvant être assimilé à la fragmentation, l'autre à la pulvérisation de la matière (Figure 6).



a) Dégradation par fragmentation des grains
(grains généralement compacts)



b) Dégradation par pulvérisation des grains
(grains généralement poreux)

Figure 6 : Illustration du mode de dégradation des grains

L'étude statistique des résultats montre que les grains poreux/caverneux détruits (de faible masse volumique réelle) sont généralement pulvérisés (Figure 6b), alors que les plus compacts sont généralement fragmentés (Figure 6a).

La teneur en chaux libre joue aussi un rôle prépondérant, comme le montre par exemple la Figure 7a issue des essais à 100°C sur la fraction 25/31,5 de BS2 et BS3. En effet, au terme des essais, les grains dégradés de :

- BS3 (10,2 % de chaux libre) sont majoritairement pulvérisés, et certains ont une masse volumique supérieure à la moyenne,
- BS2 (6,7 % de chaux libre) ne sont pas majoritairement pulvérisés et ceux qui le sont ont une masse volumique inférieure à la moyenne.

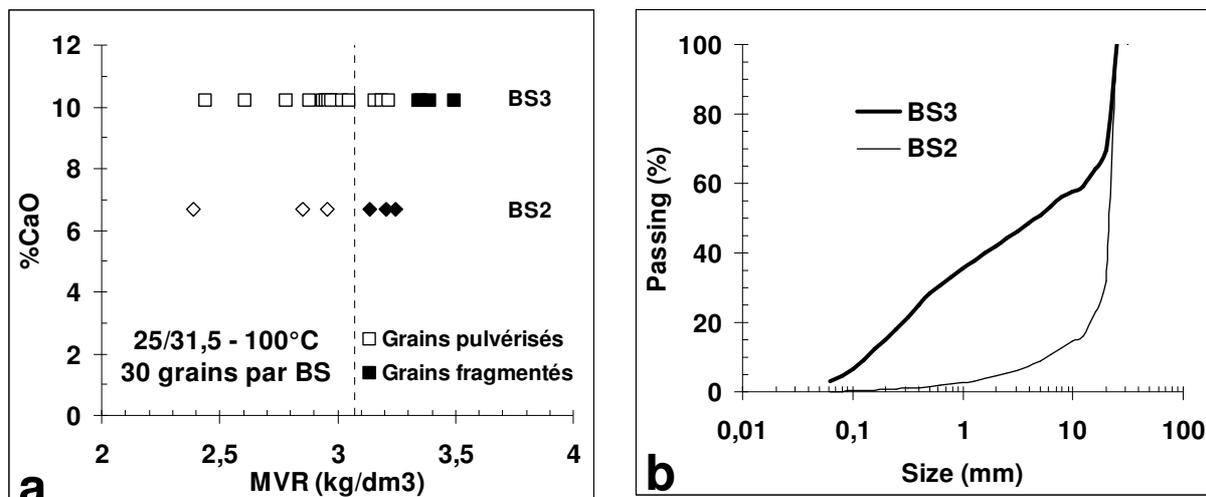


Figure 7 : Etude du mode de dégradation de la fraction 25/31,5 pour BS2 et BS3 – a) en fonction de leur MVR et de la teneur en CaO Leduc, b) granulométrie moyenne de la fraction dégradée au terme des essais, à différentes températures

De même, l'analyse granulométrique de la fraction 25/31,5 dégradée (Figure 7b) montre clairement que BS3 (le plus riche en CaO) produit bien plus d'éléments fins que BS2 au terme des essais.

Les essais menés sur les grains de chaux vive montrent qu'ils se pulvérisent intégralement en présence d'eau pour donner une poudre de grande surface spécifique, de granulométrie inférieure au micron.

b) Dégradation en fonction de la taille

La Figure 8 présente le taux de dégradation dans le temps de quatre coupures de BS3 conservées dans l'eau à 40°C et 80°C, tous faciès confondus. Pour une même température, le taux de dégradation dépend apparemment de la taille mais, dans leur ensemble, les évolutions entre coupures, températures et matériaux ne sont pas suffisamment cohérentes pour pouvoir distinguer un comportement généralisé. Les fluctuations observées n'ont pas été prises en compte et la cinétique de dégradation des grains a donc été considérée comme indépendante de la taille des grains.

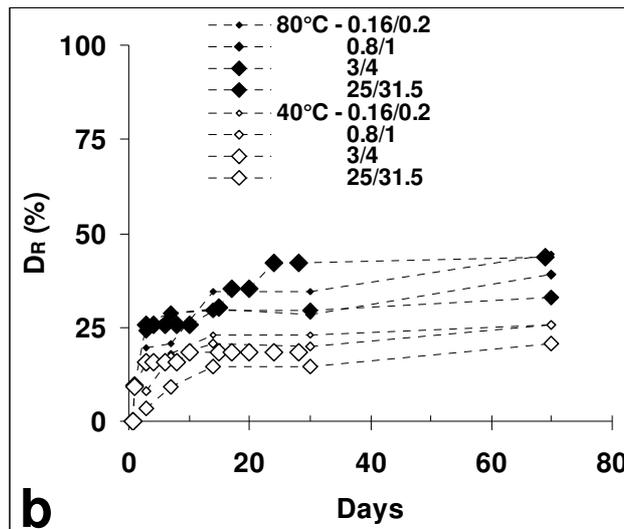


Figure 8 : Taux de dégradation des grains de BS3 dans le temps en fonction de la taille

c) Dégradation en fonction du temps/température

Les Figures 9a et 9b présentent le taux de dégradation mesuré en fonction du temps (échelle logarithmique) pour BS2 et BS3, tous faciès et toutes coupures confondus. On observe une dispersion assez forte des résultats mais, dans leur globalité, ceux-ci suivent une évolution plutôt logique, indiquant par exemple que les grains les plus riches en chaux (BS3) placés dans un bain à 100°C se dégradent bien plus vite que les grains plus pauvres en chaux (BS2) placés dans un bain à 40°C. Ces résultats ont été exploités pour établir un modèle de dégradation des BS en milieux aqueux.

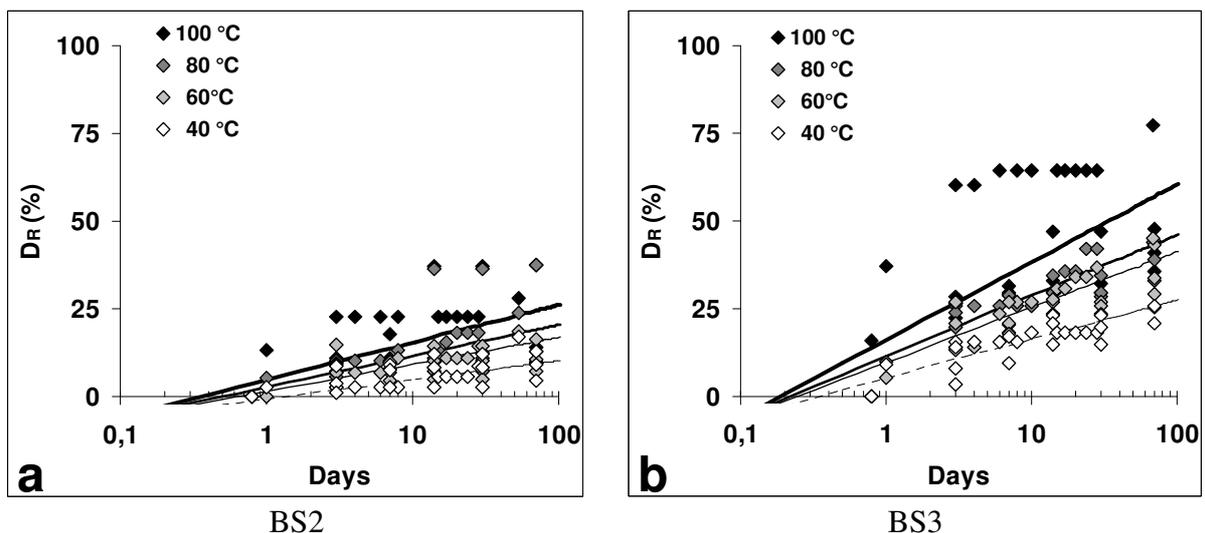


Figure 9 : Taux de dégradation dans le temps (échelle log) pour les différentes températures

d) Evolution de la concentration en chaux libérée en milieu aqueux

Parallèlement aux mesures relatives à la dégradation des grains de laitiers, des titrages de la chaux libérée dans le bain aux différentes températures ont été réalisés. A intervalle régulier, un volume de 20 ml de la solution contenue dans les seaux a été prélevé et la quantité de chaux libérée a été dosée par de l'acide chlorhydrique HCl 0,1N en présence de phénolphtaléine comme indicateur coloré.

La Figure 10a présente l'évolution de la concentration en chaux dans le bain aux différentes températures pour les échantillons BS2 et BS3 (respectivement moins riche et plus riche en CaO) et la Figure 10b représente l'évolution de la teneur en chaux pour l'échantillon BS1, aux différentes températures et en fonction de la coupure granulaire.

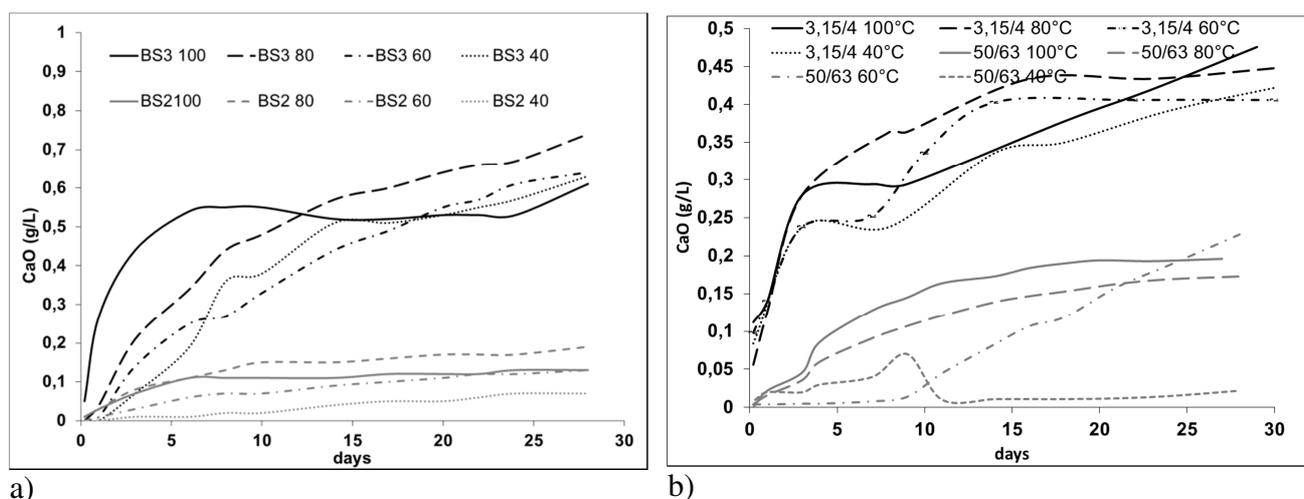


Figure 10 : Concentration en chaux dans les seaux a) en fonction de la température et de la concentration initiale en chaux et b) en fonction de la température et de la coupure granulaire

On remarque que la chaux libérée est corrélée à la teneur en chaux initiale des laitiers, quelle que soit la température : la quantité de chaux libérée par BS3 est toujours plus importante que celle de BS2 et elle l'est d'autant plus que la température est élevée. Cette observation est notamment visible à courte échéance. Dans certains cas, on peut observer l'apparition d'un palier, ce qui sous-entend un ralentissement de l'hydratation alors qu'on s'attendrait à avoir une évolution croissante de la teneur en chaux jusqu'à atteindre la limite de solubilité qui ne devrait pas avoir lieu d'après le mode opératoire employé. Cette stagnation est due au phénomène de carbonatation de la solution : la fermeture quasi hermétique n'a pas été assurée et la carbonatation de la chaux libérée a pu se produire sous l'action du CO₂ présent dans l'air. On a pu noter dans certains cas l'apparition d'une mince pellicule à la surface dans les seaux, qui a été identifiée par analyse par diffraction des rayons X comme étant de la calcite et qui confirme bien le phénomène de carbonatation.

La Figure 10b montre l'évolution de la teneur en CaO dans le bain pour les coupures 3,15/4 et 50/63. On remarque que quelle que soit la température étudiée, la concentration de la chaux libérée est d'autant plus grande et rapide que les grains sont fins. Pour les mêmes raisons que celles mentionnées précédemment (carbonatation au cours du temps), ce phénomène est d'autant plus visible aux faibles échéances.

A la fin des essais le faciès des grains a été observé par microscopie électronique à balayage. Les photographies des grains les plus fins sont présentées sur la Figure 11.

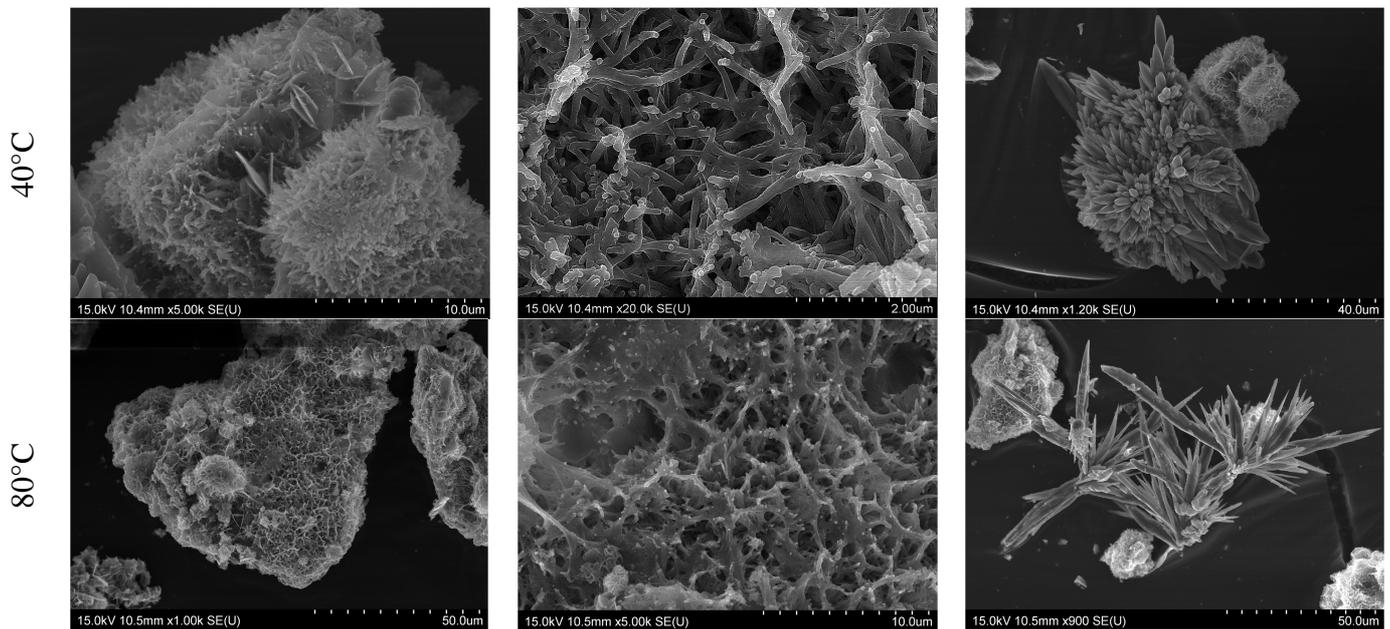


Figure 11 : Micrographies MEB des fractions les plus fines de laitier placées 30j en milieu aqueux

On remarque une hydratation des grains importante avec l'apparition d'un gel sur la surface de l'échantillon. L'analyse par spectrométrie EDS montre que ce gel renferme essentiellement les éléments Ca, Si et O ; il provient manifestement de l'hydratation de la phase C_2S du laitier. On peut noter également la présence de calcite sous forme d'aiguilles ou de baguettes. Sur les particules les plus grosses une hydratation a également été observée mais elle était nettement moins prononcée.

Les dosages de chaux en solution suivent bien l'évolution des dégradations observées précédemment.

B.3.5- Modélisation de la dégradation

La première étape a consisté à ajuster aux points expérimentaux des Figures 9a et 9b une loi simple décrivant l'évolution du taux de dégradation dans le temps. Un modèle semi-logarithmique est apparu approprié, car il a l'avantage de supposer que les grains de laitiers finissent tous par se dégrader dans un délai plus ou moins long, qui ne dépend que de la teneur en chaux. La température accélère les réactions, donc influe sur la vitesse des dégradations, mais elle ne peut déterminer un taux final ou maximal de dégradation d'un laitier d'aciérie donné. La meilleure corrélation pour l'ensemble des points expérimentaux a été obtenue avec la relation suivante (Eq. 4) :

$$D_R = r \cdot \text{LOG} \left(\frac{J}{a} \right) + b \quad \text{Eq. 4}$$

avec : - r (vitesse) la pente de la droite dans le repère semi-logarithmique,
 - J l'âge de l'observation (en jours)

- a et b sont les coordonnées d'un « point d'origine » commun de toutes les droites semi-logarithmiques. L'adoption de ce point arbitraire permet d'avoir une bonne estimation du taux de dégradation au jeune âge notamment. Les valeurs de a et b retenues sont 0,1 et -6 respectivement.

Les Figures 9a et 9b reproduisent les ajustements semi-logarithmiques obtenus (trait) sur les points expérimentaux issus de BS2 et BS3. On notera une assez forte dispersion autour de la droite moyenne pour certains points (BS3, 100°C par exemple) mais, dans l'ensemble, ce modèle apparaît globalement satisfaisant. On peut rappeler que pour une température, les points traités couvrent tous les faciès de grains sur une large plage de tailles.

Dans une seconde étape, les pentes (r) obtenues ont été rapprochées de la température (T) des bains de conservation. Pour BS2 et BS3, les évolutions s'ajustent chacune de façon satisfaisante à une droite dont l'extrapolation conduit à un point de concours situé sur l'axe des abscisses, à -25 °C environ (Fig. 12a). Cette interprétation peut paraître hasardeuse, mais elle a été confirmée par une expérience réalisée avec les gravillons 25/31,5 de chaux vive qui, mélangés à des copeaux de glace, restent intacts en deçà de -25 °C, alors qu'ils se détériorent de plus en plus rapidement lorsque la température se rapproche de 0°C. L'expérience montre donc que l'hydratation de la chaux vive ne s'arrête pas à 0°C, mais qu'elle se produit aussi en présence de glace jusqu'à une température bien plus basse, à des vitesses de plus en plus lentes toutefois. La relation proposée pour décrire l'évolution de la vitesse r de dégradation en fonction de la température T s'écrit alors (Eq. 5) :

$$v = p \cdot (T + 25) \quad \text{Eq. 5}$$

avec : - p la pente de la droite d'ajustement.

Pour BS1, les résultats obtenus sont moins probants, mais ce laitier d'aciérie est formé d'un mélange de produits à différentes teneurs en chaux (mélange de coulées).

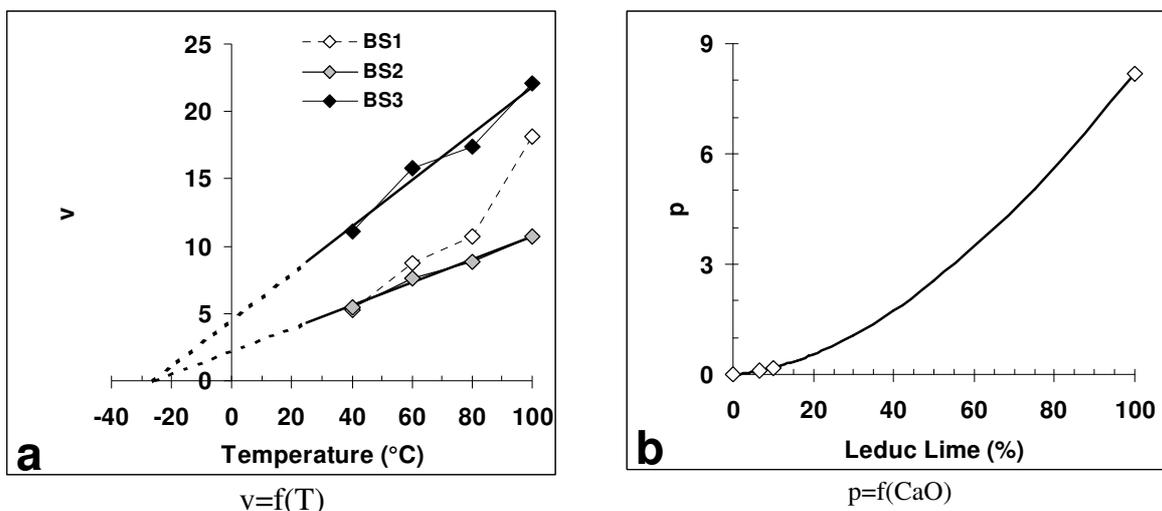


Figure 12 : Evolution de la vitesse de dégradation en fonction de la température (a) et effet de la teneur en chaux (b). Modèles.

La modélisation est alors achevée en rapprochant les valeurs de p de la teneur en chaux (%CaO) des deux BS utilisés pour les essais (Figure 12b). Par ailleurs, des mesures de vitesse de dégradation réalisées avec le gravillon de chaux vive (100% de CaO), à 100 et 0°C notamment, ont permis d'évaluer une valeur de p supplémentaire. Enfin, on sait qu'un laitier d'aciérie ne contenant pas de chaux vive ne subira a priori aucune dégradation ($p=0$). Les quatre points ainsi obtenus présentent alors une évolution qui peut être correctement décrite par une loi de puissance qui s'écrit (Eq. 6) :

$$p = c. (\%CaO)^d \quad \text{Eq. 6}$$

avec : - c et d les deux paramètres de la loi de puissance dont les valeurs sont respectivement $c=0,00342$ et $d=1,69$

Cette modélisation permet alors de disposer d'un outil généralisé pour calculer le taux de dégradation D_R à un âge J donné ou encore l'âge J auquel un certain taux de dégradation D_R sera atteint, en fonction de la teneur moyenne en chaux libre des laitiers (%CaO) et de la température moyenne environnante (T), en milieu humide. Ces relations s'écrivent (Eq. 7 et Eq. 8) :

$$D_R = \text{MAX}[0; c. (\%CaO)^d (T + 25). \text{LOG} \left(\frac{J}{a} \right) + b] \quad \text{Eq. 7}$$

$$J = a. 10^{\frac{D_R - b}{(T + 25).c.(\%CaO)^d}} \quad \text{Eq. 8}$$

A titre d'exemple, ces relations prédisent qu'un laitier d'aciérie titrant 10% de chaux Leduc placé dans un environnement à 10°C pendant 1 an aura environ 15% de grains dégradés (Equation 7). Un autre laitier titrant 6% de CaO Leduc aura environ 9% de grains dégradés après 55 ans de conservation dans un environnement humide à 15°C (Equation 8). Ces relations montrent aussi que le facteur principal qui contrôle la vitesse et le taux de dégradation est la teneur en chaux libre du produit. La température accélère ou ralentit assez considérablement le phénomène mais, dans un corps de chaussée par exemple, celle-ci reste relativement constante dans le temps.

B.3.6- Conclusion

En milieu aqueux/humide, les grains de laitiers d'aciérie de toutes tailles et de tous faciès se dégradent progressivement, à une vitesse qui dépend principalement de la teneur en chaux libre qu'ils contiennent. Les essais réalisés avec trois laitiers ayant des teneurs en chaux libre différentes ont permis d'évaluer, de façon satisfaisante, un taux moyen de dégradation dans le temps. L'élévation de la température a servi à accélérer les phénomènes. Ces données, complétées par des mesures sur un granulats de chaux vive, ont permis d'établir un modèle qui donne le pourcentage volumique de grains dégradés à un âge donné, en fonction de la teneur en chaux libre présente dans les grains.

L'étude de la dégradation des grains en milieu aqueux a été complétée par de nombreux essais d'expansion à la vapeur réalisés dans un moule CBR, sur des empilements de LAC pur ou de mélanges contenant des granulats inertes (travaux non présentés ici). Ces essais ont permis de proposer un modèle hyperbolique bien adapté à la description de la courbe d'expansion. Les paramètres de ce modèle ont pu être reliés à la compacité de l'empilement et à une teneur en chaux libre équivalente qui tient compte de l'âge et de la taille des grains. Enfin, les deux modèles précédents ont été associés et rapproché du Modèle d'Empilement Compressible afin de pouvoir prédire l'évolution de la compacité, et donc de l'expansion de n'importe quelle combinaison granulaire contenant des LAC.

Ces travaux apportent une meilleure connaissance du comportement de ces matériaux granulaires et ils proposent des outils permettant la formulation optimisée de mélanges mixtes d'expansion contrôlée destinés aux assises de chaussées.

B.4- Valorisation des LAC en tant que liant hydraulique routier [P7, P9, AP1, AC13, AC14, AC16, AC18, AF7]

B.4.1- Introduction

Dans le cadre de cette étude, il est important de pouvoir quantifier et identifier les différentes phases présentes dans les LAC. Une méthodologie de quantification de toutes les phases minérales des LAC a été ainsi développée. C'est une étape préliminaire essentielle qui permet d'évaluer le potentiel hydraulique de ces matériaux, qui sera détaillé dans le paragraphe suivant. Enfin cette partie se terminera par l'étude de mélanges hydrauliques à base de LAC et leurs performances associées.

B.4.2- Caractérisation des laitiers : quantification des phases

La quantification des différentes phases minérales s'est faite par la succession de dosages chimiques dont les protocoles opératoires et les résultats obtenus sont décrits ci-après.

Le dosage chimique de la CaO par la méthode Leduc a été complété par une analyse thermogravimétrique dans le but de différencier les teneurs respectives en chaux vive et chaux éteinte ainsi que la teneur en carbonate de calcium. Les teneurs en chaux éteinte et calcite peuvent être calculées par perte de masse aux températures de 450°C et de 750-800°C, qui correspondent respectivement à la déshydratation de la portlandite et la décarbonatation. La teneur en CaO vive a été déduite de la teneur en CaO Leduc et de la teneur en chaux éteinte.

Les teneurs respectives des oxydes de fer $Fe_{1-x}O$ et C_2F ont été déterminées par dosage redox des ions Fe(II) avec une solution de dichromate de potassium en présence de diphénylamine sulfonate de sodium comme indicateur coloré. Afin de doser la teneur en ferrite de calcium, il est nécessaire de réduire au préalable le fer trivalent Fe(III) en Fe(II) par du chlorure stanneux 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.

La quantité de silicate bicalcique a été déterminée par extraction à l'acide salicylique en milieu méthanol. L'analyse par diffraction des rayons X de la poudre après extraction montre que les phases C_2S , $Ca(OH)_2$ et CaO ont bien été dissoutes par l'acide et que les phases C_2F , $Fe_{1-x}O$, $CaCO_3$ et SiO_2 restent sous forme solide dans le résidu. 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 les teneurs en C_2F , $Fe_{1-x}O$ et $CaCO_3$ déterminées par les autres techniques d'analyse décrites précédemment. La magnétite n'a pas été prise en compte dans le calcul. De ce fait sa teneur est associée à la teneur en SiO_2 , d'où la variabilité de ce paramètre.

Les teneurs des différentes phases sont reportées dans le Tableau 8.

% massique	C_2S	C_2F	$Fe_{1-x}O$	$Ca(OH)_2$	CaO	$CaCO_3$	SiO_2
BF	25,9	27,7	7,5	13,4	5,1	6,5	13,8
CF	40,3	30,3	11,9	4,8	5,0	2,1	5,5
CW	38,1	24,5	12,9	7,3	1,5	4,0	10,9
DL	52,1	21,3	13,9	1,1	4,7	1,8	8,5
DH	54,9	22,5	13,1	2,6	8,3	2,4	0

Tableau 8 : Teneurs en phases minérales dans les laitiers d'aciérie

Bien que les compositions chimiques des laitiers sont proches les unes des autres (Tableau 2), les principales différences résident en leurs teneurs en phases cristallisées et plus particulièrement en la teneur en C_2S et sur la nature des phases calciques :

- la teneur en C_2S dépend de l'origine du laitier : le laitier B a une teneur importante en chaux et une faible teneur en C_2S (26%), ce qui confirme l'observation faite par diffraction des rayons X. 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. Les laitiers d'origine C ont une teneur proche de 40% et ceux d'origine D sont les plus riches (51,5%).

- les teneurs en chaux vive et en chaux éteinte varient en fonction de l'âge des laitiers : CF est plus riche en CaO que CW, à l'inverse il est plus pauvre en chaux éteinte que le laitier plus ancien. Ce dernier renferme également une plus grande quantité de carbonate de calcium. L'âge des laitiers a clairement une influence sur la nature des phases calciques.

Les teneurs en C_2S et C_2F diminuent au cours du temps, montrant ainsi la réactivité et l'hydraulicité de ces phases. La somme des teneurs en C_2F et $Fe_{1-x}O$ confirment les teneurs en Fe_2O_3 obtenues par analyse fluorescence X.

B.4.3- Comportement hydraulique des laitiers d'aciérie

Le comportement hydraulique en pâte pure, avec ou sans activant chimique, a été étudié à différentes températures (20°C, 40°C, 60°C et 80°C) et aux échéances de 7, 28, 90 et 180 jours, par des mesures de résistance mécanique accompagnées d'analyses DRX et MEB, principalement.

Les laitiers retenus pour l'étude de l'hydraulicité sont les laitiers dénommés CF et DH. Ils ont été choisis pour leur forte teneur en C_2S (40,3% et 54,9% respectivement) et pour leurs teneurs différentes en CaO et $Ca(OH)_2$. Le laitier BF a été étudié pour comparaison (teneur en C_2S plus faible et teneurs en CaO , $Ca(OH)_2$ et $CaCO_3$ plus élevées).

Avant de procéder à la confection des pâtes, la procédure d'extinction de la chaux a été appliquée sur les poudres de laitiers selon la norme NF EN 13282. Cette procédure 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) et consiste à éteindre la chaux vive du produit par ajout de la quantité d'eau estimée par calcul (quantité stœchiométrique), sans initier le processus d'hydratation des autres constituants. La poudre de laitier et l'eau sont ajoutées dans un malaxeur pendant 5 minutes. L'hydratation de CaO est achevée si la température a atteint un maximum et si la teneur en eau résiduelle est inférieure à 2% (rapport à la masse sèche d'un échantillon séché sous vide à 40°C pendant 2h) et la stabilité dimensionnelle mesurée avec l'appareil Le Chatelier est inférieure à 20 mm.

Les pâtes ont été confectionnées suivant un rapport $E/P=0,25$, qui correspond à une consistance normale suivant la norme EN NF 196-3. Elles ont été coulées dans des éprouvettes cylindriques en PVC de 34mm de diamètre et de 34 mm de hauteur et conservées à 20, 40, 60 et 80°C, sous eau et à 96% d'humidité relative (Figure 13).

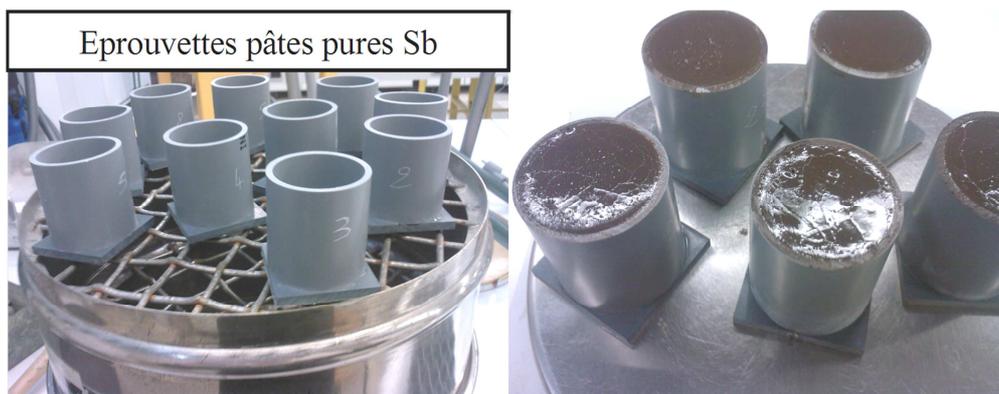


Figure 13 : Eprouvettes utilisées pour l'hydratation des laitiers d'aciérie

B.4.3.1- Comportement hydraulique en atmosphère saturée d'humidité

a) Analyse des phases hydratées par DRX

Les diffractogrammes des pâtes hydratées à 20°C, 40°C, 60°C et 80°C sont présentés sur les Figures 14, 15, 16, et 17 respectivement. Ils montrent l'évolution de la composition

minéralogique du 1^{er} au 90^{ème} jour d'hydratation. Pour chaque échéance, l'hydratation a été stoppée par de l'acétone.

A 20°C (Figure 14), on n'observe pas de consommation significative de la phase C₂S pendant les 28 premiers jours. L'hydratation est lente. La phase hydratée de formule Ca₂FeAl₂Si₃O₁₂(OH) (pic 6) apparaît dès le premier jour et l'intensité des pics de diffraction augmente jusqu'à 28 jours. A cette échéance, une phase type CSH Ca₂(SiO₃)(OH)₂ (pic 7) est également bien identifiée ainsi que la portlandite (pic 2). A 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 au silicate de calcium C₂S a bien diminué.

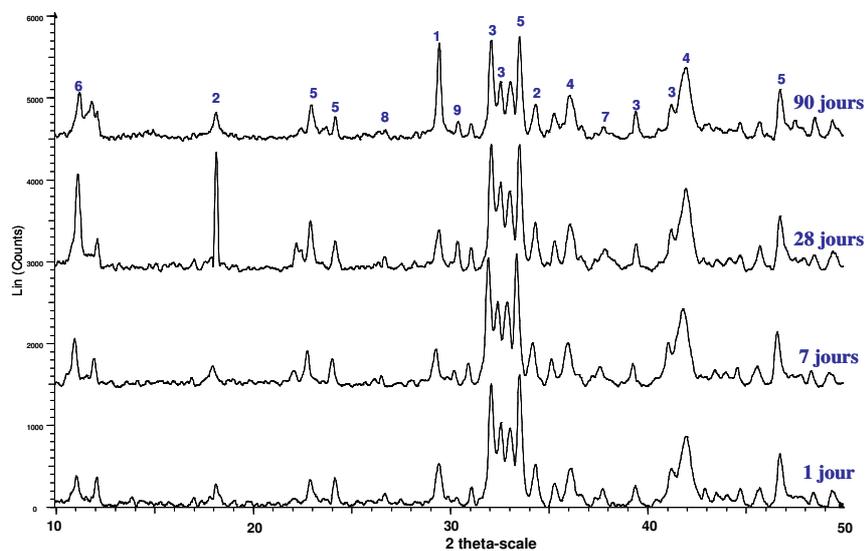


Figure 14 : Diffractogrammes de rayons X des pâtes de laitier CF conservés à 96% HR. 20°C
1-CaCO₃, 2-Ca(OH)₂, 3-C₂S, 4-FeO, 5-C₂F, 6-Epidote, 7- Ca₂(SiO₃)(OH)₂

A 40°C (Figure 15), le comportement hydraulique est similaire à celui décrit précédemment mais l'évolution est plus rapide. Les premiers jours d'hydratation, en complément à l'épidote, une phase type CSH contenant Al et Fe de formule « Ca₃AlFe(SiO₄)(OH)₈ » apparaît. Simultanément, la consommation de C₂S et le développement de la portlandite sont observés. A 28 jours, la phase C₂S est presque entièrement consommée et l'épidote s'est décomposée. A 90 jours, le silicate dicalcique disparaît. La portlandite s'est partiellement carbonatée et, par conséquent, la calcite s'est développée.

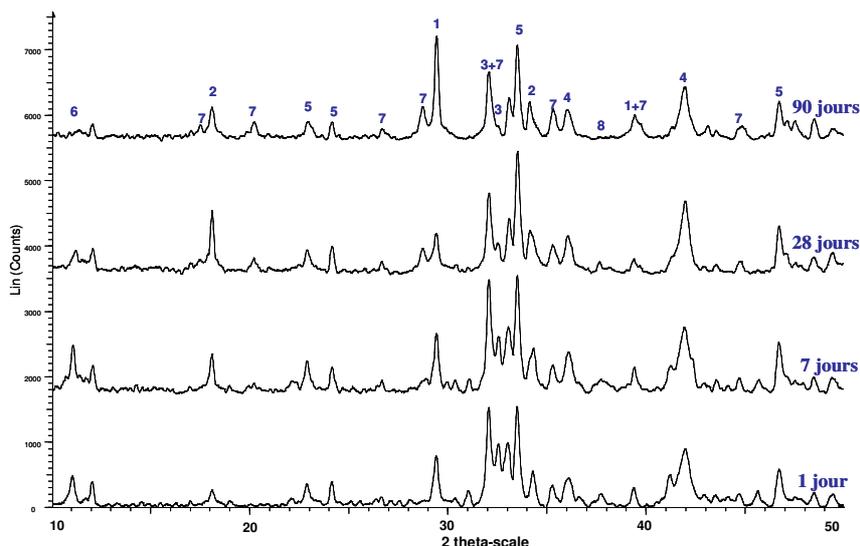


Figure 15 : Diffractogrammes de rayons X des pâtes de laitier CF conservés à 96% HR. 40°C
 1-CaCO₃, 2-Ca(OH)₂, 3-C₂S, 4-FeO, 5-C₂F, 6-Epidote, 7- Ca₃AlFe(SiO₄)(OH)₈

A 60°C (Figure 16), la phase C₂S est partiellement consommée dès le premier jour. Parallèlement, Ca₃AlFe(SiO₄)(OH)₈, la portlandite Ca(OH)₂ et CaCO₃ apparaissent mettant ainsi en évidence une réactivité accrue des LAC à cette température. A 7 jours, le silicate de calcium a complètement réagi. Les produits d'hydratation sont Ca₃AlFe(SiO₄)(OH)₈, Ca(OH)₂, et CSH Ca₂SiO₄H₂O/2CaOSiO₂H₂O. A 28 jours, la carbonatation de la portlandite est observée.

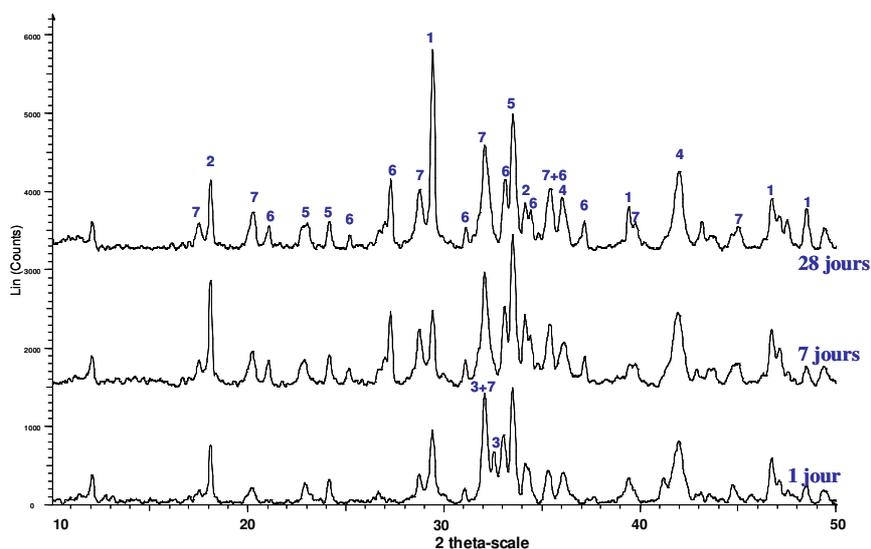


Figure 16 : Diffractogrammes de rayons X des pâtes de laitier CF conservés à 96% HR. 60°C
 1-CaCO₃, 2-Ca(OH)₂, 3-C₂S, 4-FeO, 5-C₂F, 6-CSH, 7- Ca₃AlFe(SiO₄)(OH)₈

A 80°C (Figure 17), l'hydratation est très rapide. Dès le premier jour, le silicate dicalcique réagit totalement produisant 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 la portlandite $\text{Ca}(\text{OH})_2$. A 7 jours, les phases hydratées formées dès le 1^{er} jour continuent à croître et la calcite apparaît en quantité. A 28 jours, les pics de diffraction des phases hydratées disparaissent au profit de ceux bien développés de la calcite, ce qui montre un phénomène de carbonatation très marqué à cette température. La phase C_2F disparaît et seuls les pics de diffraction relatifs aux composés CaCO_3 et Fe_{1-x}O sont visibles.

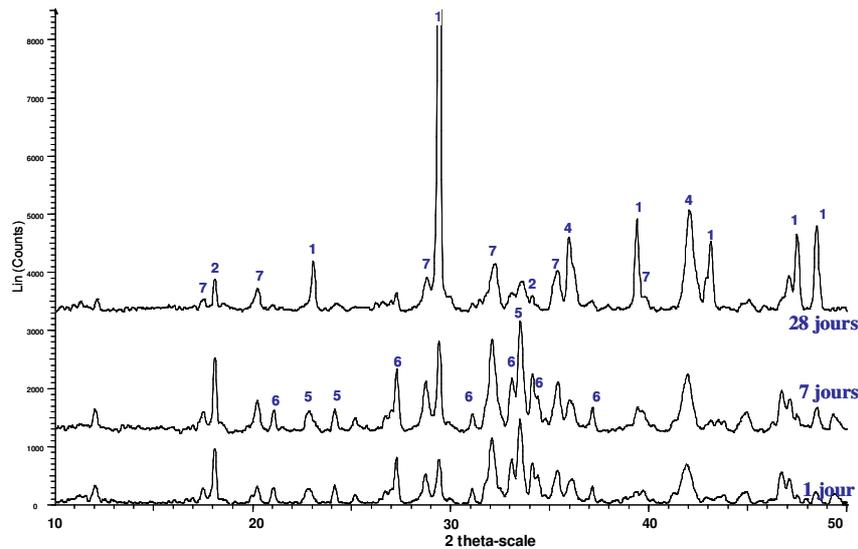


Figure 17 : Diffractogrammes de rayons X des pâtes de laitier CF conservés à 96% HR. 80°C
 1- CaCO_3 , 2- $\text{Ca}(\text{OH})_2$, 3- C_2S , 4- FeO , 5- C_2F , 6-CSH, 7- $\text{Ca}_3\text{AlFe}(\text{SiO}_4)(\text{OH})_8$

b) Analyse par Microscopie Electronique à Balayage (MEB)

Les phases hydratées des LAC ont été observées par microscopie électronique à balayage, aux différentes températures et après 90 jours d'hydratation. La Figure 18 illustre la morphologie des hydrates pour les pâtes conservées à 20°C .

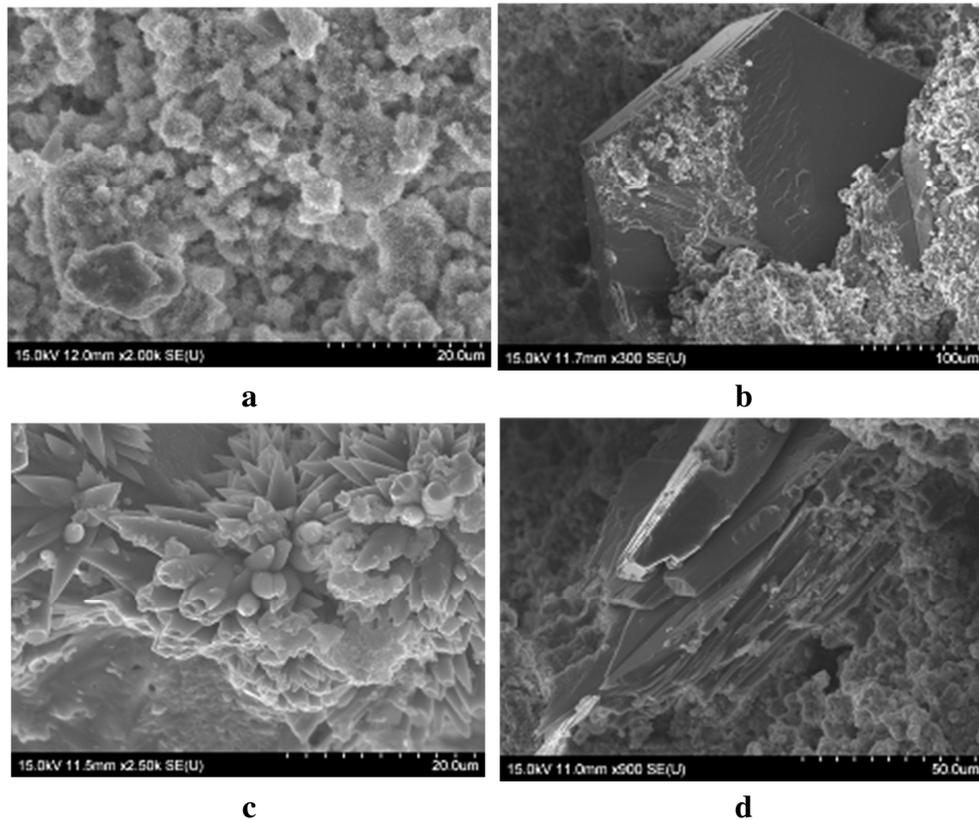


Figure 18 : Morphologie des hydrates d'une pâte de laitier d'aciérie après 90 jours d'hydratation à 20°C (atmosphère saturée) a - CSH, b - Portlandite, c - Calcite, d - Epidote

Les principales phases observées sont les CSH (Figure 18a), la portlandite $\text{Ca}(\text{OH})_2$ (Figure 18b) et la calcite CaCO_3 (Figure 18c). L'épidote est moins présent (Figure 18d) et a été détectée par comparaison avec les micrographies MEB présentés par Kalinowski et al. [Kalinowski *et al.*, 1998].

c) Résistances à la compression des pâtes de LAC

Les résistances mécaniques à la compression des pâtes de LAC hydratées CF et DH sont représentées sur les Figure 19a et 19b respectivement. Elles présentent les performances mécaniques à 7, 28, 90 et 180 jours à 20, 40, 60 et 80°C. Les valeurs moyennes (obtenues sur 5 éprouvettes par échéance et température) sont données avec l'écart type.

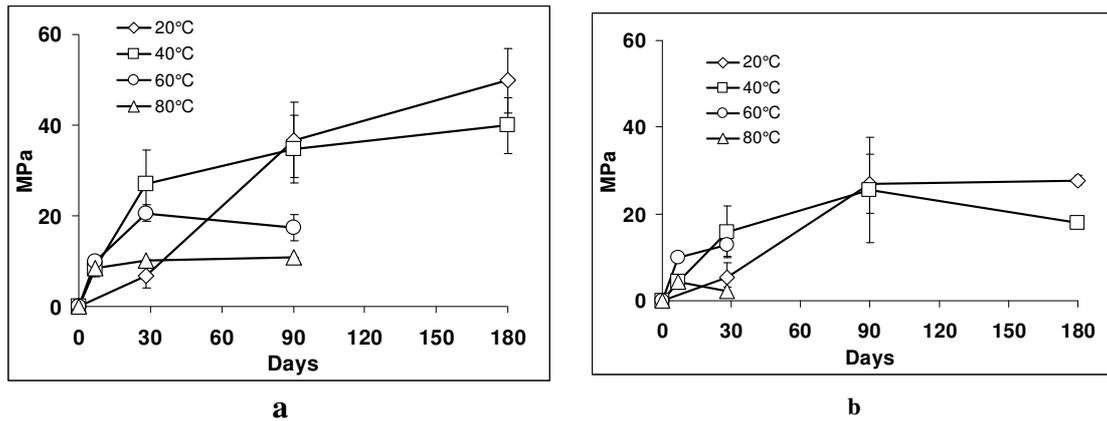


Figure 19 : Résistances à la compression des pâtes de laitier conservées aux différentes températures – a) CF – b) DH

- **A 20°C**, les résistances à la compression augmentent avec le temps. Elles atteignent un palier à 27MPa après 90 jours d'hydratation pour l'échantillon DH (Figure 19b), alors que celles de l'échantillon CF (Figure 19a) 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 DH est plus lente que celle de CF.

- **A 40°C**, l'hydratation à 40°C est plus rapide, comparée à celle à 20°C, comme le montrent les analyses DRX présentées précédemment. Comme à 20°C, les performances mécaniques du laitier CF évoluent jusqu'à 180 jours, où elles atteignent la valeur de 39,9 MPa, alors que celles de DH, 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.

- **A 60°C**, les résistances mécaniques à 90 jours n'ont malheureusement pas pu être mesurées pour le laitier DH. A cette température, la plupart des éprouvettes se sont carbonatées, engendrant ainsi une expansion et 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. Cette carbonatation 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°C : la résistance mécanique maximale à 28 jours est de 20,5 et 13 MPa pour CF et DH respectivement.

- **A 80°C**, la formation abondante de calcite dès les premiers jours d'hydratation a engendré le gonflement des éprouvettes et, par conséquent, leur destruction physique à tel point que les résistances mécaniques à 90 jours n'ont pu être mesurées pour le laitier DH. Les résistances obtenues sont alors relativement faibles, comparées à celles mesurées précédemment.

L'effet de la carbonatation sur les résistances mécaniques à la compression de différents matériaux de construction a été étudiée par de nombreux auteurs [Millogo *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 change 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).

B.4.3.2- Comportement hydraulique sous eau

Pour toutes les températures, un gonflement significatif des pâtes est observé dès le 1^{er} jour d'hydratation. 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 $Ca(OH)_2$ a été identifiée principalement. 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.

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 (Figure 20) sont plus faibles comparées à celles des éprouvettes conservées en atmosphère humide.

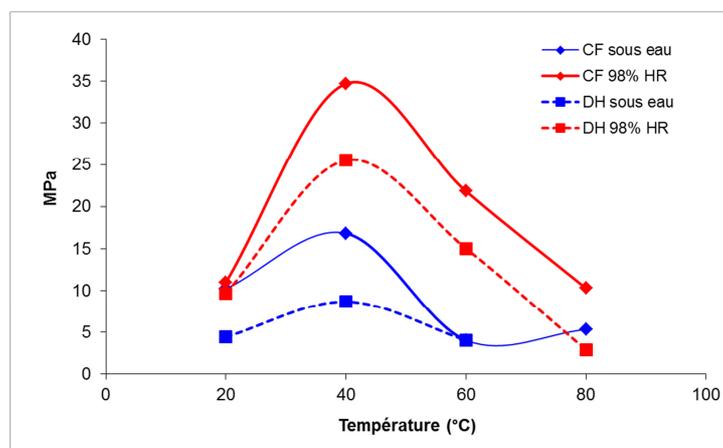


Figure 20 : Résistances à la compression des pâtes de laitier conservées aux différentes températures – a) CF – b) DH

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

B.4.3.3- Interprétation de l'hydratation à différentes températures

a) Hydraulicité des phases minérales des LAC

Les essais menés sur pâtes pures de laitiers montrent que les phases minérales des LAC présentent une faible hydraulicité. Seule la phase C_2S se consomme en produisant des phases type CSH et du $Ca(OH)_2$; C_2F s'hydrate partiellement à température ambiante et ne réagit totalement qu'après 28 jours d'hydratation à 80°C. Quatre phases hydratées ont été principalement identifiées, leur présence dépend de la température et du temps d'hydratation.

Epidote $Ca_2FeAl_2Si_3O_{12}(OH)$

C'est une phase peu stable dans les LAC. 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 liée à une consommation de la phase C_2F , qui contient en impuretés de l'aluminium, et de la silice présente sous forme de quartz.

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. 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. Les diffractogrammes sont représentés sur la Figure 21.

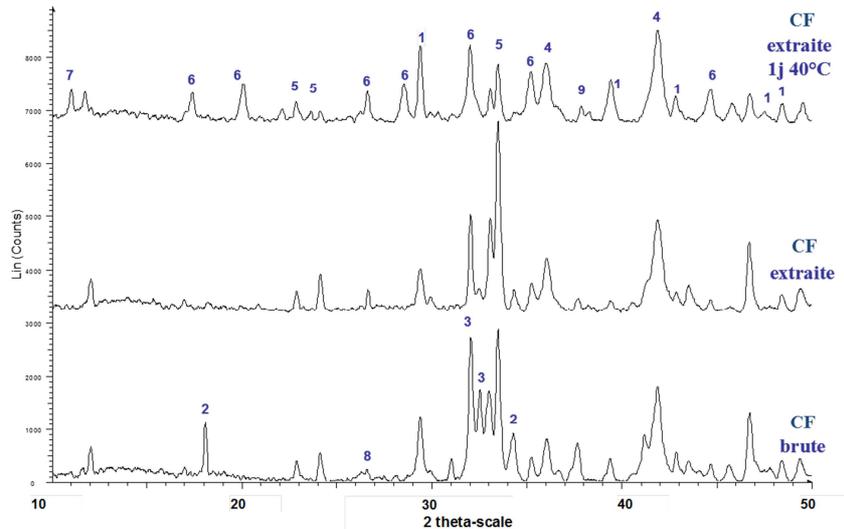


Figure 21 : Diffractogrammes de CF initial, de CF extrait à l'acide salicylique et de CF extrait et hydraté à 40°C 1 jour

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

Dès le premier jour d'hydratation à 40°C, on observe la formation de l'épidote. Ce résultat prouve bien que l'épidote résulte de l'hydratation de la phase C₂F avec mobilisation du SiO₂ contenu dans les LAC. D'ailleurs l'épidote est moins présente dans l'échantillon DH hydraté, qui contient à priori très peu de SiO₂.

Une seconde phase hydratée de formule Ca₃Fe₂Si_{1,15}O_{4,6}(OH)_{7,4} apparaît sur les diffractogrammes. Celle-ci est de même nature que la phase Ca₃AlFe(SiO₄)(OH)₈ observée précédemment sur les laitiers d'aciérie hydratés, avec des pics de diffraction légèrement décalés.

Le silicate de calcium (avec Fe et Al) hydraté : Ca₃AlFe(SiO₄)(OH)₈

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 Portlandite. 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 DH hydraté dans les mêmes conditions.

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

L'Hillebrandite Ca₂(SiO₃)(OH)₂ n'apparaît que pour les échantillons conservés 28 jours à 20°C et 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.

La comparaison entre l'hydratation des deux échantillons CF et DH montre que ces CSH n'apparaissent pas pour DH. Comme ce dernier contient moins de SiO_2 , on en déduit que ces CSH sont les produits d'hydratation de CaO et du quartz contenus dans les LAC. Pour confirmer cette hypothèse, une pâte de CaO (chaux vive commerciale 99%) et de SiO_2 (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. Ces résultats confirment que les CSH identifiés dans les pâtes de laitiers sont produites par réaction entre la chaux vive et le quartz.

b) Effet de la composition chimique et de la finesse de la poudre

Les résultats des essais de compression ont montré que le LAC CF est plus performant que DH, bien que ce dernier ait une teneur plus importante en CaO et C_2S . La logique voudrait qu'un résultat inverse soit obtenu a priori, montrant une relation croissante entre performances mécaniques et teneur en C_2S . Pour mieux apprécier la différence de comportement hydraulique de ces deux laitiers d'aciérie, une troisième pâte a été fabriquée avec l'échantillon BF, dans les mêmes conditions. Ce laitier est plus pauvre en silicate bicalcique, mais plus élevée en SiO_2 . Les résistances à la compression à 28 et 90 jours sont représentées sur la Figure 22.

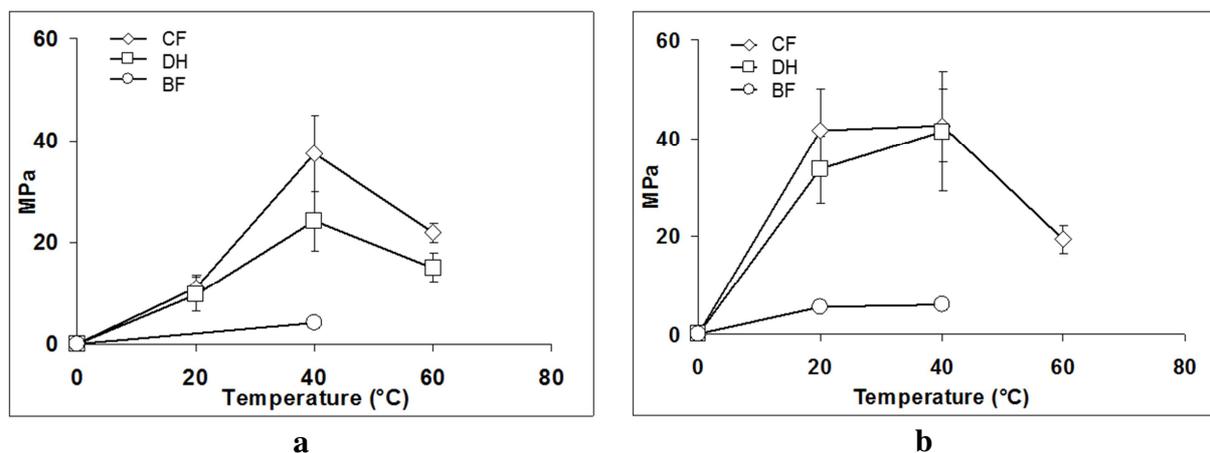


Figure 22 : Résistances à la compression à 20, 40 et 60°C
a- 28 jours, b- 90 jours

BF présente des résistances mécaniques très faibles comparativement aux deux autres LAC étudiés. Les résistances maximales sont atteintes à 90 jours et 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 CF et DH.

Ces observations confirment que l'activité hydraulique des LAC est due à la présence de la phase C_2S (polymorphe β) dont l'hydratation peut être activée par la température. L'épidote, formée par réaction entre C_2F et SiO_2 n'apporte pas de résistance mécanique. Par contre il apparaît surprenant que le laitier DH présente des résistances moindres que CF, 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 μ m. Les finesses Blaine de CF et DH sont respectivement de 3800 et 3600 cm²/g, indiquant que DH est plus difficile à broyer que CF. Ceci peut être dû à la présence en plus grande quantité de la phase C₂S, qui a une dureté Vickers plus importante [De Souza, 2008]. Les courbes granulométriques mesurées sur les deux laitiers ont confirmé que l'échantillon CF est plus fin que DH ; cette différence de granularité explique donc le meilleur comportement hydraulique pour le laitier CF.

c) Effet de la procédure d'extinction de la chaux

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.

Le premier test a été d'ajouter l'eau 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, y compris celles éteintes avec une quantité d'eau équivalente à 4 fois celle donnée par la norme.

Un second 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 23a présente les diffractogrammes de rayons X des poudres de CF non éteinte, éteinte selon la norme, éteinte en utilisant une quantité d'eau 3 fois supérieure à celle de la norme, et éteinte selon la dernière procédure, respectivement. Un zoom de la plage d'angle en 2 θ correspondant au pic de diffraction de la chaux vive où l'intensité est maximale est présenté en médaillon.

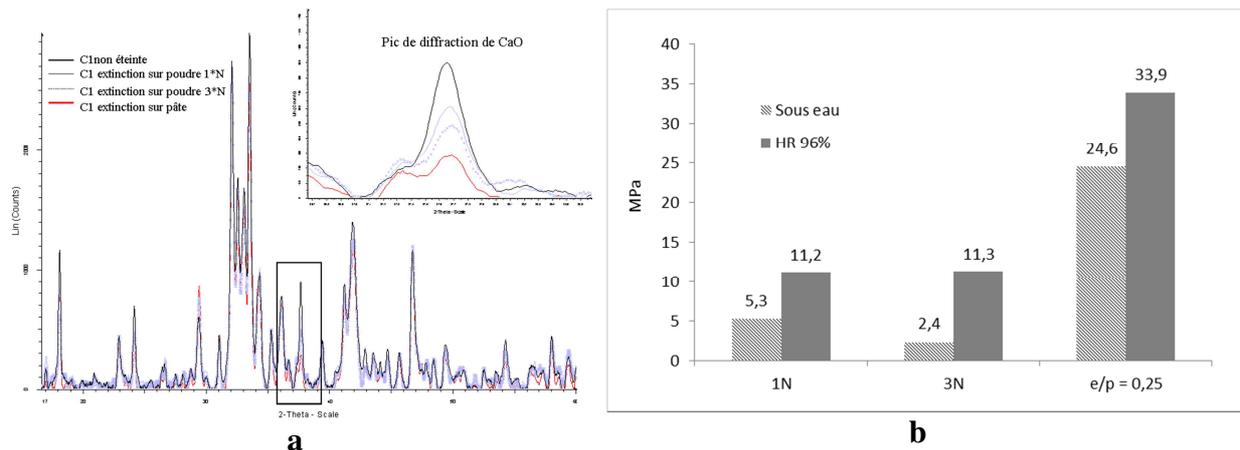


Figure 23 : Influence de la méthode d'extinction de la chaux
a- Diffractogrammes de rayons X, b- Résistances à la compression

Cette Figure montre que l'extinction de la chaux n'est effective que si la procédure appliquée est la dernière testée. L'effet de l'extinction est clairement observé sur les résistances mécaniques à la compression (Figure 23b). 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. A 20°C et après 28 jours d'hydratation, les pâtes de LAC atteignent respectivement 25 et 34 MPa.

B.4.3.4- Activation de l'hydratation

La phase $\beta\text{C}_2\text{S}$, principale phase hydraulique des LAC est connue pour son hydraulité latente. L'activation de cette phase, si possible, est une voie intéressante pour améliorer la réactivité à jeune âge de ces matériaux. Plusieurs adjuvants couramment utilisés en génie civil ont été testés. Seul le laitier CF a été utilisé dans cette partie de l'étude. Les différents activants utilisés sont :

- des adjuvants chlorés : le chlorure de calcium dihydraté $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (99%) et le chlorure de sodium NaCl (99,5%). D'après la littérature, NaCl et $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ accélère la prise et augmente la résistance à jeune âge [Venuat, 1984]. La comparaison entre ces deux produits permettra de mettre en évidence la contribution des cations compensateurs : Ca^{2+} et Na^+ .
- un adjuvant non chloré : le silicate de soude $\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$, qui 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 à durcissement rapide, le ciment alumineux,
- de la chaux vive CaO commerciale,
- un adjuvant commercial accélérateur de prise.

Des pâtes pures de LAC éteints selon la norme ont été réalisées avec un rapport E/P égal à 0,25. Les activants, 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 9.

Activants	% massique
CaCl ₂	2
NaCl	2
Na ₂ SiO ₃	10
CaOv	2
Ciment alumineux	2
Adjuvant commercial	1

Tableau 9 : Teneurs des adjuvants utilisés pour l'activation chimique

Les pâtes ont été confectionnées et coulées selon le même mode opératoire adopté pour l'étude de l'hydratation. Les éprouvettes ont été 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 chimique par diffraction des rayons X, après arrêt de l'hydratation par de l'acétone. Ces résultats ont été comparés à un témoin ne contenant aucun adjuvant chimique. Les résistances à la compression relatives au témoin à 7 jours sont représentées sur la Figure 24.

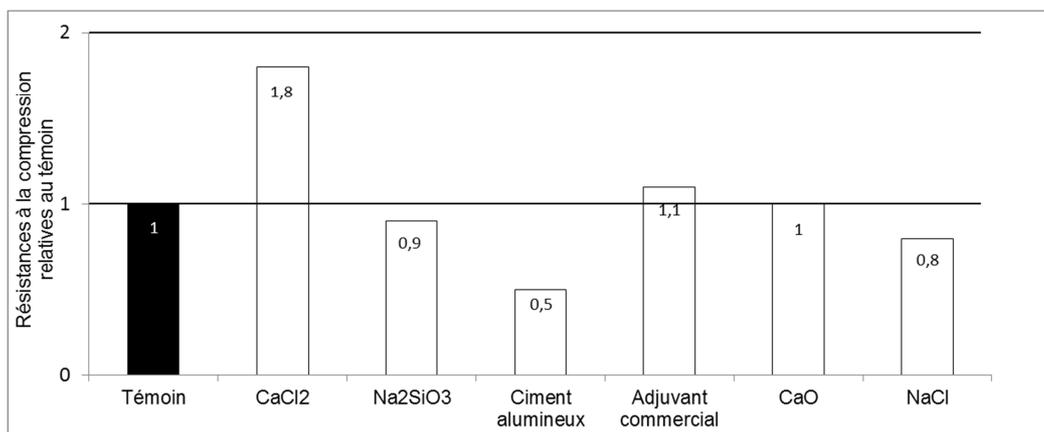


Figure 24 : Résistances à la compression relatives au témoin à 7 jours

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 NaCl 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 sera confirmé par les analyses DRX.
- 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.

La caractérisation chimique du témoin, après 7 jours d'hydratation à 40°C, montre un début de consommation de la phase C₂S et, parallèlement, une apparition d'un type de CSH contenant de l'aluminium et du fer, de formule chimique $Ca_3AlFe(SiO_4)(OH)_8$. Les pics de diffraction correspondant se trouvent à $2\theta=20^\circ$ et 29° respectivement. Un deuxième produit d'hydratation est présent. Il s'agit de l'épidote, de formule chimique $Ca_2FeAl_2Si_3O_{12}(OH)$ (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.

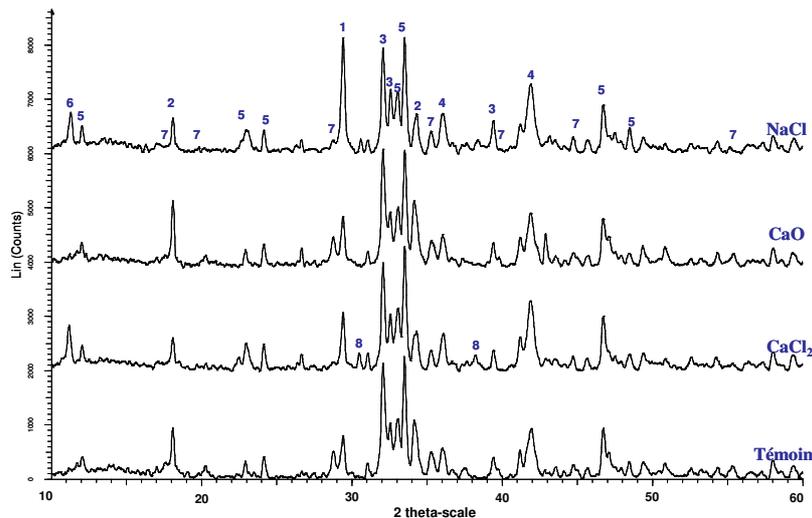


Figure 25 : Diffractogrammes RX des LAC avec CaCl₂, CaO et NaCl comparé à un témoin
1-CaCO₃, 2-Ca(OH)₂, 3-C₂S, 4-FeO, 5-C₂F, 6-Epidote, 7- Ca₃AlFe(SiO₄)(OH)₈, 8- phase hydratée en présence de CaCl₂

En présence d'activants chimiques (Figure 25), on observe que :

- CaCl₂ favorise la formation de l'épidote et fait apparaître un nouvel hydrate dont la composition n'a pas pu être identifiée. La phase $Ca_3AlFe(SiO_4)(OH)_8$ 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.

L'étude de l'activation des laitiers d'aciérie a montré que seul le chlorure de calcium CaCl₂ 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 CaCl₂ 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 CaCl₂ 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

8 sur Figure 25). Ce résultat confirme des observations faites ailleurs indiquant que CaCl_2 accélère la réaction d'hydratation par interaction avec $\text{Ca}(\text{OH})_2$ [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 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 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].

B.4.3.5- Conclusion

L'hydratation des pâtes pures de laitiers d'aciérie en atmosphère humide a été réalisée sur les échantillons CF, DH et BF 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 $\text{Ca}_3\text{AlFe}(\text{SiO}_4)(\text{OH})_8$; c'est ce produit qui confère les résistances mécaniques aux pâtes et il est bien développé à 28 jours à 40°C. 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 et qui sont les produits de l'hydratation de la chaux CaO et de la silice SiO_2 .

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.

B.4.4- Etude de mélanges hydrauliques à base de laitiers d'aciérie

De par l'activité hydraulique des laitiers d'aciérie, il s'avère intéressant d'étudier le comportement de ces matériaux dans diverses formulations de liants hydrauliques routiers, combinés au clinker et à d'autres coproduits industriels tels que les laitiers de haut-fourneau et les cendres volantes. Les liants hydrauliques ainsi formulés ont été étudiés en pâtes pures pour le suivi de l'hydratation, sur mortiers normalisés à 7 et 56 jours pour les propriétés mécaniques, et en traitement de sol, jusqu'à 180 jours, à 5°C et 20°C. Chaque liant a été testé en présence, ou non, d'un activant chimique (NaCl).

Trois types de liants ont alors été confectionnés avec des teneurs massiques en LAC de 30, 40 et 60%. Le laitier d'aciérie retenu est le LAC référencé CF car il correspond à un mélange de plusieurs coulées d'acier (pratique habituelle de la plupart des aciéries), ainsi il peut être considéré comme représentatif de ces coproduits. Dans tous ces liants routiers, le taux de clinker (K) a été fixé à 20% et le complément a été apporté, à parts égales, par le laitier de haut-fourneau (S) et les cendres volantes (Va). De l'anhydrite (Cs) a été ajoutée à raison de 3% de la masse totale du liant, afin d'éviter le phénomène de fausse prise du clinker. Les matériaux ont été broyés séparément à une finesse Blaine de 4000cm²/g, l'activant a été ajouté à l'eau de gâchage pour une meilleure homogénéisation.

L'activation par NaCl a été testée sur chacune de ces formules à une teneur de 2% de la masse totale du liant. Les références des formules et les compositions résultantes sont données dans le Tableau 10.

%	K	LAC	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 10 : Composition massique des liants hydrauliques routiers

En complément de ces essais, quatre autres liants ont été confectionnés afin d'étudier l'influence de différents paramètres :

- la nature de l'activant (NaCl ou CaCl₂) : pour le liant LR30SbA, le chlorure de sodium a été remplacé par du chlorure de calcium,
- la source de laitier d'aciérie : pour le liant LR30SbA, le laitier CF a été remplacé par le laitier DF (plus riche en CaO vive).
- la contribution du laitier de haut-fourneau et des cendres volantes : mélange ternaire K-LAC-S ou K-LAC-Va.

Les principaux résultats obtenus sont résumés ci-après.

B.4.4.1- Etude sur pâtes pures

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/P=0,25, moulage dans les éprouvettes cylindriques en PVC et conservation en atmosphère saturée, à 5°C et 20°C). L'hydratation des différents liants a été suivie aux échéances de 28, 60, 90 et 180 jours par diffraction des rayons X, microscopie électronique à balayage et par des essais de résistances à la compression sur pâtes pures.

a) Essais à 20°C

A 20°C, l'étude de l'hydratation par diffraction des rayons X n'a montré aucune évolution de la composition minéralogique (des éléments détectables cristallisés) entre 28 et 180 jours. Les seuls hydrates identifiés sont la portlandite, l'ettringite, l'épidote (notamment dans les liants riches en LAC) et un hydrate contenant l'élément Cl ($\text{Ca}_2\text{Al}(\text{OH})_6\text{Cl}_2\cdot\text{H}_2\text{O}$) quand les liants sont activés par les chlorures.

L'évolution des résistances à la compression des liants contenant 30, 40 et 60% de LAC, activés ou non par 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 LAC, les liants non activés présentent des valeurs de résistance assez comparables (de l'ordre de 65 MPa), qui sont inférieures à celles des liants activés,
- l'activation par les sels chlorurés améliore nettement les résistances mécaniques des liants pauvres en laitier d'aciérie (80 et 100 MPa pour les liants à 40% et 30% de LAC respectivement). A contrario, l'activation est peu efficace pour les liants à 60% de LAC (la résistance est de 65 MPa).

La nature de l'activant et l'origine du laitier d'aciérie n'ont pas d'effet marqué à 28 jours d'hydratation. Par contre les performances mécaniques du liant aux cendres volantes sont plus faibles que celles du liant au laitier de haut-fourneau, mais les résistances n'ont été mesurées qu'à 28 jours, échéance pour laquelle les cendres volantes n'ont pas encore réagi compte tenu de leur lent pouvoir hydraulique/pouzzolanique.

b) Essais à 5°C

L'analyse par diffraction des rayons X n'a montré aucune évolution de la composition minéralogique (des éléments cristallisés détectables) entre 28 et 180 jours. L'ettringite est la seule phase cristallisée hydratée, l'épidote n'apparaît pas à cette température. Les phases majoritaires des LAC n'ont réagi que partiellement et sont encore présentes à l'état anhydre à 180 jours (comme à 20°C).

L'hydratation est cependant plus lente, ce qui se traduit par des résistances mécaniques deux fois plus faibles puisqu'elles n'atteignent que 40 MPa dans le meilleur des cas, contre 80 MPa à 20°C. Des différences apparaissent entre les liants : alors que les résistances étaient identiques au-delà 40 jours à 20°C, quel que soit le liant et donc la teneur en LAC, à 5°C les

meilleures performances sont atteintes pour le liant à 30% de LAC. Enfin, les résistances mécaniques des liants activés sont supérieures à celles des liants non activés, notamment pour les liants à faible teneur en LAC. Une différence est également observée par rapport à l'étude à 20°C : la résistance maximale est atteinte à 40 jours pour les laitiers activés et à 80 jours pour les liants non activés.

B.4.4.2- Etude sur mortiers

Les essais menés sur mortiers normalisés (Figure 26) ont permis de dégager les mêmes constats :

- quelle que soit la teneur en laitier d'aciérie, l'évolution des résistances mécaniques dans le temps est similaire. Plus la teneur en LAC est importante, plus les résistances mécaniques sont faibles, cependant l'écart entre 30 et 40% est modéré (10%). L'activation par NaCl est marquée pour ceux à 30 et 40% de LAC puisque les valeurs de résistance sont améliorées de 17% en moyenne, alors qu'il est minime pour le liant à 60% (gain de performance de 3%). Les liants activés ou non à 60% de LAC et les non activés à 30 et 40% appartiennent à la classe N3 de la norme PR NF EN 12282-2, les liants activés à 30 et 40% sont de classe N4.

- les résistances mécaniques à 56 jours des liants activés par CaCl_2 sont supérieures à celles du liant activé par NaCl ; l'effet contraire est observé aux jeunes âges mettant ainsi en évidence une activation plus lente engendrée par le sel bivalent.

- l'origine des LAC dont la teneur est supérieure à 40% en C_2S n'a pas d'effet sur les résistances mécaniques des liants contenant 30% de ces produits,

- les résistances mécaniques des liants ternaires à base de laitier de haut-fourneau ou de cendres volantes présentent la même évolution dans le temps mais celles-ci sont nettement supérieures lorsque le LHF est utilisé comme composant.

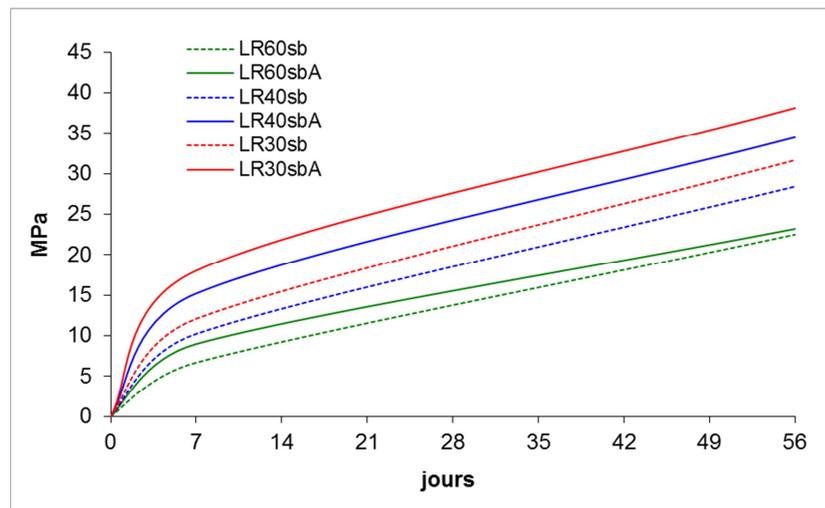


Figure 26 : Résistances à la compression sur mortiers des liants à 30, 40 et 60% de LAC, activés ou non

B.4.4.3- Traitement de sol au liant hydraulique routier

Le comportement de ces liants en traitement de sol a été également étudié en suivant l'évolution du couple résistance mécanique à la traction - module d'élasticité selon les directives du guide technique du Setra [SETRA, 2000]. Le sol retenu pour l'étude est un Limon type A2 pour lequel la teneur en eau optimale de l'essai Proctor normal est de 19%.

Le mode opératoire choisi est un traitement mixte à 1,5% de chaux vive et 6% de liant. Tous les liants hydrauliques routiers testés sur pâtes pures et sur mortiers normalisés ont été testés en traitement de sol. Les performances de ces mélanges (couple Rit/Eit) mesurées aux échéances de 28, 60, 90 et 180 jours à 20°C sont présentées, à titre d'exemple, sur la Figure 27 pour les liants activés à NaCl ou non.

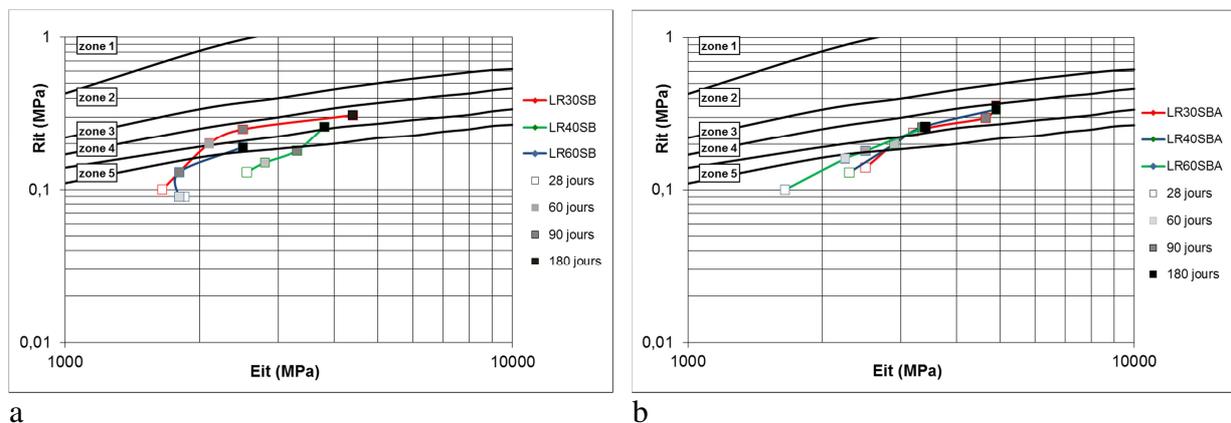


Figure 27 : Evolution du couple Rit/Eit des liants entre 28 et 180 jours à 20°C, a) sans activation, b) avec activation

A 20°C, les mélanges les moins riches en LAC (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 LAC sont plus lents (la zone 4 n'est atteinte qu'au bout de 6 mois), 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 (notamment le module d'élasticité) 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 laitier d'aciérie. A 30%, après 6 mois, elles se rapprochent de la zone 4.

L'activation par NaCl à 20°C permet d'améliorer nettement les performances du sol traité, quel que soit le type de liant utilisé, y compris les plus riches en LAC. A 5°C, les performances sont plus lentes à apparaître, mais toutefois moins lentes que sans activant. A 30% et 40% de LAC dans le liant, les mélanges approchent de la zone 4 après 3 mois. Le mélange à 60% présente des performances moindres mais qui commencent à évoluer à partir de cette échéance.

L'étude comparative, à 20°C, entre les activants NaCl et CaCl₂, a montré que le sel bivalent est le plus performant. L'utilisation d'une autre source de laitier (DH) 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 du sol traité à 20°C à 28 jours.

B.4.4.4- Conclusion

Les résultats obtenus en traitement de sol, confortés par l'étude menée sur pâtes pures et sur mortiers normalisés, confirment que l'utilisation de 30 à 40% de laitiers d'aciérie permet d'obtenir des liants hydrauliques routiers ayant des performances conformes à l'usage. Ce résultat constitue une solution particulièrement intéressante pour valoriser ces coproduits industriels.

C- Etude de la réactivité des laitiers de haut-fourneau en techniques routières [R7, AC30, AF11, P12]

La fabrication de la fonte dans un haut-fourneau, à partir de minerais de fer et de coke, s'accompagne de la formation d'un laitier dit de "haut-fourneau" (LHF). Ce laitier est récupéré en fusion après la coulée du métal, pour être le plus souvent refroidi brusquement avec de l'eau sous pression (trempe). Il donne alors un laitier vitrifié (laitier granulé) qui possède une hydraulité latente et qui se présente sous la forme d'un sable de granulométrie 0/2. Ce laitier granulé de haut-fourneau, finement moulu, entre depuis longtemps dans la composition des ciments CEM II, CEM III ou CEM V. La norme EN 206-1 permet aussi d'utiliser ce produit comme addition dans le béton. Enfin, c'est un levier intéressant pour réduire le bilan carbone du ciment. Ce matériau est également employé dans le domaine des chaussées, tel quel sous forme de sable, comme composant des graves-laitiers, par exemple.

Même si ce matériau est connu et utilisé depuis longtemps dans le domaine du génie civil, des questions restent en suspens sur son hydraulité et sa réactivité. Les travaux présentés ci-après portent sur sa réactivité en techniques routières. Ces travaux ont été menés dans le cadre d'un stage de master, en partenariat avec la société Dillinger Hütte.

C.1- Introduction

Les structures routières françaises à fort trafic obéissent à une architecture multi-couches dont l'épaisseur est dimensionnée en fonction de facteurs mécaniques et climatiques. Il s'agit, du sol support (Partie Supérieure des Terrassements – PST) vers le haut de la structure :

(i) de la couche de forme, dont le rôle est d'assurer la traficabilité durant le chantier, la protection au gel du sol support et la bonne répartition des contraintes verticales une fois l'ouvrage en service ;

(ii) des couches d'assises (fondation et base), dont le rôle est de supporter les déformations (verticales et en flexion) durant la durée de vie de l'ouvrage ;

(iii) de la couche de roulement qui doit assurer une barrière étanche contre les infiltrations d'eau dans la structure, et, surtout, assurer les conditions de sécurité (adhérence) et de confort aux usagers.

Les sollicitations mécaniques de la structure sont concentrées dans les couches de forme et, principalement, dans les couches d'assises. Dans la phase de conception, le dimensionnement mécanique de celles-ci fait intervenir les paramètres mécaniques suivants : résistance à la traction (R_t , MPa), résistance à la compression (R_c , MPa) et module élastique (E , MPa). Pour garantir l'obtention des objectifs mécaniques, ces couches peuvent être réalisées en Matériaux Traités au Liant Hydraulique (MTLH). Il s'agit d'un mélange entre un matériau de granulométrie 0/D (d'apport ou élaboré lors des phases de terrassement) et d'un liant à prise hydraulique, comme le laitier de haut-fourneau vitrifié.

Les LHF vitrifiés réagissent lentement avec l'eau, selon un mécanisme de dissolution-précipitation, similaire à celui observé pour les ciments [Dron, 1974]. Habituellement, les LHF nécessitent un activant pour s'hydrater (activation alcaline ou sulfatique) mais parfois, selon leur stockage, les LHF peuvent prendre et durcir par « auto-activation » induite par la solubilisation des sulfates (résultant de l'oxydation des sulfures présents dans le laitier) et la précipitation associée de l'ettringite [Dron *et al.*, 1981].

En techniques routières, la réactivité du LHF granulé est classiquement caractérisée par un coefficient " α " (norme EN 13286-44), égal au millième du produit de sa friabilité (Friabilité des Sables F) par la finesse Blaine de ses fines (Surface Spécifique Blaine SSB) (Eq. 10).

$$\alpha = \frac{SS \times F}{1000} \quad \text{Eq. 10}$$

Ce coefficient caractérise la capacité du laitier à l'attrition, c'est-à-dire sa capacité à produire des fines (i) lors du mélange hydraulique fabriqué en usine, (ii) lors du transport et (iii) lors du compactage.

La friabilité (F) est calculée à partir de la mesure de la friabilité élémentaire F_0 , déterminée à l'aide de cylindres micro-deval. L'échantillon à tester est séché à l'étuve à 110°C jusqu'à l'obtention d'une masse constante, puis tamisé à 5 mm. Le test est effectué trois fois. On introduit dans chaque cylindre 500 g de l'échantillon avec 1,95 kg de billes de porcelaine (19 mm de diamètre). Le cylindre est fermé hermétiquement et tourne sur son axe horizontal pendant 1175 tours. Le laitier est ensuite tamisé sur un tamis de 0,08 mm et le refus est pesé. La friabilité élémentaire F_0 (ou la proportion d'éléments inférieurs à 0,080 mm) est obtenue à partir de la formule (Eq. 11), où F_0 est la friabilité élémentaire, exprimée en pourcentage (%) et m , la masse moyenne du refus provenant des trois essais, exprimée en kilogrammes (kg). La friabilité F est alors déterminée selon l'équation 12.

$$F_0 = \left(\frac{0,500 - m}{0,500} \right) \times 100 \quad \text{Eq. 11}$$

$$F = 1,152F_0 - 2,038 \quad \text{Eq. 12}$$

La méthode pour mesurer la surface spécifique est la même que celle de la norme NF EN 196-6 (méthode de la perméabilité à l'air (Blaine)), avec un appareil spécifiquement conçu pour les fines de laitier.

Les LHF granulés ayant un coefficient α élevé développent de bonnes performances mécaniques (résistance à la traction R_t , module d'élasticité E). Ils font alors prise sans ajout d'activant ou broyage additionnel et peuvent être valorisés tels quels, notamment pour la réalisation de "graves laitiers" destinées aux assises de chaussées. Toutefois, les LHF granulés issus d'un même site de production présentent parfois une variation de la valeur du coefficient α , traduisant ainsi une moindre réactivité constatée parallèlement sur les graves laitiers mises en œuvre avec ce matériau. L'objectif de ce travail de recherche a donc été de comprendre les raisons de cette évolution, en caractérisant des LHF vitrifiés, en étudiant leurs mécanismes d'hydratation et en s'intéressant à l'impact des divers paramètres liés à leur production (haut-fourneau d'origine, chimie de l'eau de refroidissement, taux de verre, etc.).

Afin de pallier ces variations de réactivité, différentes formulations de MTLH basées sur des mélanges entièrement constitués de laitiers de haut fourneau de fraîche production cristallisés et granulés ont été réalisées et l'influence de l'ajout de laitier moulu sur les performances mécaniques a été étudiée.

C.2- Caractérisation des laitiers de haut fourneau

L'étude a été menée sur 28 laitiers de deux haut-fourneaux d'un même site de production (14 échantillons par haut-fourneau). Ils correspondent à deux périodes de production de deux semaines. Les valeurs minimales et maximales, les moyennes et les écarts-types des propriétés physico-chimiques (composition chimique par fluorescence X en oxydes majeurs, surface spécifique (S) (sur la fraction $< 80\mu\text{m}$), friabilité (F), coefficient α , teneur en eau (w)) sont reportées dans le Tableau 11.

	Haut-fourneau	CaO %	SiO ₂ %	Fe %	S %	Al ₂ O ₃ %	MgO %	S (<80µm) cm ² /g	F	α Coeff.	w %
Max	HF1+ HF2	43,84	38,14	0,45	1,21	12,43	7,39	2535	12,5	26	10,3
Min		39,89	35,59	0,01	0,56	10,40	5,78	1457	8	13	5,1
Max	HF1	43,60	38,14	0,34	1,21	12,43	7,16	2002	12,1	22	10,0
Min		39,89	35,98	0,01	0,56	10,78	5,78	1457	8	13	5,4
Max	HF2	43,84	38,11	0,45	1,03	11,69	7,39	2535	12,5	26	10,3
Min		40,07	35,59	0,06	0,56	10,40	6,23	1489	9	14	5,1
Moyenne	HF1+HF2	42,02	37,15	0,25	0,89	11,25	6,77	1775	10,5	18,6	7,2
	HF1	42,07	37,16	0,22	0,90	11,38	6,64	1633	10,4	17,1	7,5
	HF2	41,96	37,15	0,27	0,88	11,13	6,89	1916	10,5	20,2	6,9
Ecart type	HF1+HF2	0,82	0,49	0,08	0,10	0,36	0,29	227	0,7	3,0	1,1
	HF1	0,79	0,42	0,06	0,11	0,41	0,32	116	0,5	1,3	1,2
	HF2	0,73	0,55	0,10	0,09	0,33	0,26	245	0,9	3,5	0,8

Tableau 11 : Caractéristiques physico-chimiques des laitiers étudiés

Les teneurs en eau et compositions chimiques sont proches les unes des autres montrant ainsi une certaine régularité de ces produits. Le module de basicité, calculé selon le rapport $(CaO + MgO)/SiO_2$ est proche de 1,32, avec un écart-type de 0,05. Cela correspond à un laitier basique.

La principale différence réside dans la variation des valeurs du coefficient α . Cette variation est due essentiellement aux valeurs de la surface spécifique (S) des particules fines alors que les valeurs de friabilité (F) sont relativement proches les unes des autres.

Les laitiers granulés de haut-fourneau se présentent sous la forme d'un sable 0/2. A titre d'exemple, les courbes granulométriques de 4 laitiers issus de chaque haut-fourneau (HF1 et HF2) sont données sur la Figure 28. Elles montrent que tous les laitiers ont une granularité similaire, décrivant un sable 0/2 très peu fillérisé (Figure 28 a). La teneur en fines (< 80 µm) est inférieure à 0,8% et leur granularité déterminée par analyse granulométrique laser est aussi similaire (Figure 28 b).

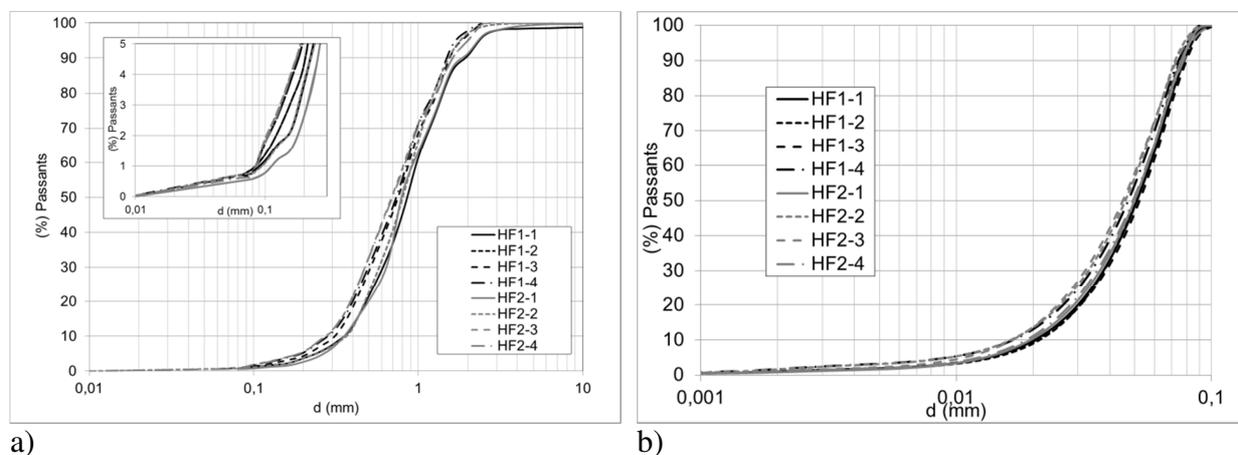


Figure 28 : Analyses granulométriques (a) du laitier de haut-fourneau et (b) des particules fines (< 80 µm)

Les laitiers de haut-fourneau sont amorphes, aucune phase cristallisée n'est visible sur les diffractogrammes de rayons X (Figure 29).

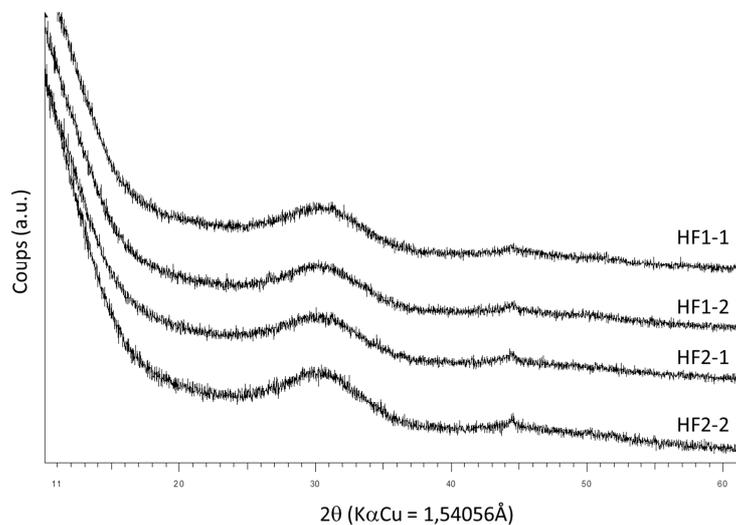


Figure 29 : Diffractogrammes de rayons X des LHF

Les compositions chimiques des particules les plus fines ($< 80 \mu\text{m}$), déterminées après tamisage du laitier, sont proches de celles des grosses particules. La variation du coefficient alpha dépend donc uniquement des variations de surface spécifique des fines qui sont essentiellement dues au procédé de granulation (pression d'eau, débit d'eau) (Stricher *et al.*, 1970).

C.3- Etude de l'hydratation

L'hydratation des laitiers a été étudiée sur plusieurs échantillons de laitier (sable 0/2) préparés suivant un rapport eau/liant (E/L) de 0,2 et conservés en chambre climatique pendant 3 mois. Les produits d'hydratation ont été caractérisés à chaque échéance, après arrêt de l'hydratation par immersion des échantillons dans de l'isopropanol puis rinçage avec du diethyl éther. Ils ont ensuite été séchés à 40°C et la fraction inférieure à $100\mu\text{m}$ a été étudiée par diffraction des rayons X et microscopie électronique en transmission.

La Figure 30 présente les diffractogrammes d'un laitier issu du haut-fourneau 2 après les échéances de 1, 2 et 4 mois. Quelle que soit l'échéance, les échantillons contiennent peu de phases cristallisées (faible intensité des pics de diffraction) montrant ainsi qu'ils sont (encore) peu hydratés. Les principaux hydrates sont l'ettringite et des aluminates calciques, ainsi que de la calcite qui provient sûrement de la carbonatation des hydrates (Figure 30).

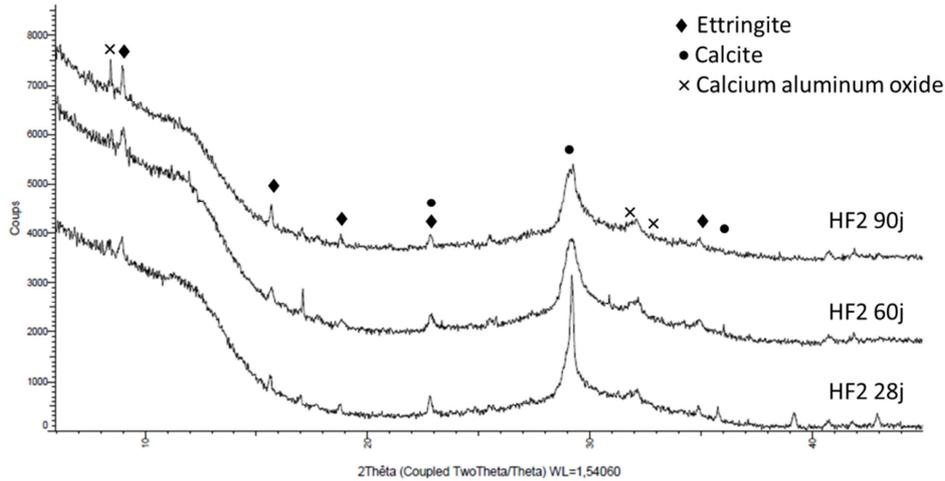


Figure 30 : Analyse DRX des produits d'hydratation des laitiers

Selon Gruskovnjak [Gruskovnjak *et al.*, 2006], en présence d'un activant tel que les alcalins, les principaux produits d'hydratation des LHF sont les gels de silicate calcite hydraté (C-S-H) et l'hydrotalcite ; en l'absence d'activant le laitier donne les mêmes produits d'hydratation mais la réaction est plus lente. Sans activation, le gel de CSH et l'hydrotalcite sont difficiles à identifier, d'autant que la réaction d'hydratation est plus lente. La raie principale de diffraction du gel C-S-H est superposée à celle de la calcite (entre 29 et 29,5° en 2θ), ce qui rend difficile l'identification entre ces deux phases. La différence peut être faite, par exemple avec la seconde raie en intensité de la calcite à 39° en 2θ. La présence de calcite dans ces échantillons et la faible détection des gels amorphes de CSH par diffraction des rayons X ne permet pas de conclure sur la présence de C-S-H par DRX.

Les échantillons ont été analysés par microscopie électronique en transmission, qui a permis de confirmer la présence d'ettringite, sous la forme d'aiguille micrométrique (Figure 31a) et de gel amorphe (Figure 31b et 31c) dont la composition est proche de gels type (C-S-H), (C-S-(A)-H) et (M-S-H). Ces hydrates se forment à la surface des grains de laitier.

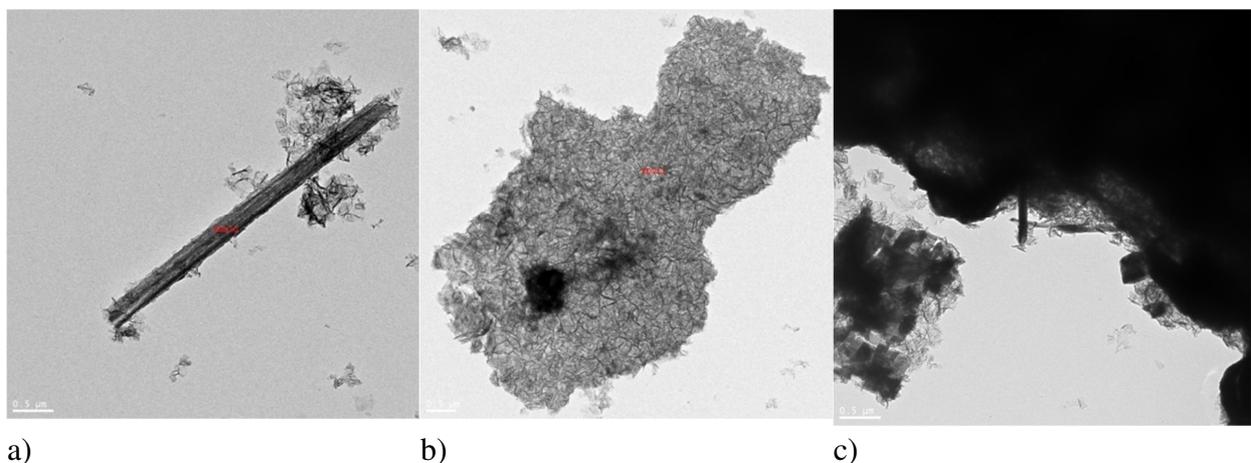


Figure 31: micrographies MET des hydrates des laitiers, a) aiguille micrométrique d'ettringite, b) gel amorphe (type CASH), c) gel amorphe (type CASH)

Ces observations montrent donc que l'hydratation du laitier granulé, en absence d'activant, conduit (avant 28 jours) à la formation d'ettringite ($C_6A\bar{S}H_{32}$) et de CSH (riche en aluminium (CS(A)H) et en magnésium (MSH)), c'est-à-dire des phases caractéristiques des liants hydrauliques. Cependant, la quantité de ces phases paraît être insuffisante pour conférer des résistances mécaniques importantes à ces laitiers.

Ceci est en bon accord avec l'étude menée par Song [Song *et al.*, 1999] qui a étudié la composition de la solution poreuse extraite de pâtes de laitier de haut-fourneau activés ou non. Le principal produit d'hydratation est le gel de C-S-H. L'hydrotalcite est observée à des temps d'hydratation plus élevés en présence d'une phase aqueuse à pH élevé. L'activant permet d'augmenter le pH, qui améliore la dissolution du laitier et en particulier des ions aluminium. Le phénomène est accéléré si les LHF sont finement broyés (augmentation de la surface de contact avec l'eau). Ainsi afin d'accélérer la réactivité des matériaux traités aux liants hydrauliques, du laitier de haut-fourneau moulu a été ajouté aux mélanges.

C.4- Mélanges traités aux liants hydrauliques

Les mélanges traités aux liants hydrauliques sont composés à 80% en masse de laitier cristallisé de haut fourneau (0/22,4 mm) et d'un mélange de proportions variables de laitier de haut fourneau granulé et de laitier de haut fourneau granulé moulu. La surface spécifique du laitier moulu est d'environ $4000 \text{ cm}^2/\text{g}$. Tous les laitiers sidérurgiques proviennent de la même usine, ainsi ils possèdent la même composition chimique. Les LHF granulés et moulus sont amorphes, alors que le LHF cristallisé contient de la gehlénite, de l'akermanite, de la larnite et du quartz comme phases cristallines principales. La granularité des matériaux et les diverses formulations sont données dans le Tableau 12.

	granularité	Formule 1	Formule 2	Formule 3	Formule 4
LHF cristallisé	0/22,4	80	80	80	80
LHF granulé	0/2	20	19	17,5	15
LHF granulé moulu	0/0,100	0	1	2,5	5

Tableau 12 : granularité des LHF et formulations des MTLH

La référence de compactage a été déterminée selon la norme NF EN 13286-2. Ce test permet de déterminer un couple de valeurs : la teneur en eau optimale ($W_{OPN} (\%)$) et la densité sèche optimale ($D_{SOPN} (t/m^3)$). Ce couple de valeurs correspond aux coordonnées du point optimum proctor pour une énergie de compactage donnée. Dans cette étude, l'essai a été réalisé sur le matériau avec une énergie « modifiée » telle que définie dans la norme (usage en couches de chaussées).

Les valeurs obtenues pour le LHF de cette étude sont une densité apparente sèche optimale de $2,03 t/m^3$ pour une teneur en eau optimale (W_{opn}) d'environ 9%.

Des éprouvettes cylindriques ont été préparées en laboratoire par vibrocompression (NF EN13286-50 – actions simultanées d'une vibration horizontale et d'une pression verticale

minimisant la probabilité de ségrégation) puis ont été conservées durant différents temps de cure (jusqu'à 1an) dans une chambre climatique avant la détermination des propriétés mécaniques : résistance à la rupture par traction (R_t , MPa, NF EN 13286-42) et le module d'élasticité (E , MPa, NF EN 13286-41).

Conformément à l'usage français, la valeur de résistance en traction (R_t , MPa) est calculée par la formule suivante (Eq. 13) :

$$R_t = 0,8 * R_{tb} \quad \text{Eq. 13}$$

Les échantillons ont été préparés à la teneur en eau optimale et avec une densité cible de 98,5% de la valeur de référence ($2,03 \text{ t/m}^3$).

Pour une meilleure comparaison entre les différentes formules, les valeurs relatives de R_t et du module E (moyenne de 3 mesures) sont calculées selon les formules (Eq. 14, Eq. 15). Les résultats sont rapportés dans le Tableau 13 et dessinés sur la Figure 32.

$$R_t \text{ (relative value)} = R_t / R_{t_{F1\ 28j}} \quad \text{Eq. 14}$$

$$E \text{ (relative value)} = E / E_{F1\ 28j} \quad \text{Eq. 15}$$

Echéance	Formule 1		Formule 2		Formule 3		Formule 4	
	$R_t/R_{t_{F1\ 28d}}$	$E/E_{F1\ 28j}$	$R_t/R_{t_{F1\ 28j}}$	$E/E_{F1\ 28j}$	$R_t/R_{t_{F1\ 28j}}$	$E/E_{F1\ 28j}$	$R_t/R_{t_{F1\ 28j}}$	$E/E_{F1\ 28j}$
28	1,0	1,0	1,33	4,29	2,58	5,93	8,75	13,62
90	2,17	7,38	2,33	6,86	4,25	9,34	12,00	14,46
270	2,42	8,46	2,92	8,13	5,25	9,99	10,83	17,02
360	2,50	8,00	3,08	8,16	5,83	11,34	16,08	16,07

Tableau 13 : Valeurs relatives de R_t et du module E des MTLH en fonction du temps de cure

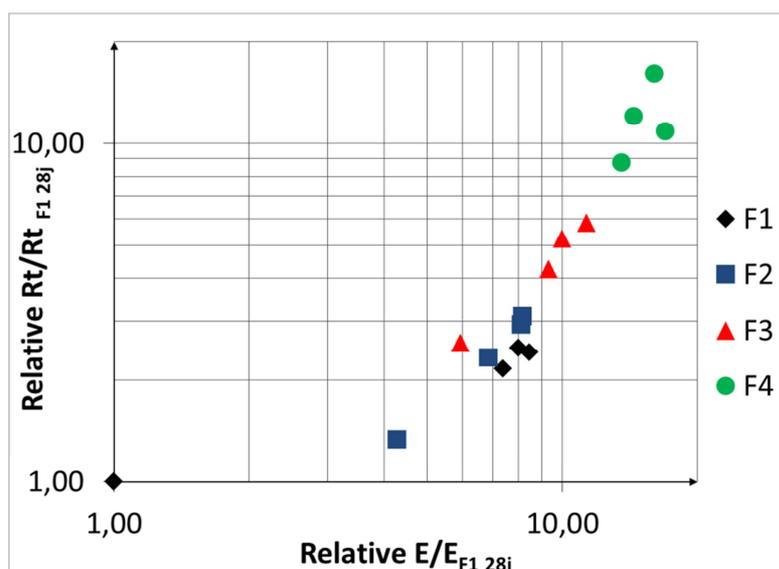


Figure 32 : Représentation des valeurs relatives de la résistance à la traction en fonction du module élastique

Les résistances mécaniques augmentent jusqu'à 90 jours, puis stagnent. La plus forte augmentation des résistances mécaniques par rapport à la référence (formule 1 sans LHF moulu) est observée à 28 jours, ce qui montre l'influence de la finesse du laitier sur la réactivité.

Les caractéristiques des formules 1 et 2 (1% de LHF moulu) sont proches et leurs performances ne changent pas de manière significative même pour une période de cure d'un an.

La formule 3 (2,5% de LHF moulu) présente des propriétés mécaniques supérieures à celles des formules 1 et 2 (facteur 2) et augmente dans le temps. Celles de la formule 4 (5% de LHF moulu) sont beaucoup plus élevées (jusqu'à un facteur 10 pour des temps de cure courts) et augmentent avec le temps, y compris un délai de cure de plus d'un an.

Ces résultats montrent que l'addition de 2,5 ou 5% de LHF moulu au mélange peut améliorer l'activité hydraulique et les performances mécaniques des mélanges traités aux liants hydrauliques.

C.5- Conclusion

L'étude menée sur 28 laitiers de haut-fourneau montre que ces matériaux ont des caractéristiques chimiques et physiques stables et proches les unes des autres. Seul le coefficient α présente des variabilités, qui sont principalement dues aux variations de la surface spécifique des fines. L'ajout de laitier de haut-fourneau granulé moulu à des mélanges traités aux liants hydrauliques (augmentation du coefficient α) permet d'augmenter les performances mécaniques des mélanges granulaires routiers. Par conséquent, il est possible de compenser la variation ou une faible réactivité des LHF en ajoutant du laitier moulu. Cet ajout augmente la surface du laitier au contact de l'eau, ce qui accélère l'hydratation du laitier.

D- Valorisation du sable de béton concassé [P11, CO1, CO2, AC31, AC27, AF12, AF10, C2, R5, R8]

D.1- Introduction

En fin de vie du béton, son recyclage dans un nouveau béton constitue l'une des options les plus intéressantes pour réduire l'utilisation des ressources naturelles et les émissions mondiales associées au secteur des matériaux de construction (Pacheco-Torgal *et al.*, 2013).

Ce travail de recherche s'inscrit dans le cadre du Projet National RECYBETON (2012-2017) qui s'intéresse aux nombreux aspects du recyclage du béton de démolition en fin de vie, sous forme de granulats dans de nouveaux bétons mais aussi du recyclage de la partie la plus fine dans la fabrication de ciment, comme matière première du cru cimentier et/ou comme addition au clinker dans les ciments.

Les nombreuses études citées dans la littérature [Bernier, 1984; Bairagi *et al.*, 1993; Hansen, 1986; Manzi *et al.*, 2003; Ravindraradjah *et al.*, 1985; Ravindraradjah *et al.*, 1987,

Sanchez de Juan, 2004a; Sanchez de Juan *et al.*, 2004b, Sanchez de Juan *et al.*, 2009, Eguchi *et al.*, 2007; Goncalves *et al.*, 2004; Alaejos Gutierrez *et al.*, 2004; Li, 2008] montrent que les granulats de bétons recyclés ont un coefficient d'absorption d'eau supérieur à celui des granulats naturels dû en partie à la présence de pâte de ciment poreuse qui adhère aux granulats. Cette fraction est d'autant plus importante dans la partie fine des granulats recyclés (sable) [Hansen, 1992; Evangelista *et al.*, 2007, Evangelista *et al.*, 2015]. Le coefficient d'absorption des sables est relativement élevé : il peut atteindre 10,9% [Hansen, 1986] et même 13,1% pour la fraction la plus fine (fraction jusqu'à 1,19 mm) [Evangelista *et al.*, 2010]. Il en résulte une plus forte demande en eau dans les bétons confectionnés avec ces granulats pour assurer une bonne maniabilité. Les sables de bétons concassés (SBC) posent donc des problèmes de réutilisation comparativement aux gravillons, en raison de leur forte porosité [Sani *et al.*, 2005]. En revanche, ils contiennent une fraction importante de l'ancienne pâte de ciment qui permet d'envisager une valorisation dans le cru cimentier (refaire du ciment avec le ciment) ou comme addition au ciment, en substitution au calcaire. En effet, ces matériaux contiennent essentiellement de l'oxyde de calcium sous forme de portlandite ou de calcite et des composés siliceux tels que des feldspaths, de l'argile ou du quartz.

D.2- Comme constituant principal dans le cru cimentier

Diverses études de recyclage de fragments de bétons par substitution partielle dans le cru du ciment ont déjà été étudiées et décrites dans la littérature. Fridichova [Fridichova *et al.*, 2006] a étudié l'utilisation des constituants de béton recyclé (fraction 0/16 mm) pour la production d'un clinker Portland et un clinker bélitique, à l'échelle laboratoire puis à l'échelle semi-industrielle. Il a montré qu'un taux de substitution de béton recyclé dans le cru pouvait être de 1/3 pour la production de clinker Portland et de 1/2,25 pour le clinker bélitique. Si nécessaire, un correcteur de cru contenant l'élément fer est ajouté au cru cimentier pour équilibrer la composition chimique de ce dernier, ainsi que du fluorure de calcium (CaF_2) ou du silicofluorure de sodium (Na_2SiF_6) comme minéralisateur pour améliorer la combustion du cru. Les résistances à la compression obtenues sur les mortiers à base de ce clinker finement broyé avec une source de sulfate, sont équivalentes à celle d'un CEM I 42,5N. Galbenis [Galbenis *et al.*, 2006] a montré la possibilité d'utiliser des granulats de béton (fraction 0/8) mais aussi de maçonnerie recyclés dans le cru du ciment (en laboratoire). Leurs résultats ont montré que cette substitution favoriserait la cuisson du cru avec une possible réduction de la température finale de clinkérisation et que les taux de substitution pouvaient atteindre 100%. Plus récemment, Schoon [Schoon *et al.*, 2015] a testé trois installations de séparation différentes pour séparer les particules fines du béton de déconstruction pour les utiliser comme matière première pour la synthèse de clinker. Le taux de substitution maximal est de 15% et il a montré que plus les fractions étaient séparées de la fraction sable, meilleures étaient leurs propriétés pour la production de clinker. Cette étude a été confirmée par les travaux de Kwon [Kwon *et al.*, 2015] qui indiquent un taux de substitution maximal de 30% et qui confirment la nécessité de recherche et de développement sur une meilleure séparation entre la poudre cimentaire et les particules de sable. Enfin, Gastaldi [Gastaldi *et al.*, 2015] a synthétisé du clinker à partir d'une pâte pure de ciment hydraté. A un taux de substitution de 30%, un clinker Portland contenant au moins 50% de C_3S peut être produit, avec une

réduction des émissions de dioxyde de carbone d'environ 1/3. Pour un taux de substitution plus élevé, un clinker contenant près de 80% de C₂S peut être obtenu.

D.2.1- Matériaux et modes opératoires

L'étude a porté sur quatre sables de béton concassé (SBC) provenant de quatre régions françaises utilisant des granulats naturels « géologiquement » différents : deux essentiellement siliceux de fraction 0/4 (STB et PRS) et deux silico-calcaires, de fraction 0/6 (LIL et LYN). Des fines de dépoussiérage de démolition (FDD), obtenues par aspiration lors du concassage du béton ont également été étudiées.

Les sables ont été homogénéisés et un échantillon représentatif de chaque SBC a été séché à l'étuve à 105°C pendant 24h. Ils ont été ensuite broyés dans un broyeur à anneaux jusqu'à un refus nul sur le tamis de 250µm et ont été caractérisés chimiquement par analyse fluorescence X, analyse thermogravimétrique couplée à une analyse thermique différentielle, et par diffraction des rayons X pour l'étude minéralogique des phases.

Un cru de référence a été confectionné à partir d'un mélange de calcaire, marne et argiles. La caractérisation chimique et minéralogique des matériaux a permis la formulation optimale de crus où l'un, puis deux des constituants naturels ont été entièrement substitués, en respectant les critères cimentiers habituels (facteur de saturation en chaux LSF, modules siliceux SM et alumineux AM, ainsi que la teneur en phase liquide à 1400°C et 1450°C).

$$LSF = \frac{100CaO}{2,8SiO_2 + 1,18Al_2O_3 + 0,65Fe_2O_3} \quad \text{Eq. 16}$$

$$SM = \frac{SiO_2}{Al_2O_3 + Fe_2O_3} \quad \text{Eq. 17}$$

$$AM = \frac{Al_2O_3}{Fe_2O_3} \quad \text{Eq. 18}$$

$$\% \text{ de liquide at } 1450^\circ\text{C: } 3Al_2O_3 + 2,25 Fe_2O_3 + MgO + K_2O + Na_2O \quad \text{Eq. 19}$$

$$\% \text{ de liquide at } 1400^\circ\text{C: } 2,95Al_2O_3 + 2,20 Fe_2O_3 + MgO + K_2O + Na_2O \quad \text{Eq. 20}$$

Les proportions de chaque constituant ont été calculées via l'utilisation du tableur Excel et de son outil solveur. Les matériaux ont été cobroyés pendant 30s à 850tr/min dans un broyeur à anneaux, puis homogénéisés dans un mélangeur type « Turbula » pendant 24h. La poudre a ensuite été pressée sous forme de pastille de 2cm de diamètre sous une charge de 2,5 tonnes. Quatre pastilles ont été préparées pour chaque formulation, puis placées dans un creuset en platine et chauffées dans un four électrique à une vitesse de 10°C/min, puis maintenues à des paliers de 20 minutes à 1200°C, 1300°C, 1400°C et 1450°C. A la fin de chaque palier de température, l'échantillon est rapidement refroidi à température ambiante et broyé sous forme de poudre fine, La teneur en chaux libre a été déterminée par titrage

chimique avec l'EDTA après extraction de CaO par de l'éthylène glycol (moyenne de 3 mesures).

D.2.2- Résultats et discussion

D.2.2.1- Caractérisation des sables

Les compositions chimiques des sables de béton recyclé et des matières premières ayant servi à la préparation du cru sont regroupées dans le Tableau 14. Les principaux composés sont CaO et SiO₂, les oxydes d'aluminium Al₂O₃ et de fer Fe₂O₃ sont en plus faible quantité. Les teneurs de ces deux éléments varient en fonction de l'origine géologique des granulats utilisés pour la production du béton parent : la teneur en oxyde de calcium est plus importante pour les granulats silico-calcaires (LIL et LYN) que pour les granulats siliceux (STB et PRS). Les fines de dépoussiérage sont les matériaux qui contiennent la plus forte teneur en oxyde calcium et la plus faible en oxyde de silicium, ce qui confirme que ces matériaux renferment essentiellement de la pâte de ciment hydratée. La perte au feu de ces matériaux est aussi la plus forte.

	STB	PRS	LIL	LYN	FDD	Calcaire	Marne	Argile	Ferreux	Bauxite
PAF	17,09	18,06	21,55	20,56	28,93	42,63	35,43	17,36	0,66	13,66
SiO ₂	57,04	58,45	46,61	47,42	24,06	1,33	13,17	44,93	0,14	37,99
Al ₂ O ₃	4,76	2,47	4,54	5,58	3,84	0,53	4,14	12,32	0,01	36,69
Fe ₂ O ₃	2,06	1,61	2,85	2,12	1,34	1,07	3,24	4,77	96,84	9,20
TiO ₂	0,12	0,08	0,19	0,17	0,17	0,02	0,19	0,67	0,00	1,85
MnO	0,09	0,07	0,12	0,07	0,07	0,03	0,03	0,03	0,58	0,00
CaO	15,51	17,12	20,66	20,77	38,24	53,94	41,57	17,00	0,00	0,00
MgO	0,93	0,62	1,18	0,81	1,24	0,60	1,21	1,09	0,00	0,19
SO ₃	0,35	0,47	0,62	0,39	1,47	0,20	0,69	1,66	0,55	0,24
K ₂ O	0,99	0,47	0,78	1,05	0,35	0,00	0,56	2,14	0,03	0,05
Na ₂ O	0,5	0,15	0,3	0,81	0,13	0,04	0,07	0,13	0,12	0,09
P ₂ O ₅	0,06	0,05	0,14	0,11	0,11	0,04	0,10	0,09	0,06	0,07
SrO	0,12	0,1	0,12	0,14	0,05	0,05	0,05	0,03	0,00	0,01
Total	99,64	99,72	99,66	100	100,00	100,47	100,44	102,22	99,00	100,05

Tableau 14 : Analyse par fluorescence X des SBC et FDD

Les diffractogrammes de rayons X des matériaux sont présentés sur la Figure 33. Les phases majeures sont le quartz et la calcite. Les phases mineures sont difficiles à identifier en raison des fortes intensités des pics de diffraction du quartz et de la calcite, De l'albite (NaCa)Al(Si,Al)₃O₈, du microcline KAlSi₃O₈ et de la muscovite H₄K₂(Al,Fe)₆Si₆O₂₄ sont des minéraux qui ont pu être identifiés, Leur présence a été confirmée par microscopie optique (Figure 34). Ces résultats sont en accord avec Biancini [Biancini *et al.*, 2005].

Le diagramme de diffraction de rayons X des FDD montrent la présence majoritairement de calcite et de quartz et en plus faible proportion de portlandite et d'ettringite. L'oxyde de calcium est essentiellement sous la forme de calcite ce qui montre que la pâte de ciment est bien carbonatée.

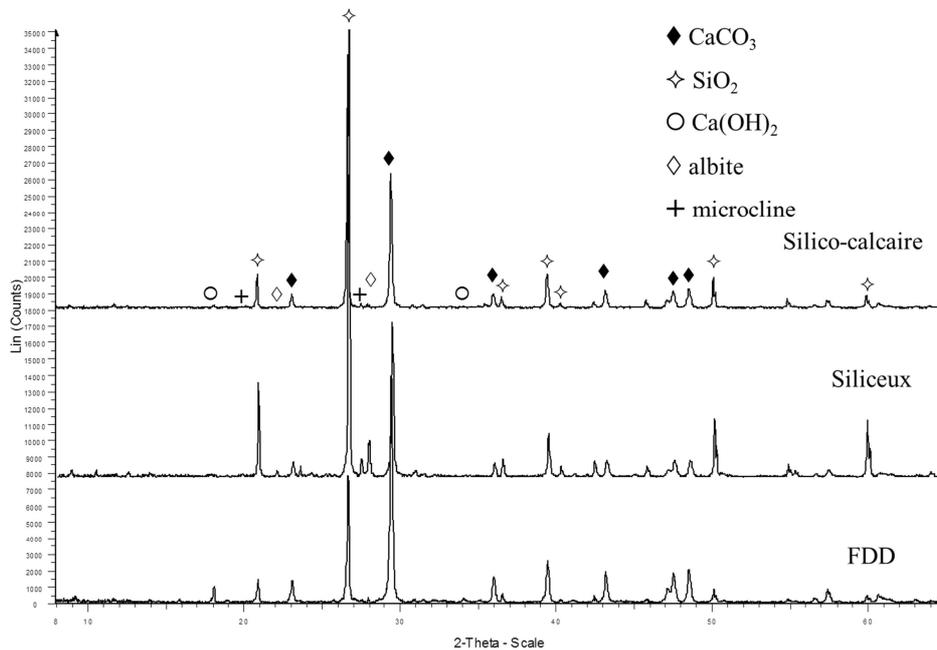


Figure 33 : Diffractogrammes des sables et des fines de démolition ($K_{\alpha}Cu=1,54506\text{\AA}$)

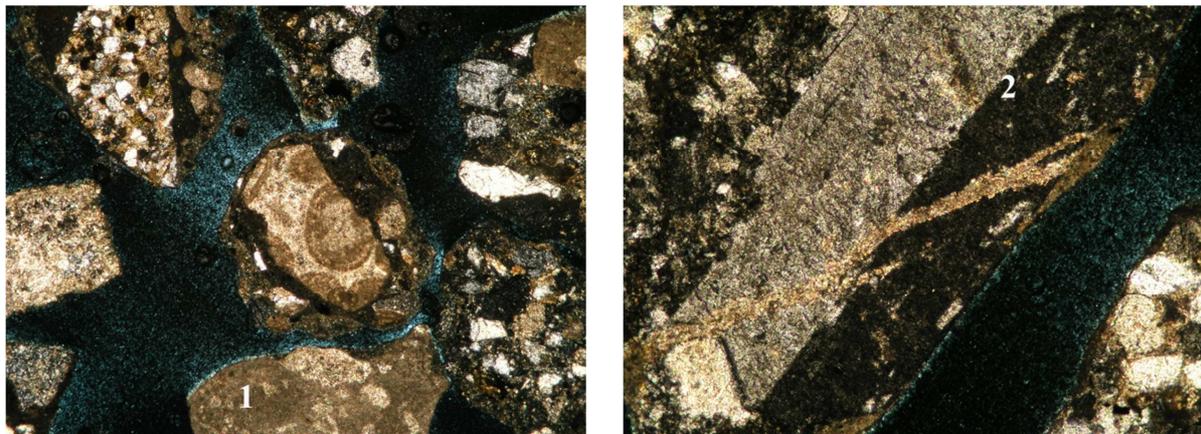


Figure 34 : Analyse minéralogique par microscopie optique (lumière transmise polarisée, polarité croisée), Echelle des images : 2,1 x 1,6 mm, 1 : calcite, 2 : maclé microcline

Les masses volumiques absolues des sables sont données dans le Tableau 15. Les valeurs sont plus faibles que celles des granulats naturels siliceux ou silico-calcaire ($2,6 - 2,75 \text{ g.cm}^{-3}$). La présence de pâte de ciment durcie explique cette différence, compte tenu que les hydrates des ciments ont une masse volumique plus faible ($2,4$ pour CSH [Villars, 2013]).

	STB	PRS	LIL	LYN	FDD
$\rho_a \text{ (g.cm}^{-3}\text{)}$	2,525	2,575	2,545	2,485	2,430

Tableau 15 : Masses volumiques absolues des sables et FDD

Une analyse ATD/ATG a complété la caractérisation des sables (Figure 35). Les pertes de masse obtenues à la fin de l'analyse thermogravimétrique sont proches des pertes au feu

obtenues pour l'analyse fluorescence X ; environ 16% pour les sables siliceux, 20% pour les silico-calcaires et environ 30% pour les fines de dépeussierage. Une perte de masse est observée pour tous les échantillons à 100°C, qui correspond à la perte d'eau libre (l'analyse est faite sur les échantillons bruts, non séchés) et à la déshydratation partielle des hydrates de l'ancienne pâte de ciment (CSH, Afm, etc.). La perte de masse est plus importante pour les FDD, qui contiennent une quantité plus importante de pâte de ciment durcie. A 450°C, un pic endothermique de faible intensité apparaît pour les échantillons silico-calcaires, il est aussi visible sur les FDD. Il correspond à la déshydratation de la portlandite. L'intensité du signal endothermique est faible ce qui indique qu'elle est présente en très faible quantité et qu'elle s'est bien carbonatée au fil du temps. A 573°C, le quartz subit une transformation cristallographique réversible (passage du quartz β en quartz α), marquée par une réaction endothermique. Ce phénomène est bien visible sur les sables pour lesquels la teneur en silice est prépondérante (STB et PRS), il est nettement moins marqué pour les FDD. Enfin un pic endothermique est observé à une température voisine de 800°C, associé à une perte de masse importante : environ 10% pour les sables siliceux, 13% pour les silico-calcaires et 18% pour les FDD. Il correspond à la décarbonatation de la calcite. La teneur en cette phase, confirmée par calcimétrie par mesure de dioxyde de carbone dégagé après attaque acide des sables, est proche de 20-25% pour les sables siliceux, 30-34% pour les silico-calcaires et de 40% pour les FDD.

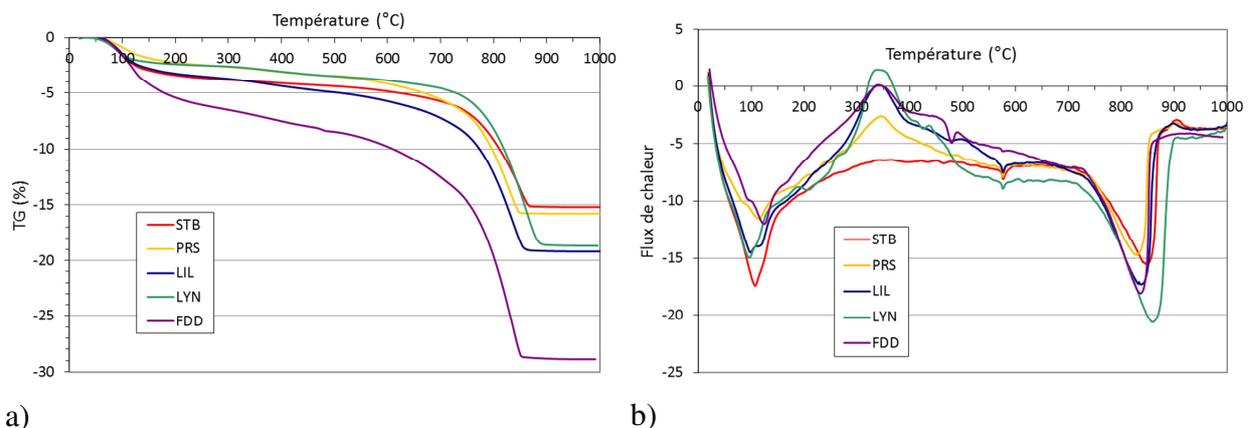


Figure 35 : Analyse ATG (a) et ATD (b) des SBC et FDD

D.2.2.2- Préparation de la farine crue et étude de la broyabilité

La broyabilité des matériaux est un paramètre important dans l'élaboration de la farine crue. Des valeurs maximales seuils ont été fixées pour les grains de quartz et de calcaire [Reggad, 1993 ; Fundal, 1996] afin de pouvoir obtenir un clinker de qualité conforme à celle prévue lors de la composition du cru. L'omniprésence du quartz dans ces ressources alternatives est un problème qui doit être considéré attentivement. En effet, ce minéral est réputé être un « poison » vis-à-vis de la qualité de la farine crue [Christensen, 1979, Fundal, 1996] car au cours de la cuisson, des amas de bélite peuvent se former à proximité de ses grains les plus gros [Maki *et al.*, 1995].

Pour l'étude de ce paramètre, un échantillon de chaque sable, de même masse et de même granularité 0/4 a été broyé par passages successifs dans un broyeur à anneaux de

laboratoire, à la même fréquence (15s à 850 trs/min), jusqu'à refus nul sur le tamis de 250 μm . Après chaque passage, le refus à 250 μm a été pesé puis remplacé dans la jarre, avec les passants associés, afin que l'échantillon garde toujours la même masse. Le pourcentage de refus à 250 μm en fonction du temps de broyage est indiqué sur la Figure 36.

Les sables, à l'exception du sable STB, ont un comportement assez similaire. Huit broyages successifs suffisent pour ne plus avoir de refus à 250 μm , soit un temps de broyage cumulé de 105s. Les fines de dépoussiérage n'ont, quant à elles, nécessité qu'un seul passage au broyeur.

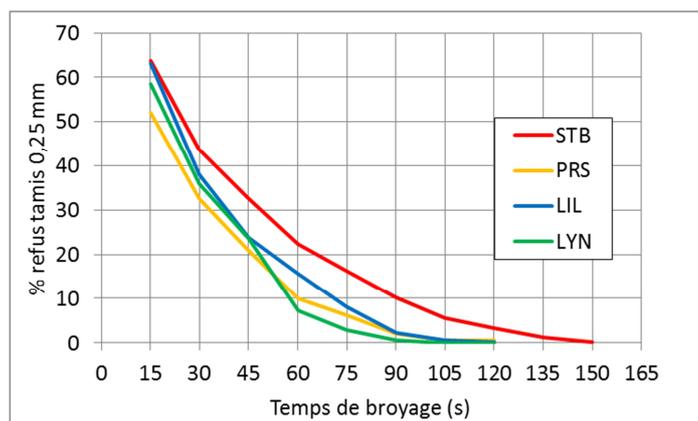


Figure 36 : Evolution du refus à 250 μm en fonction du temps de broyage

Dans une seconde étape, une masse identique de chaque sable a été broyée à la même fréquence et pendant la même durée (105s à 850 trs/min et le pourcentage de passants à 315, 250 et 200 μm a été mesuré (Tableau 16).

Passants à (%)	STB	PRS	LIL	LYN
315 μm	99,7	100	100	100
250 μm	95,6	99,5	99,8	99,9
200 μm	84,8	95,6	96,7	99,3

Tableau 16 : Passants des sables broyés

Cet essai confirme que le sable siliceux STB est plus difficile à broyer ; sa nature pétrographique (granite), et plus particulièrement la présence de quartz en son sein, explique cette différence, comparativement au sable siliceux PRS, principalement composé de micro-quartz (silex).

D.2.2.3- Etude de la cuisson

Le cru cimentier de référence a été élaboré à partir d'un mélange de 38% de calcaire, 48% de marne et 14% d'argile ce qui conduit à un facteur de saturation en chaux LSF de 97,98 (cru standard industriel). Les sables de béton ont une composition proche de celle de l'argile. Une première étude expérimentale a alors consisté à remplacer toute l'argile du cru de référence par les différents sables SBC (mélange 1). Comme les SBC sont pauvres en alumine, de la bauxite a également été ajoutée pour équilibrer la composition chimique du cru. Une seconde série d'essais a consisté à substituer toute l'argile et toute la marne du cru de référence par les sables de béton concassé. Il est alors nécessaire d'ajouter de la bauxite et des

oxydes de fer comme correcteurs de cru pour pallier en particulier le déficit en oxyde d'aluminium.

Le Tableau 17 donne les compositions des crus cimentiers ainsi que les valeurs des facteurs LSF, MS et AM et le pourcentage de la phase liquide à 1400°C et 1450°C.

% massique	Référence	Mélange 1					Mélange 2				
		STB1	PRS1	LIL1	LYN1	FDD1	STB2	PRS2	LIL2	LYN2	FDD2
Calcaire	38,0	40,0	40,0	38,0	38,0	25,0	74,85	75,2	70,6	71,1	44,1
Marne	48,0	48,0	48,0	47,0	47,0	45,0	0	0	0	0	0
Argile	14,0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
Bauxite	0	1	1	1	0	1	5,5	8,5	4,2	4,6	2,3
Oxyde de fer	0	0	0	0	0	0	0,8	0	1,0	0,8	1,5
SBC	0	11	11	14	15	29	18,8	16,3	24,2	23,5	52,2
LSF	97,98	99,14	99,32	97,50	97,40	97,64	96,4	96,4	96,4	96,3	96,4
SM	2,0	2,51	2,68	2,44	2,64	2,40	2,38	2,38	2,38	2,38	2,38
AM	1,49	1,34	1,26	1,30	1,33	1,58	1,34	2,12	1,08	1,37	1,09
% liq, 1400°C	29,6	24,6	23,1	25,3	24,0	25,8	25,5	25,8	25,2	25,75	25,2
% liq, 1450°C	30,3	25,2	23,6	25,9	24,6	26,4	26,1	26,4	25,9	26,4	25,9

Tableau 17 : Composition (% massique) des crus cimentiers

La 1^{ère} série de composition de cru permet un taux de substitution des sables de 11 à 15% et atteint 29% pour les fines de démolition. Les teneurs en SBC sont plus faibles pour les sables siliceux que pour ceux silico-calcaires, en raison de leur forte teneur en SiO₂. La teneur en calcaire est la même que pour le cru de référence à l'exception de l'échantillon FDD qui permet une diminution de la teneur. Les crus à base de SBC siliceux conduisent à des facteurs de saturation en chaux élevés ce qui va conduire à des conditions de cuisson plus difficiles, notamment si la silice est présente majoritairement sous forme de quartz.

Pour la seconde série d'expérimentation, les taux de substitution atteignent 19 à 24% pour les sables et plus de 50% pour les FDD. Il est cependant nécessaire d'ajouter du calcaire pour équilibrer la composition chimique du cru (teneur en CaO notamment).

La composition chimique des clinkers a été déterminée par analyse par fluorescence X et comparée par rapport aux valeurs théoriques calculées afin de vérifier la bonne homogénéisation des poudres. Les valeurs sont équivalentes et la composition chimique du clinker est celle attendue, ce qui indique que le mélange est bien homogénéisé. A titre d'exemple, le Tableau 18 compare les compositions chimiques théoriques (calculées à partir des proportions des constituants et de leur analyse par fluorescence X) et réelles (mesurées) pour chaque série d'essai pour un sable siliceux (STB) et un sable silico-calcaire (LIL) et les FDD.

	Ref.		Mélange 1						Mélange 2					
			STB1		LIL1		FDD1		STB2		LIL2		FDD2	
	calcul	analyse FX	calcul	analyse FX	calcul	analyse FX	calcul	analyse FX	calcul	analyse FX	calcul	analyse FX	calcul	analyse FX
SiO ₂	20,38	20,70	21,13	21,15	21,25	20,92	20,99	23,04	21,56	21,32	21,55	22,98	21,29	21,97
Al ₂ O ₃	6,08	6,10	4,83	4,95	4,92	4,79	5,36	5,68	5,18	5,36	4,70	4,79	4,67	4,74
Fe ₂ O ₃	4,09	3,70	3,60	3,19	3,78	3,14	3,40	2,42	3,88	3,69	4,35	3,61	4,27	4,32
TiO ₂	0,30	0,31	0,20	0,22	0,22	0,24	0,24	0,27	67,52	66,97	67,22	66,11	66,45	65,52
CaO	66,54	66,35	67,63	67,53	67,08	68,15	66,72	65,55	0,99	0,91	1,12	0,98	1,39	1,33
MgO	1,49	1,43	1,45	1,38	1,51	1,41	1,63	1,42	0,36	0,18	0,48	0,30	1,32	0,69
SO ₃	0,99	0,78	0,71	0,39	0,76	0,67	1,22	0,78	0,29	0,10	0,30	0,16	0,28	0,18
K ₂ O	0,88	0,53	0,59	0,07	0,58	0,37	0,55	0,22	0,20	0,17	0,17	0,18	0,14	0,12
Na ₂ O	0,10	0,10	0,17	0,14	0,14	0,15	0,12	0,11	0,07	0,07	0,1	0,10	0,12	0,11

Tableau 18 : Comparaison des compositions chimiques calculées et mesurées des clinkers

La réactivité des SBC des crus cimentiers a été évaluée sur la base du taux de CaO libre après synthèse aux différentes températures (1200°C, 1300°C, 1400°C et 1450°C). Le choix de ces températures correspond aux températures à laquelle se forme C₂S (1200°C), la température à laquelle C₃S apparaît (1300°C), la température à laquelle C₃A et C₄AF sont sous forme liquide (1400°C) et la température de clinkérisation (1450°C). Des analyses ATG/ATD ont été effectuées sur les farines crues afin d'observer les différentes phases de la cuisson (Figures 37a et 37b).

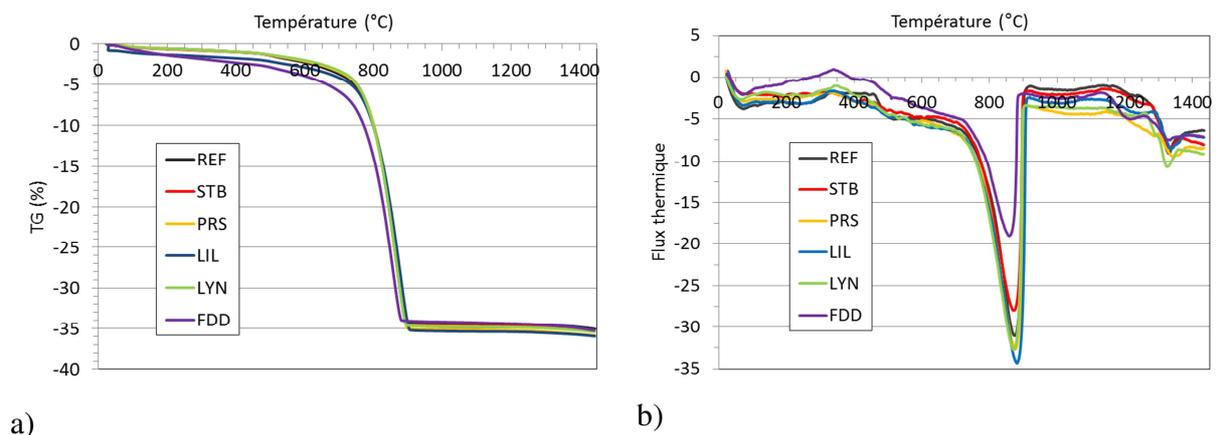


Figure 37 : Analyses ATG (a) et ATD (b) des crus cimentiers

Elles montrent les pertes de masse liées à la déshydratation des produits d'hydratation et des argiles (150-250°C et 450-500°C respectivement) et à la décarbonatation vers 800°C. La perte de masse à cette température est la plus conséquente. L'apparition de la phase liquide (C₃A et C₄AF) est révélée par le pic endothermique qui apparaît vers 1350°C. La substitution des argiles par les fines de dépoussiérage, qui conduit à une diminution de la teneur en

calcaire dans le cru ne permet de réduire l'émission de dioxyde de carbone. Toutes les courbes sont similaires, ce qui confirme que l'oxyde de calcium dans les SBC et les FDD sont sous forme de CaCO_3 . La perte de masse totale est de 35-36% ; elle est égale à celle de la farine crue de référence. La présence des SBC ne change pas la température de la phase liquide.

La réactivité des crus cimentiers a été évaluée par le titrage de la chaux libre résiduelle (CaO_L) par titrage chimique à l'EDTA, après trempe à 1200, 1300, 1400 et 1450°C. Les valeurs sont reportées sur la Figure 38.

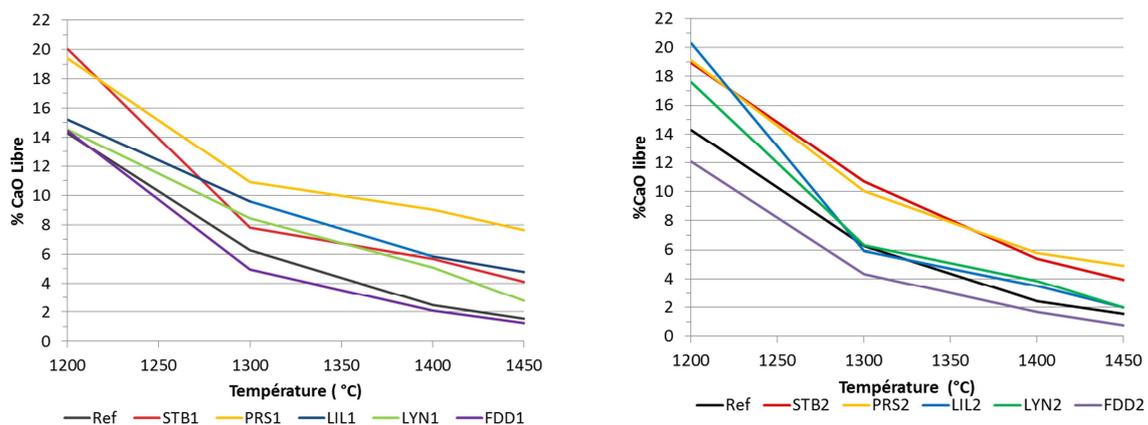


Figure 38 : Teneur en CaO libre en fonction de la température pour les mélanges testés 1 et 2

Dans l'industrie du ciment, la plage acceptable de la teneur finale (à 1450°C) en chaux libre se situe classiquement entre 1,5 et 2%. C'est un compromis entre la nécessité d'éviter tout risque d'expansion lors de l'hydratation de cette chaux si la teneur en CaO libre dépasse 3% et l'optimisation de la consommation thermique pour la cuisson. L'expérience montre que la teneur en chaux libre diminue rapidement au-delà de 1300°C (apparition de C_3S par réaction entre C_2S et CaO). La teneur en chaux vive résiduelle à 1450°C des crus à base de SBC est relativement élevée, notamment pour la 1^{ère} série d'expériences. La présence de quartz dans ces sables peut expliquer la difficulté de cuisson des crus. Les crus qui présentent un LSF élevé (PRS1 et STB1) sont ceux pour lesquels il reste le plus de CaO libre à 1450°C (résultat en conformité avec la littérature). Les teneurs en CaO libre des crus à base de FDD sont plus faibles que ceux de la référence pour chaque température. Quand l'argile et la marne sont substituées par les SBC, les crus à base de sables siliceux sont les plus difficiles à cuire, ceux à base de sables silico-calcaire sont proches de la référence à 1450°C et les crus à base de FDD sont plus faciles à cuire.

L'analyse minéralogique par diffraction des rayons X (Figure 39) montre la présence des quatre phases principales du clinker : C_3S , C_2S , C_3A et C_4AF . La chaux vive est présente à 1450°C pour les mélanges 1, comme déjà révélé par dosage chimique.

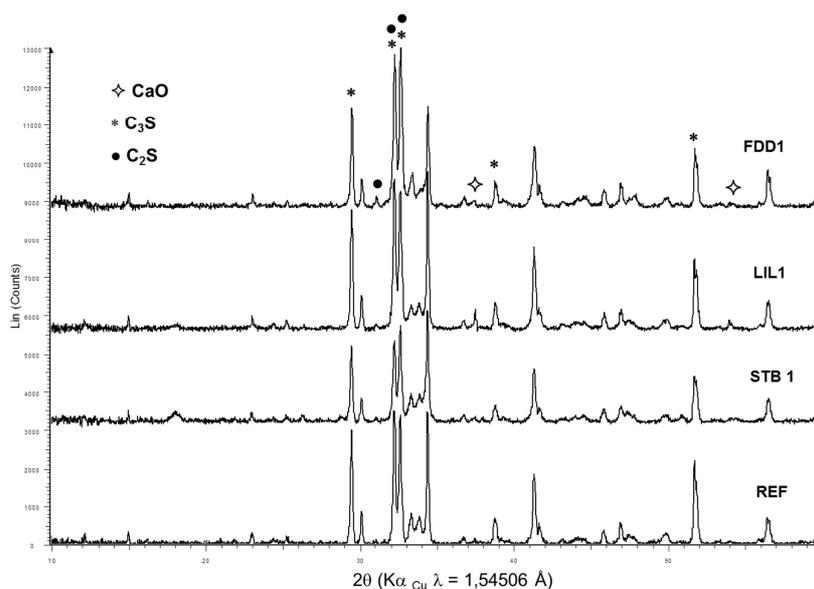


Figure 39 : Diffractogrammes des clinkers pour les mélanges 1

Les proportions des phases du clinker à 1450°C ont été déterminées par analyse Rietveld (Tableau 19). Les teneurs en phases principales et en particulier la somme des teneurs en C₃S et C₂S sont proches de celles obtenues pour un clinker Portland. La teneur en C₃S est plus élevée pour la 1^{ère} série, en bon accord avec les valeurs relativement élevées du facteur de saturation en chaux LSF des crus cimentiers. La teneur plus élevée en CaO libre des clinkers fabriqués avec les sables siliceux est également confirmée par DRX. Les clinkers obtenus à partir des FDD présentent la valeur la plus faible en CaO libre et sont plus faciles à cuire. Comme vu précédemment, ces matériaux sont essentiellement composés de pâte de ciment hydratée : leur teneur en CaO est deux fois plus importante que celle des SBC et la teneur en silice deux fois plus faible. Cela permet ainsi un meilleur taux de substitution et une meilleure cuisson du clinker.

	Mélange 1						Mélange 2				
	Référence	STB	PRS	LIL	LYN	FDD	STB	PRS	LIL	LYN	FDD
C₃S	75,8	68,7	67,5	67,8	66,3	58	60,6	64,9	56,4	69,7	65,8
C₂S	2,9	9,2	14,8	13,4	13,7	26,8	14,4	9,7	20,9	6,6	14,6
C₃A	7,5	8,1	2,6	5,1	6,9	7,9	8,3	15,7	7,5	11,7	2,4
C₄AF	11,6	11,5	10,8	10,5	10,1	5,2	14,4	6,5	14,2	11,2	16,9
CaO	0,73	2,3	2,4	1,4	1,5	0,3	0,9	3,1	1	0,7	0,4
MgO	1,4	0,1	1,9	1,9	1,6	1,4					

Tableau 19 : Analyse Rietveld des clinkers à 1450°C

Les observations MEB (Figure 40) sur section polie des clinkers montrent les gros grains anguleux de C₃S et les grains arrondis de C₂S. C₃A et C₄AF sont les phases interstitielles. Les formes et tailles des phases minéralogiques sont les mêmes que celles du clinker de référence. La présence des grains de quartz ne génère *a priori* pas d'amas de bélite. Les micrographies du clinker SIL1 montre également la présence de chaux libre (grains arrondis de couleur plus foncée) en bon accord avec le titrage chimique et l'analyse Rietveld.

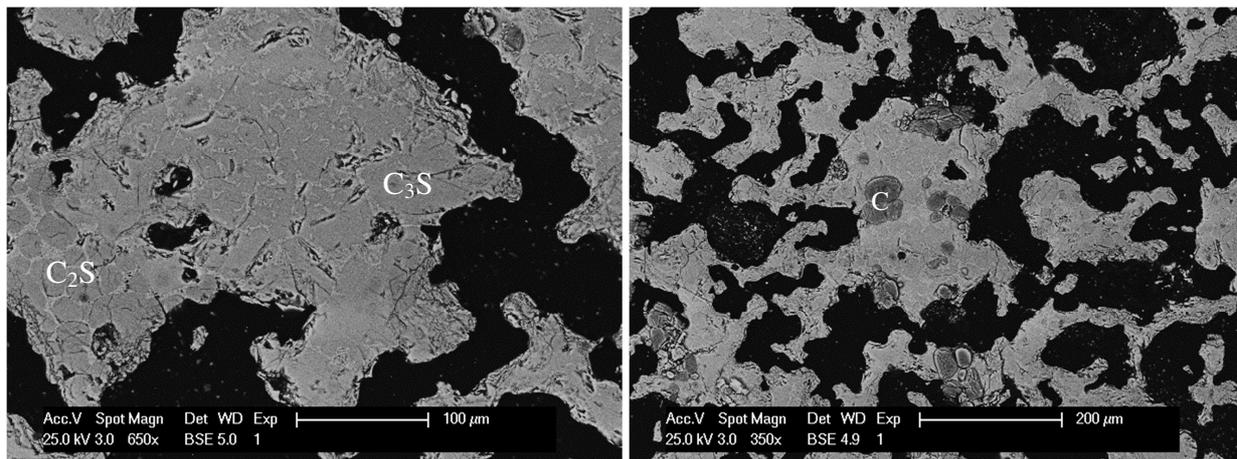


Figure 40 : Micrographies MEB des clinkers à base des sables STB1

D.2.3- Conclusion

Les résultats montrent que les SBC peuvent entrer sans difficulté dans la composition des crus, à hauteur de 11 à 25 % selon l'origine du SBC. Dans la mesure où une composition chimique équilibrée est gardée, la substitution par les SBC ou les FDD n'influe par réellement sur la nature du clinker formé : les phases obtenues sont de même composition, de même morphologie et dans la même gamme de proportions que celles d'un clinker de référence. La somme des teneurs en silicates calciques est la même que celle d'un ciment Portland standard. La teneur en C_3S est toutefois généralement plus faible et celle de C_2S plus élevée en raison notamment de la présence de quartz dans l'échantillon qui engendre une cuisson plus difficile du cru. La teneur en CaO libre résiduelle dans les clinkers n'est pas la même suivant le SBC utilisé, indiquant ainsi des différences d'aptitude à la cuisson : l'utilisation d'un sable de béton recyclé dont la composition des granulats initiaux est essentiellement siliceuse conduit à des clinkers plus difficiles à cuire, pouvant parfois présenter une teneur en CaO libre qui reste supérieure à la limite autorisée de 2%. A l'inverse, l'emploi de sable d'origine silico-calcaire donne des clinkers plus facile à cuire, y compris même à celui de référence. Les fines de dépoussiérage, plus riches en pâte de ciment, peuvent conduire à un taux de substitution proche de 50%.

Dans le cadre du projet de recherche RECYBETON, un essai à échelle industrielle a été réalisé en cimenterie avec le sable LYN. Le taux d'incorporation a été de 15% en masse, en substitution des sables de fonderie utilisés dans la formulation de la farine crue traditionnelle de la cimenterie. La production du clinker issu de cette « farine crue recyclée » a montré peu de différences par rapport aux conditions de cuisson de la farine crue traditionnelle, en terme de procédés. L'analyse du clinker a montré que ses caractéristiques chimiques et minéralogiques sont très semblables à celles du clinker de référence. Les affinements Rietveld montrent, comme dans le cas de l'essai laboratoire, une teneur totale en C_3S légèrement plus faible et par conséquent une teneur en C_2S supérieure.

L'utilisation des SBC dans le cru cimentier ne permet pas une réelle diminution des émissions de CO_2 , même si cela réduit une partie du CO_2 fossile mais cela permet de

préservier les ressources naturelles. On confirme ainsi que l'on peut refaire « du ciment avec du ciment ».

D.3- Comme addition au ciment

Une autre voie pour valoriser les SBR est de les utiliser directement en tant qu'addition au clinker, pour former un ciment Portland composé. Des ciments semi-industriels de type CEM II/A-M(LL-SBR) ou CEM II/B-M(LL-SBR) ont été confectionnés, dans lesquels tout ou partie du calcaire normalement présent dans ces ciments a été remplacée par un SBC, avant broyage. Ils ont été produits par cobroyage dans un broyeur à boulets de différents constituants (clinker, calcaire et gypse) provenant de la cimenterie LAFARGE de Port-la-Nouvelle (11) et de SBC provenant de Lyon (LYN). Les références de ces ciments et leurs compositions théoriques sont données dans le Tableau 20.

Référence étude	Désignation fournisseur	Ciment			Rég. prise
		Clinker (%)	Calcaire (%)	SBC (%)	Gypse (%)
Ciment 1	CEMII/A-LL15 42,5R	79	15	---	6
Ciment 2	CEMII/A-M (LL7-SBC8) 42,5N	79	7	8	6
Ciment 3	CEMII/B-M (LL9-SBC16) 42,5N	69	9	16	6
Ciment 4	CEMII/B-SBC25	69	---	25	6

Tableau 20 : Références et compositions des ciments

La teneur en clinker des ciments 1 et 2 est identique (79%). Dans le ciment 1, le calcaire est la seule addition. Dans le ciment 2, le calcaire a été substitué pour moitié par des SBC. Les ciments 3 et 4 ont une teneur en clinker plus faible (69%) et identique. Les additions du ciment 3 sont constituées au 2/3 de SBC et à 1/3 de fillers calcaire. Celle du ciment 4 est exclusivement composée de SBC. Le taux de gypsage est de 6% pour les quatre ciments.

Diverses propriétés sur les ciments anhydres (DRX, fluorescence X, granulométrie laser, masse volumique absolue, surface spécifique Blaine, colorimétrie...), sur pâtes normales (demande en eau, début et fin de prise, colorimétrie) et sur mortiers normaux (résistances mécaniques, retraits) ont été mesurées, conformément aux différents protocoles dédiés de la norme NF EN 196.

D.3.1- Impact sur les propriétés physiques

La masse volumique absolue des ciments, mesurée à l'aide d'un pycnomètre à hélium (Micromeritics ACCUPYC 1340[®]) diminue logiquement avec l'augmentation du taux de substitution du clinker par les additions, notamment le SBC (Tableau 15); les masses volumiques des fillers calcaire (2,71g.cm⁻³) et du SBC LYN (2,485 g.cm⁻³) étant plus faibles que celles du clinker.

La surface spécifique Blaine a été mesurée à porosité constante (e=0,5). Les valeurs (Tableau 21) sont relativement proches (4650 cm².g⁻¹) avec toutefois une valeur plus faible pour le ciment n°4, dont l'addition n'est constituée que de SBC (difficultés de broyage de matériau ?).

	Ciment 1	Ciment 2	Ciment 3	Ciment 4
MVabsolue (g.cm ⁻³)	3,065	3,039	2,984	2,966
S (cm ² .g ⁻¹)	4623	4689	4766	4548

Tableau 21 : Masse volumique absolue et finesse Blaine des différents ciments

L'analyse granulométrique des ciments a été réalisée par granulométrie laser voie sèche (granulomètre Sympatec Helios BR[®]). Les courbes obtenues sont regroupées sur la Figure 41. Elles présentent la même allure et se superposent très sensiblement. Leur d₅₀ est de 5µm. On peut cependant noter que la taille maximale des grains (Dmax) augmente légèrement avec le taux de SBC. Ces derniers, assez riches en quartz, seraient plus difficiles à broyer, comme déjà signalé pour la mesure de la finesse Blaine. On retrouve ce même constat lors de l'analyse chimique (paragraphe suivant) pour laquelle un tamisage à 80 µm a été effectué afin d'étudier une éventuelle différence de composition entre la partie fines et le ciment dans sa globalité. La quantité de passants au tamis de 80 µm est de 87%, 49% ,43% et 37% pour les ciments 1, 2, 3 et 4 respectivement. Ces mesures confirment, de façon exacerbée, le classement détecté sur les courbes granulométriques, avec le ciment 4 plus grossier que le ciment 3, lui-même légèrement plus grossier que les ciments 2 et 1, respectivement.

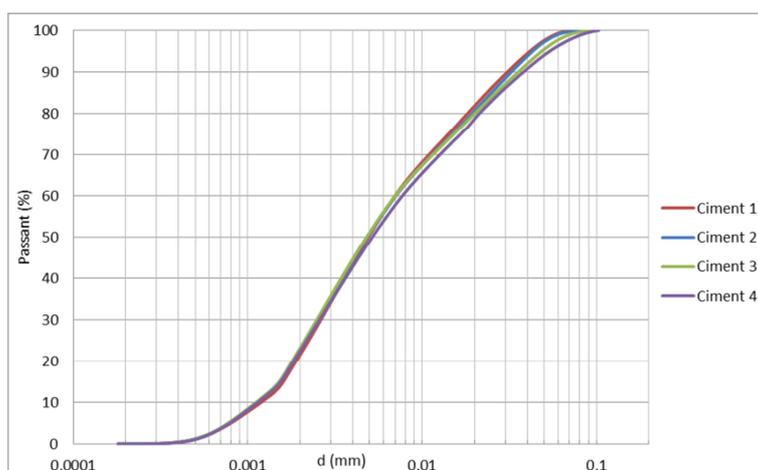


Figure 41 : Courbes granulométriques des ciments

D.3.2- Impact sur les propriétés chimiques

L'analyse chimique des éléments majeurs a été réalisée par fluorescence X, sur perles. Les résultats sont regroupés dans le Tableau 22, qui précise aussi la valeur de la perte au feu (PAF) mesurée à 1000°C. L'analyse a été faite sur le ciment « brut » et sur la fraction tamisée (passant) à 80µm.

Les différences de PAF entre « fraction brute » et « fraction tamisée » ne sont pas significatives (variations inférieures à 1%). Les ciments 3 et 4 ont les PAF les plus élevées, de par la présence des fillers calcaires (ciment 3), mais aussi des carbonates, sulfates, et autres CSH apportés par le SBC (ciment 4).

Le dioxyde de silicium et l'oxyde de calcium sont majoritaires dans les quatre ciments. La teneur en silice est bien corrélée à la teneur en SBC dans les ciments et elle atteint 27% pour le ciment 4. Elle est un peu plus faible dans la fraction inférieure à 80 µm, indiquant que le SBC est moins bien broyé que les autres constituants. Pour les autres oxydes, la composition chimique varie assez peu entre ciment entier et fraction inférieure à 80µm.

La teneur en alcalins est plus importante pour les ciments qui contiennent le SBC que pour le ciment de référence (compte tenu de la teneur élevée en alcalins du SBC, cf Tableau 14), notamment pour Na₂O dont la teneur varie du simple au quadruple entre ciment de référence (ciment 1) et ciment à 25% de SBC (ciment 4). Les valeurs ne sont toutefois pas très élevées en valeurs absolues.

La teneur en SO₃ varie peu entre ciments, en raison manifestement de la faible teneur de ce trioxyde dans le SBC utilisé. De ce fait, le taux de gypsage constant des différents ciments n'est pas inapproprié, alors qu'il aurait fallu en théorie l'ajuster à la chimie du SBC ajouté.

	Ciment 1		Ciment 2		Ciment 3		Ciment 4	
	brut	< 80µm						
PAF	6,11	5,91	5,97	6,03	8,21	8,82	6,63	7,61
SiO₂	19,01	18,81	21,57	18,78	23,30	22,46	27,27	25,55
Al₂O₃	4,95	4,90	5,24	4,89	5,00	5,06	5,37	5,42
Fe₂O₃	2,37	2,34	2,37	2,34	2,22	2,17	2,35	2,27
TiO₂	0,27	0,27	0,27	0,27	0,26	0,26	0,28	0,26
MnO	0,03	0,03	0,03	0,03	0,03	0,03	0,04	0,04
CaO	62,14	61,62	59,17	61,54	55,70	55,28	53,52	52,46
MgO	1,40	1,40	1,43	1,40	1,36	1,43	1,37	1,45
SO₃	3,21	3,23	2,97	3,23	3,13	3,16	3,06	3,39
K₂O	0,63	0,66	0,81	0,66	0,84	0,84	0,91	0,89
Na₂O	0,10	0,10	0,21	0,10	0,32	0,29	0,44	0,42
P₂O₅	0,05	0,05	0,06	0,05	0,06	0,06	0,06	0,06
SrO	0,05	0,05	0,05	0,05	0,06	0,06	0,06	0,06
Total	100,34	99,38	100,14	99,38	100,49	99,91	101,35	99,88

Tableau 22 : Analyse chimique par fluorescence X des ciments,

La teneur en résidu insoluble a été déterminée après traitement du ciment à l'acide chlorhydrique dilué. Le résidu de ce traitement est repris par une solution bouillante de carbonate de sodium. Plus la teneur en SBC augmente plus le taux de résidu insoluble est élevé (Tableau 23). Il passe de 0,1% pour le ciment 1, à 9% pour le ciment 4. En comparant ce paramètre au taux de SBC dans les ciments, on constate une évolution quasi-linéaire, preuve que les insolubles proviennent essentiellement du SBC incorporé. Il s'agit essentiellement de la silice non combinée et non soluble, exprimée sous forme de quartz.

	Ciment 1	Ciment 2	Ciment 3	Ciment 4
Teneur en insolubles (%)	0,1	2,7	5,9	9,0

Tableau 23 : Teneur en résidu insoluble

L'analyse minéralogique des ciments met en évidence les phases principales d'un ciment Portland : alite C_3S , bélite βC_2S , aluminat tricalcique C_3A et aluminoferrite tétracalcique C_4AF . On trouve également la calcite $CaCO_3$, le gypse $CaSO_4 \cdot 2H_2O$ et la chaux vive CaO en très faible quantité. L'ajout de SBC fait apparaître les raies de diffraction du quartz dont l'intensité est d'autant plus grande que la quantité de SBC incorporée est importante (teneur croissante du ciment 2 au ciment 4). On peut également déceler dans les ciments 2, 3 et 4 la présence d'albite, minéral présent dans le SBC d'origine (Figure 42). Les raies relatives à ce minéral apparaissent nettement dans le ciment 4. Les diffractogrammes réalisés sur le SBC d'origine avaient essentiellement montré la présence de calcite, de quartz et d'albite. La muscovite et le microcline avaient aussi été décelés en faible quantité.

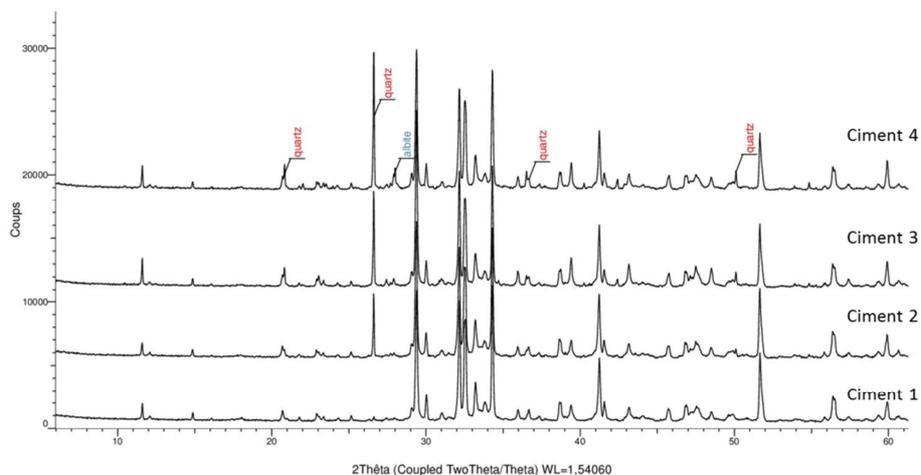


Figure 42 : Diffractogrammes des quatre ciments

D.3.3- Caractérisations sur pâtes et mortiers

D.3.3.1- Demande en eau, temps de prise

La détermination de la consistance normale des 4 ciments a été effectuée avec une sonde de Vicat manuelle. La demande en eau correspondante (rapport E/C) est donnée dans le Tableau 24 et sur la Figure 43, en fonction du taux de SBC. Elle est plutôt faible dans l'absolu, indiquant une forte compacité des pâtes, et elle augmente avec le taux de SBC (8% pour le ciment 4 ayant 25% de SBC). La substitution des fillers calcaires par le SBC provoque donc une certaine « décompaction » de la pâte, qui peut être liée à la topologie des grains issus de l'ancienne pâte de ciment durcie, poreuse, rugueuse, présente dans le SBC.

	Ciment 1	Ciment 2	Ciment 3	Ciment 4
Taux de SBC (%)	---	8	16	25
Demande en eau	0,249	0,252	0,257	0,269

Tableau 24 : Demandes en eau des ciments

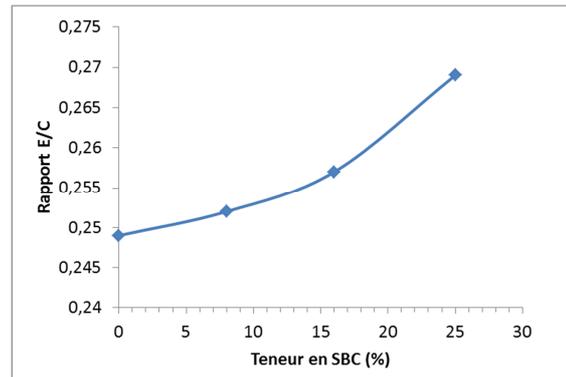


Figure 43 : Influence de la teneur en SBC sur la demande en eau

Les temps de début et de fin de prise sont regroupés dans le Tableau 25. Ils montrent que le temps de prise augmente lorsque le taux de clinker diminue. Il passe de 2h50 environ pour les CEMII/A (ciments 1 et 2) contenant 79% de clinker, à plus de 3h10 pour les CEMII/B (ciments 3 et 4) qui n'en contiennent que 69%. De plus, pour le ciment 4, la substitution totale des fillers calcaires par le SBC induit un retard de prise de 30 minutes (3h42). Ce comportement peut être attribué à la disparition des fillers calcaires, qui n'exercent plus leur « effet accélérateur » bien connu dans la pâte de ciment. Notons cependant que le SBC apporte (aussi) du calcaire (fillers) dans la pâte, qui peut cependant se trouver sous une forme moins « réactive » (associé aux autres éléments du matériau). La disposition d'un témoin (pâte de clinker pur + gypse) aurait permis de statuer sur ce point.

	Ciment 1	Ciment 2	Ciment 3	Ciment 4
Début de prise	2h51	2h45	3h12	3h42
Fin de prise	3h10	3h15	4h12	4h12

Tableau 25 : Temps de début et de fin de prise des pâtes de ciments

D.3.3.2- Chaleur d'hydratation

La chaleur d'hydratation des ciments a été déterminée avec un calorimètre Langavant. La différence de température dans le temps avec le calorimètre témoin est présentée Figure 44.

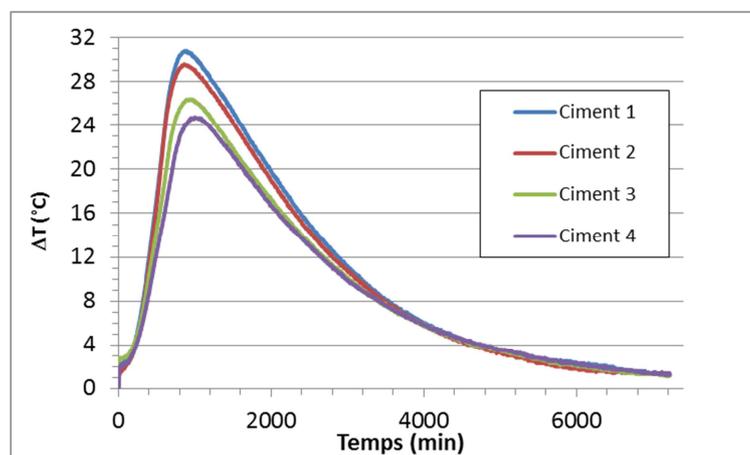


Figure 44 : Différence de température entre les 2 calorimètres Langavant

La température dégagée diminue lorsque le taux de SBC augmente. La valeur maximale atteinte est 30,8°C, 29,6°C, 26,4°C et 24,7°C pour les ciments 1, 2, 3 et 4 respectivement. Le pic de chaleur est atteint en un temps équivalent pour les ciments 1 et 2 (14h20). Il est plus tardif pour les ciments 3 (14h52) et 4 (15h47). On retrouve cette différence avec le temps de prise. L'écart observé est relié manifestement au taux de clinker, plus élevé pour les ciments 1 et 2 (CEM II/A) que pour les ciments 3 et 4 (CEM II/B).

Pour la teneur en clinker de 79%, l'ajout de 8% de SBC en substitution des fillers calcaires n'affecte pas le moment de l'apparition du pic température, mais réduit toutefois sa valeur de 1,2°C (30°C pour le ciment 2 à la place de 31,2°C pour le ciment 1). Pour la teneur de 69% de clinker, le passage de 16% de SBC (avec 9% de fillers calcaires) à 25% de SBC (sans fillers calcaires) retarde d'environ 1 heure le pic de température et sa valeur diminue de 1,7°C.

Les courbes de chaleur cumulée (J/g) des quatre ciments sont présentées Figure 45 et les valeurs à 12, 24, 48, 51 et 120 h sont données dans le Tableau 26. On retrouve la même tendance que précédemment : les ciments 1 et 2 ont des courbes de chaleur cumulée proches l'une de l'autre. De même pour les ciments 3 et 4, mais avec des valeurs plus faibles. On retrouve donc dans cet essai l'impact du taux de clinker sur les chaleurs dégagées, et corrélativement celui des fillers calcaires et du SBC. Ces ajouts limitent la chaleur d'hydratation des ciments lorsqu'ils sont substitués au clinker. Les ciments aux SBC ont donc des chaleurs d'hydratation plus faibles, ce qui peut être intéressant pour certains usages.

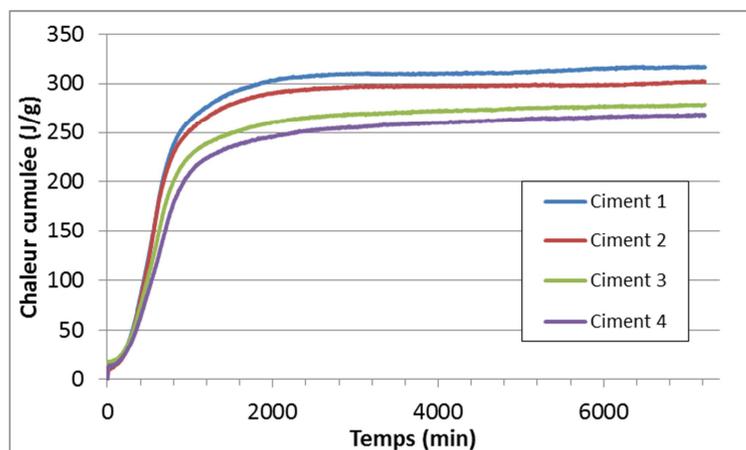


Figure 45 : Chaleur cumulée d'hydratation des quatre ciments,

	Ciment 1	Ciment 2	Ciment 3	Ciment 4
12h	217,5	210,3	181,8	156,2
24h	287,5	276,6	247,9	233,8
48h	309,5	296,2	268,5	254,4
51h	309,5	297,1	268,9	255,9
120h	316,7	302,7	278,2	268,6

Tableau 26 : Chaleur cumulée d'hydratation (J/g) à 12, 24, 48, 51 et 120h des quatre ciments

D.3.3.3- Résistances mécaniques

Les résistances en compression et en traction des mortiers mesurées à 7, 28 et 90 jours sont portées dans le Tableau 27 et sur la Figure 46.

	Ciment 1		Ciment 2		Ciment 3		Ciment 4	
	Rc	Rt	Rc	Rt	Rc	Rt	Rc	Rt
1 jour	19,1	4,3	16,4	3,5	12,6	2,8	9,6	2,3
2 jours	32,3	5,6	29,9	5,4	21,6	4,3	20,2	3,9
7 jours	45,3	6,9	43,1	7,0	34,8	5,8	32,9	5,8
28 jours	55,0	8,2	49,9	8,2	41,4	6,8	38,9	6,5
90 jours	60,2	8,6	55,0	7,9	44,4	6,9	43,0	7,0

Tableau 27 : Résistances à la compression et à la traction (MPa) des ciments

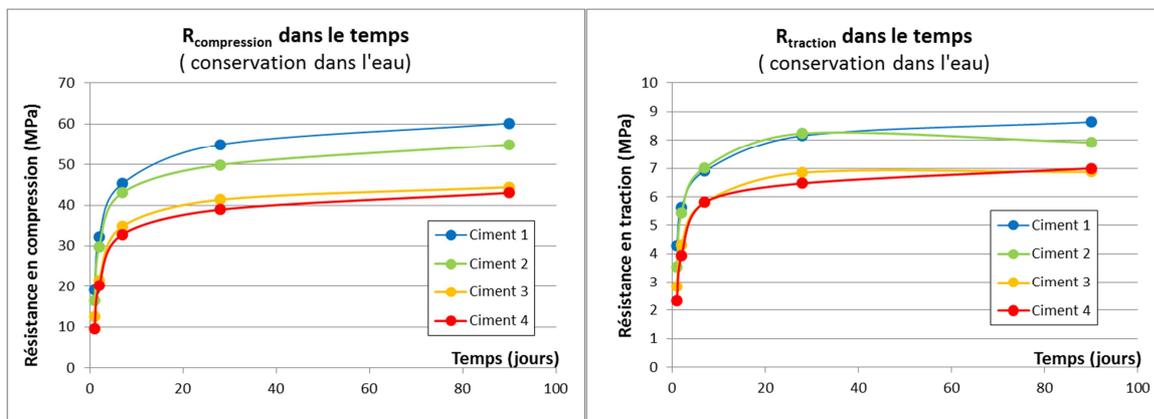


Figure 46 : Résistances à la compression et à la traction (MPa) des mortiers

Quelle que soit l'échéance, on observe une diminution systématique de la résistance à la compression des mortiers lorsque le SBC substitue les fillers calcaires. Cette diminution est cependant plus nette pour le CEMII/A (15% d'additions) que pour le CEMII/B (25% d'additions). En effet, dans le CEMII/A, le remplacement de 8% de fillers calcaires par le SBC entraîne à terme une perte de résistance de 5 MPa environ, alors que dans le CEMII/B, le remplacement des 9% de fillers calcaires par le SBC entraîne une baisse plus limitée (~2 MPa). Ce comportement serait relié au rôle des fillers calcaires dans la pâte de ciment. En effet, il est bien connu qu'ils apportent une certaine activité liante (par formation de carbo-aluminates) dont l'intensité dépend de la teneur et de la minéralogie du clinker (taux de C_3A) et de la quantité de fillers calcaires présents. Pour une teneur en C_3A donnée, une faible quantité de fillers calcaires suffit à mobiliser fortement cette activité liante. Une plus grande quantité n'a plus d'effet important.

L'ajout de SBC ne semble pas influencer les valeurs de résistance à la traction puisque les courbes des ciments CEMII/A (ciments 1 et 2, 79% de clinker) et celles des CEMII/B (ciments 3 et 4, 69% de clinker) sont proches les unes des autres, deux à deux.

Une autre façon de présenter la variation des résistances mécaniques est de relativiser les évolutions par rapport à un témoin. Les Figures 47a et 47b présentent les valeurs de

résistance à la compression (a) et à la traction (b), relativisées à la résistance du ciment 1, en fonction de la teneur en SBC. Chaque courbe montre, pour une échéance donnée, l'incidence d'un taux de substitution croissant de SBC broyé dans le ciment.

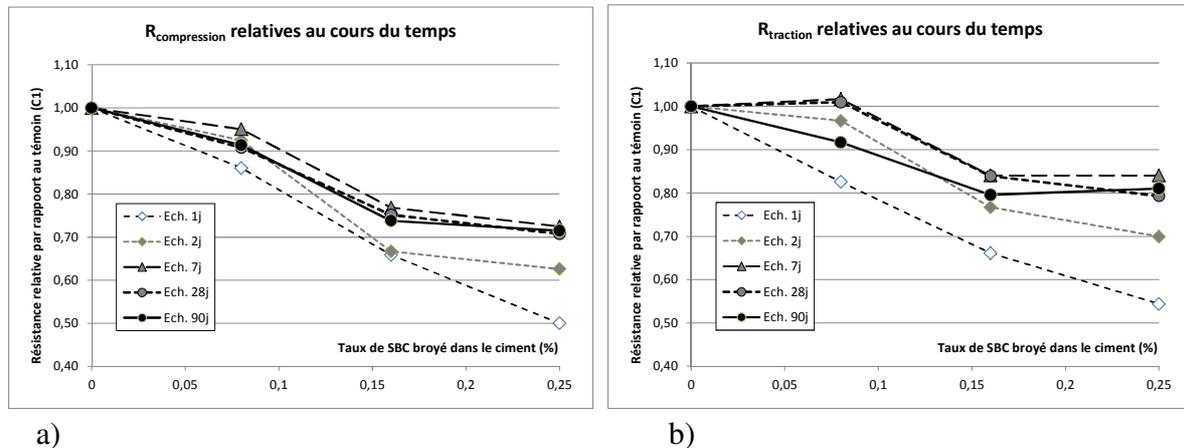


Figure 47 : Résistances relatives à la compression (a) et à la traction par flexion (b), exprimées par rapport au mortier témoin (ciment 1), en fonction du taux de SBC

On constate qu'il y a bien une diminution des performances avec l'augmentation de la teneur en SBC, y compris en traction, mais elle n'est pas réellement proportionnelle à l'ajout du SBC. De même, les évolutions ne sont pas identiques dans le temps, avec en particulier de meilleures performances relatives après 7 jours.

Ainsi, sur le plan mécanique, l'ajout de SBC entraîne une baisse des résistances, d'autant plus importante que le mélange contient de SBC (ou ne contient pas de clinker). Toutefois, elle n'est pas aussi importante que si l'ajout était totalement inerte. En effet, les résistances mesurées sur le ciment 3 et le ciment 4 sont proches l'une de l'autre. On peut donc supposer que la phase carbonatée apportée par le SBC présente une activité liante et accélératrice, au même titre que les fillers calcaires.

D.3.4- *Activité liante apportée par les SBC*

Afin de confirmer une activité liante des sables de béton concassé broyés, une série de mesures a été réalisée sur des mortiers normaux confectionnés en laboratoire à partir d'un ciment composé, constitué de 75% d'un CEM I 52,5R et de 25% par des sables de béton concassé (% massiques). Les sables de béton concassé utilisés sont ceux de l'étude menée sur leur valorisation en tant que composant du cru cimentier (STB, PRS, LIL et LYN). Ils ont été conservés à l'air dans un bâtiment abrité et avant d'être utilisés pour cette étude, ils ont été séchés à l'étuve à 60°C jusque masse constante. Leurs masses volumiques et teneurs en carbonates ont été de nouveau déterminées.

Afin de comparer les performances de ces ciments à un témoin, un mortier « neutre » a également été confectionné à partir d'un sable siliceux. Trois sables ont été testés : le sable siliceux normalisé EN196-1, un sable alluvionnaire siliceux de Meurthe destiné essentiellement à la fabrication du béton hydraulique et un sable siliceux de nom commercial

« Birec », utilisé pour mesurer l'indice de rupture d'une émulsion de bitume. Ces ciments seront dénommés CEM II/B-SNB25, CEM II/B-SMB25, CEM II/B-SBB25, respectivement. Enfin, pour vérifier que ce sont bien les calcaires des SBC qui ont une activité liante et évaluer si cette activité est équivalente à celle d'un calcaire broyé, des « mortiers équivalents » ont été réalisés à partir d'un ciment composé de 75% du CEM I 52,5R et de 25% d'un mélange « sable neutre – calcaire broyé » dont les proportions respectives ont été définies à partir de la teneur en carbonate de calcium de chaque sable de béton concassé étudié. Tous les sables et le calcaire (fourni sous la forme d'une roche fragmentée) ont été broyés dans un broyeur à anneaux de laboratoire jusqu'à une finesse Blaine proche du ciment ($\sim 4000 \text{ cm}^2 \cdot \text{g}^{-1}$).

Les références des ciments et leurs compositions théoriques sont données dans le Tableau 28.

Désignation	CEM I 52,5R (%)	SBC (%)	SNB (%)	SBC + SNB (%)
CEM I	100	-	-	-
CEM II/B-SNB 25	75	-	25	-
CEM II/B-SBB 25	75	-	25	-
CEM II/B-SMB 25	75	-	25	-
CEM II/B-STB 25	75	25		-
CEM II/B-PRS 25	75	25		-
CEM II/B-LYN 25	75	25		-
CEM II/B-LIL25	75	25		-
CEM II/B-SNB25	75	25		-
CEM II/B-SMB25	75	25		-
CEM II/B-SBB25	75	25		-
CEM II/B-Eq STB25	75	-		25
CEM II/B-Eq PRS25	75	-		25
CEM II/B-Eq LYN25	75	-		25
CEM II/B-Eq LIL25	75	-		25

Tableau 28 : Références et compositions des ciments

Les masses volumiques, les teneurs en carbonates obtenues par calcimétrie et les surfaces spécifiques des SBC et des autres constituants sont regroupées dans les Tableaux 29 et 30, respectivement. Les teneurs en carbonates ont été confirmées par analyse thermogravimétrique.

	STB		PRS		LIL		LYN	
	2013	2017	2013	2017	2013	2017	2013	2017
$\rho_a \text{ (g.cm}^{-3}\text{)}$	2,525	2,655	2,575	2,606	2,545	2,625	2,485	2,673
% CaCO_3	20,7	26,3	30,4	31,7	30,6	33	32,6	35
SSB ($\text{cm}^2 \cdot \text{g}^{-1}$)	4089		4157		4102		4278	

Tableau 29 : Masses volumiques absolues, teneur en carbonate et finesse Blaine des sables de béton concassé

On constate une augmentation de la teneur en carbonates de tous les sables, ce qui montre que ceux-ci ont évolué en 5 ans, par carbonatation à l'air vraisemblablement. Cette

évolution se traduit également dans les valeurs de masse volumique qui ont également augmenté par rapport à la précédente étude.

	SNB	SMB	SBB	CEM I	Calcaire
ρ_a (g.cm ⁻³)	2,684	2,664	2,705	3,209	2,757
SSB (cm ² .g ⁻¹)	3998	4021	4001	4094	3998

Tableau 30 : Masses volumiques absolues et finesse Blaine des sables inertes, du ciment et du calcaire

Les mélanges de ciment et des différents sables, broyés préalablement à une finesse Blaine de 4000 cm²/g, ont été pré-homogénéisés dans un agitateur type « Turbula » pendant une heure. Pour chaque série de mortier, 460g de mélange est préparé soit 10g de plus que nécessaire pour tenir compte de pertes éventuelles. Ils sont ensuite conservés à 20°C avant la confection des mortiers, qui ont été préparés selon la norme NF EN 196-1.

Après confection et moulage, les mortiers ont été conservés 24h à 20°C dans un sac hermétique puis démoulés et placés sous eau à 20°C jusqu'aux échéances de 2, 7 et 28 jours. Les résistances en compression et en traction mesurées aux différentes échéances du mortier référence (CEM I) et des mortiers neutres sont portées dans le Tableau 31 et tracées sur la Figure 48.

Echéance	CEM I		CEM II/B-SNB25		CEM II/B-SBB25		CEM II/B-SMB25	
	Rc	Rt	Rc	Rt	Rc	Rt	Rc	Rt
2 jours	34,3	5,6	23,0	4,9	21,5	4,6	20,5	4,5
7 jours	50,3	7,7	31,9	5,8	33,4	5,6	31,7	5,7
28 jours	62,7	8,3	40,5	6,2	40,9	7,1	41,6	7,1

Tableau 31 : Résistances à la compression et en traction des mortiers « neutres »

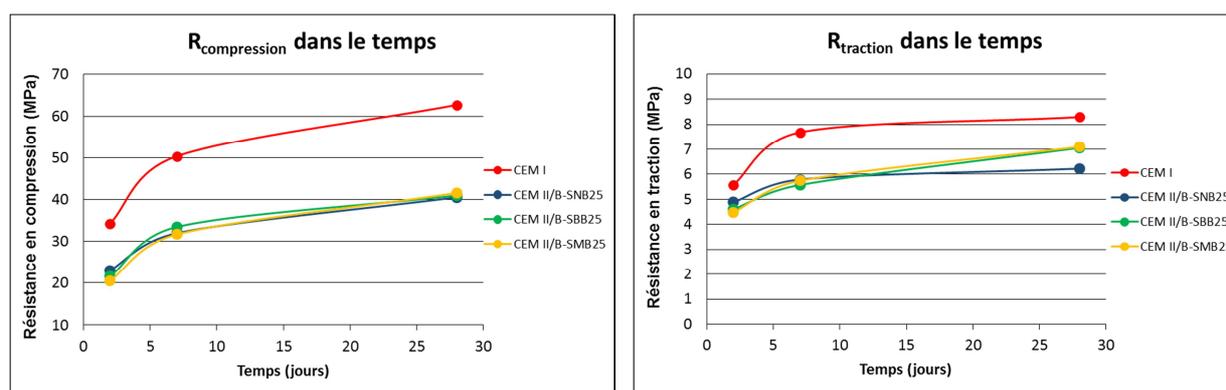


Figure 48 : Résistances à la compression et à la traction (MPa) des mortiers « neutres » et de référence

Les mortiers « neutres » ont été confectionnés dans le but de substituer le ciment par une addition non réactive, afin de pouvoir les comparer avec les sables de béton concassé et voir si ces derniers sont totalement neutres ou ont une activité liante. On constate une nette diminution des performances mécaniques entre le ciment référence et le ciment substitué à 25%. Cette baisse est d'environ 33% pour la résistance à la compression. Tous les sables

testés présentent les mêmes performances mécaniques ; ils peuvent donc tous être considérés comme « neutres ».

Les résistances en compression et en traction mesurées aux différentes échéances des mortiers substitués avec les sables de béton concassé sont portées dans le Tableau 32 et tracées sur la Figure 49.

Echéance	CEM II/B-STB25		CEM II/B-PRS25		CEM II/B-LYN25		CEM II/B-LIL25	
	Rc	Rt	Rc	Rt	Rc	Rt	Rc	Rt
2 jours	20,7	4,3	22,7	4,7	23,6	4,9	22,6	4,7
7 jours	35,1	6,0	36,5	6,1	35,2	6,0	37,5	6,1
28 jours	45,4	6,3	46,1	6,9	47,05	7,1	47,3	7,0

Tableau 32 : Résistances à la compression et en traction des mortiers avec SBC

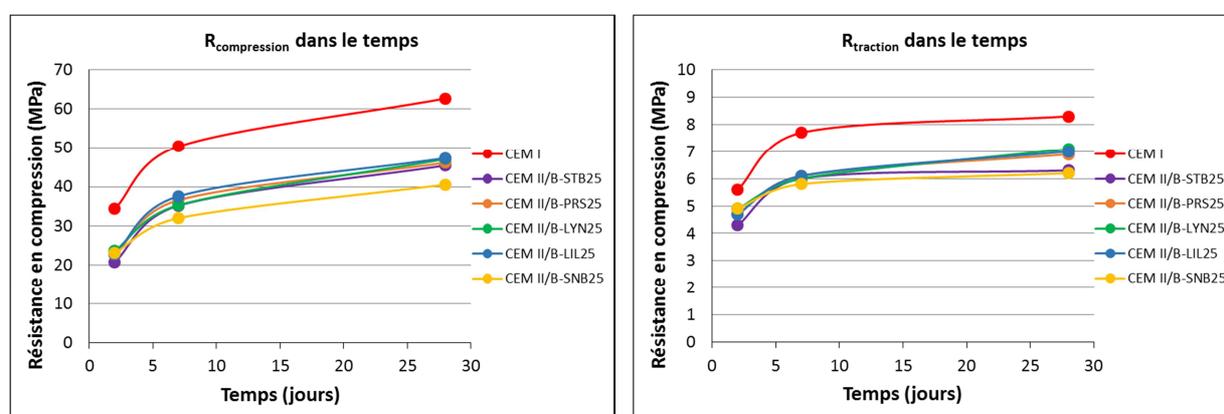
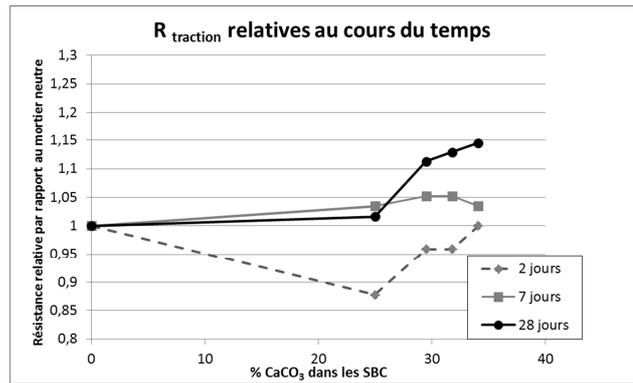
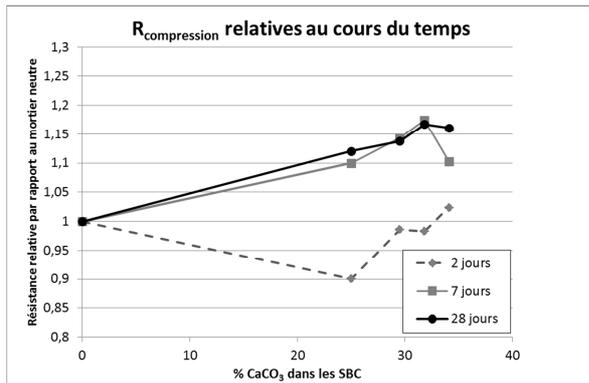


Figure 49 : Résistances à la compression et à la traction (MPa) des mortiers substitués par les SBC

A 2 jours, on peut noter que le comportement mécanique des mortiers à base de SBC est similaire à celui du mortier « neutre », les résistances en compression sont proches de 22 MPa. A 7 et 28 jours, les résistances à la compression sont meilleures et présentent une hausse proche de 15% par rapport au mortier neutre. Les sables qui contiennent le plus de calcite (LIL et LYN) sont ceux qui présentent les plus fortes hausses. Les SBC ne semblent donc pas être une addition neutre et présentent une activité liante due à la présence de carbonates de calcium. A l'exception du sable STB, on peut noter également une hausse des résistances mécaniques à la traction.

Les Figures 50a et 50b présentent les valeurs de résistance à la compression (a) et à la traction (b), relativisées à la résistance du ciment CEM II/B-SNB25, en fonction de la teneur en carbonates déterminée dans les SBC. Chaque courbe correspond à une échéance de mesure.



a)

b)

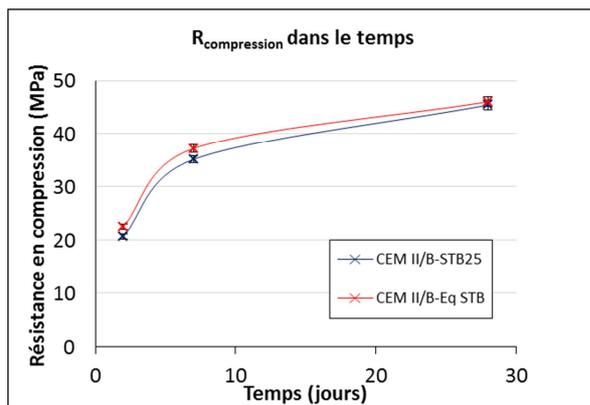
Figure 50 : Résistances relatives à la compression (a) et à la traction par flexion (b), exprimées par rapport au mortier « neutre » (CEM II/B-SNB25), en fonction du taux de carbonates des SBC

On constate qu'il y a bien une hausse des performances avec l'augmentation de la teneur en calcite, pour les échéances de 7 et 28 jours.

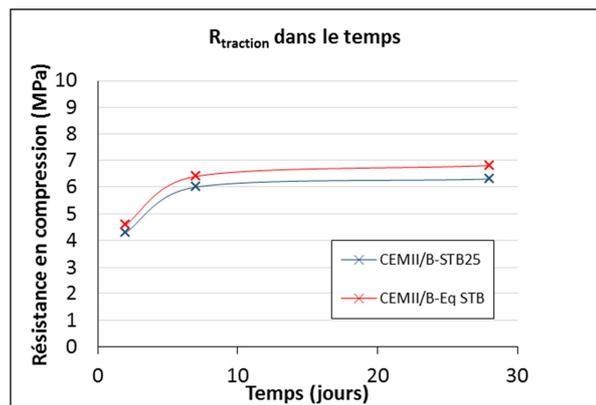
Les résistances en compression et en traction mesurées aux différentes échéances des mortiers « équivalents », substitués avec du sable normalisé broyé et de la calcite dont la teneur a été définie par celle dans les SBC, sont portées dans le Tableau 33 et tracées sur les Figures 51 et 52, en comparaison avec les valeurs obtenues sur mortiers substitués aux SBC.

Echéance	CEMII/B-Eq STB25		CEMII/B-Eq PRS25		CEMII/B-Eq LYN25		CEMII/B-Eq LIL25	
	Rc	Rt	Rc	Rt	Rc	Rt	Rc	Rt
2 jours	22,6	4,6	23,5	4,8	22,8	4,4	21,8	4,6
7 jours	37,2	6,4	35,2	6,2	37,2	6,3	36,8	6,0
28 jours	46,0	6,8	46,9	7,2	46,3	7,4	46,0	7,2

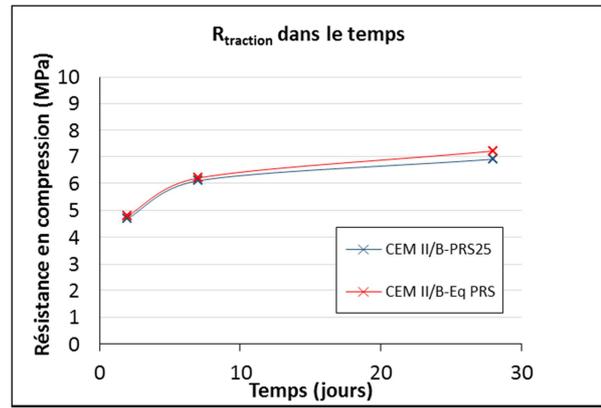
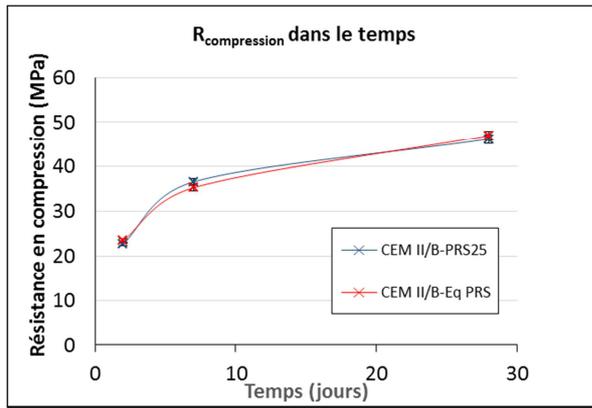
Tableau 33 : Résistances à la compression et en traction des mortiers « équivalents »



a)



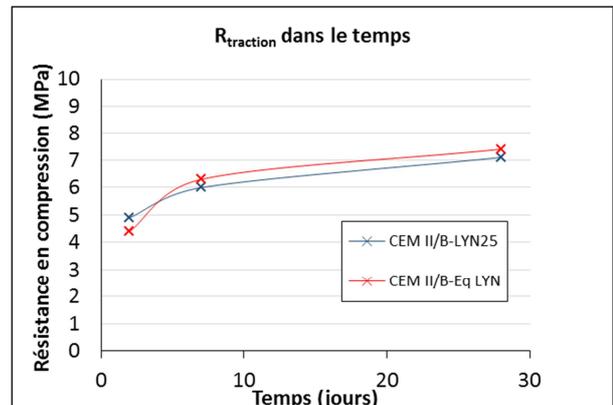
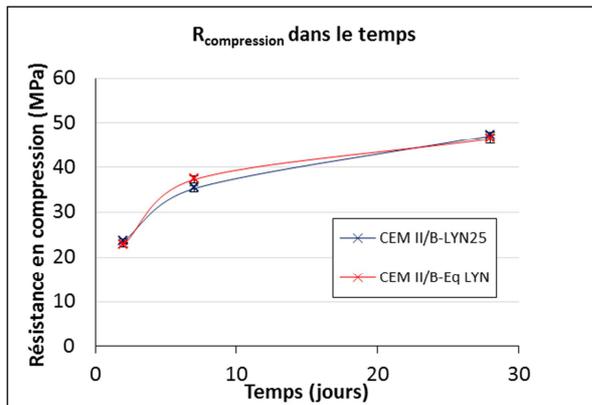
b)



a)

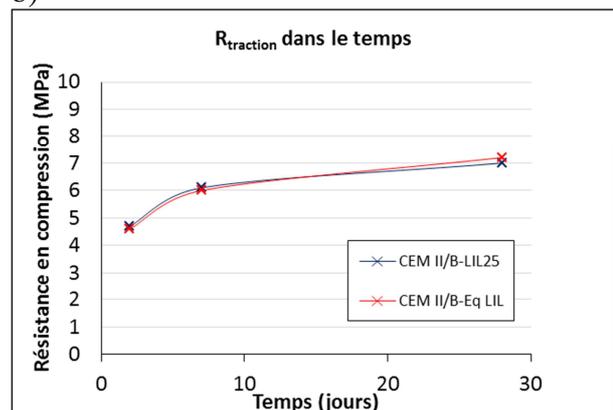
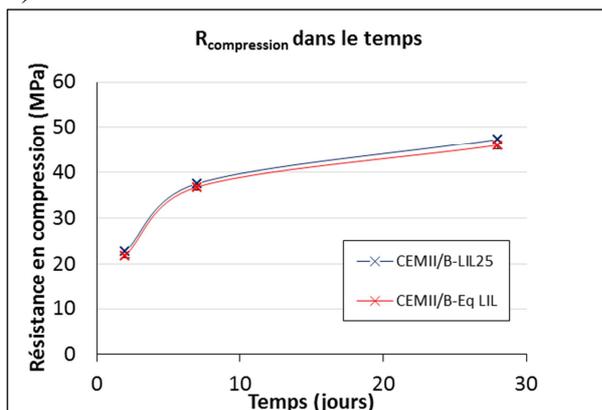
b)

Figure 51 : Résistances relatives à la compression (a) et à la traction par flexion (b), des mortiers SBC et des mortiers équivalents



a)

b)



a)

b)

Figure 52 : Résistances relatives à la compression (a) et à la traction par flexion (b), des mortiers SBC et des mortiers équivalents

On constate que les courbes sont très proches les unes des autres voire elles se superposent et que l'écart entre les valeurs obtenues de chaque ciment reste dans l'écart de répétabilité précisé par la norme (inférieure à 2% pour la résistance à la compression à 28 jours). La calcite contenue dans les SBC possède donc la même réactivité que la calcite naturelle et c'est elle qui apporte une activité liante à long terme.

D.3.5- Conclusion

La présence de calcite dans les sables, apportée notamment par la carbonatation à l'air de la portlandite et des phases hydratées du ciment engendre une activité liante. Le gain de performance est d'ailleurs relié à la quantité de CaCO_3 contenue dans les SBC. La confection des mortiers « équivalents » a permis de confirmer que la phase carbonatée présente dans les SBC est bien le principal élément responsable de leur activité liante et qu'elle est de même intensité qu'un calcaire finement broyé.

E- Valorisation des REFIDND (Résidus d'Épuration des Fumées d'Incinération de Déchets Non Dangereux) dans le cru de cimenterie [R6, P14]

E.1- Introduction

Les REFIDND (Résidus d'Épuration de Fumées d'Incinération de Déchets Non Dangereux) sont des déchets résultant des fumées d'incinération, qu'il s'agisse des cendres d'électrofiltre ou bien des produits de neutralisation des gaz acides (HCl , HF , SO_x) par $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ou NaHCO_3 collectés à la base des filtres à manches. Ces résidus de l'incinération contiennent en quantité plus ou moins importantes des polluants organiques tels que dioxines et furannes ainsi que des métaux lourds (Pb , Hg , Cd) et possèdent une quantité importante de sels solubles (NaCl , CaCl_2 , Na_2SO_4 ,...). En France, la totalité de ces déchets est stockée en Installation de Stockage de Déchets Dangereux (ISDD) après inertage par liants hydrauliques, afin d'éviter la dissémination des polluants. On considère généralement que l'incinération d'une tonne d'ordures ménagères génère entre 20 à 30 kg de résidus d'épuration des fumées. De par leur composition (essentiellement CaO , SiO_2 , Al_2O_3 et Fe_2O_3), les REFIDND pourraient être utilisés comme constituant du cru, en substitution du calcaire, de la marne ou de l'argile. Plusieurs études ont déjà été réalisées sur l'utilisation des REFIDND ou des MIDND comme constituant d'un cru cimentier à l'échelle laboratoire (Pan *et al.*, 2008 ; Shih *et al.*, 2003 ; Saikia *et al.*, 2007) ou industrielle (Wang *et al.*, 2010 ; Kikuchi R., 2001). Récemment l'utilisation des REFIDND a été démontrée pour la synthèse de clinker de ciment sulfoalumineux (Shi *et al.*, 2009 ; Wu *et al.*, 2011 ; Guo *et al.*, 2014). Le taux de substitution peut atteindre 30%.

Cette étude, réalisée à la demande de la société Marcus Invest, en collaboration avec l'équipe « Chimie et Electrochimie des Matériaux » de l'IJL, propose un procédé « zéro déchet » pour le traitement et la valorisation des REFIDND. Le procédé est décrit selon le schéma présenté sur la Figure 53.

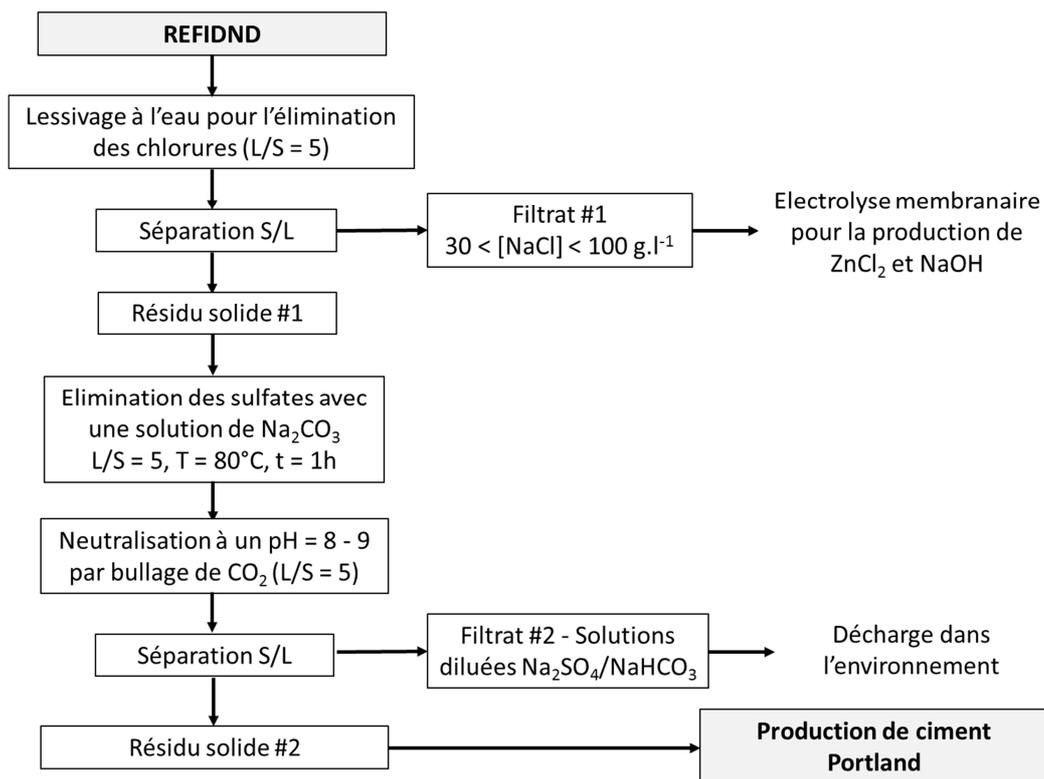


Figure 53 : Schéma du procédé de traitement des REFIDND

L'étude a été menée en deux étapes. La première a été consacrée à la caractérisation physico-chimique de plusieurs échantillons de REFIDND, traités préalablement par voie hydrométallurgique. La seconde partie a porté sur la composition et la cuisson de crus incorporant ces produits et sur la caractérisation des clinkers obtenus.

E.2- Caractérisation et traitement des REFIDND

Trois REFIDND ont été utilisés dans le cadre de cette étude. Ils proviennent de 3 incinérateurs localisés en France ; ils peuvent différer en composition chimique selon leur origine et seront dénommés FA1, FA2 et FA3. Ces matériaux se présentent sous la forme d'une poudre fine ; l'analyse granulométrique montre 90% de passants sur un tamis de 0,4mm et plus de 60% sur un tamis de 0,25mm. Le d50 est compris entre 0,1 mm et 0,16 mm, selon les produits.

Avant d'être utilisés pour la production de ciment, les REFIDND doivent être prétraités, afin d'éliminer les éléments contenus dans le déchet qui peuvent poser problème pendant le process industriel, comme les chlorures (afin d'éviter les phénomènes de corrosion par le gaz HCl) et les sulfates (afin d'éviter les émissions de SO₂ dans l'air). Les différentes étapes sont décrites sur la Figure 53 :

- les chlorures solubles (NaCl et CaCl₂) sont éliminés par simple lavage à l'eau,
- Après filtration, le résidu solide est traité avec du carbonate de sodium Na₂CO₃ avec pour objectif de transformer les sels de sulfate insoluble (principalement CaSO₄) en carbonate,

- le solide est alors rincé avec de l'eau pure et le pH est diminué par bullage de CO₂ dans la solution,
- le produit final est alors séché à 105°C avant analyse.

Les matériaux ont été caractérisés par fluorescence X et diffraction des rayons X, avant et après traitement. Une analyse thermogravimétrique couplée à une analyse enthalpique différentielle a complété les analyses.

L'utilisation de matériaux alternatifs dans le cru cimentier tels que les REFIDND répond à certaines normes afin d'éviter tout impact éventuel sur l'environnement. En conséquence, des critères d'acceptation des déchets sont définis. L'analyse des métaux (As, Be, Cd, Co, Cr, Cu, Hg, Mn, Ni, Pb, Sb, Tl, V et Cr) a été réalisée par ICP-MS sur les matériaux après traitement hydrométallurgique. L'analyse des dioxines et des furannes a été réalisée par un laboratoire externe par chromatographie en phase gazeuse à haute résolution/spectrométrie de masse à haute résolution sur un échantillon de REFIDND avant et après traitement hydrométallurgique et après clinkérisation. Des essais de lixiviation sur le clinker produit ont été réalisés : ils ont été adaptés du test de lixiviation XP CEN/TS 15862, compte tenu des faibles quantités de clinker produit. Chaque échantillon de clinker a été pesé et immergé dans un bécher d'eau déionisée avec un rapport L/S égal à 10. L'eau a été agitée à température ambiante pendant 24h ; le lixiviat est alors ensuite recueilli afin de déterminer la fraction soluble et les métaux. Seuls le plomb et le zinc, considérés comme des traceurs, ont été mesurés par spectrométrie d'absorption atomique.

La préparation des crus a été réalisée par mélange des différents constituants et des REFIDND selon la même méthodologie que celle décrite précédemment pour les sables de béton concassés.

Les compositions chimiques des 3 échantillons avant et après traitement sont données dans le Tableau 34.

Les produits après traitement contiennent essentiellement CaO et SiO₂. Leurs teneurs varient en fonction de l'origine des échantillons, qui peuvent varier du simple au double : entre 28,6% et 40% et entre 7,3 et 22,1% respectivement. Les oxydes Al₂O₃ et Fe₂O₃ sont présents en plus faible quantité. On peut également noter une augmentation de la perte au feu après traitement qui est due à l'augmentation de la teneur en carbonate si l'on se réfère au traitement appliqué (ajout de carbonate de sodium Na₂CO₃ et bullage de CO₂ dans la solution). Les teneurs en CaO et SiO₂ augmentent légèrement après traitement puisque ces fractions sont insolubles dans l'eau alors que les teneurs en SO₃, Cl et alcalins diminuent, indiquant ainsi que les fractions solubles sont bien éliminées durant le lavage et lessivage. Les teneurs en alcalins sont parfois élevées (la teneur en Na₂O peut atteindre 2% et celle de K₂O 1% dans FA2 par exemple), ceci indique que le lavage et le procédé hydrométallurgique a été insuffisant et pourrait être amélioré.

	FA1		FA2		FA3	
	BT	AT	BT	AT	BT	AT
	%	%	%	%	%	%
LOI	17,14	29,30	11,97	19,50	15,04	20,75
SiO₂	7,32	9,62	22,16	24,23	12,26	17,02
Al₂O₃	4,26	4,03	9,37	9,53	6,49	7,79
Fe₂O₃	1,46	2,10	2,11	2,40	1,11	1,60
TiO₂	0,98	1,30	1,65	2,00	1,43	1,88
CaO	39,98	45,83	28,61	31,31	34,98	40,54
MgO	1,18	1,69	2,56	3,05	1,69	2,53
SO₃	6,14	0,83	4,85	0,58	5,12	1,86
K₂O	4,44	0,25	4,02	1,11	4,20	0,37
Na₂O	5,33	1,16	4,30	2,21	7,52	1,42
P₂O₅	1,59	2,28	1,68	2,12	1,40	2,34
ZnO	0,60	0,77	0,93	1,35	0,99	1,06
NiO	0,27	0,23	0,28	0,25	0,27	0,24
Cl	8,92	0,08	3,09	0,11	6,29	0,25

Tableau 34 : Analyse chimique par fluorescence X des REFIDND avant (BT) et après (AT) traitement

Les diffractogrammes de l'échantillon FA1 avant et après traitement sont présentés sur la Figure 54, pour exemple. Le matériau initial renferme principalement de l'halite NaCl, de la sylvite KCl, de la calcite CaCO₃, du quartz SiO₂, de la portlandite Ca(OH)₂ et de l'anhydrite CaSO₄. On peut aussi noter la présence de l'hydroxychlorure calcium CaClOH qui est souvent présent dans ces matériaux et qui est dû à l'ajout addition de CaO lors du procédé de d'épuration des gaz des incinérateurs. CaClOH est la phase intermédiaire de réaction entre CaO et HCl [Partanen *et al.*, 2005 ; Bodenán *et al.*, 2003].

Après traitement, ils renferment principalement de la calcite et du quartz. La gehlénite Ca₂Al₂SiO₇ est présente en faible quantité. La portlandite Ca(OH)₂ et l'aluminate tricalcique Ca₃Al₂O₆ peuvent également être décelées en très faibles quantités. La superposition des diffractogrammes DRX montre clairement que l'étape de lavage permet d'éliminer les chlorures, les alcalins et également le sulfate de calcium et enrichit le composé en calcite.

Les diffractogrammes DRX des autres échantillons (FA2 or FA3) conduisent à la même conclusion. L'intensité des différentes phases minéralogiques varie selon la composition chimique. Par exemple, le composé FA2 contient essentiellement du quartz SiO₂, de la gehlénite et moins de calcite.

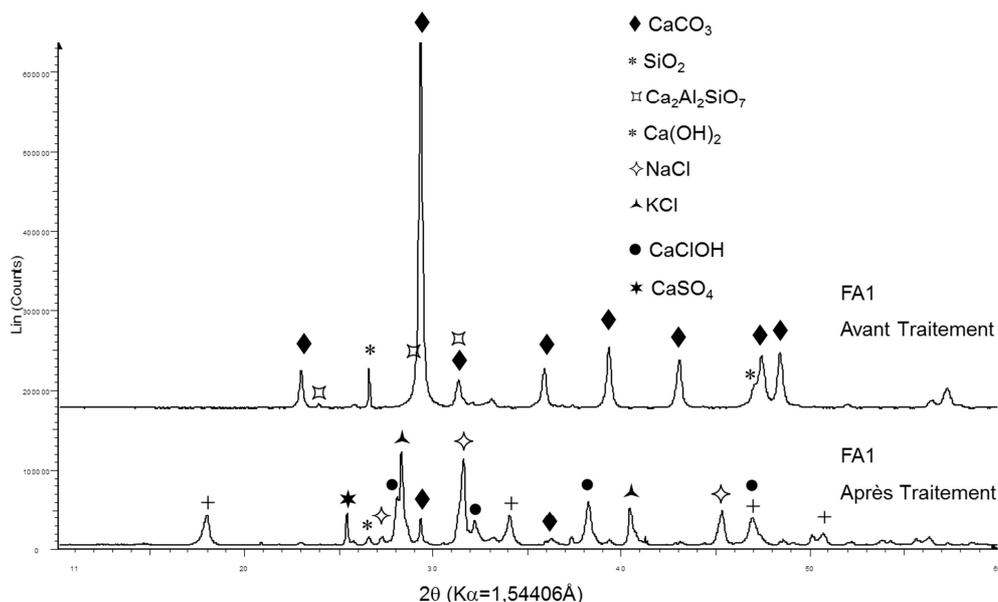


Figure 54 : Diffractogrammes des REFIDND avant et après traitement hydrométallurgique

Les masses volumiques absolues sont de $2,711\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$, $2,640\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$ et $2,755\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$ pour les composés FA1, FA2 and FA3, respectivement. Ces valeurs sont proches de celles du calcaire ($2.71\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$) et de la silice ($2.65\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$), constituants majeurs de ces matériaux.

L'analyse thermogravimétrique des 3 REFIDND sont présentées sur la Figure 55.

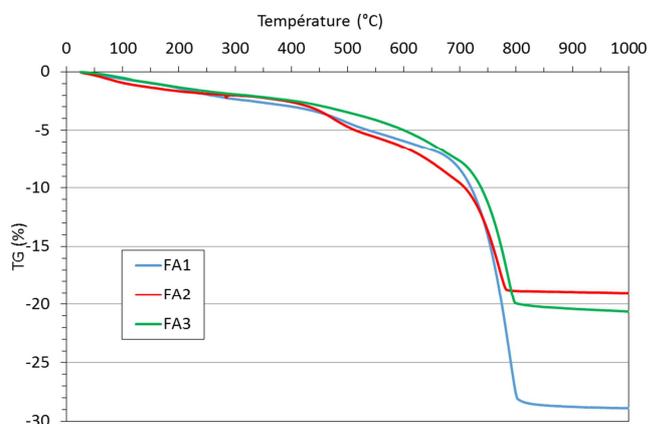


Figure 55 : Analyse TG des REFIDND

	% CaCO ₃ (Calcimétrie)	% CaCO ₃ (ATG)
FA1	53,91	51,86
FA2	28,94	29,61
FA3	43,80	37,20

Tableau 35 : Teneurs en CaCO₃ des REFIDND

Les pertes de masse totales à l'issue de l'essai sont proches des valeurs obtenues par perte au feu lors de l'analyse par fluorescence X : environ 29% pour FA1, 18% pour FA2 et 20% pour FA3. Une perte de masse, de l'ordre de 1 à 2%, est observée pour tous les échantillons à partir de 100°C et jusque 200°C, qui correspond à la perte d'eau libre ainsi que de l'eau d'éventuels hydrates.

Sur l'échantillon FA1, on peut distinguer une faible inflexion de la courbe et donc une très faible perte de masse aux alentours de 250°C. Cette température pourrait correspondre à la décomposition du sulfate de calcium hémihydraté en anhydrite III.

A 450°C, une faible perte de masse (3,4 à 3,7%) % apparaît sur tous les échantillons, qui correspond à la déshydratation de la portlandite $\text{Ca}(\text{OH})_2$ en chaux vive. Ce composé relativement peu soluble pourrait apparaître lors du traitement appliqué sur les REFIDND (milieu basique, présence de calcium). La quantité de ce composé serait à peu près équivalente sur tous les matériaux.

Enfin une importante perte de masse apparaît à partir de 700°C sur tous les échantillons. Elle correspond à la décomposition de la calcite en dioxyde de carbone et chaux vive. Elle est égale à 22,8%, 9,5% et 12,6% pour les échantillons FA1, FA2 et FA3, respectivement. Les teneurs en calcite déduites de ces pertes de masse sont reportées dans le Tableau 35 et comparées aux valeurs obtenues par calcimétrie. FA1 est le matériau le plus riche en carbonate de calcium, suivi de FA3 et FA2. Ces résultats sont en bon accord avec les remarques faites précédemment et avec l'analyse fluorescence X.

E.3- Essais de clinkérisation

Le clinker de référence qui a servi pour cette étude est le même que celui de l'étude menée sur les SBC (§ D.2.2.3). Pour rappel, il est préparé à partir d'un mélange de 38% de calcaire, 48% de marne et 14% d'argile. Si l'on compare la composition des REFIDND et celle des constituants du cru, on constate qu'ils ont une composition proche de celle de la marne (Tableau 14 et 34). Les formulations de clinker ont donc été réalisées en substituant entièrement la marne par le REFIDND (Tableau 36).

	Référence	FA1	FA2	FA3
Calcaire	38,0	45,0	65,5	63,0
Marne	48,0	0	0	0
Argile	14,0	21,2	20,0	22,5
Bauxite	0	0	0	1
Oxyde de fer	0	0	0	0
REFIDND	0	33,8	14,5	14,5
LSF	97,98	97,36	97,54	98,12
SM	2,0	2,08	2,16	2,16
AM	1,49	1,91	2,09	2,14
% liq, 1400°C	29,6	28,9	28,72	28,29
% liq, 1450°C	30,3	29,54	29,34	28,91

Tableau 36 : Composition (% massique) des crus cimentiers

Selon la composition du REFIDND (et en particulier sa teneur en CaO), les taux de substitution varient entre 14,5% et 34%. Bien que FA1 et FA3 aient une teneur en CaO proche l'une de l'autre, il n'est pas possible d'augmenter le taux de substitution pour FA3, en raison de la forte teneur en silice de FA3 qui deux fois importante que celle de FA1.

La composition chimique des crus, après homogénéisation, a été déterminée par fluorescence X et comparée à la composition « théorique » calculée à partir des compositions chimiques des différents constituants et selon leur proportion dans le cru. Comme dans le cas de l'étude précédente, les valeurs sont proches les unes des autres ce qui confirme que les crus ont bien été homogénéisés.

La teneur en chaux libre, déterminée à chaque étape de température, par dosage chimique est représentée sur la Figure 56. Les teneurs sont toujours inférieures à celles mesurées sur le clinker de référence, pour chaque température, ce qui indique une bonne aptitude à la cuisson de ces matériaux. La teneur est toujours inférieure à 2% à 1450°C et l'est aussi pour 1400°C. Le remplacement de la marne par les REFIDND conduit donc à la formation d'un clinker de bonne qualité, à des températures inférieures à la température usuelle de clinkérisation (1450°C).

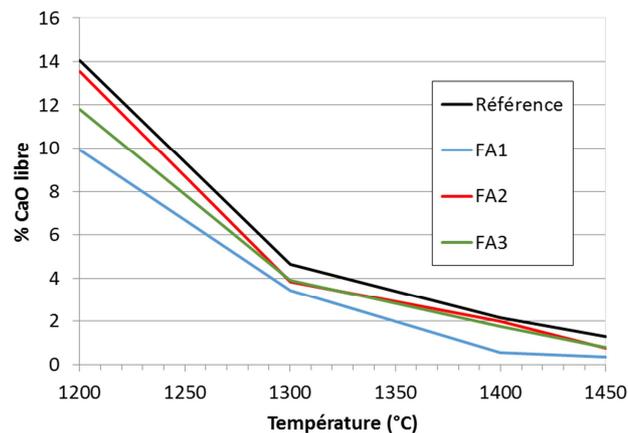


Figure 56 : Teneurs en CaO libre en fonction de la température

L'analyse par diffraction des rayons X des clinkers synthétisés montre la présence des quatre phases minéralogiques principales des clinkers Portland : C_3S , C_2S , C_3A and C_4AF . L'ajout des REFIDND n'affecte pas donc pas la composition minéralogique des clinkers synthétisés. L'intensité des pics de diffraction de la chaux libre est très faible et parfois CaO n'est pas visible sur les diffractogrammes.

La présence des alcalins (en particulier le sodium) conduit à la formation de la variété orthorhombique de l'aluminate tricalcique, en complément de la phase cubique (Figure 57). Cette variété cristallographique est plus réactive que la cubique et peut parfois conduire à des phénomènes de fausse prise ou des problèmes d'incompatibilité avec certains superplastifiants (cf B4) [Plank *et al.*, 2006]).

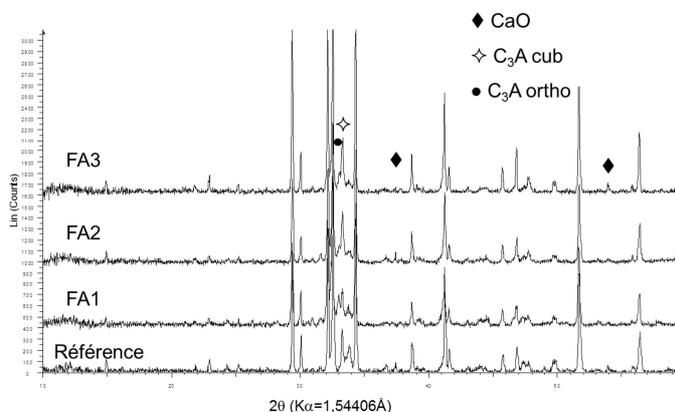


Figure 57 : Diffractogrammes des clinkers synthétisés

	Réf.	FA1	FA2	FA3
C_3S	69,7	60,9	65,6	65,3
C_2S	6,4	15,05	10,2	11,1
C_3A (c)	6,5	5,7	11,2	10,5
C_3A (o)		9,8	4,2	4,7
C_4AF	15,6	7,3	7,9	7,1
CaO	1,8	1,2	0,9	1,3

Tableau 37 : Teneurs des phases minéralogiques

Les teneurs des différentes phases déterminées par analyse Rietveld (Tableau 37) sont proches de celles obtenues pour un clinker Portland. Les teneurs en aluminat tricalcique des clinkers substitués sont supérieures à celles de la référence, avec une diminution concomitante de la teneur en aluminoferrite tétracalcique. Ceci est en accord avec les teneurs plus faibles en oxyde de fer des crus. La teneur de la phase C₃A orthorhombique augmente avec la teneur en oxyde de sodium dans le cru (apporté par les REFIDND et dont la teneur est la plus importante dans le clinker FA1).

E.4- Analyse environnementale

E.4.1- Analyse des métaux dangereux

Les teneurs en métaux dangereux ont été déterminées sur les REFIDND traités par ICP-OES. Les valeurs obtenues pour les échantillons FA2 et FA3 sont données dans le Tableau 38 (2^{ème} et 3^{ème} colonne respectivement). Bien que ces matériaux proviennent de deux incinérateurs différents, les teneurs des différents éléments sont proches les unes des autres. Les principaux polluants sont le chrome, le cuivre, le manganèse et le nickel.

Le Tableau présente également les teneurs limites tolérées pour un clinker ainsi que les teneurs calculées si les REFIDND sont introduits dans le cru avec une teneur de 14,5% (taux maximal déterminé lors des essais pour ces matériaux). Les valeurs sont toutes inférieures aux valeurs limites, à l'exception de l'antimoine et du cuivre qui s'en approchent toutefois.

Eléments (mg/kg MS)	FA2	FA3	clinker	Teneur dans le cru (14,5% de REFIDND)
Sb	45	42	5	6,5
As	60	56	50	8,7
Be	< 1	< 1	5	< 1
Cd	< 0.5	< 0.5	3	< 0,5
Cr	1000	1100	200	145
Co	62	63		
Cu	1610	1640	200	233
Sn	91	90	3	<1
Mn	5780	5990		
Hg	< 1	<1	3	<1
Ni	750	810	200	109
Pb	85	89	300	12
Tl	2	2	3	0,3
V	110	120		
Zn	200	230	500	29

Tableau 38 : Teneurs en métaux dangereux des REFIDND traités et valeurs limites tolérées pour le clinker

E.4.2- Analyses des dioxines et furannes

Les teneurs obtenues sur FA1 avant et après traitement hydrométallurgique, ainsi que sur le clinker résultant sont données dans le Tableau 39. Les teneurs en dioxines et furannes augmentent après le traitement hydrométallurgique, ce qui n'est pas surprenant compte tenu

du fait que ces produits sont insolubles dans l'eau. Les teneurs sont significativement plus faibles dans le clinker, ce qui indique que ces composés sont bien détruits lors de l'étape de clinkérisation. Rappelons que ces produits se détruisent à une température supérieure à 800°C.

	FA1 (avant traitement)	FA1 (après traitement)	Clinker (avec FA1)
Dioxines (pg.g⁻¹)			
2,3,7,8 TCDD	11,87	17,08	0,17
1,2,3,7,8 PeCDD	39,59	59,80	0,63
1,2,3,4,7,8 HxCDD	43,43	63,92	0,82
1,2,3,6,7,8 HxCDD	133,19	175,58	1,87
1,2,3,7,8,9 HxCDD	107,18	142,83	1,66
1,2,3,4,6,7,8 HpCDD	2040,23	2470,76	27,35
OCDD	5252,70	6287,81	67,92
Total dioxines	7628,19	9217,78	100,42
Furannes (pg.g⁻¹)			
2,3,7,8 TCDF	61,18	93,73	0,98
1,2,3,7,8 PeCDF	86,94	127,18	1,18
2,3,4,7,8 PeCDF	124,67	182,94	1,49
1,2,3,4,7,8 HxCDF	121,72	175,88	1,63
1,2,3,6,7,8 HxCDF	136,13	199,35	1,50
2,3,4,6,7,8 HxCDF	139,82	198,38	1,88
1,2,3,7,8,9 HxCDF	34,23	47,98	0,61
1,2,3,4,6,7,8 HpCDF	360,80	493,35	4,51
1,2,3,4,7,8,9 HpCDF	59,85	74,99	0,71
OCDF	168,26	220,82	2,21
Total furannes	1293,60	1814,60	16,70
Total I-TEF (WHO - 2015) en ng/kg	195,40	277,69	2,73

Tableau 39 : Analyses des dioxines et furannes

E.4.3- Tests de lixiviation sur le clinker

Les résultats du test de lixiviation selon la norme XP CEN / TS 15862 sont donnés dans le Tableau 40. Les valeurs obtenues pour le zinc et le plomb sont très faibles. À titre de comparaison, les seuils d'acceptation pour le stockage dans une décharge de déchets dangereux sont égaux à 200 mg.kg⁻¹ pour le zinc et à 50 mg.kg⁻¹ pour le plomb pour une fraction soluble inférieure à 10%.

	Concentrations (mg/kg de clinker)				fraction soluble (%)
	Zn		Pb		
Clinker FA1	0,427	± 0,009	9,20	± 0,05	3,26
Clinker FA2	0,211	± 0,019	1,19	± 0,09	3,28
Clinker FA3	0,133	± 0,005	1,11	± 0,09	2,87

Tableau 40 : Concentrations en polluants après lixiviation des clinkers

E.5- Conclusion

Les essais de clinkérisation menés par substitution d'une marne dans le cru cimentier par les REFIDND montrent que la substitution n'affecte pas les propriétés des phases du clinker formé (même composition, même morphologie, etc.) si la composition chimique est respectée. En fonction de la composition des cendres, le taux de substitution peut atteindre 30% mais le taux d'incorporation doit être adapté en fonction des teneurs en métaux dangereux que peuvent contenir les REFIDND. Les essais de lixiviation du clinker montrent que les polluants sont bien fixés dans la matrice et l'analyse des teneurs en dioxine et furannes dans le clinker formé confirment que ces composés sont bien détruits lors de la clinkérisation. Le traitement hydrométallurgique doit être correctement effectué afin qu'il ne reste plus de sels solubles, d'alcalins et de magnésie.

F- Conclusion

Les études présentées dans cette première partie ont permis de proposer des voies possibles de valorisation de différents coproduits industriels.

Les laitiers d'aciérie de conversion, peu valorisés en raison de la présence de chaux vive en leur sein, peuvent trouver une application en tant que granulat en techniques routières en mélange avec des granulats inertes de type laitier de haut fourneau cristallisé, sous réserve d'une bonne maîtrise de leur expansion volumique. De par la présence de la phase bélite C_2S et de la CaO vive qui peut servir d'activant, ils peuvent également trouver une voie de valorisation en tant que constituant de liant hydraulique. Un liant hydraulique routier (SIDMIX[®]), composé de laitier de haut-fourneau, de laitier d'aciérie et de sulfate de calcium, est d'ailleurs commercialisé depuis les années 2010 par la société Eiffage.

Les variabilités de réactivité des laitiers de haut fourneau dans les graves laitiers sont essentiellement dues à la variation de la surface Blaine des fines, les autres caractéristiques étant constantes par ailleurs (composition chimique, teneur en fines, etc.). Ce paramètre est essentiellement contrôlé par le procédé de granulation. Une solution pour remédier à la baisse d'activité constatée serait alors de broyer une fraction du laitier pour en augmenter la surface en contact avec l'eau, et ainsi accélérer son hydratation.

Les sables de béton concassé, malgré leur teneur élevée en quartz, sont des matières premières alternatives pouvant entrer dans le cru cimentier, avec un taux maximum de 25% en masse. Ils peuvent également trouver une autre voie de valorisation en tant qu'addition comme constituant au ciment de par la présence de calcite qui apporte un effet liant lorsqu'elle est finement broyée. Ces travaux de recherche se poursuivent dans le cadre d'un projet Européen Interreg VB SeRaMCo (Secondary Raw Materials for Concrete Precast Products) commencé en 2017 pour une durée de 3 ans et demi. Notre équipe est impliquée dans l'étude de l'incorporation de différentes qualités de sables de bétons recyclés dans le cru cimentier, ainsi que l'effet de divers constituants secondaires (briques, verre, plâtre, etc.) présents dans les sables sur la qualité du clinker.

Les REFIDND peuvent également constituer une ressource alternative dans le cru cimentier, sous réserve d'un traitement hydrométallurgique préalable permettant d'éliminer tous les éléments indésirables (alcalins, chlorures, etc.).

Références bibliographiques

- Alaejos Gutierrez P., Sanchez de Juan M., "Utilization of recycled concrete aggregate for structural concrete", *RILEM Proceeding*, 2004, 40: 693-704
- Alexandre J., Boudonnet J.Y., "Les laitiers d'aciérie LD et leurs utilisations routières, Laitiers sidérurgiques", *Laitiers sidérurgiques*, 1993, CTPL, n° 76
- Bairagi N. K., Ravande K., Pareek V. K., "Behaviour of concrete with different proportions of natural and recycled aggregates", *Resources, Conservation and Recycling*, 1993, 9: 109-126
- Bernier G., "Aggregates produced from waste demolished concrete", *Bulletin of the International association of Engineering Geology*, 1984, 30: 333-337
- Biancini G., Marrocchino E., Tassinari R., Vaccaro C., "Recycling of construction and demolition waste materials: a chemical-mineralogical appraisal", *Waste management*, 2005, 25: 149-159
- Bodenan F., Deniard P., "Characterization of flue gas cleaning residues from European solid waste incinerators: assessment of various Ca-based sorbent processes", *Chemosphere*, 2003, 51:335-347
- Boudonnet J.Y., "Les laitiers d'aciérie LD, La caractérisation chimique : une étape indispensable, Panorama des connaissances", *Laitiers sidérurgiques*, 1994, CTPL, 76
- Christensen N. H., "Burnability of cement raw mixes at 1400°C, the effect of the fineness", *Cement and Concrete Research*, 1979, 9 (2): 219-228
- De Souza V.C.G., Koppe J.C., Costa J.F.C.L., Marin Vargas A.L., Blando E., Hübler R., "The influence of mineralogical, chemical and physical properties on grindability of commercial clinkers with high MgO level", *Cement and concrete research*, 2008, 38: 1119-1125
- Dron R., "Mechanism of granulated slag setting with alkaline activation", *Research report of the Laboratoire Central des Ponts et Chaussées*, 1974, LCPC n°38
- Dron R., Brivot F., "Slag activation by solubilisation of sulphides", *Research report of the Laboratoire Central des Ponts et Chaussées*, 1981, LCPC
- Eguchi K., Teranishi K., Nakagome A., Kishimoto H., Shinozaki K., Narikawa M., "Application of recycled coarse aggregate by mixture to concrete construction", *Construction and Building Materials*, 2007, 21: 1542-1551
- Fundal E., "Burnability of cement raw meal with matrix correction", *World Cement Technology Research and Development*, 1996, 63-68
- Goncalves A., Esteves A., Vieira M., "Influence of recycled concrete aggregates on concrete durability", *RILEM Proceeding*, 2004, 40: 554-562
- Gruskovnjak A., Lothenbach B., Holzer L., Figi R., Winnefeld F., "Hydration of alkali-activated slag: comparison with ordinary Portland cement", *Advances in Cement Research*, 2006, 18:119-128
- Guo X., Shi H., Hu W., Wu K., "Durability and microstructure of CSA cement-based materials from MSWI fly ash", *Cement and Concrete Composites*, 2014, 46:26-31.
- Hansen T. C., "Recycled aggregates and recycled aggregate concrete second state-of-the-art report developments 1945-1985", *Materials and Structures*, 1986, 19 (3): 201-246
- Kalinowski, B. E., Faith-Ell C., Schweda, P., "Dissolution kinetics and alteration of epidote in acidic solutions at 25°C", *Chemical Geology*, 1998, 151: 181-197

- Kikuchi R., "Recycling of municipal solid waste for cement production: pilot-scale test for transforming incineration ash of solid waste into cement clinker", *Resources Conservation Recycling*, 2001, 31:137-147
- Li X., "Recycling and reuse of waste concrete in China, Part I, Material behavior of recycled aggregate concrete", *Resources, Conservation and Recycling*, 2008, 53: 36-44
- Lothenbach B., Matschei T., Möschner G., Glasser F. P., "Thermodynamic modelling of the effect of temperature on the hydration and porosity of Portland cement", *Cement and Concrete Research*, 2008, 38: 1-18
- Manzi S., Mazzotti C., Bignozzi M.C., "Short and long-term behavior of structural concrete with recycled concrete aggregate", *Cement and Concrete Composites*, 2013, 37: 312-318
- Mikhail S.A., "Thermal behaviour of basic oxygen furnace waste slag", *Thermochimica acta*, 1995, 263: 87-94
- Millogo Y., Hajjaji M., Ouedraogo R., "Microstructure and physical properties of lime-clayey adobe bricks", *Construction and Building Materials*, 2008, 22: 2386-2392
- Motz H., Geiseler J., "The steel Slag- Characteristics, Properties and Quality Assurance", Report 1974-2000, Iron and Steel Slags - Properties and utilization, 2000, ISSN 0948-4787
- Pacheco-Torgal F., Tam V.W.Y., Labrincha J. A., Ding Y., De Brito J., "Handbook of recycled concrete and demolition waste", 2013, Woodhead Publishing series in civil and structural engineering
- Pan J. R., Huang C., Kuo J. J., Lin S. H., "Recycling MSWI bottom and fly ash as raw materials for Portland cement", *Waste Management*, 2008, 28(7):1113-1118
- Panis A., "Utilisation des scories en technique routière", *Bulletin de l'association internationale de géologie de l'ingénieur*, 1984, n° 30, Paris
- Partanen J., Backman P., Backman R., Hupa M., "Absorption of HCl by limestone in hot flue gases, Part II: importance of calcium hydroxychloride", *Fuel*, 2005, 84(12-13):1674-1684
- Peterson V.K., Garci Juengerca M.C., "Time-resolved quasielastic neutron scattering study of the hydration of tricalcium silicate: Effects of CaCl₂ and sucrose", *Physica B*, 2006, 385-386: 222-224
- Ramachandran V.S., "Calcium Chloride in Concrete", *Magazine Concrete Research*, 1977, 29: 1-216
- Reggad A., "Influence de la finesse de mouture d'un cru quartzé et alcalin sur la texture du clinker et les propriétés des ciments", *Ciments, Bétons, Plâtre et Chaux*, 1993, 103, 3/93, 242-244
- Saikia N., Kato S., Kojima T., "Production of cement clinkers from municipal solid waste incineration (MSWI) fly ash", *Waste Management*, 2007, 27(9):1179-1189
- Sanchez de Juan M., Alaejos Gutierrez P., "Influence of attached mortar content on the properties of recycled concrete aggregate", *RILEM Proceeding*, 2004, 40: 536-544
- Sanchez de Juan M., Alaejos Gutierrez P., "Influence of recycled aggregate quality on concrete properties", *RILEM Proceeding*, 2004, 40: 545-553
- Sanchez de Juan M., Alaejos Gutierrez P., "Study on the influence of attached mortar content on the properties of recycled concrete aggregate", *Construction and Building Materials*, 2009, 23: 872-877
- Sani D., Moriconi G., Fava G., Corinaldesi V., "Leaching and mechanical behavior of concrete manufactured with recycled aggregates", *Waste Management*, 2005, 25: 177-182

- 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*, 82p
- Shi H. S., Deng K., Yuan F., Wu K., "Preparation of the saving-energy sulphoaluminate cement using MSWI fly ash", *Journal of Hazardous Materials*, 2009, 169:551-555
- Shih P. H., Chang J. E., Chiang L. C., "Replacement of raw mix in cement production by municipal solid waste incineration ash", *Cement and Concrete Research*, 2003, 33(11):1831-1836
- Singh N.B., Singh V.D., Rai S., Chaturvedi S., "Effect of lignosulfonate, calcium chloride and their mixture on the hydration of RHA-blended Portland cement", *Cement and Concrete Research*, 2002, 32: 387-392
- Song S., Jennings H. M., "Pore solution chemistry of alkali-activated ground granulated blast furnace slag", *Cement and Concrete Research*, 1999, 29:159-170
- Sri Ravindrarajah R., Loo Y.H., Tam C.T., "Properties of concrete made with crushed concrete as coarse aggregate", *Magazine of Concrete Research*, 1985, 37, 130: 29-38
- Sri Ravindrarajah R., Loo Y.H., Tam C.T., "Recycled concrete as fine and coarse aggregates in concrete", *Magazine of Concrete Research*, 1987, 39, 141:214-220
- Stricher M., Dautzats M., Jouaville M., Musy B. "Influence of the granulation conditions on the reactivity of granulated slags. Blast furnace slags in road construction", *Special issue of the Bulletin des Laboratoires des Ponts et Chaussées*, 1970, 95-118
- Thomas G.H., "Progress in the utilization of steel slags in the UK", n°1 EUROSLAG Publication, *Proceedings 2nd European Slag Conference, Engineering of Slags A Scientific and Technological Challenge*, 2000, pp77-86 – Düsseldorf, Octobre 2000
- Venuat M., *Adjuvants et traitements*, 1st ed, 1984
- Villars P., Cenzual K., Pearson's Crystal Database - Crystal Structure Database for Inorganic Compounds (on CD-ROM), Release 2013/2014, ASM International, Materials Park, Ohio, USA
- Wang L., Jin Y., Nie Y., Li R., "Recycling of municipal solid waste incineration fly ash for ordinary Portland cement production: a real-scale test", *Resources Conservation Recycling*, 2010, 54:1428-1435
- Wang Q., Yan P., "Hydration properties of basic oxygen furnace steel slag", *Construction and Building Materials*, 2010, 24: 1134-1140
- Wilding C.R., Walter A., Double D.D., "A classification of inorganic and organic admixtures by conduction calorimetry", *Cement and Concrete Research*, 1984, 14: 185-194
- Wu K., Shi H., Guo X., "Utilization of municipal solid waste incineration fly ash for sulfoaluminate cement clinker production", *Waste Management*, 2011, 31(9-10):2001-2008.
- Xiaohong W., Hongchen S., Jiang C., "Characterization of $\text{Ca}_3\text{SiO}_5/\text{CaCl}_2$ composite cement for dental application", *Dental Materials*, 2008, 24: 74-82

PARTIE B : REACTIVITE DES PHASES CIMENTAIRES

A- Introduction

Les aluminates de calcium sont des phases qui composent de nombreux ciments où elles peuvent se présenter sous différentes variétés : essentiellement sous forme d'aluminate tricalcique C_3A dans les ciments de type Portland, sous forme de krotite CA , grossite CA_2 , ou de mayenite $C_{12}A_7$ dans les ciments alumineux et dans les ciments sulfo-alumineux. Ces produits se caractérisent par une forte réactivité en présence d'eau qu'il faut contrôler ou appréhender. Ce chapitre est structuré en trois parties. La première (§ B) traite de la réactivité de la phase C_3A en présence de superplastifiant dans des ciments Portland et de l'influence de la variété cristallographique sur la réactivité. La seconde (§ C) s'intéresse au comportement hydrique des bétons réfractaires à base de ciment alumineux, à différentes températures et humidités relatives. Enfin la dernière partie (§ D) traitera de la synthèse en laboratoire de la ye'elinite, phase principale des ciments sulfo-alumineux.

B- Compatibilité/Incompatibilité liant/superplastifiant [AC12, AC11, AC9, AF5, AF4]

B.1- Introduction

La plupart des bétons modernes incorpore des superplastifiants dans leur formulation. Ces produits "défloculants" améliorent l'ouvrabilité sans excès d'eau. Ils permettent d'atteindre des rapports eau/liant inférieurs à 0,50, en conformité avec les spécifications de la norme NF EN 206 pour certaines classes d'exposition, et/ou de fabriquer des bétons compacts de résistance élevée. Les superplastifiants actuels sont principalement des polycarboxylates. Ils présentent une grande efficacité mais, dans certains cas, la plasticité n'est pas maintenue dans le temps pour des raisons d'incompatibilité entre le superplastifiant et le liant, voire le granulats. La compréhension de ces phénomènes a été étudiée dans le cadre d'une thèse menée en co-tutelle avec l'université du Luxembourg [*Thèse Nicolas (2008)*]. Des pâtes superplastifiées ont été caractérisées d'un point de vue rhéologique par un rhéomètre muni d'un système de mesure à boule. Les pâtes incompatibles, par comparaison à des pâtes compatibles, présentent soit des grandeurs rhéologiques importantes, soit des propriétés d'écoulement différentes, et ce dès les quinze premières minutes de l'hydratation. Les essais rhéologiques ont été menés au sein du laboratoire de l'université du Luxembourg, la caractérisation des pâtes de ciment adjuvantées et les essais chimiques ont été effectués au sein de notre équipe.

B.2- Etude chimique des pâtes compatibles et incompatibles

A l'issue des tests rhéologiques, les pâtes de ciment compatibles et incompatibles ont été analysées chimiquement par différentes méthodes (DRX, ATG/ATD et MEB) après arrêt de l'hydratation par immersion de la pâte broyée dans de l'acétone.

A titre d'exemple, la Figure 58 présente les micrographies MEB de deux pâtes de ciment hydratées 15 minutes en présence de superplastifiant : pour l'une d'elle un raidissement normal de la pâte avait été observé (mélange compatible, Figure 58 a) ; pour la seconde un raidissement rapide avait été obtenu (mélange incompatible, Figure 58 b).

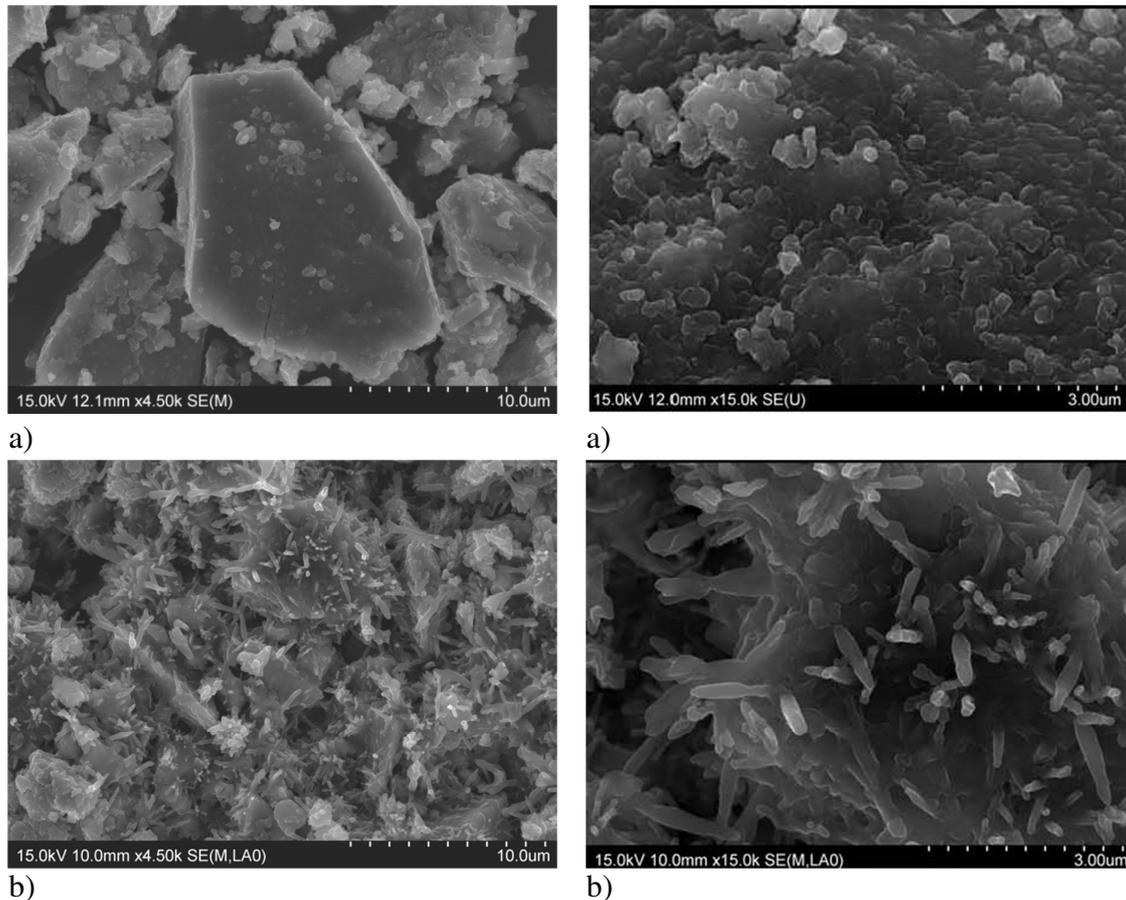


Figure 58 : Micrographies d'un mélange ciment + SP à 15 minutes d'hydratation
(a) compatible et (b) incompatible

La différence de microstructure des pâtes compatibles et incompatibles est très marquée. La pâte de ciment compatible (Figure 58a) présente des petits cristaux massifs à la surface des grains. L'ettringite qui cristallise normalement en présence de superplastifiant perd sa forme d'aiguille caractéristique [Massazza *et al.*, 1980]. Les superplastifiants agissent dans ce cas comme un inhibiteur de la croissance cristalline [Feron, 1994]. Par contre, la pâte de ciment incompatible (Figure 58b) contient de fines aiguilles d'ettringite, lesquelles connectent les particules de ciment entre elles. La rugosité générée à la surface des grains de ciment va créer des frictions au sein du mélange, lesquelles seraient à l'origine de la perte de plasticité de la formulation.

Les diffractogrammes de rayons X des ciments anhydres ne révèlent aucune différence qualitative de composition minéralogique. Ceux des pâtes hydratées montrent la présence d'ettringite, produit de l'hydratation du C_3A en présence d'une source de sulfates. Les intensités des pics de diffraction sont plus intenses pour la pâte incompatible que la pâte compatible.

Ainsi ces observations indiquent que la différence de comportement rhéologique entre ces deux pâtes adjuvantées trouverait son origine dans la formation d'ettringite en quantité plus importante et/ou mieux cristallisée dans le cas d'un mélange incompatible.

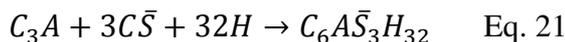
Une analyse Rietveld a été réalisée sur les ciments anhydres afin d'affiner leurs compositions minéralogiques respectives. Les résultats obtenus sont présentés dans le Tableau 41.

Ciment	C ₃ S	C ₂ S	C ₃ Ac	C ₃ Ao	C ₄ AF	CaO	C \bar{S}	C \bar{S} H ₂	C \bar{S} H _{0,5}	K ₂ SO ₄
Ciment compatible	59,3	21,7	1,78	0,90	11,9	0,17	2,45	0,13	0,84	0,24
Ciment incompatible	57,5	21,5	1,79	1,26	12,0	0,30	2,85	0,36	1,00	0,57

Tableau 41 : Composition minéralogique par analyse Rietveld (C₃Ac = C₃A cubique, C₃A₀ = C₃A orthorhombique)

Il apparaît que le ciment menant à une incompatibilité en présence de superplastifiant, et par conséquent présentant la réactivité la plus importante, renferme une teneur en C₃A orthorhombique supérieure à celle relevée dans le ciment qui conserve son ouvrabilité. La teneur en chaux dans le ciment se trouve augmentée du fait de la formation de cette phase. Des essais réalisés sur d'autres ciments ont montré des phénomènes d'incompatibilité dès que la teneur en C₃A orthorhombique dépasse 40% de la teneur en C₃A global du ciment.

L'équilibre de formation de l'ettringite (Eq. 21) joue un rôle primordial dans les phénomènes d'incompatibilité. La disponibilité des ions sulfate et la réactivité de la phase aluminat C₃A sont deux facteurs déterminants de cet équilibre.



Dans une première étape, l'influence des superplastifiants sur la solubilité du gypse a été étudiée. La teneur en sulfates a été déterminée par dosage gravimétrique. Dans le cas de la présence de superplastifiant, le précipité de sulfate de baryum a été calciné avant de le peser afin d'éliminer les molécules de superplastifiant qui se sont absorbées sur le précipité.

Dans une deuxième étape, des phases aluminates de synthèse, cubique et orthorhombique, ont été hydratées en présence d'ions sulfate et de superplastifiant. Le rôle de la variété cristallographique sur la réactivité du C₃A dans ces conditions expérimentales a été ainsi examiné.

B.3- Influence des superplastifiants sur la solubilité des sulfates de calcium

L'étude de la dissolution du gypse et de l'anhydrite commerciaux (fraction de 20 à 40 μm) dans de l'eau distillée et dans deux solutions diluées de polycarboxylate (SP1 et SP2, 2,7% massique) a montré que la solubilité du gypse et de l'anhydrite est augmentée par la présence de carboxylate. Les valeurs de solubilité du gypse après 60 minutes augmentent de

88% et 49% respectivement dans les solutions de SP1 et de SP2 par rapport à l'eau distillée, et celles de l'anhydrite de 29% et 22%, respectivement (Figure 59a).

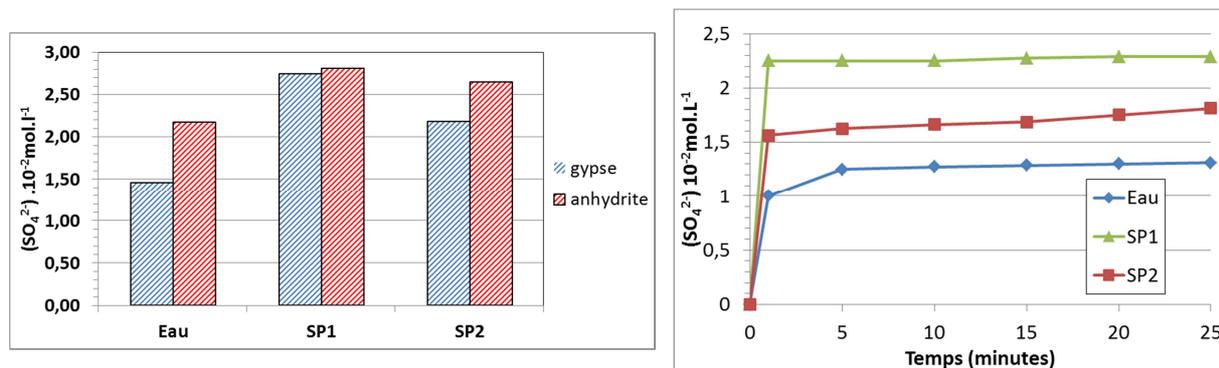


Figure 59 : a) Solubilité du gypse et de l'anhydrite à 60 minutes et b) Vitesse de solubilisation du gypse dans l'eau et en présence de superplastifiant (polycarboxylate)

Cette augmentation est probablement due à la complexation des ions Ca^{2+} par les polymères anioniques [Uchikawa *et al.*, 1995]. Les charges anioniques des groupements carboxylates ont la capacité de former une liaison de coordination avec l'ion calcium et de stabiliser ainsi cette espèce dans la phase aqueuse. Les ions Ca^{2+} n'étant plus disponibles pour précipiter sous la forme de gypse, la solubilité augmente. La solubilité des ions sulfates en solution est un processus rapide. En effet, après une minute de mise en solution, la majorité des ions sulfate pouvant être dissous sont passés en solution (Figure 59b).

B.4- Influence de la nature cristallographique du C_3A – Etude sur phase pure

Afin de confirmer les différences de réactivité des deux variétés cristallographiques du C_3A , différentes phases aluminates tricalciques (cubique et/ou orthorhombique) de synthèse ont été hydratées en présence de sulfate de calcium anhydre et d'un superplastifiant. Les essais ont été menés pendant 15 minutes dans un souci de cohérence avec les essais rhéologiques.

B.4.1- Synthèse des différentes variétés cristallographiques de C_3A et préparation des pâtes

La présence de différentes variétés cristallographiques du C_3A est fonction de la teneur en sodium Na_2O du cru. Ces modifications cristallographiques sont liées au remplacement de Ca^{2+} par Na^+ , le site privilégié étant Ca5 [Boikova *et al.*, 1977]. Pour équilibrer les charges, un autre ion Na^+ occupe alors un site vacant au centre des tétraèdres Al_6O_{18} . La substitution entraîne la formation d'une solution solide d'aluminate de calcium de composition générale $Na_{2-x}Ca_{3-x}Al_2O_6$ (Eq. 22).



En effet, en fonction de la teneur en Na_2O , les variétés suivantes sont observées [Taylor, 1990] :

- de 0% à 2,4%, le C_3A est cubique (noté par la suite C_3Acub). Un faible changement de structure intervient pour une teneur supérieure à 1% en Na_2O ,
- de 2,4% à 3,7%, le C_3A existe sous 2 variétés cristallographiques : cubique et orthorhombique (notée par la suite $\text{C}_3\text{Acub+ortho}$)
- de 3,7% à 4,6%, seule la phase orthorhombique est stable (notée par la suite C_3Aortho)
- de 4,6 à 5,7% (limite maximale de substitution), le C_3A est monoclinique.

La variété cubique (C_3Acub) a été préparée à partir d'un mélange de carbonate de calcium et d'alumine dans les proportions stœchiométriques $\text{CaCO}_3/\text{Al}_2\text{O}_3=3/1$. Le mélange a été ensuite pastillé puis a subi alors trois recuits de 1h à 1350°C . Entre chaque recuit, le composé est sorti du four, refroidi à l'air, puis broyé dans un mortier en agate et de nouveau pastillé. Les recuits sont nécessaires afin d'obtenir les phases pures, sans mayenite (C_{12}A_7).

La phase orthorhombique (C_3Aortho) est préparée à partir de C_3Acub à laquelle est ajouté du carbonate de sodium. Le dosage théorique est de 3,7 à 4,6% en masse, mais une quantité de 7% a été utilisée afin de compenser les pertes dues à la sublimation de Na_2O durant le recuit supplémentaire associé à cette synthèse (20 minutes à 1350°C).

Le mélange des deux variétés cristallographiques est synthétisé à partir de la phase cubique, de la même façon que pour le C_3A orthorhombique, en utilisant seulement 5 % massique de carbonate de sodium. La teneur en sodium est alors insuffisante pour permettre la transition structurale totale du C_3Acub , compte tenu de la sublimation.

Les proportions des différents réactifs (C_3A , CaSO_4 , eau et superplastifiant) ont été calculées en prenant pour référence une pâte de ciment qui contiendrait une teneur en aluminat tricalcique de 10%, une teneur en sulfate de calcium de 5% et qui serait préparée avec un rapport E/C de 0,3. Ainsi les rapports utilisés sont : $\text{CS}/\text{C}_3\text{A}=0,5$, $\text{E}/\text{C}_3\text{A}=3$. Afin d'exacerber l'influence du superplastifiant sur la quantité et la morphologie des phases d'hydratation formées, les produits utilisés ont été dosés à la limite haute prescrite par le fabricant, en l'occurrence 3% de la masse du ciment.

Les phases aluminates anhydres synthétisées ainsi que celles issues de l'hydratation ont été analysées par DRX et leurs compositions minéralogiques ont été déterminées par la méthode Rietveld. Les facteurs de confiance R_{Bragg} et R_{F} correspondants pour chacune des phases à chaque quantification, sont relativement importantes, notamment pour l'ettringite. Une étude purement quantitative est exclue, par contre une étude comparative est envisageable.

Les aluminates calciques contiennent tous de la chaux vive CaO ; sa teneur est de 8,1% pour la phase cubique, 18,9% pour la phase orthorhombique et 13,2% pour le mélange des deux variétés. Le mélange des deux variétés est composé de 55,8 % et 31% de phase cubique et orthorhombique, respectivement.

B.4.2- Analyse des pâtes par diffraction des rayons X

B.4.2.1- Influence de la variété cristalline

La quantification des différentes phases, exprimée en pourcentages massiques, est donnée sur la Figure 60 pour les mélanges sans superplastifiant.

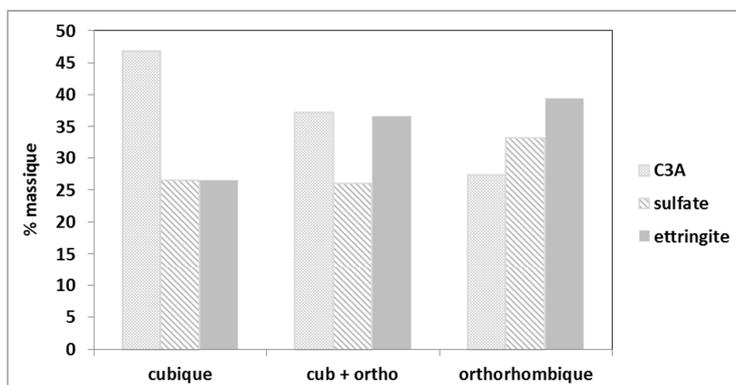


Figure 60 : Fraction massique des différentes phases après 15 minutes d'hydratation dans l'eau en fonction de la variété cristalline du C₃A

On peut constater que la quantité d'ettringite augmente lorsque le mélange contient du C₃A orthorhombique : elle passe de 27% (variété cubique) à 39% (variété orthorhombique) avec une valeur intermédiaire de 37% pour le mélange des 2 variétés. A l'inverse, la quantité de C₃A est plus importante pour les mélanges ne contenant pas la variété orthorhombique. Ces observations montrent que l'aluminate tricalcique orthorhombique a une réactivité plus grande que la variété cubique, en raison (probablement) de sa plus grande solubilité. Ces travaux sont en accord avec les travaux de Plank [Plank *et al.*, 2006].

B.4.2.2- Influence des superplastifiants

Les résultats de la quantification sur diffractogrammes des différentes variétés de C₃A hydratées en présence de superplastifiant sont présentés sur la Figure 61.

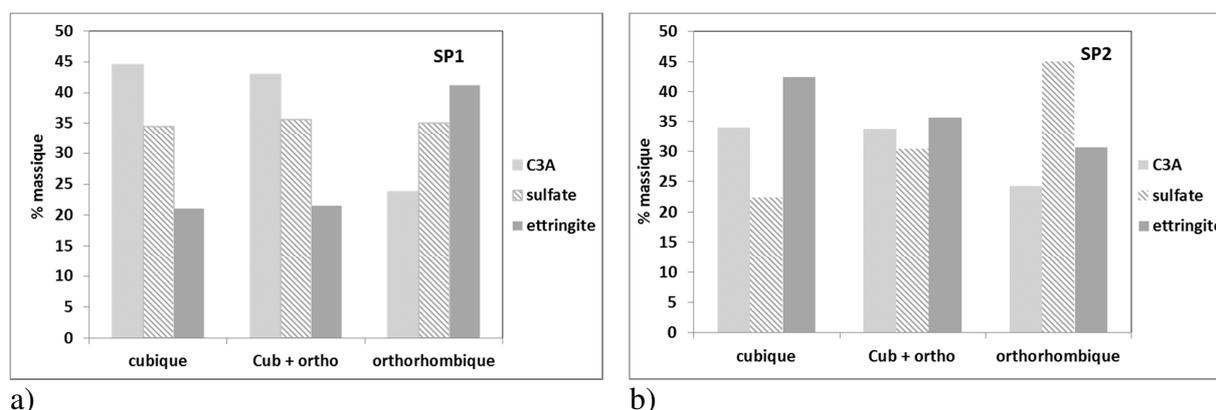


Figure 61 : Fraction massique des différentes phases après 15 minutes d'hydratation en fonction de la variété cristalline du C₃A en présence de superplastifiant SP1 (a) et SP2 (b)

Les deux superplastifiants SP1 et SP2 exercent des effets opposés sur la quantité d'ettringite formée. La phase aluminate cubique produit moins d'ettringite en présence du

superplastifiant SP1 par rapport à ce qui est observé dans l'eau distillée. Par contre cette même phase produit plus d'ettringite en présence du superplastifiant SP2 que dans l'eau. A l'inverse, la phase orthorhombique voit sa production d'ettringite augmentée par le superplastifiant SP1 et diminuée par le superplastifiant SP2, comparativement à la teneur calculée en présence d'eau. La phase mixte (cubique + orthorhombique) a, quant à elle, une réactivité intermédiaire. Les deux superplastifiants diminuent la teneur en ettringite comparativement au mélange hydraté dans l'eau distillée. En présence de SP1, cette teneur se rapproche de celle de la phase cubique dans les mêmes conditions, alors que dans la solution de superplastifiant SP2, elle s'apparente à celle formée par la phase orthorhombique.

Quelle que soit la variété cristallographique, la teneur en aluminat tricalcique est plus faible après hydratation en présence de superplastifiant. Ceci confirme bien l'influence des superplastifiants sur la solubilité des phases cimentaires (Figure 62). Cette teneur est d'autant plus faible que le C_3A est sous la forme orthorhombique. Ceci est mis en évidence sur la Figure 63 où est tracé le rapport massique cubique/orthorhombique après hydratation du composé renfermant les deux variétés. Initialement le rapport C_3A_{cub}/C_3A_{ortho} est de 1,86 dans le composé anhydre et il est de 2,07, 1,89 et 2,21 après hydratation dans l'eau et les solutions de SP1 et SP2 respectivement. Un appauvrissement de la variété orthorhombique est ainsi observé. Ces résultats confirment le fait que la variété orthorhombique de l'aluminat tricalcique se dissout plus rapidement que la variété cubique.

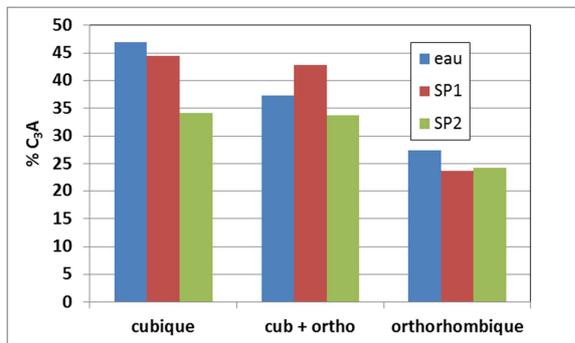


Figure 62 : Teneur des variétés cristallines de C_3A après 15 minutes d'hydratation dans les différentes solutions

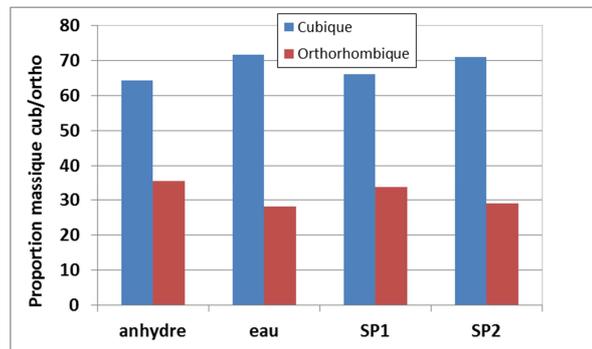


Figure 63 : Proportion massique des 2 phases après 15 minutes d'hydratation

B.4.2.3- Analyses morphologiques des pâtes hydratées

L'étude morphologique des produits d'hydratation des différents mélanges a été réalisée avec un microscope électronique FEG. Les nombreuses investigations sont résumées ci-après.

a) Influence de la variété cristalline

La Figure 64 illustre, à différentes échelles, l'influence de la variété cristalline sur les produits d'hydratation. Sur chaque micrographie, on observe la présence des phases caractéristiques d'un début d'hydratation (ettringite ?), mais leur morphologie est nettement différente selon le type d'aluminat tricalcique concerné.

Dans le cas de la phase cubique (images de la première ligne), l'ettringite se présente sous la forme de « nodules » qui recouvrent de façon uniforme les grains de C_3A . Dans le cas de la variété orthorhombique (images de la deuxième ligne), l'ettringite est sous forme d'aiguilles caractéristiques. Dans le cas du mélange des deux phases (images de la dernière ligne), on trouve les deux types de morphologie. La variété cristalline de l'aluminate tricalcique influe donc non seulement sur la teneur mais aussi sur la morphologie de l'ettringite formée.

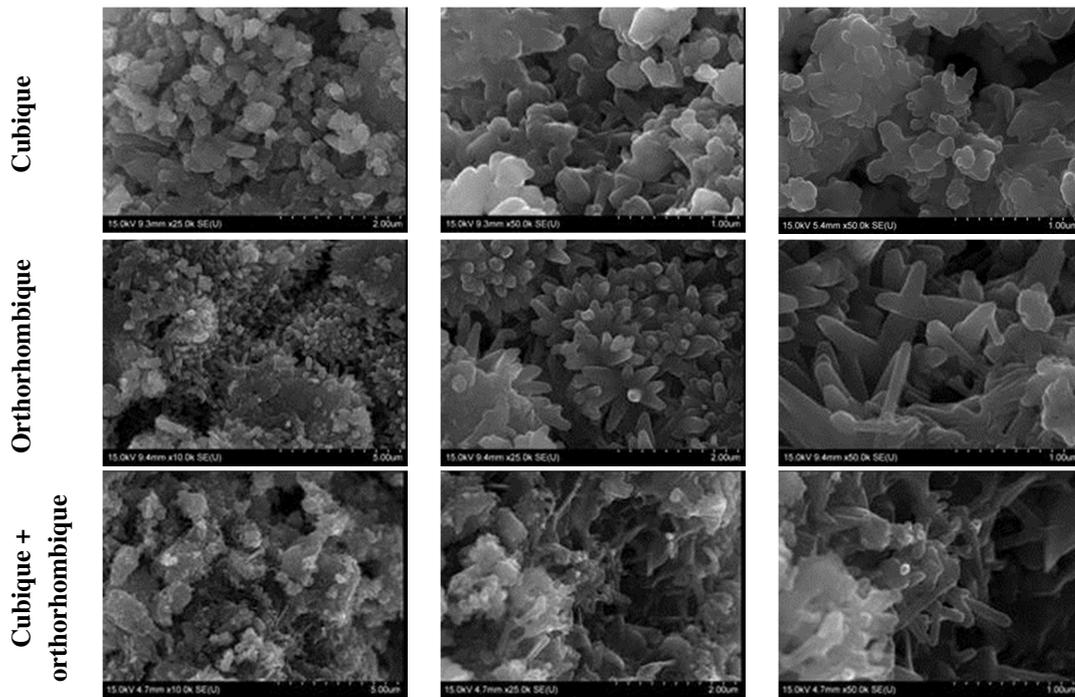


Figure 64 : Micrographies MEB des différentes variétés cristallographiques de C_3A après 15 minutes d'hydratation

b) Influence des superplastifiants

Les micrographies correspondantes sont présentées sur la Figure 65 pour SP1 et sur la Figure 66 pour SP2.

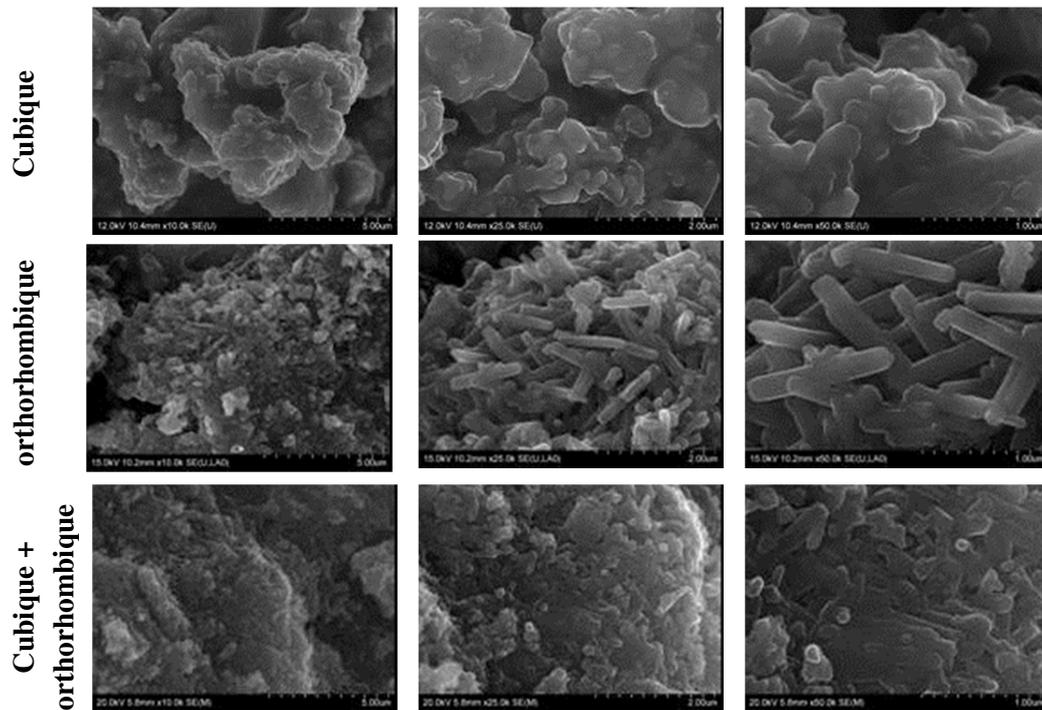


Figure 65: Micrographies MEB des différentes variétés cristallographiques de C_3A après 15 minutes d'hydratation, en présence du superplastifiant SP1

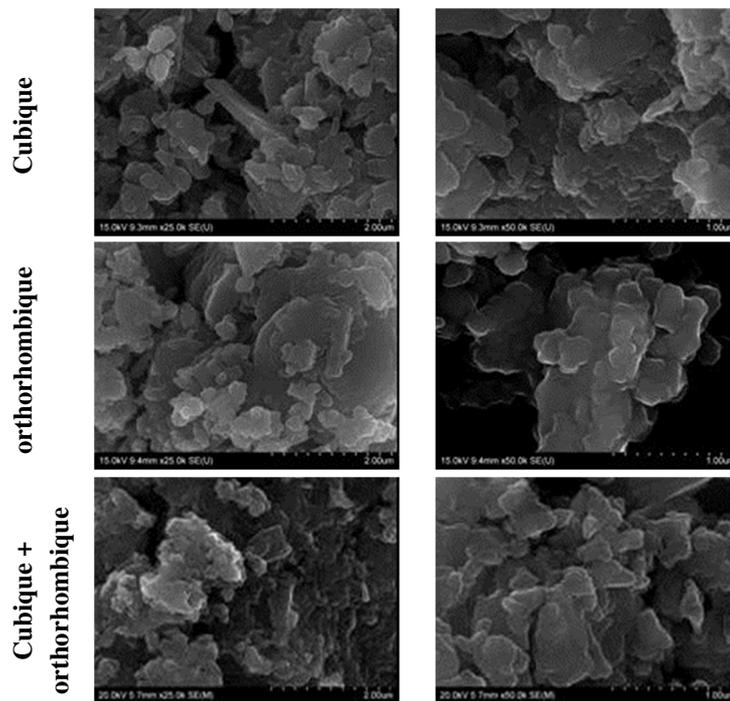


Figure 66: Micrographies MEB des différentes variétés cristallographiques de C_3A après 15 minutes d'hydratation, en présence du superplastifiant SP2

Les deux superplastifiants ont un comportement très différent vis-à-vis des aluminates tricalques.

En présence de SP1, une nette différence apparaît dans la morphologie des phases hydratées : dans le cas de la phase cubique, les produits d'hydratation se présentent sous la forme de gel plus ou moins noduleux, ne recouvrant pas entièrement les grains. L'hydratation de la variété orthorhombique fait apparaître majoritairement des baguettes. La surface des grains du mélange composé des deux variétés cristallines de C_3A est quant à elle recouverte de produits d'hydratation massifs et de fines aiguilles apparaissent également lors de plus fort grossissement. On retrouve ici le même comportement que celui observé lors de l'hydratation des phases en présence d'eau distillée, avec toutefois une différence de morphologie de l'ettringite.

En présence de SP2, la morphologie des phases hydratées est similaire quelle que soit la variété cristalline de l'aluminate calcique étudié. Celle-ci se présente sous la forme d'un gel noduleux recouvrant les grains. Aucune aiguille n'a été observée.

Ces observations sont également en accord avec les analyses DRX présentées précédemment : l'hydratation en présence d'eau et du superplastifiant SP1 de l'aluminate tricalcique orthorhombique produit de l'ettringite en plus grande quantité et bien cristallisée sous forme de baguette ou d'aiguille. La phase cubique produit une quantité moindre d'ettringite, qui a un aspect gélif. Le mélange des deux variétés a un comportement intermédiaire aux deux variétés que ce soit sur la quantité ou la morphologie d'ettringite formée.

B.5- Conclusion

La réactivité de l'aluminate tricalcique varie en fonction de sa variété cristalline. En présence d'eau, la teneur en ettringite de la phase solide augmente avec la teneur en C_3A orthorhombique ; de plus la microstructure de l'ettringite est sous la forme d'aiguilles alors que la phase cubique produit quant à elle un gel noduleux. Ces résultats montrent une plus grande réactivité de la phase orthorhombique qui peut être due par une plus grande solubilité de cette phase. La présence de sodium dans le réseau cristallin de la variété orthorhombique rend la surface plus sensible à l'hydrolyse. Dès le début de l'hydratation les ions calcium, aluminates et hydroxyles passent rapidement en solution et précipitent avec les ions sulfate pour former l'ettringite. Une couche de produit d'hydratation se forme alors sur les particules de C_3A . La présence d'oxyde de sodium dans la structure peut être à l'origine de changements morphologiques dans cette couche protectrice [Stephan *et al.*, 2006] qui diminuent la perméabilité à la diffusion de l'eau. Une rupture de la couche peut alors se produire et l'hydratation du C_3A s'intensifie avec recristallisation de l'ettringite. Dans le cas de la variété cubique, la couche de produit d'hydratation est stable et perméable et la recristallisation de l'ettringite n'a pas encore eu lieu.

Les superplastifiants agissent nettement sur la solubilité des phases cimentaires, et donc en conséquence sur la quantité et la morphologie d'ettringite formée. Mais ces produits peuvent également s'adsorber sur les particules de ciment et ainsi inhiber les processus de dissolution et précipitation [Prince *et al.*, 2003]. En présence de certains de ces composés organiques, la réactivité de la phase orthorhombique peut être ralentie, comme l'a montré

cette étude où les deux superplastifiants utilisés exercent des effets opposés selon la nature cristalline du C₃A.

Ainsi, pour une source de sulfates constante, la variété cristalline de l'aluminate tricalcique et la nature du superplastifiant modifient la vitesse et les produits d'hydratation du système C₃A-CaSO₄. Cela a pour conséquence des effets sur la rhéologie des pâtes de ciment fraîches.

C- Comportement thermo-hydrique des bétons réfractaires [P10, AC20, AC24, AF9]

C.1- Introduction

Dans le cadre de l'ANR Principia (PRocédés INdustriels de Coulée Innovants Pour l'Industrie Aéronautique), associant deux industriels et trois laboratoires universitaires, notre équipe de recherche a pris en charge l'étude du comportement thermo-hydrique des bétons réfractaires alumineux utilisés dans l'industrie de l'aluminium. Cette recherche s'est effectuée dans le cadre de la thèse de Mohammed-Ali Maaroufi [*Thèse Maaroufi (2014)*].

L'objectif de l'ANR était de minimiser les microporosités dans les alliages conventionnels et les nouveaux alliages aéronautiques, qui prennent naissance notamment au moment de la coulée, par réaction entre l'aluminium liquide et l'hydrogène apportée par la vapeur d'eau contenue dans les réfractaires. Les travaux se sont intéressés plus spécifiquement aux comportements thermo-hydriques de ces bétons, afin de comprendre et de quantifier les mécanismes affectant la reprise et le relargage d'humidité entre coulées, et d'identifier les formulations permettant de réduire autant que possible leur ampleur.

C.2- Description de l'étude

Les premiers essais de mesure de prise de masse en présence d'humidité sur des bétons réfractaires et sur leurs constituants pris isolément ont montré que la phase liante durcie est le siège principal des variations hydriques (les granulats sont inertes). Les expérimentations se sont donc focalisées sur la matrice cimentaire, pour laquelle plusieurs structures poreuses ont été étudiées en faisant varier la quantité d'eau de fabrication (rapport Eau/Liant de 0,15, 0,25 et 0,35).

Les liants hydrauliques étudiés ici sont des ciments alumineux ou CAC (calcium aluminate cement), qui contiennent également différentes additions minérales et organiques afin d'augmenter la compacité de la pâte, faciliter la mise en œuvre, contrôler le temps de cure ou limiter les réactions avec le métal fondu environnant (corrosion des réfractaires et formation d'inclusions dans le bain). L'hydratation, la prise, la cure et le comportement mécanique des pâtes cimentaires hydrauliques ont été beaucoup étudiées dans la littérature. Peu de travaux concernent le comportement hygrothermique de pâtes durcies en fonction de l'humidité environnante alors que la forme sous laquelle est l'eau dans la structure poreuse des pâtes cimentaires durcies (PCD) peut évoluer (eau libre, eau adsorbée ou eau chimiquement liée [Baroghel- Bouny, 2007 ; Samiri, 2008 ; Drouet 2010]) :

- 1) L'eau libre est présente sous forme de liquide ou de vapeur condensée dans les grands capillaires.
- 2) L'eau adsorbée physiquement recouvre la surface interne des pores de plusieurs couches moléculaires (de 5 à 10 Å). Cette eau est mobile et tenue à la surface interne des pores par des liaisons faibles. L'adsorption physique se produit principalement à basse température et constitue un phénomène réversible.
- 3) L'eau liée chimiquement (adsorption chimique) est liée à l'hydratation du ciment, elle agit sur la microstructure et la minéralogie de la phase solide. Elle dépend essentiellement de la température et la désorption chimique ne peut avoir lieu qu'à température élevée, lorsque les hydrates ne sont plus stables.

L'approche habituelle pour étudier le comportement hydrique des matériaux poreux consiste à déterminer leurs isothermes d'adsorption (WVAIs) à partir de courbes de reprise d'humidité obtenues dans diverses conditions thermodynamiques. Ces mesures permettent aussi de connaître les cinétiques de reprise d'humidité, tant physique que chimique et la « capacité de stockage » des produits, dans les conditions de l'essai (taille de l'échantillon, etc.). La méthode gravimétrique a été retenue pour cette étude. Alors que les tests sont habituellement réalisés à 20°C à différents taux d'humidité relative, des températures allant jusque 300°C ont également été étudiées ici.

Pour les essais à basse température (20°C), après mise en œuvre, prise et durcissement, les échantillons ont été soumis à une cure à haute température (750°C), typique du procédé industriel dans l'industrie de l'aluminium. Ce procédé transforme les produits dans un état totalement anhydre. Ils ont été ensuite pesés à chaud afin de déterminer leur masse sèche (référence). Après refroidissement, ils ont été immergés et saturés en eau afin de déterminer leur porosité par pesée hydrostatique. Enfin ils ont été séchés à 105°C jusqu'à masse constante pour éliminer l'eau physique et probablement une partie de l'eau chimique (équation 27). Les essais de reprise d'humidité ont consisté à enregistrer l'augmentation de masse dans le temps de ces échantillons placés dans une enceinte climatique régulée à 20°C et à différentes HR successives (avec séchage à 105 °C entre chaque niveau d'HR). La teneur en eau d'équilibre atteinte pour chaque condition permet de construire la WVAI à 20°C du matériau. Pour les essais à haute température ($T > 100$ °C), seule une adsorption chimique peut théoriquement apparaître [Baroghel-Bouny, 1994]. Elle est liée à la réhydratation à température élevée de certaines phases cimentaires en présence de vapeur d'eau, en relation avec les changements de températures qui surviennent au sein des bétons en cours d'utilisation (entre coulées par exemple). Les essais ont été réalisés avec un thermogravimètre (ATG) couplé à un générateur de vapeur qui injecte une humidité contrôlée dans la cellule. Les comportements observés sont attribués à des réactions d'hydratation du ciment, à températures élevées. Comme les équilibres hygrothermiques sont longs à atteindre, les points expérimentaux ont été extrapolés par un modèle paramétrique adapté permettant de déterminer la teneur en eau d'équilibre à long terme. De même, les WVAIs ont été modélisés.

C.3- Etudes préliminaires sur les matériaux de l'étude

C.3.1- Caractérisation des liants

Quatre liants à base de ciment alumineux ou CAC et de différents ajouts ont été utilisés pour cette étude. Ils sont référencés B1, B2, B3 et B4. Ces liants sont couramment utilisés pour fabriquer différents types de bétons réfractaires à base de granulats d'alumine tabulaire, de bauxite, d'argile cuite et de silice respectivement. La masse volumique, la composition chimique, la granularité, le diamètre médian et la surface spécifique de ces liants sont donnés dans le Tableau 42.

	CAC	B1	B2	B3	B4
	Masse volumique	3,198	3,038	2,771	2,76
	Granularité (μm)	0,3 - 250	0,2 - 250	0,3 - 250	0,4 - 250
	Diamètre médian (μm)	6	4,3	7	9
	Surface spécifique (m^2/g)	8,7	9,3	7,4	8,4
% massique	Al_2O_3	81,1	46,7	49,1	32,1
	SiO_2	< 0,01	23,5	14,2	26,6
	CaO	19,0	24,1	29,3	35,8
	autres (inertes)	0,2	3,9	6,35	4,2
	Perte au feu	0,3	2,4	2	2

Tableau 42 : Caractéristiques des liants alumineux étudiés

B1 est essentiellement d'alumine. B2 et B3 contiennent environ 50% d'alumine et des quantités variables de SiO_2 . B4 renferme moins d'alumine mais plus de silice que B2 et B3. Ces liants contiennent également d'autres éléments inertes en proportions variables. La minéralogie de ces liants a été déterminée par diffraction des rayons X et les phases ont été quantifiées à l'aide du logiciel Topas[®]. Les valeurs sont reportées dans le Tableau 43.

CAC	B1	B2	B3	B4
A	44%	30%	29%	0%
CA	40%	14%	22%	30%
CA_2	9%	9%	11%	20%
C_{12}A_7	7%	0%	0%	0%
autres (inertes)	-	47%	38%	50%

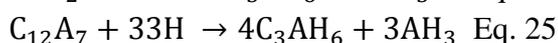
Tableau 43 : Teneurs en phases alumineuses des 4 liants (% massique)

Les résultats sont en accord avec la littérature, les principales phases hydrauliques anhydres de ces ciments sont l'alumine A, l'aluminate de calcium CA, le dialuminate de calcium CA_2 et la mayenite (hepta aluminate de dodeca-calcium) C_{12}A_7 . Cette dernière phase est considérée comme étant la plus réactive dans un CAC. Ainsi B1 contient essentiellement A et CA, ainsi que CA_2 et C_{12}A_7 sans aucun autre constituant, B2 et B3 contiennent A, CA et CA_2 mais pas de C_{12}A_7 . D'autres phases cristallines inertes sont également présentes. B4 contient seulement CA et CA_2 et plus de 50% d'autres phases cristallines. Il est important de noter l'absence de phases cristallisées contenant de la silice dans B2, B3 et B4 alors que l'analyse chimique en indique une quantité assez importante (Tableau 42). La silice est

présente sous forme de fumées de silice amorphe, supposées faciliter l'hydratation des ciments alumineux et améliorer leur compacité.

C.3.2- Mécanismes d'hydratation et évolution des hydrates à haute température

En présence d'eau à température ambiante, les ciments alumineux (CAC) forment initialement des hydrates métastables CAH_{10} et C_2AH_8 qui se transforment plus ou moins rapidement ensuite, selon la température, en gibbsite AH_3 et en aluminat tricalcique hexahydraté ou hydrogrenat C_3AH_6 stables. L'alumine A peut aussi former un composé amorphe AH_x . Au-delà de $35^\circ C$, les phases métastables ne se forment quasiment plus (i. e. obtention directe des phases stables). Dans ces conditions, les réactions d'hydratation sont :



Lorsque les produits durcis subissent une forte augmentation de température, au moment par exemple de la cuisson initiale (frittage) ou du contact avec le métal liquide, ces hydrates vont pouvoir libérer tout ou partie de leur eau physique et chimique et restaurer les composés anhydres initiaux par réactions inverses. Ainsi la phase liante évolue vers un pseudo-clinker de CAC, dont la porosité dépend du rapport initial W/B.

Les réactions de déshydratation sont rappelées dans le Tableau 44, avec les plages de température de décomposition associées. Les phases obtenues sont successivement l'alumine A, la chaux C, la mayenite $C_{12}A_7$ et l'aluminat de calcium CA. Le pourcentage d'eau issu de chaque hydrate a été également calculé (pourcentage massique d'eau pour une mole d'hydrate, H%). L'alumine est la phase qui restitue le plus d'eau.

Plage de température ($^\circ C$)	Réaction de déshydratation	%H	Equation
60 - 120	$AH_x \rightarrow A + xH$	$18x/(102+18x)$	27
110- 170	$3CAH_{10} \rightarrow C_3AH_6 + 2AH_3 + 18H$	32	28
170 - 240	$3C_2AH_8 \rightarrow 2C_3AH_6 + AH_3 + 9H$	15,1	29
210 - 300	$AH_3 \rightarrow A + 3H$	34,6	30
240 - 370	$7C_3AH_6 \rightarrow C_{12}A_7H + 9CH + 32H$	21,8	31
≈ 450	$CH \rightarrow C + H$	24,3	32
≈ 750	$C_{12}A_7H \rightarrow C_{12}A_7 + H$	1,3	33
≈ 900	$C_{12}A_7 + 5A \rightarrow 12CA$		34

Tableau 44 : Plages de température de décomposition des hydrates et % d'eau restituée

Lors du retour à température ambiante, les composés anhydres peuvent se réhydrater, du moins partiellement, en présence de vapeur d'eau, Ainsi, par exemple, C_3AH_6 peut apparaître dès que la température descend en dessous de $280^\circ C$ environ.

Notons cependant que des cycles thermiques intenses et répétés conduisent a priori à un enrichissement progressif de la pâte en gibbsite/alumine, au détriment de l'hydrogrenat (C_3AH_6). En effet, l'hydrogrenat en se déshydratant à haute température donne des phases ($C_{12}A_7$, CA) qui se réhydratent à basse température en hydrogrenat et en gibbsite... La quantité de gibbsite/alumine augmente donc progressivement par hydratation-déshydratation successives.

A partir de la quantification des phases (Tableau 43) et des équations (23) à (26), la quantité d'eau stœchiométrique consommée pour hydrater totalement chacun des CAC a pu être estimée. Les valeurs correspondantes, exprimées par rapport à la masse totale de liant, inertes compris, soit W/B, sont données dans le Tableau 45.

Liant	B1	B2	B3	B4
W/B stœchiométrique	0,49	0,26	0,31	0,23
Degré d'hydratation théorique à W/B =0,15	0,3	0,6	0,5	0,6
W/B =0,25	0,5	1	0,8	1(1,1)
W/B =0,35	0,7	1(1,3)	1(1,1)	1(1,5)

Tableau 45 : Rapports E/L nécessaires pour une hydratation complète des quatre liants et degré d'hydratation théorique pour différents rapports E/L

C.3.3- Caractérisation des pâtes de ciment durcies

C.3.3.1- Définition et préparation des échantillons

Pour chacun des quatre liants, trois pâtes cimentaires durcies ou HCP de rapports W/B 0,15, 0,25 et 0,35 ont été fabriquées. Ces HCP sont repérées respectivement HCP B1, HCP B2, HCP B3 et HCP B4, suivi du rapport W/B le cas échéant. Ces rapports se situent dans la plage de ceux fréquemment rencontrés dans les bétons réfractaires à base de CAC et ils permettent d'atteindre différents niveaux d'hydratation par rapport aux valeurs stœchiométriques (voir Tableau 45). Pour B1, l'hydratation complète n'est a priori pas atteinte, même pour W/B=0,35. Pour les autres liants, la présence des phases inertes minimise la valeur du rapport W/B stœchiométrique et les rapports W/B utilisés sont alors proches, égaux ou supérieurs pour les HCP W/B 0,25 et 0,35. Ces trois rapports W/B conduisent aussi à des porosités différentes.

Après malaxage selon le protocole de la norme NF EN 196-3, les pâtes ont été coulées dans des moules cylindriques de diamètre 4 cm et de longueur 20 cm fermés hermétiquement et soumis à une rotation lente jusqu'au durcissement, pour éviter le ressuage et la ségrégation. Elles ont été démoulées à 3 jours d'âge. Les éprouvettes obtenues ont ensuite été débitées en trois parties : deux cylindres de longueur 8 cm pour les essais de reprise d'humidité et une tranche médiane de 4 cm destinées aux mesures de caractérisation. Ces éprouvettes ont alors subi un traitement thermique approprié étalé sur 5 jours (montée jusqu'à 750°C par paliers) pour provoquer le frittage des produits, comme dans le processus industriel pour les bétons réfractaires. Elles ont ensuite été pesées encore chaudes afin de déterminer leur masse sèche M_s de référence.

C.3.3.2- Minéralogie

La Figure 67 compare les teneurs en phases alumineuses anhydres détectées dans les différentes HCP (DRX + Topas[®]), après l'étape de cuisson initiale à 750 °C et refroidissement à température ambiante dans un dessiccateur (les produits sont alors comparables à un pseudo-clinker). Les phases non alumineuses et/ou non cristallisées sont regroupées dans « Autres » :

- dans les quatre HCP, la teneur en alumine A est supérieure à celle des liants initiaux (Tableau 43) car l'hydratation des autres phases alumineuses produit une part de gibbsite (Rel. 23 à 25) qui se transforme en alumine à la cuisson (Eq. 30), confirmant ainsi l'assertion du paragraphe précédent. L'alumine augmente aussi avec le rapport W/B, même lorsque ce rapport est supérieur à la valeur stœchiométrique, indiquant qu'un surcroît d'eau améliore son hydratation.

- l'aluminate de calcium CA est encore présent dans les quatre HCP, alors que cette phase devrait avoir disparue si les liants étaient entièrement hydratés. Elle ne peut provenir de la décomposition de l'hydrogrenat car la température de cuisson est insuffisante pour obtenir cette transformation, qui survient vers 900 °C (Eq. 34). Sa présence résulte probablement d'une hydratation incomplète. Cette phase est cependant en quantité décroissante avec le rapport W/B et elle est d'autant plus consommée que la quantité d'alumine est faible (pour HCP B4 notamment).

- le di-aluminate de calcium CA₂ reste à teneur quasi constante, notamment si la quantité d'eau est faible, montrant ainsi la moindre hydraulicité de cette phase.

- C₁₂A₇ (Mayenite) n'est détecté que dans HCP B1, en faible quantité.

- Étonnamment, la chaux n'a pas été détectée dans HCP B1, ni dans les autres HCP. Elle a pu se combiner à l'alumine pour donner CA, ou aux fumées de silice pouzzolaniques (bien que cette réaction nécessite la présence d'eau et généralement se produit sur une longue période).

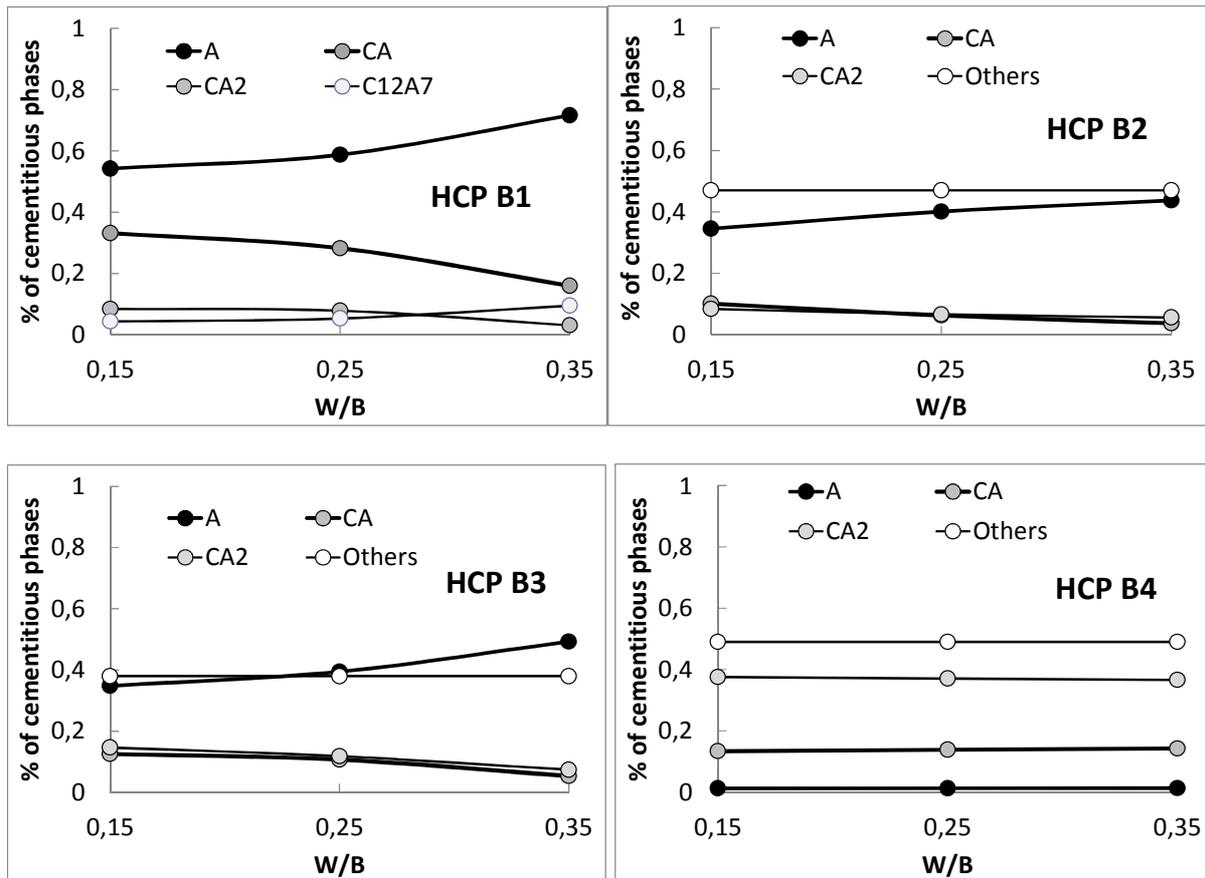


Figure 67 : Quantité des phases cimentaires alumineuses après cuisson des quatre liants en fonction des rapports W/B.

Ces résultats montrent que l'hydratation des quatre liants et de leurs phases constitutives n'est pas totale même si le rapport W/B est supérieur au rapport stœchiométrique (car CA et CA₂ subsistent après cuisson). A et CA sont les phases qui ont principalement réagi, notamment lorsque le rapport W/B est élevé. Pour HCP B4 dépourvu d'alumine, seul CA s'est majoritairement hydraté. Cette pâte durcie a alors des propriétés mécaniques, avant et après cuisson, plus faibles que celles des autres HCP (mesures non communiquées ici). Après cuisson, une faible quantité d'alumine apparaît, suite à la (première) décomposition de l'hydrogrenat et de la gibbsite.

En résumé, le niveau d'hydratation de ces CAC et la quantité/nature des phases obtenues (avant et) après cuisson varie d'un produit à l'autre. Les paramètres influant sont la composition initiale des liants, le rapport W/B utilisé, la présence de constituants secondaires (fumées de silice...). Le court délai de durcissement (3 jours) joue probablement un rôle significatif en limitant le taux d'hydratation des phases les moins réactives telles que CA₂.

C.3.3.3- Porosité

La porosité des HCP mesurée par pesée hydrostatique, avant et après cuisson à 750 °C, est donnée dans le Tableau 46.

HCP	HCP B1			HCP B2			HCP B3			HCP B4		
W/B	0,15	0,25	0,35	0,15	0,25	0,35	0,15	0,25	0,35	0,15	0,25	0,35
Avant frittage	27,3	25,4	33,7	12,9	30,6	43,8	16,7	27,2	39,6	13,8	25,3	37,6
Après frittage	33,9	35,1	50,4	30,5	39,7	48,8	29,4	38,5	50,3	21,1	37,2	45,3
Différence	+6,6	+9,7	+16,7	+17,6	+9,1	+5	+12,7	+11,3	+10,7	+7,3	+11,9	+7,7

Tableau 46 : Porosité (%) des HCP en fonction des rapports W/B, avant et après cuisson.

Pour les HCP cuites, ce traitement a certainement engendré une réhydratation partielle du « pseudo-clinker » qui a probablement diminué la porosité. La porosité après cuisson est généralement plus forte que la porosité après prise et durcissement, ce qui montre bien l'effet du départ de l'eau de constitution et du frittage. Par ailleurs, logiquement, la porosité augmente de façon plutôt régulière avec le rapport W/B. Les nuances qui apparaissent sont à relier à la fois à la nature et à la teneur en phases alumineuses et inertes des CAC (Tableau 43), à leur degré d'hydratation respectif selon le rapport W/B versus les besoins stœchiométriques (Tableau 45), et à la présence d'air occlus qui dépend de la consistance. Les pâtes fermes de faible rapport W/B contiennent plus d'air que les pâtes fluides de fort rapport W/B.

C.3.3.4- Teneur résiduelle en eau

Ces mesures ont aussi permis de déterminer la teneur en eau résiduelle des HCP après cuisson à 750°C, réhumidification (pour la pesée hydrostatique) puis séchage à 105 °C (élimination de l'eau physique), en considérant la masse sèche de référence Ms. Les valeurs correspondantes sont données dans le Tableau 47.

	Liant	HCP B1	HCP B2	HCP B3	HCP B4
	0,15	5,3	2,5	2,1	0,1
W/B	0,25	12,6	1,6	2,7	0,1
	0,35	12,8	1,8	3,1	0,1

Tableau 47 : Teneur en eau chimique des HCP après cuisson à 750°C, réhumidification puis séchage à 105°C

Il existe là aussi une bonne corrélation entre cette propriété et la minéralogie des liants (Tableau 43) : plus la teneur en alumine et le rapport W/B sont élevés, plus la teneur en eau résiduelle (eau chimique) est grande (12,8 % pour HCP B1 W/B 0,35).

Enfin, des analyses thermiques ATG (Figure 48) ont été effectuées sur les quatre HCP de rapport W/B = 0,25, sur des échantillons de poudre obtenus à partir des produits cuits, réhumidifiés, séchés jusqu'à masse constante à 105°C, puis broyés. Le but est d'apprécier les quantités d'eau chimique issues des hydrates car les analyses DRX sur ces HCP n'ont pas permis de quantifier de façon probante les phases hydratées. Ces quantités d'eau sont exprimées en pourcentage de la masse sèche finale de l'essai. La montée en température a été de 10°C/min, jusqu'à 900°C. Signalons ici que la température de décomposition des hydrates alumineux est influencée par les conditions de leur formation et par le gradient thermique appliqué durant l'essai. On observe plutôt alors des plages de températures de décomposition,

dont certaines se recouvrent (voir Tableau 44). C'est le cas en particulier pour la gibbsite et l'hydrogrenat, qui ne peuvent alors être formellement dissociés par analyse thermique. Le Tableau 48 donne les teneurs en eau obtenues, pour les différentes températures/phases déshydratées.

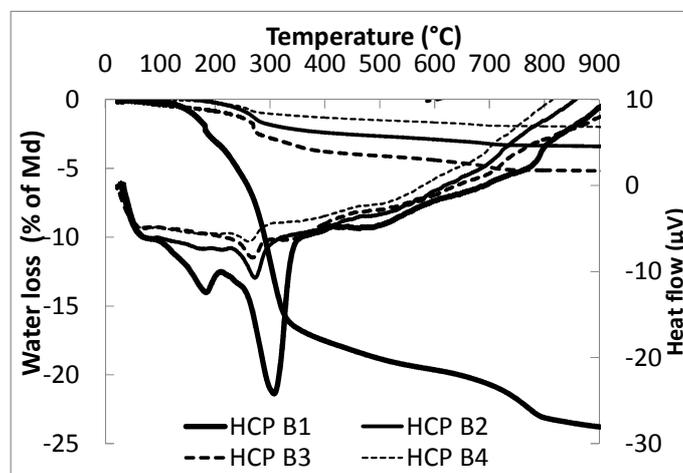


Figure 48. Analyses ATG (teneurs en eau en %) sur les HCP W/B=0,25 après cuisson, réhumidification puis séchage à 105 °C.

Hydrate	Plage (°C)	W/B 0,25			
		HCP B1	HCP B2	HCP B3	HCP B4
C ₂ AH ₈	170-240	2,2	0,2	0,7	0,2
AH ₃ et C ₃ AH ₆	210-370	16,8	2,4	3,7	1,4
C ₁₂ A ₇ H	750	6	0,8	0,7	0,3
Total		25	3,4	5,1	1,9

Tableau 48 : Eau chimique (teneur) fournie par la décomposition des hydrates lors de l'élévation de la température sous ATG sur les quatre HCP W/B 0,25 réhumidifiées puis séchées à 105°C.

Les quantités d'eau libérées dépendent directement de la teneur en alumine et de l'importance de la fraction inerte. Ainsi, HCP B1 (W/B 0,25) est la pâte durcie qui libère le plus d'eau (25% de sa masse sèche !), et HCP B4 le moins. On retrouve cependant ici des valeurs plus importantes que celles déterminées précédemment sur les échantillons solides (Tableau 47). Les différences s'expliquent d'une part par des températures finales différentes entre cuisson (750 °C) et ATG (900 °C), et sans doute aussi par un effet de « masse » entre blocs et poudre...

En conclusion, ces essais permettent de confirmer que les HCP de CAC ont la faculté de libérer des quantités non négligeables d'eau chimique au-delà de 100°C, pour donner des phases (A, CA, CA₂, CA) potentiellement aptes à reprendre ensuite tout ou partie de cette eau lors du retour à température ambiante, comme le montrent les essais réalisés ci-après.

C.3.4- Reprise d'humidité

Les essais de reprise d'humidité ont été pratiqués sur les différentes HCP dans des conditions thermiques distinctes, inférieures ou supérieures à 100 °C. Ils ont consisté à relever dans le temps la prise de masse des produits, pour différents couples température-hygrométrie gardés constants.

C.3.4.1- Essais à températures inférieures à 100°C

a) Procédure expérimentale

Une première série d'essais a été faite dans une chambre climatique régulée à température de 20°C et à quatre HR de 40, 60, 80 et 95 % respectivement. Les éprouvettes testées sont celles ayant subi la cuisson à 750 °C, suivie d'une saturation à l'eau (porosité) et d'un séchage à 105°C jusqu'à masse constante. Avant l'essai, elles ont été amenées à température ambiante dans un dessiccateur pour éviter une reprise d'humidité à l'air ambiant. Le dessiccateur a été placé ensuite dans l'enceinte pour atteindre la température de l'essai, puis les échantillons ont été exposés à l'ambiance humide. La prise de masse a été enregistrée soit en continu avec un système asservi, soit à intervalles réguliers.

Pour chaque taux d'humidité, les mesures ont duré entre 4 et 9 jours, selon le cas. Les résultats sont exprimés en gain de teneur en eau, X , en considérant la masse sèche M_s mesurée sur les éprouvettes anhydres après cuisson. Ainsi, la teneur en eau résiduelle en début d'essai (X_0) correspond à l'eau chimique mobilisée dans les phases réhydratées à l'issue de l'immersion des éprouvettes, suivie du séchage à 105 °C (Tableau 46). Un modèle paramétrique simple, de type hyperbolique, a été retenu pour extrapoler l'augmentation de teneur en eau jusqu'à stabilisation, et avoir ainsi une bonne estimation de la teneur en eau à l'équilibre X_{eq} nécessaire à la construction des WVAI. Ce modèle a été validé sur une variété de mesures enregistrées en continu pendant plusieurs semaines, jusqu'à stabilisation effective de la masse. Il montre que des mesures ponctuelles faites sur un délai plus court suffisent pour obtenir avec une bonne précision la teneur en eau à l'équilibre X_{eq} . Ce modèle s'écrit :

$$X - X_0 = (X_{eq} - X_0) \frac{t}{t+at} \quad \text{Eq. 35}$$

avec :

- X_0 , X et X_{eq} la teneur en eau au début de l'essai, à l'instant t et à l'équilibre, respectivement,

- a et X_{eq} sont les paramètres d'ajustement.

b) Résultats et discussion

A titre d'exemple, les courbes obtenues pour la pâte HCP B3 W/B 0,35 à différents taux d'humidité sont présentées sur la Figure 49. Les mesures expérimentales correspondent aux points et les courbes pleines au modèle. On voit ici que cette HCP a une teneur en eau (chimique) initiale de 3,1% environ et qu'elle peut mobiliser une part d'eau physique/chimique similaire, dès que le taux d'humidité dépasse 80%.

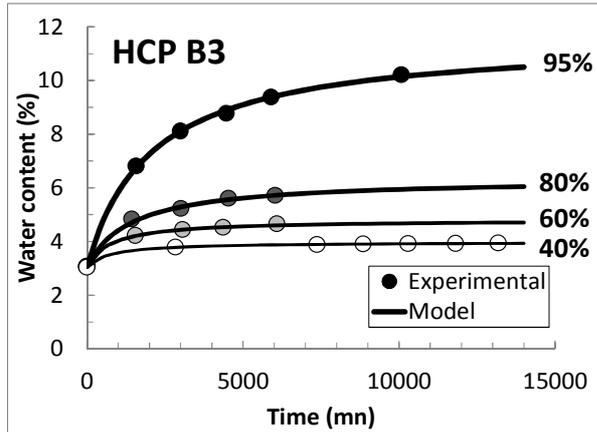


Figure 49 : Reprise d'humidité sur HCP B3 W/C 0,35 à 20°C pour différentes HR

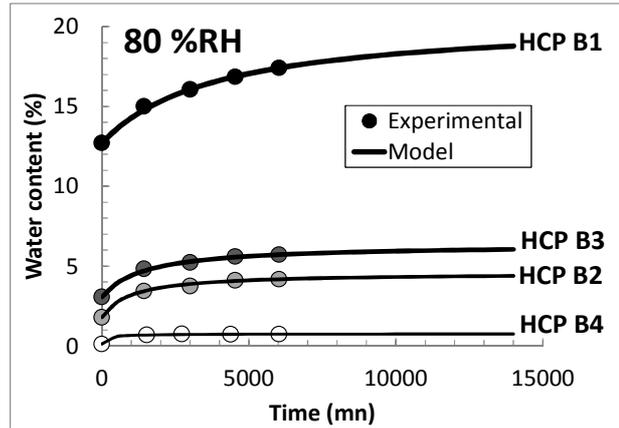


Figure 50 : Reprise d'humidité à 80%RH sur les quatre HCP à W/C 0,35 à 20°C

La Figure 50 compare les reprises d'humidité des quatre HCP à W/B 0,35 et à 80% HR. Des différences très significatives apparaissent selon les produits, non seulement en termes d'eau (chimique) initialement présente (ordonnée à l'origine) mais aussi d'eau adsorbée dans le temps en présence d'humidité (eau physique et chimique).

Les teneurs en eau à l'équilibre X_{eq} obtenues pour les différentes HR permettent alors d'établir la WVAIs de chaque HCP. Les résultats sont présentés sur la Figure 51 pour les trois rapports W/B. Un modèle de GAB [Das, 1996] a été utilisé pour lisser de façon satisfaisante les données expérimentales. Il s'écrit :

$$X_{eq} - X_0 = \frac{\chi \times HR}{\alpha \times HR^2 + \beta \times HR + \gamma} \quad \text{Eq. 36}$$

avec χ , α β et γ les paramètres d'ajustement.

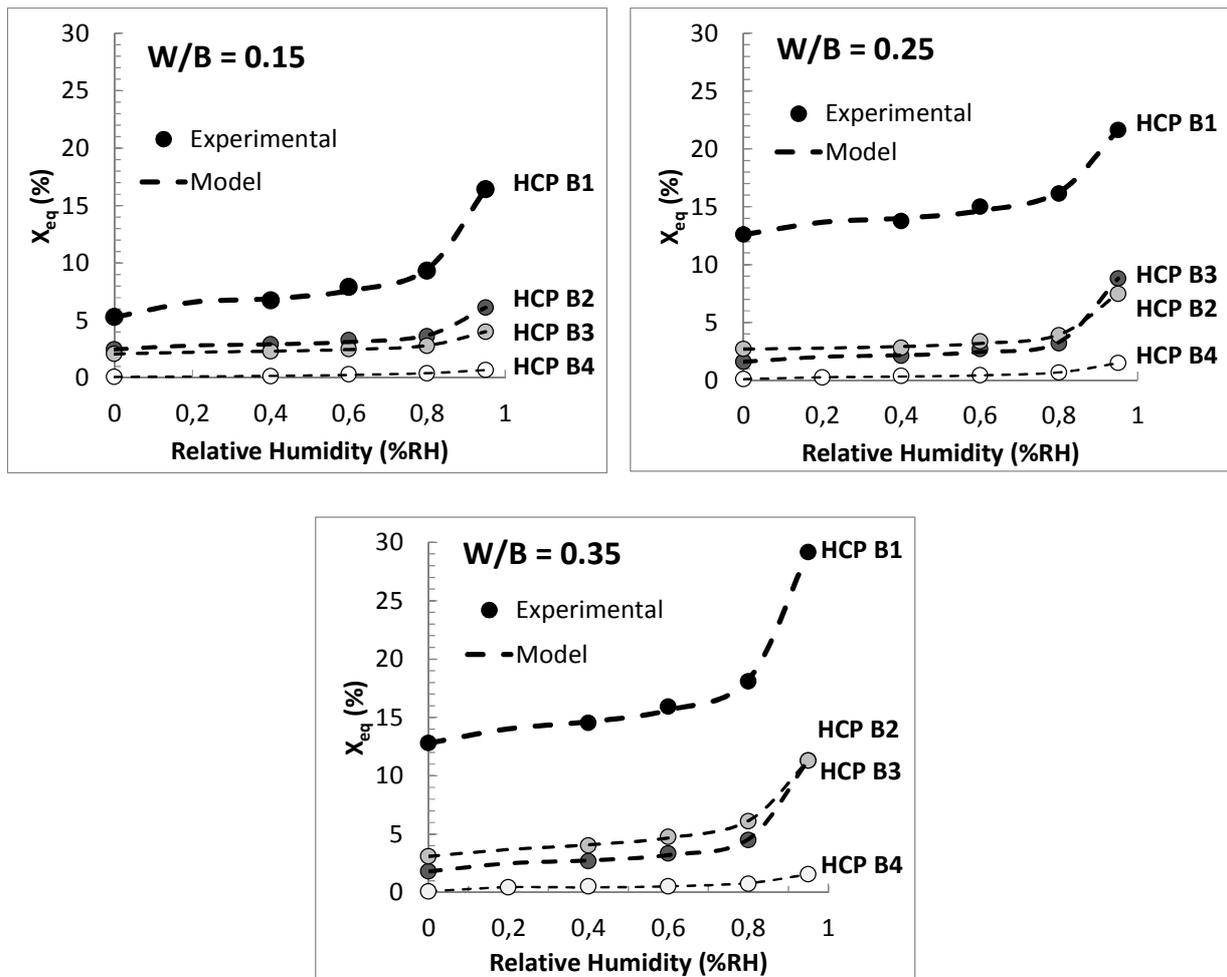


Figure 51 : WVAIs à 20°C des quatre liants pour les trois rapports W/B

La teneur en eau à l'équilibre X_{eq} dépend du rapport W/B (i. e. de la porosité). Plus il est élevé, plus les HCP ont la capacité d'adsorber de l'humidité (à la nuance près de HCP B1 W/B 0,15 qui présente une porosité plus élevée qu'attendu). On peut admettre alors que la pâte offre une « structure poreuse plus ouverte ». Mais quel que soit ce rapport, c'est toujours HCP B1 qui adsorbe le plus d'humidité et HCP B4 le moins. La teneur en eau totale X_{eq} la plus élevée est atteinte pour HCP B1 W/B 0,35 à HR 95%, avec une valeur de l'ordre de 28 %. Evidemment, dans un béton réfractaire, cette teneur en eau est réduite au prorata de la part de liant dans le béton.

Cependant, la porosité de ces HCP varie peu pour un même rapport W/B (par exemple, de 45 à 50% pour W/B 0,35, Tableau 46). C'est donc la structure poreuse qui contrôle ici la physisorption, plutôt que le volume poreux total lui-même. Des mesures de porosimétrie mercure (MIP) réalisées sur des bétons réfractaires (frittés) fabriqués avec ces quatre CAC, de rapport W/B proches, montrent d'ailleurs que les distributions de pores sont assez différentes, notamment entre les bétons B1 et B4 (Figure 52).

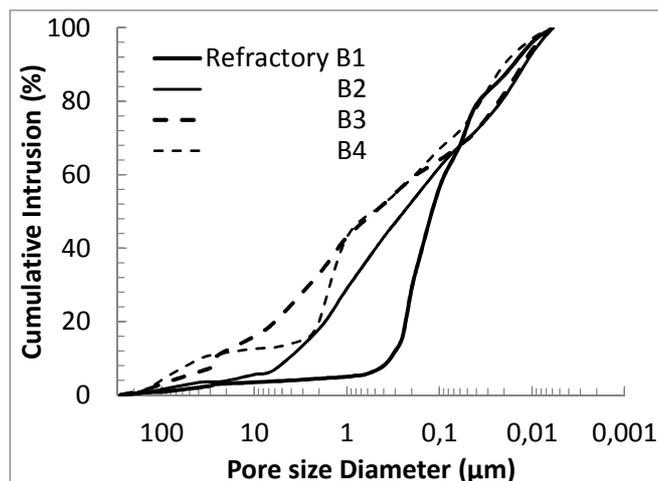


Figure 52 : Distribution des tailles de pores dans des bétons réalisés avec les différents CAC

Le réfractaire B1 possède plus de 90% de pores de tailles inférieures à 0,5 μm , alors que le réfractaire B4 en présente moins de 50%. B2 et B3 ont des distributions intermédiaires et similaires. Pour HR 95%, ces mésopores ont alors la taille critique, au sens de la loi de Kelvin-Laplace, pour être entièrement saturés par condensation capillaire [Das, 1996]. On trouve ici une explication à la différence importante de teneur en eau à l'équilibre qui apparaît entre les quatre HCP au-delà de 80% HR.

La chimisorption explique aussi les différences entre WVAs, notamment aux faibles HR, puisque les reprises d'humidité sont bien corrélées à la teneur en alumine et en aluminat de calcium des HCP (Tableau 43). L'exposition à 20°C en atmosphère humide des HCP séchées à 105°C conduit donc vraisemblablement à une certaine réhydratation des phases déstabilisées à cette température, telles CAH_{10} et AH_x [Baroghel-Bouny, 2007 ; Samiri, 2008].

Les HCP à base de CAC remobilisent donc vraisemblablement de l'eau chimique et de l'eau physique à température ambiante, lorsque les produits sont préalablement déshydratés (à 105 °C et plus), et d'autant plus que leur teneur en alumine et aluminat de calcium est grande et que leur structure poreuse est fine.

C.3.4.2- Essais à des températures supérieures à 100°C

a) Description des expériences

Une deuxième série d'essais a été faite avec un appareil d'ATG pouvant injecter dans la cellule un flux de vapeur à température et hygrométrie contrôlées. Chaque essai a consisté à chauffer tout d'abord l'échantillon entier (100 mg) à raison de 10°C/min jusqu'à 350°C, température supérieure à celle des principaux signaux détectés par les analyses ATG préliminaires (Figure 48). A cette température, les hydrates ont donc perdu l'essentiel de leur eau de constitution. Un palier de 6 heures a encore été observé pour garantir cet état anhydre. La masse sèche M_s considérée pour le calcul de la teneur en eau a alors été relevée. La température a ensuite été abaissée à 300, 200 ou 100 °C. A chaque température, le flux de vapeur a été injecté dans la cellule avec quatre niveaux d'HR successifs, chacun pendant 4

heures (vapeur produite à 23°C et HR de 20, 40, 60 et 80% respectivement). Entre deux paliers, la température a été relevée à 350°C durant 6 heures, pour retrouver l'état anhydre initial.

Il faut noter que l'humidité au contact de l'échantillon n'est pas égale à celle fournie par le générateur de vapeur, puisque la température dans la cellule ATG est bien supérieure. En se basant sur la formule de Duperray (Eq. 37) qui permet d'estimer la pression de vapeur saturante sur la plage de température de 90 à 300 °C, l'humidité relative réelle observée par l'échantillon à une température donnée, a pu alors être déterminée.

$$P_{sat} = \left(\frac{\theta}{100}\right)^4 \quad \text{Eq. 37}$$

Avec θ en °C et P_{sat} en atm.

Le Tableau 49 donne les valeurs correspondantes. La plage d'HR « réelles » couverte par ces essais n'est donc pas suffisante pour envisager d'établir des WVAs significatives. Mais elle apporte toutefois des réponses intéressantes sur le comportement hydrique des bétons réfractaires à base de CAC à des températures supérieures à 100°C, exposés à une atmosphère humide, ce qui correspond au cas réel industriel.

Température (°C)	23	100	200	300
Humidité relative	20	0,55	0,035	0,006
correspondante	40	1,10	0,070	0,013
(%)	60	1,66	0,105	0,020
	80	2,21	0,140	0,027

Tableau 49 : Ordre de grandeur de l'humidité relative « réelle » au contact des échantillons, selon la température de l'essai ATG.

b) Résultats et discussion

La Figure 53 présente à titre d'exemple les courbes de reprise d'humidité sous ATG obtenues sur HCP B1 avec W/B 0,35 à 100°C. Il apparaît dans ces conditions que même une faible humidité relative provoque une adsorption chimique rapide et significative, qui se stabilise progressivement ensuite. L'injection d'une humidité supérieure provoque une adsorption supplémentaire, de cinétique comparable. Inversement, la remontée en température provoque une désorption chimique quasi-totale et assez bien synchronisée au gradient linéaire appliqué (10°C/min jusqu'à 350°C).

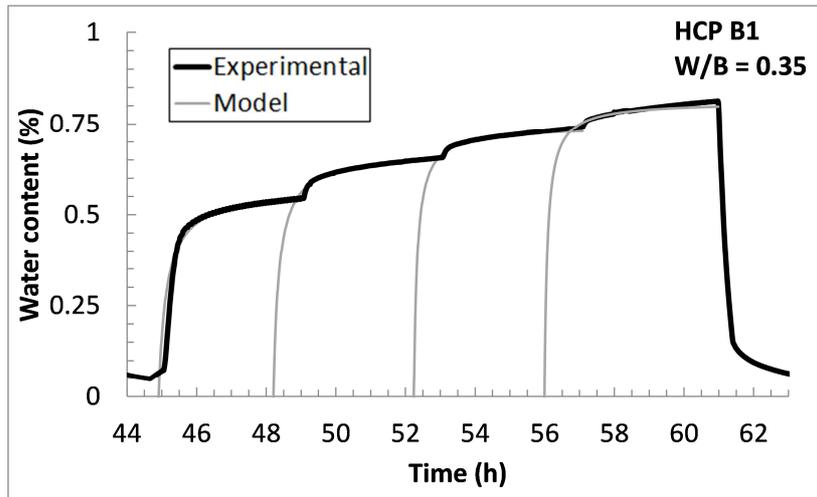


Figure 53 : Reprise d'humidité sous ATG. Exemple de HCP B1 W/B 0,35 à 100°C.

Comme précédemment, les mesures ont pu être modélisées selon un modèle hyperbolique de façon à déterminer par extrapolation les teneurs en eau à l'équilibre X_{eq} :

$$X = X_{eq} \frac{(t-t_0)}{a+(t-t_0)} \quad \text{Eq. 38}$$

Avec :

X, la teneur en eau à l'instant t

X_{eq} , est la teneur en eau à l'équilibre

t_0 correspond au début de l'essai

a, X_{eq} et t_0 sont des paramètres affinés

L'évolution de la teneur en eau en fonction du temps pour les quatre HCP W/B 0,25 est donnée Figure 54 (courbes continues). La courbe en pointillé représente l'humidité relative « réelle » appliquée séquentiellement aux trois températures imposées (100, 200 et 300 °C).

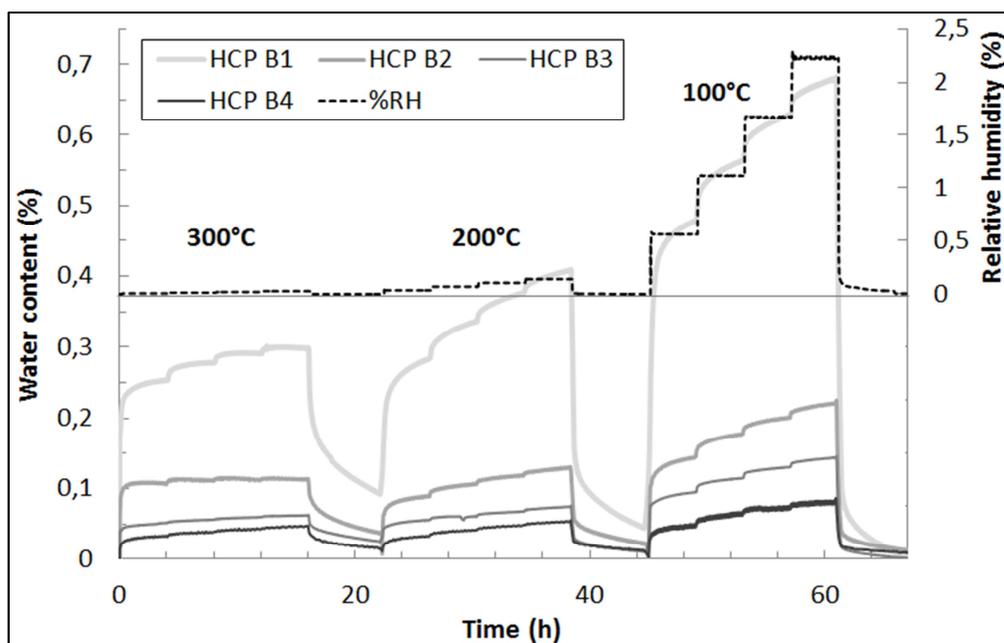


Figure 54 : Conditions hygrothermiques des essais ATG sur HCP et courbes de reprise d'humidité.

Le Tableau 50 donne la teneur en eau à l'équilibre atteinte pour chaque condition hygrothermique.

W/B	T (°C)	100				200				300			
	%HR	0,55	1,10	1,66	2,21	0,035	0,070	0,105	0,140	0,006	0,013	0,020	0,027
0,15	HCP B1	0,61	0,76	0,84	0,94	0,537	0,594	0,686	0,738	0,42	0,5	0,541	0,58
	HCP B2	0,06	0,08	0,09	0,11	0,038	0,043	0,049	0,054	0,039	0,042	0,046	0,047
	HCP B3	0,17	0,21	0,23	0,26	0,131	0,158	0,164	0,169	0,144	0,159	0,165	0,169
	HCP B4	0,01	0,01	0,02	0,02	0,005	0,008	0,014	0,018	0,002	0,009	0,013	0,018
0,25	HCP B1	0,46	0,56	0,61	0,67	0,3	0,325	0,37	0,398	0,248	0,277	0,291	0,299
	HCP B2	0,13	0,17	0,19	0,21	0,096	0,103	0,116	0,126	0,108	0,112	0,114	0,114
	HCP B3	0,09	0,11	0,12	0,14	0,058	0,06	0,066	0,073	0,05	0,055	0,059	0,061
	HCP B4	0,04	0,06	0,07	0,08	0,035	0,04	0,047	0,052	0,031	0,038	0,042	0,047
0,35	HCP B1	0,53	0,65	0,72	0,79	0,396	0,438	0,492	0,522	0,361	0,395	0,411	0,418
	HCP B2	0,25	0,31	0,34	0,38	0,118	0,148	0,17	0,188	0,098	0,113	0,123	0,125
	HCP B3	0,23	0,29	0,32	0,36	0,135	0,171	0,197	0,211	0,16	0,18	0,183	0,184
	HCP B4	0,06	0,09	0,10	0,12	0,038	0,045	0,054	0,06	0,028	0,035	0,041	0,044

Tableau 50 : Teneurs en eau à l'équilibre calculées pour chaque HCP aux 3 températures imposées et pour les différents niveaux d'humidité relatives

Les valeurs sont bien plus faibles que pour les reprises d'humidité à température ambiante, en raison des faibles taux d'humidité réellement appliqués. Mais elles sont toutefois non négligeables. Elles témoignent d'une réhydratation des phases alumineuses à haute température, enclenchée dès que la température descend sous le seuil de décomposition des hydrates. La quantité d'eau chimique mobilisée dépend alors étroitement de la nature et de la quantité des phases réactives présentes dans les HCP, puisque HCP B1 mobilise, une fois encore, bien plus d'eau chimique que HCP B4 (voir Figure 55a). On ne retrouve cependant

pas l'influence de la porosité des produits (pas d'augmentation systématique de la teneur en eau avec le rapport W/B, voir Tableau 50), sans doute parce que les essais sont faits sur des échantillons de très petite taille.

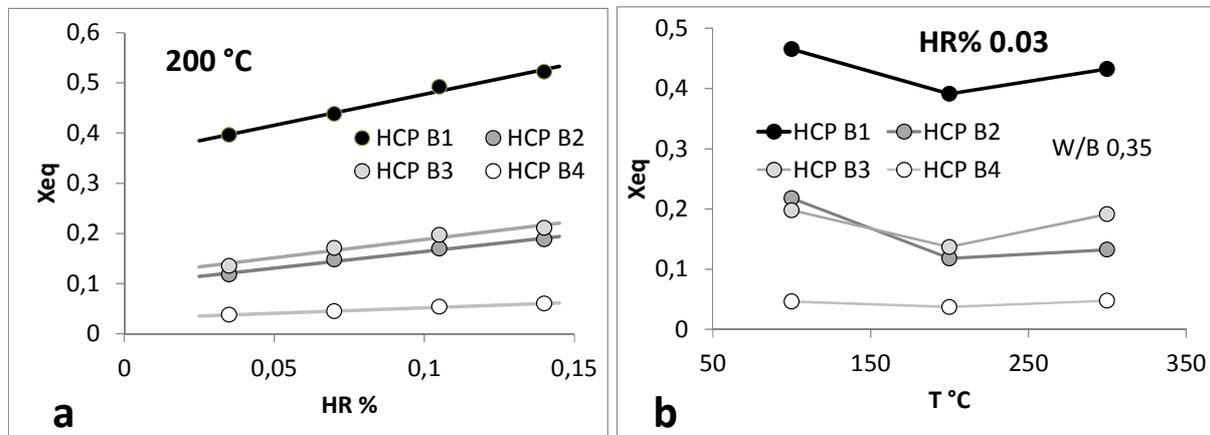


Figure 55 : (a) Exemple de l'évolution de la reprise d'humidité (eau chimique) pour les quatre HCP à 200°C, pour différentes HR. (b) Evolution de la teneur en eau à l'équilibre en fonction de la température pour les quatre HCP, à même HR de 0,03 %.

Etant donné que les taux d'humidité varient d'une température à l'autre, il est difficile de tracer l'évolution de la teneur en eau d'équilibre en fonction de la température pour une humidité relative HR donnée. Cependant l'évolution de la teneur en eau à l'équilibre avec l'humidité injectée suit une évolution plutôt linéaire, du moins sur chaque plage investiguée, quelle que soit la HCP considérée (Figure 55a). Il est alors possible d'extrapoler légèrement les valeurs obtenues pour calculer les teneurs en eau à l'équilibre à la même humidité relative, prise égale par exemple à 0,03, et de les comparer à la température de l'essai (Figure 55b). On constate alors qu'en dessous de 300 °C (200 et 300°C), il n'y a pas de différence significative de reprise d'humidité pour une même HCP, indiquant que ce sont uniquement la gibbsite et l'hydrogrenat qui sont apparus à ce stade (voir Tableau 48). Vers 100°C, les produits augmentent en masse, indiquant alors la formation d' AH_x . La réhydratation de ces phases n'est que partielle, compte tenu de la faible humidité ambiante, et elle est en relation avec la minéralogie initiale, notamment la teneur en alumine.

En dessous de 100°C, ces phases se développent nettement plus, comme observé dans les essais en enceinte climatique.

C.4- Conclusion

La quantification de l'humidité présente au sein des matériaux réfractaires à base de liant hydraulique alumineux, aux différents stades de leur utilisation, est une nouvelle approche de la caractérisation de ces produits.

Les tests de déshydratation et de reprise d'humidité réalisés ici sur des pâtes cimentaires durcies (siège quasi-exclusif des échanges) montrent que ces produits mobilisent des quantités variables d'eau, par physisorption et chimisorption à température ambiante, mais aussi par chimisorption à plus hautes températures. Ces tests réalisés dans des conditions

complémentaires (ATG/ATD, enceinte climatique, etc.) convergent vers le même constat : non seulement la porosité/structure poreuse des produits contrôle leur comportement hydrique, mais aussi, pour une large mesure, leur composition minéralogique. Plus le liant contient d'alumine et d'aluminate de calcium, plus la pâte durcie va mobiliser/restituer de l'eau durant les cycles d'exploitation (refroidissement/chauffage), en formant gibbsite et hydrogrenat qui se déshydrate ensuite en alumine et Mayenite, et ainsi de suite. Les liants alumineux plus pauvres en ces phases, ne contenant pas ou peu d'alumine, mais CA_2 et des composés inertes, mobilisent beaucoup moins d'eau (du moins au début de leur utilisation car leur teneur en alumine augmentera concomitamment à leur utilisation cyclique). Mais ils présentent en revanche des propriétés mécaniques moindres. Il s'agit alors de trouver le meilleur compromis pour chaque usage en fonderie de l'aluminium.

D- Conditions de synthèse de la ye'elinite [P13, AF15, AF14, AF13]

D.1- Introduction

Sur le plan environnemental, les ciments sulfoalumineux (CSA) constituent une alternative intéressante aux ciments Portland car leur fabrication permet de réduire la température de cuisson et les émissions de CO_2 (de environ 30%) par rapport au clinker Portland (OPC). Ces ciments présentent également une résistance à jeune âge supérieure à celle des OPC. Les principaux constituants de ces ciments sont la « ye'elinite » ($C_4A_3\bar{S}$), la bélite (C_2S) et quelques autres phases contenant deux, trois ou plus des oxydes individuels C, A, F, S. En raison de la nature minéralogique des clinkers CSA, il n'est pas possible de les normaliser selon la norme EN 197-1, qui ne couvre que les compositions de Portland. Cette standardisation, condition nécessaire à l'utilisation de ces ciments dans le secteur de la construction, nécessitera le développement d'une nouvelle norme différente de l'EN 197-1. À cet égard, la composition d'un ciment doit être décrite de manière précise et détaillée, ainsi que ses caractéristiques chimiques et physiques. Par conséquent, il est nécessaire d'identifier la composition de chaque phase ainsi que ses comportements chimiques et physiques.

La « ye'elinite » existe sous deux variétés cristallographiques : orthorhombique et cubique, en fonction des impuretés qu'elle peut renfermer. Afin de connaître la réactivité hydraulique de ces deux formes, il est intéressant de synthétiser ces deux phases pures en laboratoire. La phase orthorhombique est la phase pure et peut être obtenue par synthèse d'un mélange de gypse $CaSO_4 \cdot 2H_2O$, d'alumine Al_2O_3 et de calcite $CaCO_3$ en rapport stœchiométrique à une température entre $1100^\circ C$ et $1350^\circ C$. Cependant il est difficile d'obtenir une phase pure lors de la synthèse car le sulfate de calcium commence à se décomposer à des températures avoisinant $1200-1250^\circ C$. Le principal objectif de la recherche est d'étudier l'influence de la composition et du cycle de synthèse sur la combinaison des réactifs pour la synthèse de la ye'elinite. Ce travail a été mené dans le cadre d'un stage de master 2 et en collaboration avec le laboratoire IRCER à Limoges, avec lequel des essais en parallèle ont été menés.

D.2- Matériaux et préparation

La synthèse de la ye'elinite a été réalisée à partir de produits chimiques commerciaux purs (> 99%) de CaCO_3 (Merck), Al_2O_3 (Acros Organics), $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (VWR Chemicals laboratory). Les poudres ont été pesées en quantités stœchiométriques [3:3:1] pour conduire à la formule $(\text{Ca}_4\text{Al}_6\text{SO}_{16})$. Elles ont ensuite été placées dans des flacons en plastique après pesée pour éviter toute contamination, puis diluées en phase aqueuse avec ajout d'eau distillée suivant un ratio (Eau/Solide)=1. Une première agitation de 30 minutes (agitateur magnétique) a été réalisée afin de disperser la poudre floculée formée suite au contact avec l'eau, suivie par une seconde agitation à l'aide d'un agitateur type « Turbula » pendant 30 minutes afin de s'assurer de la bonne homogénéité des mélanges. Après qu'ils aient été transvasés dans des béchers en rajoutant une autre quantité d'eau pour le rinçage, les deux échantillons ont ensuite été placés dans une étuve à 110 °C pendant environ 16 heures pour une parfaite évaporation de l'eau rajoutée. Les échantillons ont été broyés puis pastillés dans une pastilleuse de diamètre 20 mm en appliquant une charge de compression. La cuisson de la ye'elinite ($\text{C}_4\text{A}_3\bar{\text{S}}$) a été réalisée dans des creusets en platine dans un four à moufle, soumis à une montée en chauffe de 10 °C/min, en partant de 40°C à 1300°C puis laissés sur ce palier pendant différentes durées. Les poudres ont été analysées par diffraction des rayons X pour la minéralogie, complétée par une analyse Rietveld pour la quantification des phases. La teneur en CaO libre a été également déterminée par dosage chimique à l'EDTA. Des analyses ATG/ATD ont été effectuées pour suivre les processus de déshydratation et décarbonatation sur le cru et mettre en évidence la décomposition de l'anhydrite.

D.3- Résultats et discussion

D.3.1- Réactions de formation de la ye'elinite

Une analyse ATG-ATD a été réalisée sur le gypse ainsi que sur le cru stœchiométrique afin d'identifier les phénomènes thermiques au cours de la cuisson ainsi que les pertes de masse associées. L'échantillon est monté à une vitesse de 10°C/min jusqu'à la température de 1300°C, puis est maintenu à cette température pendant 30 min. Les analyses sont présentées sur la figure 56.

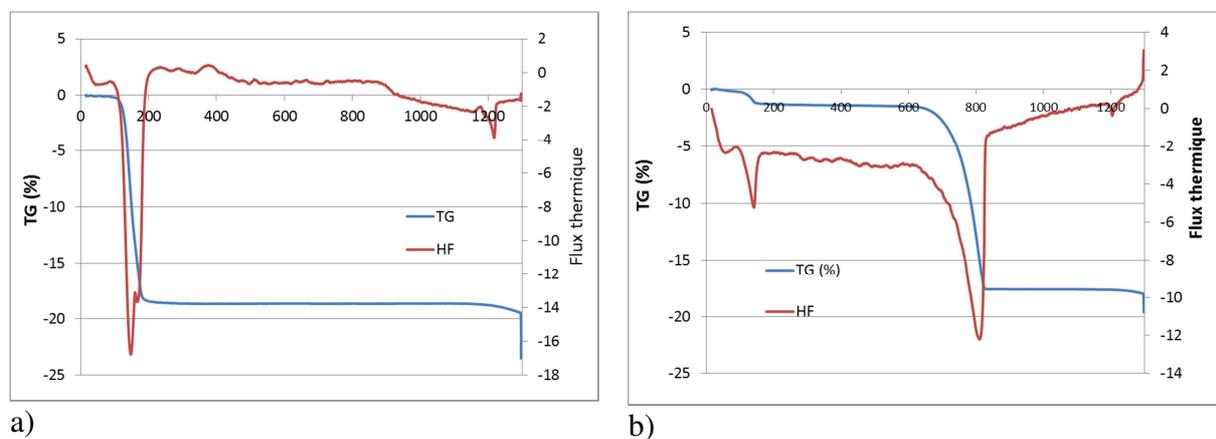


Figure 56 : Analyse ATG/ATD du gypse commercial (a) et du cru (b)

L'analyse thermique du gypse (Figure 56a) montre sa déshydratation en hémihydrate (Eq. 39) puis en anhydrite (Eq. 40) à 147°C et 167°C respectivement, puis le début de sa décomposition (Eq. 42) aux environs de 1170°C.

Réaction de décomposition	perte de masse (%)	Equation
$CaSO_4 \cdot 2H_2O \rightarrow CaSO_4 \cdot 1/2 H_2O + 3/2 H_2O$	- 15,70	39
$CaSO_4 \cdot 1/2 H_2O \rightarrow CaSO_4 + 1/2 H_2O$	- 6,20	40
$CaCO_3 \rightarrow CaO + CO_2$	- 44,00	41
$CaSO_4 \rightarrow CaO + SO_2 + 1/2 O_2$	-58,82	42

Tableau 51 : Plages de température de décomposition des hydrates et pertes des masses associées

Cette dernière réaction est lente puisqu'après 30 min à 1300°C, la perte de masse observée est de 5,25% ce qui correspond à 8,9% d'anhydrite décomposé.

L'analyse du mélange cru stœchiométrique (Figure 56b) quant à elle, montre trois variations de masse : la déshydratation du gypse (Eq. 39 et 40), la décarbonatation de la calcite (Eq. 41) ainsi que la décomposition de l'anhydrite (Eq. 42). La perte de masse associée à la déshydratation est de 1,35% alors qu'elle devrait avoisiner les 4,6 % d'après la stœchiométrie du mélange. Cette différence vient du fait que le mélange a été chauffé à une température de 110°C pendant 16 heures lors de la préparation du cru, ce qui a déshydraté le gypse en hémihydrate. La perte de masse observée à partir de 1170°C est de 2,3%. Elle correspond à la décomposition de $CaSO_4$ qui n'a pas encore réagi [Yan *et al.*, 2015-a ; Yan *et al.*, 2015-b ; Gruncharov *et al.*, 1988 ; Kuusik *et al.*, 1985] (ce qui correspond à plus de 10% d'anhydrite décomposé). Elle est supérieure à celle obtenue sur le gypse seul, déterminée précédemment. Ceci est probablement dû à la présence de l'alumine au sein du mélange, qui a tendance à intensifier la décomposition du sulfate de calcium [Mihara *et al.*, 2007, Yan *et al.*, 2015]. La décomposition du sulfate de calcium engendre donc un déficit non négligeable dans la stœchiométrie du mélange. Il est possible de rétablir cette stœchiométrie en rajoutant du gypse en excès dans le cru du départ.

D.3.1- Conditions optimales de synthèse

Afin de déterminer les conditions de synthèse permettant d'obtenir les plus fortes teneurs en ye'elinite, plusieurs paramètres ont été testés parmi lesquels la durée du palier à 1300°C, la vitesse de chauffe, l'influence de la cuisson en plusieurs recuits et le pastillage.

A l'issue de ces essais, les conditions optimales de synthèse ont pu être définies et peuvent être résumées :

- la durée du palier optimal à 1300°C est de 3h à 1300°C ; un temps plus court ne permet pas de former complètement la ye'elinite, un temps plus élevé entraîne le début de décomposition de la ye'elinite.
- le pastillage de la poudre permet nettement d'améliorer la qualité du produit.

- la vitesse de chauffe ne semble pas avoir d'effet sur la quantité de ye'elimite formée.
- la cuisson en trois étapes de 1 heure chacune, avec broyage et pastillage de la poudre entre chaque recuit, permet de diminuer la présence de phases en impuretés.
- Enfin, la pureté du produit peut être accrue par un rétablissement de la stœchiométrie affectée par la décomposition de l'anhydrite. Ce rétablissement consiste en un ajout de 10% en masse dans la source du sulfate de calcium au sein du cru de départ. Cet ajout doit aussi être accompagné par une réduction de la source de chaux (à savoir la calcite) afin d'éviter que la chaux soit en excès dans le produit final.

D.3.2- Etapes de formation de la ye'elimite

Pour pouvoir suivre les étapes de la formation de la ye'elimite, le cru a été chauffé à différentes températures, choisies selon les phénomènes thermiques observés lors des analyses ATG/ATD (déshydratation du gypse, décarbonatation de la calcite, décomposition de l'anhydrite), mais aussi selon les températures de formation des phases aluminates secondaires. Un palier de 15 minutes est réalisé à chaque température, afin d'atteindre un équilibre thermique. Les échantillons sont ensuite soumis aux différentes analyses qualitatives et quantitatives (DRX, analyse Rietveld, Dosage complexométrique, etc.).

Ce travail a ainsi permis de montrer que la formation à l'état solide de la ye'elimite se fait en plusieurs étapes, par réaction des phases mineures d'aluminate calcique ($C_{12}A_7$, CA, CA_2), d'alumine et de $CaSO_4$ jusque $1300^\circ C$. L'évolution minéralogique des phases lors de la cuisson est illustrée sur la Figure 57.

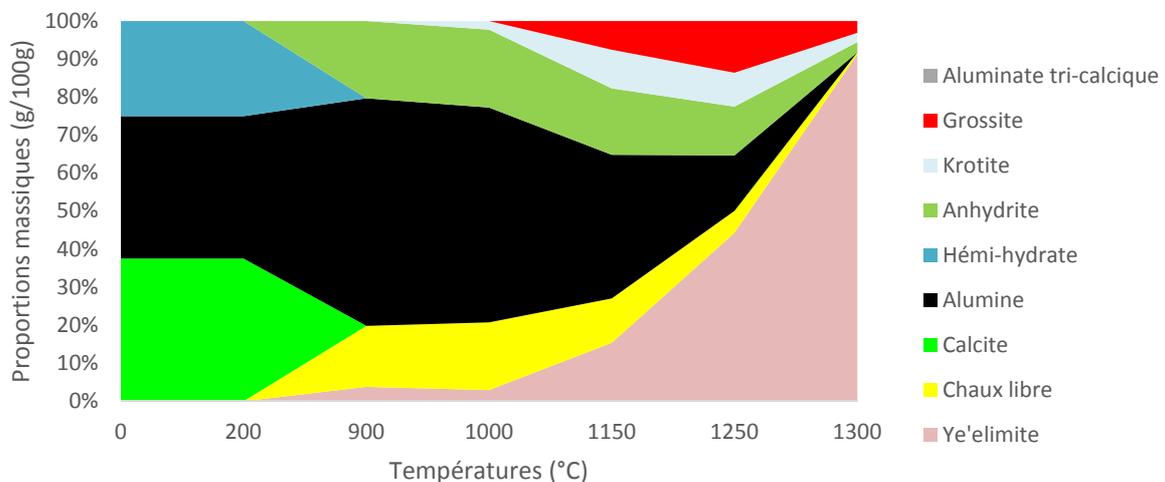
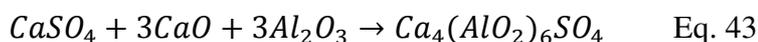


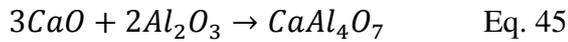
Figure 57 : Evolution minéralogique des phases lors de la cuisson

A $1100^\circ C$, les phases principales sont CaO , Al_2O_3 et $CaSO_4$ avec une faible quantité de ye'elimite et de krotite CA. La présence de CaO et $CaSO_4$ est attribuée à la décomposition de $CaCO_3$ et du gypse. La formation de la ye'elimite et de la krotite peut être attribuée aux réactions à l'état solide selon Eq 43 et Eq. 44.

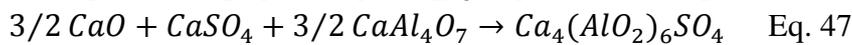
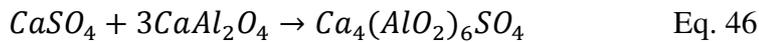


L'activation de la formation de la ye'elinite est alors accrue vers 1150°C, température qui correspond à la décomposition du sulfate de calcium.

A 1200°C, des pics de diffraction de CA₂ apparaissent alors que ceux relatifs à CaO et Al₂O₃ diminuent. La grossite CA₂ se forme par réaction à l'état solide (Eq. 45) :



Entre 1200°C et 1300°C, les intensités des pics de diffraction de CA, CA₂, CaO, Al₂O₃ et CaSO₄ diminuent fortement, indiquant que ces phases sont consommées pour former la ye'elinite selon les réactions à l'état solide (Eq. 46 et Eq. 47) :



Cette cinétique va être maintenue jusqu'une durée de 3-4 heures à 1300°C, où la Ye'elinite entame sa décomposition, qui est accompagnée par la formation de krotite et d'aluminate tricalcique, considérés donc comme produits de décomposition de la ye'elinite.

D.4- Conclusion

Cette étude a permis de clarifier l'effet des conditions de synthèse (température et durée) sur la formation de la ye'elinite à partir d'un mélange stœchiométrique de poudres commerciales pures. La formation à l'état solide de ye'elinite commence vers 1100°C et se poursuit à partir de la réaction entre les phases mineures d'aluminate de calcium (CA et CA₂) et CaSO₄ jusqu'à 1300°C. La durée et température optimales sont de 3h à 1300°C. Au-dessus de 1300°C, la ye'elinite se décompose en phases d'aluminates de calcium et en SO₂. Afin d'obtenir à l'échelle laboratoire un composé de grande pureté, il est nécessaire de compenser la décomposition du sulfate par l'ajout d'un léger excès de CaSO₄ (de l'ordre de 10% en masse) et de diminuer la source de CaO (CaCO₃) entre chaque recuit. Dans ces conditions, le taux de ye'elinite (phase orthorhombique) peut atteindre 98%.

Références bibliographiques

- Baroghel-Bouny V., « Caractérisation microstructurale et hydrique des pâtes de ciments et des bétons ordinaires et à très hautes performances », *Thèse de doctorat*, 1994, LCPC
- Baroghel-Bouny V., “Water vapor sorption experiments on hardened cementitious materials”, *Cement and Concrete Research*, 2007, 37, (3): 414-437.
- Boikova A.I., Domanskii A.I., Paramonova V.A., Stavitskaya G.P., Nikuschchenko V.M., “The influence of Na₂O on the structure and properties of Ca₃Al₂O₆”, *Cement and Concrete Research*, 1977, 7 (5): 483-491
- Das S. K., “Thermal analysis of hydrated calcium aluminates”, *Journal of Thermal Analysis*, 1996; 47: 765-774
- Drouet E., “Impact de la température sur la carbonatation des matériaux cimentaires – prise en compte des transferts hydriques”, *Thèse de doctorat*, ENS Cachan, 2010.
- Fernon V., “Caractérisation de produits d’interaction adjuvant/hydrates du ciment”, Journée technique Adjuvants – Les Technodes, 1994, Guerville, France
- Gruncharov, I., Pelovski, Y., Bechev, G., Dombalov, I., & Kirilov, P., “Effects of some admixtures on the decomposition of calcium sulphate”, *Journal of thermal analysis*, 1988, 33(3):597-602.
- Kuusik, R., Salkkonen, P., & Niinistö, L., “Thermal decomposition of calcium sulphate in carbon monoxide”, *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 1985,30(1):187-193.
- Massazza F. et Costa U. “Effects of superplasticizers on the C₃A hydration ”, *7^{ème} Congrès International de la Chimie des Ciments*, 1980, Paris France, 4: 415-433
- Mihara N., Kuchar D., Kojima Y., Matsuda H., “Reduction decomposition of waste gypsum with SiO₂, Al₂O₃ and Fe₂O₃ additives”, *Journal Material Cycles and Waste Management*, 2007, 9:21–26
- Plank J., Wistuba S., Stephan D., “Portland cement clinker with a defined cubic and orthorhombic aluminate content”, *Materials Science*, 2006, 7(59):70-80
- Prince W., Espagne M., Aitcin P. C., “Ettringite formation: a crucial step in cement superplasticizer compatibility”, *Cement and Concrete Research*, 2003, 33(5), 635-641.
- Samiri D., « Analyse physique et caractérisation hygrothermique des matériaux de construction : approche expérimentale et modélisation numérique », 2008, *Thèse de doctorat*, INSA Lyon
- Stephan D., Wistuba S., “Crystal structure refinement and hydration behavior of doped tricalcium aluminate”, *Cement and Concrete Research*, 2006, 36(11), 2011-2020
- Taylor H. F. W., “Cement chemistry”, 1970
- Yan, Z. Q., Wang, Z. A., Wang, X. F., Hao, L. I. U., & Qiu, J. R., “Kinetic model for calcium sulfate decomposition at high temperature”, *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*, 2015, 25(10):3490-3497.
- Yan, Z., Wang, Z., Liu, H., Tu, Y., Yang, W., Zeng, H., & Qiu, J., “Decomposition and solid reactions of calcium sulfate doped with SiO₂, Fe₂O₃ and Al₂O₃”, *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 2015, 113:491-498.

PROJET SCIENTIFIQUE

Mon projet scientifique s'inscrit dans la continuité des activités présentées dans ce mémoire selon deux grandes thématiques : 1- la réduction de l'empreinte environnementale des matériaux de construction par l'emploi de ressources alternatives (co-produits industriels, déchets de démolition) aux matériaux naturels, 2- l'étude de la réactivité de phases dans des ciments dit ciment « bas-carbone », alternatifs au Portland.

Dans les thématiques actuelles du développement durable, la préservation des ressources naturelles constitue un enjeu important. La pénurie de granulats naturels, et notamment du sable, encourage à trouver des granulats de substitution. D'un autre côté, de nombreux co-produits industriels sont encore peu valorisés et placés en décharge ce qui engendre des problèmes environnementaux (risque de relargage de métaux lourds et autres polluants) et des coûts élevés de stockage. Les études menées jusqu'à présent ont montré qu'une caractérisation physico-chimique complète de ces matériaux alternatifs est une étape essentielle pour l'étude de leur réactivité et de leurs interactions avec les matériaux cimentaires. L'étude de leurs caractéristiques environnementales (essais de lixiviation, relargage de métaux...) est également un facteur important à prendre en compte pour envisager leur valorisation. Je poursuis actuellement cette thématique dans le cadre d'un contrat de recherche avec les sociétés Marcus Invest et Eurovia, en collaboration également avec les équipes « Surface et Interface, Réactivité Chimique des Matériaux » et « Chimie et Electrochimie des matériaux » de l'IJL. Le projet vise à fabriquer un liant hydraulique routier à partir d'un vitrifiat élaboré par fusion haute température de divers co-produits industriels.

Le recyclage des sables de fonderie, sables siliceux monogranulaires de haute qualité provenant du coulage de pièces métalliques ferreuses et non ferreuses, constitue une voie intéressante dans le domaine du génie civil. Une étude de caractérisation physico-chimique de ces matériaux a déjà été initiée en collaboration avec Essia Belhaj, ancienne doctorante de notre équipe et maître de conférences au laboratoire Icube de l'université de Strasbourg [AC32]. Un projet de thèse avec une PME est actuellement en cours de montage, pour un démarrage prévu à la fin de l'année 2019. J'assurerai la co-direction de cette thèse avec mon collègue Jean-Michel Mechling.

Les laitiers de hauts fourneaux sont quant à eux des coproduits utilisés depuis longtemps même si les mécanismes d'hydratation et la compréhension de leur réactivité hydraulique ne sont pas encore bien explicités. Les essais menés lors de mes travaux de recherche sur un grand nombre de laitiers, en provenance de différentes origines et de différentes périodes de production (travaux qui ne sont pas tous présentés dans ce mémoire) n'ont pas permis de dégager une caractéristique physico-chimique qui permette de comprendre leur variabilité de réactivité. Ces laitiers, quand ils s'hydratent présentent une coloration bleu-vert bien connue des cimentiers, qui disparaît quelques heures voire quelques jours après contact à l'air. Même si l'origine de cette coloration bleu-vert est maintenant connue (produits d'hydratation du laitier contenant des polysulfures), la réaction qui intervient lors de la disparition de la couleur (carbonatation de surface, phénomène d'oxydation ?) ainsi que l'impact sur le plan environnemental et sanitaire n'est pas encore bien déterminé. Ce dernier aspect est actuellement étudié dans le cadre d'un post-doctorat commencé en septembre dernier.

Je souhaite poursuivre l'étude de l'hydraulicité/réactivité et de la coloration/décoloration des laitiers de haut-fourneau pour connaître les phénomènes chimiques impliqués. L'origine de ces variations de réactivité pourrait s'expliquer lors de l'étape de granulation, qui pourrait conduire à des laitiers de structure vitreuse différente. L'utilisation de techniques spécifiques telles que l'analyse de la fonction de distribution de paires (PDF) ou la spectrométrie Raman pourraient répondre à ces questions. La première méthode permet l'étude de la structure locale des matériaux dans des matériaux amorphes à partir de données de diffraction aux grands angles et pourrait permettre de comprendre les différences de réactivité entre différents laitiers issus d'un même site de production. Un projet a été déposé pour un essai au synchrotron en collaboration avec les membres du centre de compétences Xgamma de l'IJL. La spectrométrie Raman est une technique que nous avons mise en œuvre dans le cadre d'une étude sur le suivi de la carbonatation des matériaux cimentaires, en collaboration avec le LMOPS. Un projet MIT France, dans le cadre de l'appel à propositions du Seed Fund, a été déposé et accepté en début d'année par Mario Marchetti du LMOPS. Ce projet d'une durée de 18 mois, dans lequel je suis engagée, va permettre de développer avec l'équipe du MIT des sondes Raman miniaturisées, qui pourront être introduites dans des pâtes de liants hydrauliques. On pourra réaliser une analyse in-situ des phénomènes de prise, durcissement et vieillissement des matériaux, au niveau de leur surface mais aussi au cœur du matériau, dans des environnements différents (enceinte de carbonatation, atmosphère oxydante ou non, à l'abri de la lumière, etc.). Cette technique prometteuse permettrait ainsi de comprendre les réactions d'hydraulicité au sein d'un matériau amorphe, qu'il est difficile d'appréhender par d'autres techniques et permettrait de l'appliquer à d'autres types de matériaux, tels que les géopolymères.

Les recherches menées dans le cadre du PN Recybeton sur les déchets de démolition et plus spécifiquement sur les sables de béton recyclé ont montré qu'il était possible de les valoriser en tant que constituant du cru cimentier. Le taux d'incorporation des sables est essentiellement fonction de la quantité et de la nature minéralogique de silice qu'ils peuvent renfermer. Cette étude se poursuit actuellement dans le cadre d'un projet européen Interreg VB, piloté par mon collègue Romain Trauchessec et dans lequel je suis impliquée. Un des objectifs principaux est l'étude de l'influence des impuretés présentes dans les sables de démolition (brique, céramiques, tuiles, etc.) sur la qualité de cuisson et des clinkers produits. Il a également été démontré qu'une autre voie pour valoriser ces sables est de les utiliser comme addition au ciment. Les essais, essentiellement axés sur des caractérisations mécaniques, menés sur des ciments semi industriels et en laboratoire ont montré que la calcite apportée par ces sables carbonatés avait un effet liant au même titre que les fillers calcaire. Cette étude se poursuit dans le cadre de ce projet européen par des analyses chimiques (DRX, ATG/ATD...) sur pâtes pures afin d'étudier la nature des hydrates formés, et comparer la réactivité des calcaires apportés par ces sables aux fillers calcaire.

Enfin, les recherches de nouveaux liants cimentaires à bas impact environnemental ont identifié que l'une des voies possibles réside dans la production de ciments à base de sulfo-aluminates de calcium. Ils représentent une piste d'avenir dans la mesure où la température de

cuisson du clinker est abaissée de façon significative par rapport au système « Portland ». Ces ciments sont par ailleurs désignés par le vocable ‘bas carbone’ du fait de la constitution du mélange « cru » à quantité réduite de carbonate de calcium et d’une cuisson réalisée à plus basse température par rapport à un ciment Portland classique. Les premiers travaux mentionnés dans la littérature montrent la grande complexité des réactions possibles à partir de différentes matières premières distinctes mais voisines. Un ciment sulfo-alumineux présente une composition qui se situe dans le diagramme de phases $\text{SiO}_2\text{-(Al}_2\text{O}_3\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{)-CaO-SO}_3$ et dont les assemblages de phases minérales sont majoritairement à base de ye’elimite et de bélite additionnées de sulfates de calcium. Dans le cadre du GIS « SulfoCim – les ciments bas carbone », dont je suis la responsable scientifique pour notre équipe de recherche, je souhaiterais, en collaboration avec les collègues des autres laboratoires de recherche continuer à développer le travail de synthèse et de réactivité des phases constituant les ciments sulfo-alumineux. Il serait ainsi intéressant de poursuivre l’étude de la formation de la ye’elimite pure en s’intéressant notamment aux différentes étapes qui conduisent à sa formation lors de la montée en température, ou à sa décomposition, par diffraction des rayons X en température. L’étude pourra être réalisée en présence d’impuretés pour comprendre leur influence lors de la cuisson et sur la variété cristalline formée (orthorhombique ou cubique). La pureté et la variété cristallographique des phases seront alors reliées à leurs réactivités hydrauliques et performances mécaniques. La présence d’adjuvant peut également modifier la réactivité de ces phases, comme nous avons pu le montrer avec la phase C_3A du ciment Portland dans le cadre de la thèse d'Edwige Nicolas. L’interaction des différentes phases constituant les ciments sulfo-alumineux avec les adjuvants sera aussi un thème de recherche que je souhaite développer.

Mon projet scientifique est donc orienté vers la poursuite de l’étude de coproduits ou de déchets industriels en vue de leur valorisation dans le domaine du génie civil, ainsi que l’étude de la réactivité des matériaux cimentaires. Ces travaux sont envisagés à travers diverses collaborations dans les domaines industriels et institutionnels, avec des laboratoires externes à l’IJL mais aussi en interaction avec d’autres équipes de l’Institut, comme j’ai déjà pu le faire.

