

CHAPITRE 2

LE CIMENT DE LAITIER ACTIVE : LIANT PROMETTEUR

2.1 INTRODUCTION

Les ajouts minéraux proviennent principalement de l'industrie, en tant que sous produits.

Les cendres de combustion du charbon dans les centrales thermiques (cendres volantes), la silice émanant de certain procédés métallurgiques (fumée de silice) et le laitier de haut fourneau sont les principaux sous produits de l'industrie qui peuvent être utilisés comme ajouts au béton.

Ces poudres minérales où fines complémentaires sont de granulométrie voisine de celle de ciment, voire plus fines, elles peuvent avoir un caractère hydraulique latent, soit avoir un caractère pouzzolanique, soit être inertes chimiquement. Dans tous les cas, du fait de leur finesse, ces fines vont jouer un rôle actif vis-à-vis à la compacité du squelette, c'est le rôle de remplissage, ainsi ces ajouts modifient la micro structure du béton en terme caractéristiques physiques et chimiques, conduisent à la segmentation de larges pores capillaires et offrent un grand nombre de sites de germination pour la précipitation des produits d'hydratation qui permettent de réduire les dimensions de cristaux de chaux.

Le laitier du haut fourneau est le matériau hydraulique latent, le plus utilisé dans la fabrication des ciments avec ajouts, partout dans le monde, vu ses propriétés stables, comparées à celles des autres sous produits industriels.

Aussi, en tant qu'ajout cimentaire, il présente des caractéristiques intéressantes, notamment du point de vue de la constance de sa composition chimique parce que celle-ci doit se situer dans une zone bien définie du diagramme de phases $\text{SiO}_2 - \text{CaO} - \text{Al}_2\text{O}_3$. (Neville, 2000)

2.2 L'HISTOIRE DES CIMENTS AU LAITIERS

Vers 1818, L. Vicat avait déjà mentionné la possibilité d'utiliser du laitier en cimenterie. Mais il faut attendre 1862 pour que Emil Langen démontre qu'un mélange de laitier broyé et de chaux donnait naissance à un liant hydraulique. La fabrication industrielle

du ciment de laitier commença en Allemagne en 1882, grâce à G. Prussing, ce n'est que beaucoup plus tard et vers 1928 que ces ciments apparaissent en France.

Cependant, bien avant cette date, les ciments portlands additionnés de laitier et les ciments de laitiers à la chaux furent employés. Comme par exemple en 1900 pour la construction du métro à Paris. (Venuat, 1984).

Actuellement, un très grand nombre de cimenteries fabriquent des liants hydrauliques contenant des teneurs variées en laitier (ciments normalisés ou des ciments spéciaux).

Le tableau 2.1 présente une classification des principaux types de ciment selon la norme européenne (E.N.V 197-1) : 1992, incluant les ciments au laitier. (Neville, 2000)

Tableau 2.1 : Classification des principaux types de ciment.

Type *	Désignation	Masse (% de la masse de la matière cimentaire**)			
		Clinker de ciment portland	Pouzzolane*** ou cendre volante	Fumée de silice	Laitier
CPA-CEM I	Portland	95 – 100	-	-	-
CPJ-CEM II/A	Portland au laitier	80 – 94	-	-	6 – 20
CPJ-CEM II/B		65 – 79	-	-	21 – 35
CPJ-CEM II/A	Portland aux pouzzolanes, portland aux cendres volantes	80 – 94	6 – 20	-	-
CPJ-CEM II/B		65 – 79	21 – 35	-	-
CPJ-CEM II/A	Portland à la fumée de silice	90 – 94	-	6 – 10	-
CPJ-CEM II/A	Portland composé	80 – 94	6 – 20		
CPJ-CEM II/B		65 – 79	21 – 35		
CHF-CEM III/A	Laitier du haut fourneau	35 – 64	-	-	36 – 65
CHF-CEM III/B		20 – 34	-	-	66 – 80
CHF-CEM III/C		5 – 19	-	-	81 – 95
CPz-CEM IV/A	Pouzzolane	65 – 89	11 – 35		-
CPz-CEM IV/B		45 – 64	36 – 65		-
CLc-CEM V/A	Ciment au laitier et aux cendres	40 – 64	18 – 30	-	18 – 30
CLc-CEM V/B		20 – 39	31 – 50	-	31 – 50

* une deuxième lettre décrit la nature du second matériau.
 ** sauf pour le filler qui peut atteindre 5 %.
 *** autres produits que cendre volante ou fumée de silice.

- Le ciment sulfaté est un liant spécial, fabriqué en broyant ensemble un mélange de 80 à 85 % de laitier de haut fourneau granulé, de 10 à 15 % de sulfate de calcium et jusqu'à 5 % de clinker de ciment portland. Une finesse de 400 à 500 m²/kg est habituelle. Il est très utilisé en Belgique, il n'est plus fabriqué en France, et il est

fabriqué occasionnellement dans le royaume unis en raison de difficultés de sa fabrication. (Brahma, 1992) et (Venuat, 1984).

- Le ciment de laitier activé par les alcalis à connu plusieurs applications en URSS (Mezghiche, 1989) et récemment au Japon.

Les laitiers ont des propriétés très différentes suivant la composition chimique, et l'état plus au moins cristallisé, où plus au moins vitreux (teneur en verre) résultant du traitement effectué, et suivant la vitesse de refroidissement les laitiers de haut fourneau acquièrent des propriétés très différentes.

2.3 COMPOSITION CHIMIQUE DU LAITIER

Le laitier du haut fourneau est un co-produit de la fabrication de la fonte dans les hauts fourneaux. Toutes les impuretés contenues dans le minerai de fer et dans le coke se trouvent dans le laitier de haut fourneau. On ajoute des agents fondants dans la charge du haut fourneau pour obtenir une composition chimique globale des impuretés qui reste dans une zone particulièrement bien définie du diagramme $\text{SiO}_2 - \text{CaO} - \text{Al}_2\text{O}_3$. Zone où la température de fusion de ces trois oxydes est parmi les plus basses.

Les laitiers sont des silico aluminates de calcium et de magnésium, ils sont constitués essentiellement (à 90 % et plus) par quatre oxydes ($\text{SiO}_2 - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{CaO} - \text{MgO}$) et contenant en quantité insignifiante les oxydes : $\text{TiO}_2 - \text{MnO} - \text{FeO}$ et les sulfures : CaS , MnS et FeS (Mezghiche, 1996).

La composition chimique du laitier du haut fourneau varie largement suivant la nature du minéral, du métal à obtenir, le combustible utilisé et les conditions de refroidissement.

Cette composition chimique est susceptible de se changer au cours des années selon le type du minéral, avec l'épuisement des sources.

Ces variations touchent directement les quatre majeurs constituants (CaO , SiO_2 , Al_2O_3 , MgO) puis les composés en petites quantités (souffre et MnO et FeO).

En général, le contenu en CaO varie entre 30 et 50 %, le contenu en SiO_2 entre 28 et 38 %, et Al_2O_3 entre 8 à 24 %, le MgO entre 1 à 18 %, le soufre (S) de 1 à 2,5 %, Fe_2O_3 et MnO de 1 à 3 %. (Léa, 1971)

Dans le procédé de fabrication la majeure partie des oxydes de fer passe dans la fonte avec une quantité du combustible (coke) tandis que les autres éléments : (SiO_2 , Al_2O_3 , CaO , MgO) se combinent pour former le laitier du haut fourneau.

Le tableau 2.2 présente la variation de la teneur des oxydes majeurs et mineurs dans le laitier suivant ses types. (Behim, 2003) et (Aïrcin, 2001)

Tableau 2.2 : Composition chimique des différents types des laitiers de haut fourneau .

Constituants	Laitier français	Laitier nord américain	Laitier Algérien	
			1995	2000
SiO ₂	29 à 36	33 à 42	39.30	40.07
Al ₂ O ₃	13 à 19	10 à 16	08.20	6.00
CaO	40 à 43	36 à 45	39.40	42.15
Fe ₂ O ₃	< 4 %	0,3 à 20	00.00	2.03
MgO	< 6 %	3 à 12	6.00	4.68
S	< 1,5 %	-	0.07	0.15
TiO ₂	-	-	2.35	2.64
MnO	-	-	-	1.07
K ₂ O	-	-	-	1.16

La composition du laitier est présentée sur le même diagramme ternaire utilisé pour définir la composition du ciment portland et autres ajouts cimentaires indiquée à la figure 2.1 .

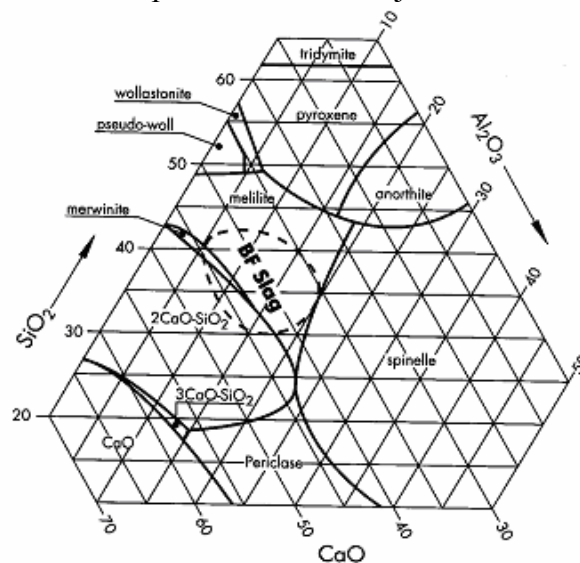


Figure 2.1 : représentation des principaux ajouts cimentaires dans un diagramme ternaire SiO₂ – CaO – Al₂O₃. (Bijen, 1996).

2.3.1 Composition minéralogique du laitier granulé

Le laitier granulé est un verre (la teneur en verre dépasse 90 %), il est considéré comme un liquide rapidement refroidi (super cooled liquids) . La rapidité du refroidissement est une caractéristique des silicates fondus pour acquérir la forme des verres.

Le passage de l'état liquide à l'état solide est accompagné par un arrangement des molécules, qui prennent une orientation bien définie dans les cristaux. (Léa, 1971)

Si le refroidissement du laitier est rapide, les groupes moléculaires conservent en majorité leurs disposition irrégulière (arrangement irrégulier), et la viscosité augmente rapidement au fur et à mesure que la température baisse, et le laitier passe de l'état liquide à un autre solide mais sans développement de la structure cristalline.

Les verres sont instables et ont tendance à passer à une forme cristalline, cette tendance est due à la haute viscosité des verres qui réduit la mobilité des molécules.

Examinée au microscope la poudre du laitier granulé présente des grains transparents clairs isotropiques désignant le verre et une zone noire (pour un laitier mal granulé) qui présente le début de la cristallisation. Cet aspect est illustré à la figure 2.2 et 2.3.

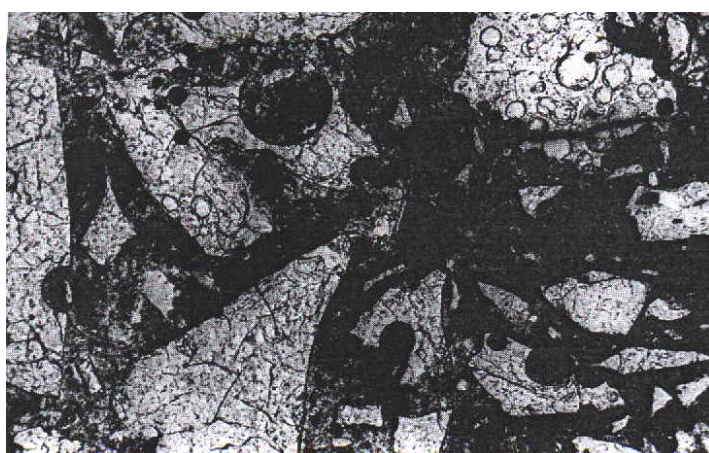


Figure 2.2 : Les particules vitreuses de laitier en blanc. (Aïtcin, 2001)

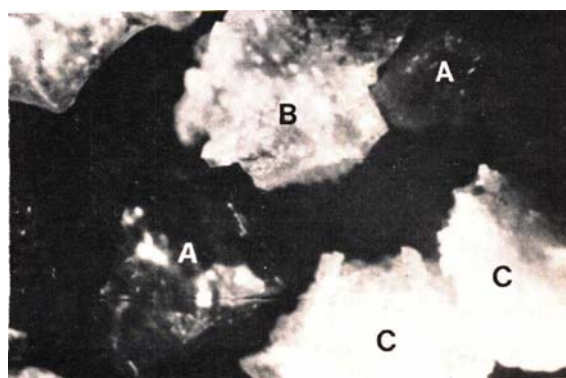


Figure 2.3 : Les grains du laitier. (Aïtcin, 1966)

La forme angulaire des particules de laitier et leur aspect poreux est dû à une immersion dans l'eau.

Les particules de laitier totalement vitreuses indiquent que la température de ce laitier était élevée au moment de sa trempe (laitier chaud). Par contre si la température du laitier

fondu n'est pas trop élevée, certains cristaux ont déjà pu se former dans la phase liquide et après sa trempe, ce laitier sera moins réactif (laitier froid) que le laitier chaud qui est plus vitreux. Un tel laitier est présenté à la figure 2.4.

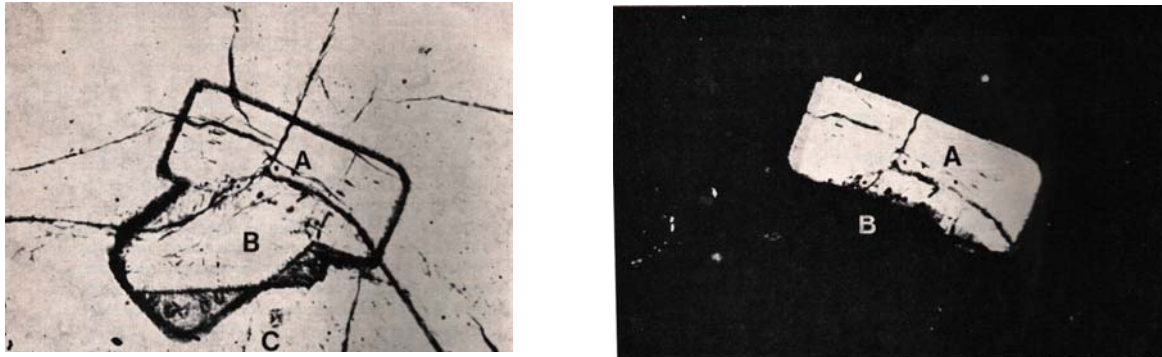


Figure 2.4 : des cristaux de mélilite dans une particule vitreuse du laitier. (Aïtcin, 1966)

Les grains du laitier bien trempés ont une couleur beige ou grise, tandis que les laitiers plutôt froids ont une couleur beaucoup plus sombre qui peut varier du gris foncé au brun foncé.

A l'aide d'un diffractogramme aux rayons X, on peut facilement vérifier si la trempe du laitier est faite convenablement où non. En l'absence de cristallites, le diagramme présente un halo centré en règle générale à la hauteur du pic principal de la mélilite.

2.3.2 Composition minéralogique du laitier cristallisé

Lorsqu'on laisse refroidir le laitier très lentement les quatre oxydes SiO_2 , Al_2O_3 , CaO et MgO entrent en combinaison pour former différentes espèces minéralogiques cristallisées bien connues, se sont essentiellement des minéraux de la famille de la mélilite, série mixte allant de la gehlenite à l'akermanite, le groupe (Si, Mg) pouvant se substituer isomorphiquement à (2Al).

Les assemblages probables des minéraux formés par les quatre constituants principaux $\text{CaO} - \text{SiO}_2 - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{MgO}$ dans les limites des proportions caractéristiques des laitiers ne peuvent être prédits avec certitude d'après les diagrammes d'équilibre des phases, parce que le système quaternaire n'a pas encore été étudié complètement.

Les laitiers contenant relativement moins de MgO (plus de 5 %) contiennent toujours la melilite le principal constituant, ce nom est donné à une série isomorphe des solutions solides contenant la gehlenite ($2\text{CaO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$) et l'Akermanite ($2\text{CaO} - \text{MgO} - \text{SiO}_2$).

Par contre dans d'autres laitiers la solution solide est représentée seulement par l'Akermanite (C_2MS_2).

Les autres minéraux qui auront lieu dans d'autres laitiers sont : la bredigite (α_2C_2S), la barnite (β_2C_2S), pseudowollastonite (γC_2S), et la wollastonite (CS), rankinite (C_3S_2), la merwinite (C_3MS_2), spinelle (MA), diopside (CMS_2), monticellite (CMS), amorphite (CAS_2) et la fosterite (M_2S). (Léa, 1971)

Le minéral qui peut être activé est seulement le silicate bicalcique dans la forme α ou β , tandis que (γC_2S) est inerte. (le MgO est observé dans le laitier à forte teneur en MgO ($MgO > 16\%$)).

Le tableau 2.3 représente les assemblages possibles des minéraux cités précédemment dans la composition du laitier (CaO, Al_2O_3 , SiO_2 , MgO).

Tableau 2.3 : Les assemblages possibles des minéraux à partir des oxydes (CaO, SiO_2 , Al_2O_3 , MgO) du laitier. (Léa, 1971)

Laitiers examinés (21types)	C_2AS/C_2MS_2 Solution solide	C_2MS_2	C_2S	CS	C_3S_2	C_3MS_2	MA	CMS_2	CMS	CAS_2	M_2S	MgO
5	X		X		X							
5	X			X						X		
4	X			X	X							
3	X					X	X					
2	X						X			X		
1		X					X			X	X	
1		X				X	X		X			
	X		X			X						
Autre assemblages non observés sur 21 types		X		X				X		X		
		X						X		X	X	
		X					X		X		X	
			X			X	X					X
						X	X		X			X

Plusieurs minéraux peuvent apparaître sous plusieurs formes par exemple C_2S . En haute températures les formes observés sont α et β , où α transformera pendant le refroidissement en forme γ et β .

Les laitiers basiques sont surtout constitués par les éléments cristallisés suivants :

- mélilite : qui est une solution solide de gehlenite (C_2AS) et l'akermanite (C_2MS_2).
- Merwenite : C_3MS_2 .
- Silicate bicalcique C_2S (βC_2S).

Pour les faibles teneurs en Al_2O_3 , le silicate bicalcique peut augmenter de volume de 10 % par passage de la forme β à la forme γ d'où le phénomène d'effusement. (Venuat, 1989) La figure 2.5 présente un laitier cristallisé, refroidi à l'air sous lumière polarisée dans un microscope optique où les cristaux blancs en formes de prismes sont des cristaux de méililite.

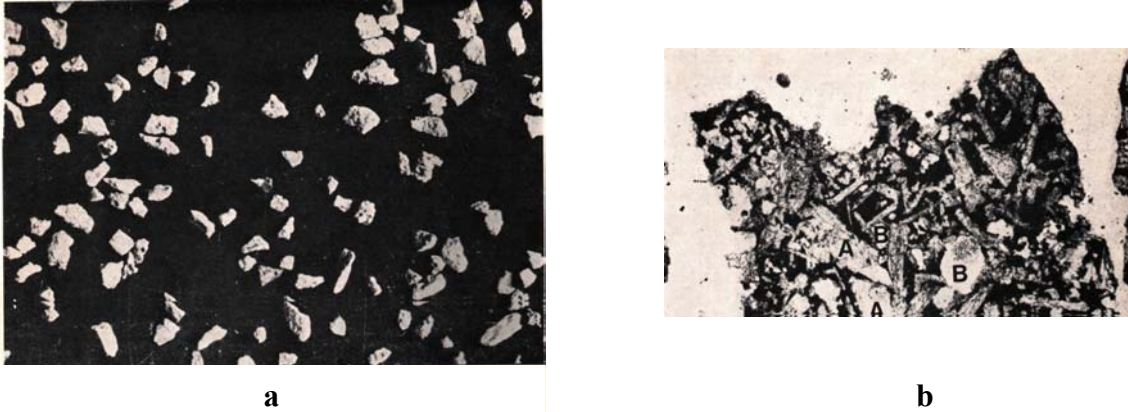


Figure 2.5 : Le laitier cristallisé (les cristaux blancs sont les cristaux de méililite (Aïtcin,1966)

a. grains de laitier cristallisé

b. lame mince de laitier cristallisé.

2.4 REACTIVITE DU LAITIER

La granulation du laitier du haut fourneau procure aux laitiers une activité complémentaire, l'état vitreux est une caractéristique essentielle liée aux propriétés hydrauliques du liant, ce qui traduit l'utilisation du laitier granulé finement broyé comme un ajout cimentaire.

La relation entre la composition chimique, la structure et l'activité hydraulique du laitier, fait l'objet de plusieurs études. Ces études ont montré que l'activité du laitier dépend essentiellement de sa structure, qui dépend elle aussi de la composition chimique et du traitement thermique effectué.

2.4.1 Influence de la composition chimique sur la réactivité du laitier

L'influence de la composition chimique du laitier sur la réactivité est très complexe :

- Les oxydes (Al_2O_3 et CaO) augmentent l'activité hydraulique de laitier tandis que la (SiO_2) la fait diminuer. (Mezghiche, 1996).
- L'hydraulicité augmente quand le rapport $\frac{CaO}{SiO_2}$ augmente, mais il faut signaler qu'une teneur élevée de CaO rend la granulation du laitier plus difficile.

- L'augmentation de MgO jusqu'à 18 % est favorable, il n'y a pas de risque de gonflement engendré par le MgO libre pendant l'hydratation, contrairement au ciment portland. (Bijen, 1996).
- La teneur élevée de (Al_2O_3) donne un développement de la résistance aux âges ultérieurs (une insuffisance de CaO est compensée par Al_2O_3) .
- La teneur en oxydes de titane, de protoxyde et de manganèse doit être limitée.
- La teneur en (FeO) est insignifiante, n'ayant pas d'effet considérable sur la qualité du laitier.
- Une faible quantité des sulfures de calcium allant jusqu'à 7 % accroît quelque peu l'activité du laitier.

Plusieurs formules sont développées, afin d'obtenir une composition favorable du laitier, à partir des essais effectués sur les mélanges du laitier granulé.

2.4.1.1 Le rapport de basicité

Dit aussi module de basicité qui présente le rapport entre la somme des oxydes basiques que contient le laitier à la somme des oxydes acides.

Suivant les auteurs (Aïtcin, 1968), (Venuat, 1989) et (Léa, 1971) et les pays, les conventions qui définissent cet indice de basicité sont très différentes, c'est la valeur d'un des rapports suivants :

$$M_{01} = \frac{CaO + MgO}{SiO_2} \quad , \quad M_{02} = \frac{CaO}{SiO_2} \quad , \quad M_{03} = \frac{CaO + MgO}{SiO_2 + Al_2O_3}$$

la valeur idéale de l'indice M_{03} , celle permettra d'obtenir le meilleur laitier s'établit à (1,32 - 1,34) environ.

Le laitier qui à un indice M_{03} inférieur à 1,3 à une température de fusion un peu plus élevée, ce qui entraîne une dépense supplémentaire de combustible.

Suivant le module de basicité, les laitiers peuvent être classés en 3 catégories :

- $M_{03} > 1$: les laitiers sont basiques.
- $M_{03} < 1$: les laitiers sont acides.
- $M_{03} = 1$: les laitiers sont neutres.

2.4.1.2 Le module d'activité

L'activité hydraulique du laitier croit avec l'augmentation du module de basicité et celui d'activité, qui est donné par :

$$M_a = \frac{Al_2O_3}{SiO_2}$$

Pour ($M_a = 0,33$ à $0,40$) le laitier est acide et pour ($M_a = 0,17$ à $0,25$) le laitier est basique.

En Allemagne, le module adopté est :

$$I = \frac{CaO + MgO + \frac{1}{3} Al_2O_3}{SiO_2 + \frac{2}{3} Al_2O_3} \geq 1 \quad \text{formule de Roque Joffre. (utilisée de 1917 à 1942).}$$

$$II = \frac{CaO + MgO + Al_2O_3}{SiO_2} \geq 1 \quad \text{(formule en vigueur chez certains auteurs allemands depuis 1942).}$$

$$III = \frac{CaO + CaS + \frac{1}{2} MgO + Al_2O_3}{SiO_2 + MnO} \geq 1,5 \quad \text{formule de Keil.}$$

Un excellent laitier est obtenu pour $III = 1,9$, ou plus entre ($1,5$ et $1,9$) le laitier obtenu est d'une meilleure qualité.

En France, Langavant a déterminé l'indice de qualité :

$$i = 20 + CaO + Al_2O_3 + 0,5MgO - 2SiO_2$$

Cette formule est équivalente à celle de Keil.

Pour un indice : $i < 12$: on obtient un laitier présentant de faibles propriétés hydrauliques.

Pour un indice : $i > 16$: on obtient un laitier représentant de meilleures propriétés hydrauliques.

Enfin, les normes soviétiques (GOST 1376 – 74) estiment l'hydraulicité de laitier granulé du haut fourneau par le coefficient de qualité qui est défini comme étant le rapport des oxydes de calcium, d'aluminium et de magnésium et de bioxyde de silicium et de titane.

$$K' = \frac{CaO + Al_2O_3 + 10}{SiO_2 + TiO_2} \quad \text{(Cette formule est valable pour une teneur de MgO } \leq 10 \text{ \%).$$

Pour les teneurs élevées ($MgO \geq 10 \%$) la formule deviendra :

$$K' = \frac{CaO + Al_2O_3 + 10}{SiO_2 + TiO_2 + (MgO - 10)}$$

L'hydraulicité est élevée quand K est élevé (Mezghiche, 1989).

2.4.2 L'influence de la structure sur la réactivité du laitier

Seul le laitier suffisamment vitrifié est réactif (qui est obtenu par granulation du laitier), la structure vitreuse attribue au laitier la faculté de réagir, une fois broyé il possède des propriétés hydrauliques latentes qui ne peuvent être mobilisées que dans un milieu fortement basique.

Au contact avec une solution basique le verre, (qui est la partie active dans le laitier granulé) se dissout pour donner naissance au hydrates. (Bijen, 1996)

La structure vitreuse est une phase instable et désordonnée, c.à.d elle n'a pas d'arrangement atomique contrairement à la structure cristalline dont les réseaux présentent des caractéristiques constantes.

Cette structure vitreuse possède une énergie de cristallisation non dissipée de l'ordre de 200kj/kg. (Venuat, 1989)

Ainsi, la réactivité du laitier est liée au degré de vitrification (l'importance de la phase vitreuse par rapport à la phase cristalline) et à la température du laitier fondu lors de sa granulation (la température élevée confère au laitier granulé des propriétés hydrauliques importantes).

Un certain taux de cristallisation par exemple de 5 % peut être favorable.

Dans le système (CaO , MgO , Al₂O₃ , SiO₂) du verre dans les laitiers les cations qui forment le réseau sont la silice et l'alumine qui sont liés les uns aux autres, le calcium et le magnésium occupent les vides relativement importants dans le réseau de la structure, ils sont nommés les ions modificateurs du réseau. (Runzhang et Al, 1983).

2.4.3 Influence de la vitesse de refroidissement sur la réactivité

Le refroidissement lent du laitier conduit à une baisse sensible de l'activité de celui-ci, vu la formation des phases cristallines correspondant à une forme minéralogique stable.

Tandis que le refroidissement rapide du laitier fondu donne une structure vitreuse métastable (un tel système possède une réserve élevée d'énergie chimique interne) (voir 1.6 : Présentation du sous produit).

2.4.4 Influence de la finesse de mouture

La finesse du ciment joue un rôle essentiel dans la compacité d'un béton. Quand la finesse du liant est élevée, la surface de contact des grains de liant devient grande, ce qui

permet une forte réactivité chimique du liant, en donnant des résistances mécaniques élevées à long terme. (Smolczyk, 1980)

L'activité d'un liant au laitier remonte en augmentant la surface spécifique du laitier de 2000 cm²/g à 4800 cm²/g, le temps de prise du ciment de laitier présentant une finesse plus de 5300 cm²/g est le même qu'un ciment portland. De même sa résistance mécanique augmente en augmentant la finesse du laitier. (Behim, 1986)

Mais pour les conditions économiques il faut limiter cette finesse (pour obtenir ainsi un ciment performant et économique).

Il a été établi que le laitier trop broyé ne se prête pas à un stockage de longue durée, il demande des quantités accrues d'eau lors de la fabrication d'un liant à sa base, ce qui compromet les propriétés physico- mécaniques du béton, d'où l'utilité d'utiliser les laitiers broyés à une finesse de 2200 à 3000 cm²/g (qui est rentable du point de vue économique).

2.4.5 Influence du temps de stockage sur la réactivité du laitier

Si le laitier granulé est abandonné à l'air libre, et s'il subit seulement l'effet des intempéries atmosphériques, il peut se conserver très longtemps sans altération, d'où la possibilité de le stocker en tas sans précaution particulière. (Landry, 1971).

L'activité du laitier broyé, et son délai de prise dépend généralement du temps de stockage, il a été établi que après 1 à 2 mois de stockage du laitier finement broyé, il y a une augmentation du délai de prise du liant au laitier, son activité se baisse si la surface spécifique est plus grande. (Lienko, 1969).

2.4.6 Influence du traitement thermique effectué sur la réactivité

Les ciments au laitier supportent bien l'étuvage (accélération du durcissement), l'élévation de la température rend l'hydratation plus active et permet ainsi la formation des hydrates rapidement.

La figure 2.6 représente l'effet favorable de l'étuvage sur la résistance mécanique à la compression d'un ciment au laitier (contenant 80 % du laitier).

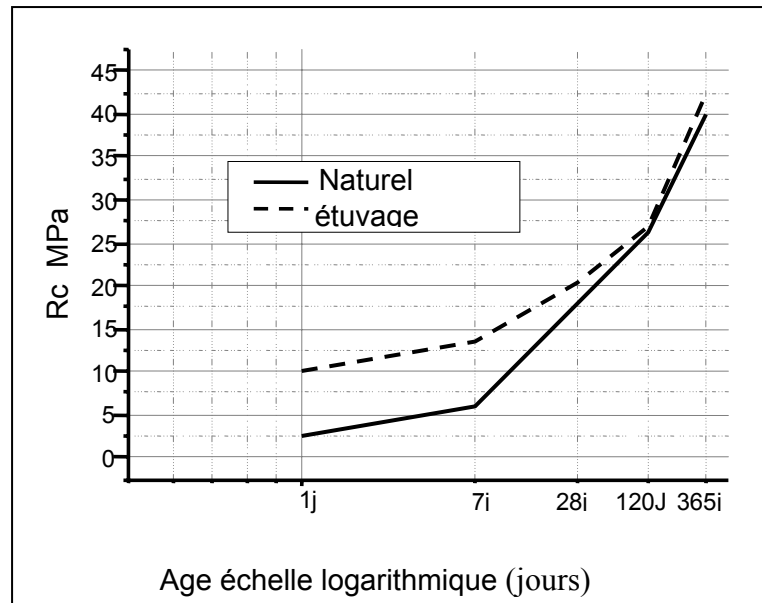


Figure 2.6 : Influence de l'étuvage sur la résistance mécanique du ciment au laitier. (Zeghichi, 1998a, 1998b)

2.4.7 Influence du milieu (basique- acide) sur la réactivité du laitier

Les composés chimiques sont des produits solubles dans l'eau et le plus souvent d'origine minérale, acides fortes, bases fortes et leurs sels. Ils agissent en modifiant sélectivement la solubilité et la vitesse d'hydratation des différents constituants anhydres des liants.

On sait que les liants hydrauliques comportent des constituants basiques (à forte teneur en chaux) et des constituants plus acides (silice et alumine). Les constituants basiques sont accélérés par les anions les plus forts (chlorures, nitrates, ...), les constituants acides sont accélérés par les cations les plus forts (soude, potasse, ammoniac).

Les ciments portland (forte teneur en clinker) renferment beaucoup des silicates de chaux dont la dissolution sera accélérée par les acides et leurs sels.

Les ciments à forte teneur en laitier, en cendres où en pouzzolanes, qui renferment beaucoup des constituants silico- alumineux seront accélérés principalement par les bases et leurs sels. (Venuat, 1984).

Le laitier granulé finement broyé est un véritable ciment, car il suffit d'une petite quantité de catalyseur, où plutôt des réactifs (où adjuvants chimiques) pour amorcer la prise et le développement des résistances mécaniques.

Afin d'étudier l'effet des différents adjuvants chimiques sur l'activité du laitier (Runzhang, 1988) a préparé plusieurs solutions acides et d'autres basiques à partir du HCl,

CaCl₂, NaOH présentant des différents PH.

La figure (2.7) représente l'effet du milieu (PH) sur la solubilité des silicates du laitier, la figure (2.8) représente l'effet du PH sur le résistance mécanique en compression du ciment au laitier (contenant 50 % du laitier).

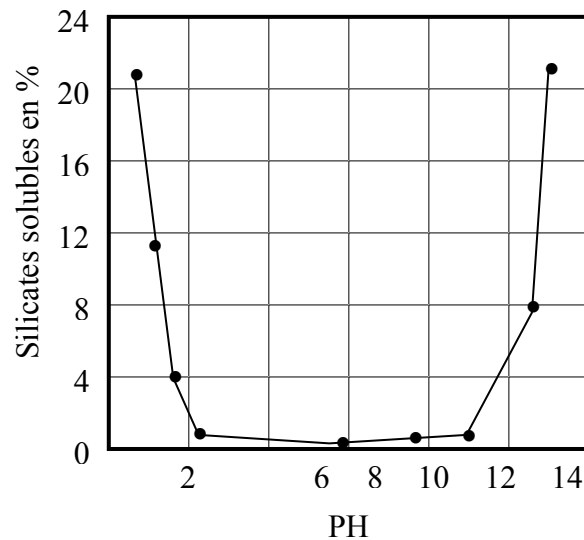


Figure 2.7 : Quantité des silicates du laitier solubles en fonction des valeurs du PH.
(Runzhang, 1988).

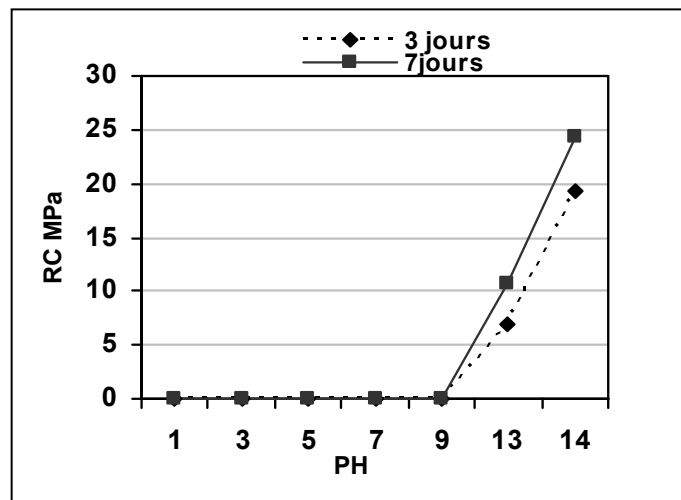


Figure 2.8 : Résistance en compression en fonction des valeurs de PH.
(Runzhang, 1988).

D'après (Runzhang, 1988) seulement les solutions possédant des PH supérieurs à 12 qui favorisent la solubilité des constituants du laitier, et par suite la formation des hydrates et ainsi le développement des résistances mécaniques.

Dans les solutions acides, où le PH est inférieur à 3 les hydrates sont instables, ne sont pas capables de former un réseau de structure, dont il est évident que la pâte de ciment au laitier ne possède pas de propriétés liantes.

Si les composés basiques du laitier sont dissous dans les solutions acides, le milieu acide peut se changer en milieu basique permettant la formation de quelques hydrates à partir de ces composés solubles.

Les propriétés hydrauliques du laitier sont latentes, ne peuvent être mobilisées que dans un milieu fortement basique, ce milieu est assuré soit par une activation calcique, sulfatique ou alcaline.

2.5 ACTIVATION DU CIMENT AU LAITIER

Le laitier granulé finement broyé ne possède pas par lui-même aucune vertu liante, mais en présence d'un milieu basique il réagit chimiquement pour former des composés possédant des valeurs liantes.

2.5.1 Définition

L'activation du laitier finement broyé consiste à assurer une composition chimique dans la solution, permettant aux molécules des composants du laitier de se dissoudre, et de former rapidement des hydrates stables, à partir de l'introduction de quelques agents basiques appelés activants (activants de prise).

Les activants agissent non seulement à titre de catalyseur d'attaque de verre dans le laitier, mais également en tant que réactif dans les réactions de formation des hydrates. (Voinovitch et Dron, 1976) et (Voinovitch et al, 1981).

L'activation classique du laitier est effectuée :

- A partir de la portlandite (Ca(OH)_2) produite lors de l'hydratation du clinker.
- A partir de l'ajout de CaO sous forme broyée au laitier finement broyé.
- A partir de la soude.

Suivant la nature de l'activant à introduire (Dron, 1973) distingue trois types d'activations :

2.5.2 Activation calcique

La chaux confère à la phase aqueuse un PH suffisant pour permettre le passage en solution de l'alumine et par voie de conséquence de la silice et de la chaux. Les réactions de formation d'hydrates consomment l'activant (la chaux).

Ce type d'activation donne des bétons présentant une faible chaleur d'hydratation (ce qui est bénéfique dans les ouvrages de masses).

2.5.3 Activation par le clinker du ciment portland

L'hydratation du ciment portland libère une grande quantité de chaux par suite de la réaction d'hydratation du C_3S et du C_2S (30 % de la masse anhydre du ciment).

Cette chaux développe un PH égale à 12 (basicité de la solution sursaturée de la chaux) ce qui favorise la dissolution du verre du laitier. L'absence du réseau de SiO explique la facilité de l'activation du laitier, par contre le ciment portland aux cendres volantes (à une température de $20^{\circ}C$) a besoin d'un PH au moins égale à 13 afin que ces constituants se décomposent.

La réaction du laitier est immédiate, par contre celle des cendres volantes est lente (elle apparaisse après plusieurs semaines).

Selon (Guetteche et Houari, 2002), quand on mélange le laitier finement broyé avec l'eau, les ions dissous sont presque inexistant, on remarque une faible conductivité qui ne dépasse pas $0,6$ ms/cm pour une surface spécifique du laitier de 6000 cm^2/g .

Par contre avec l'ajout de 19 % du CPA et 5 % du gypse, la conductivité augmente considérablement. Selon les étapes suivantes :

- La dissolution des constituants du clinker et ceux du gypse.
- Les réactions continuent probablement pour former l'étringite et le CSH, ainsi la solution deviendra riche en Ca^{++} , la conductivité atteint 12 ms/cm.
- Le point de saturation en chaux est atteint, la portlandite se précipite, la conductivité se baisse après un pic de 12.5 ms/cm.
- La période finale est caractérisée par l'accélération des réactions et la précipitation de la portlandite, les ions sont consommés, la conductivité diminue lentement.

Ces étapes sont représentées aux figures 2.9 et 2.10 :

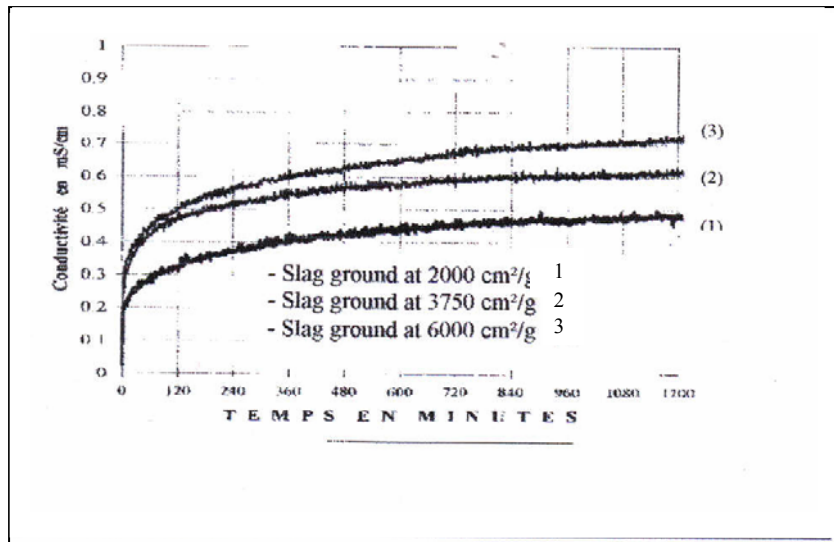


Figure 2.9 : Conductivité du ciment au laitier en fonction de la finesse (Guettache, 2002)

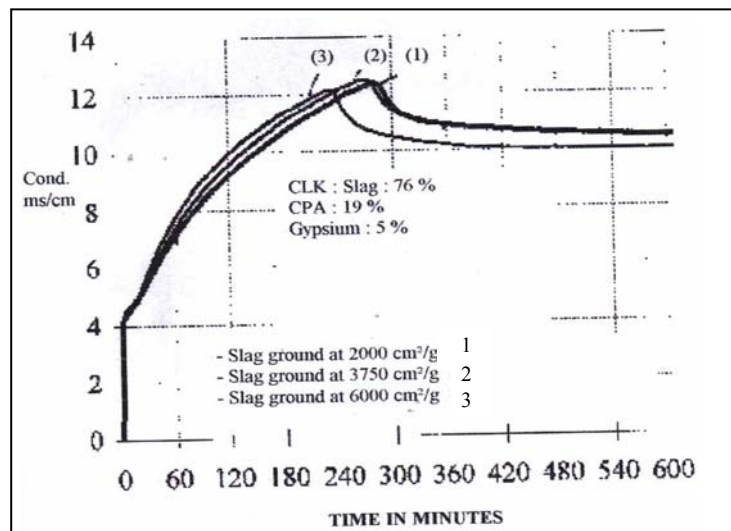


Figure 2.10 : Conductivité du ciment au laitier présentant 19 % du clinker. (Guettache, 2002)

La plupart des ajouts cimentaires ont en commun de contenir une forme de silice vitreuse réactive qui en présence d'eau, peut se combiner à la température libérée par l'hydratation du C_2S et C_3S avec la chaux pour former un silicate de calcium hydraté du même type que celui formé durant l'hydratation du ciment portland.

On peut donc décrire une réaction pouzzolanique de la façon simple suivante :

Pouzzolane + eau + chaux \rightarrow silice de calcium hydraté.

Cette réaction est généralement lente, et peut se développer sur plusieurs semaines.

La figure 2.11 représente l'effet positif des ajouts sur la micro structure de la pâte de ciment.

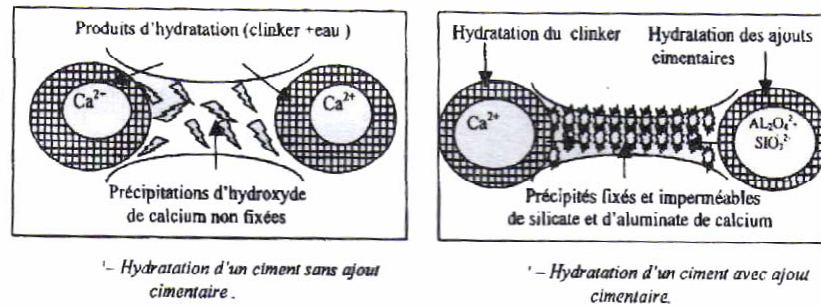


Figure 2.11 : comparaison de l'hydratation d'un ciment sans ajouts et un autre avec ajouts. (Bakker, 1983).

Pendant la décomposition des constituants du laitier, le SiO_2 , CaO et Al_2O_3 précipitent à l'extérieur du grain du laitier enrichi de magnésium pour former un aluminium riche en gel de CSH.

D'après (Guetteche et Houari, 2002) tout les types du clinker (de différentes compositions chimiques) réagissent avec le laitier finement broyé. Une légère différence apparaîtra dans la résistance obtenue (en particulier à moyen et à long terme).

Les résultats montrent qu'une meilleure résistance est obtenue dans un ciment portland au laitier dont le clinker est soit riche en C_3S ou en C_3A , un clinker riche en C_3S et pauvre en C_3A active le laitier.

Le clinker a une influence considérable sur le développement de la résistance des ciments au laitier. Non seulement le clinker active le laitier mais la situation peut être inversée et le laitier avec ces composants mineurs peut avoir une grande influence sur le développement de la résistance des constituants du clinker (Wthorm and al, 1980) et (Mantel, 1994).

2.5.4 L'activation sulfatique

Ce type d'activation a fait l'objet des études faites par (Runzhang, 1988).

Dans ce type d'activation, une véritable réaction produira entre les constituants du laitier et le sulfate de calcium, ce dernier (CaSO_4) qui se combine avec les composants du laitier dissous dans l'eau, pour donner naissance à l'étringite, la quantité de l'alumine qui reste, constitue l'hydroxyde d'aluminium et du silicate de calcium hydraté.

Dans le cas de l'activation sulfatique, la basicité du laitier n'est pas le seul critère à considérer, il faut tenir compte de la teneur d'alumine qui doit être modérée (Léa, 1971).

L'activation du laitier par le gypse améliore la résistance du ciment au sulfates, et développe rapidement ces résistances mécaniques. Par contre les autres aspects de la durabilité sont affectées.

Selon (Runzhang et al, 1988), le sulfate de calcium ne se considère pas comme un activant du laitier, il développe un PH de 10,6 seulement dans la solution, un tel PH ne permet pas la dissolution du verre de laitier (comme indiqué à la figure 2.7), et ne présente pas de propriétés liantes.

(La condition du PH n'est pas considérée, en classant les sulfates comme activateurs du laitier).

Par contre l'addition du gypse au laitier dans un milieu basique, accélère l'hydratation du laitier, du fait de la formation de l'étringite et la diminution de la concentration des ions de l'Alumine et de Calcium dans la solution, ce qui favorise la formation de la structure de la pâte du ciment au laitier et améliore nettement sa résistance.

2.5.5 L'activation alcaline

Ce type d'activation est développé à partir des années 70, et utilisé dans plusieurs applications en (URSS) et en Pologne. (Selon Anderson et Gram, 1987), l'activation alcaline se réfère principalement à l'activation par :

- Les alcalis caustiques (dont la formule chimique est R-OH).
- Les sels non siliceux provenant des acides faibles tels que : R_2CO_3 , R_2SO_3 , R_2S .
- Les sels siliceux du type $R_2O (m) SiO_2$.

Où R représente les ions des métaux alcalins (Na^+ , K^+ , Li^+).

2.5.5.1 L'activation par les alcalis caustiques (la soude)

D'une façon générale les bases solubles accélèrent la dissolution de la silice et de l'alumine. Les hydrates de sodium et de potassium NaOH et KOH sont courants et bien connus pour accélérer la prise et le durcissement aux premiers âges des ciments Portland et plus encore des ciments à fortes teneurs en laitier, il en serait de même les hydroxydes d'ammonium et de baryum. (Venuat, 1984).

La soude (NaOH) confère à la solution un PH supérieur à 12, favorable à la dissolution du verre du laitier, elle agit comme un catalyseur sur le laitier (catalyseur produit qui permet le déclenchement de la réaction, et qui n'est pas consommé par celle-ci) (Voinovitch et Dron, 1976).

L'activation par la soude améliore les résistances aux âges précoces.

La figure 2.11 présente l'évolution de la résistance mécanique en compression d'un liant contenant (80 % du laitier) non activé et un autre activé par la soude (dont la densité est de 1,15 g/cm³).

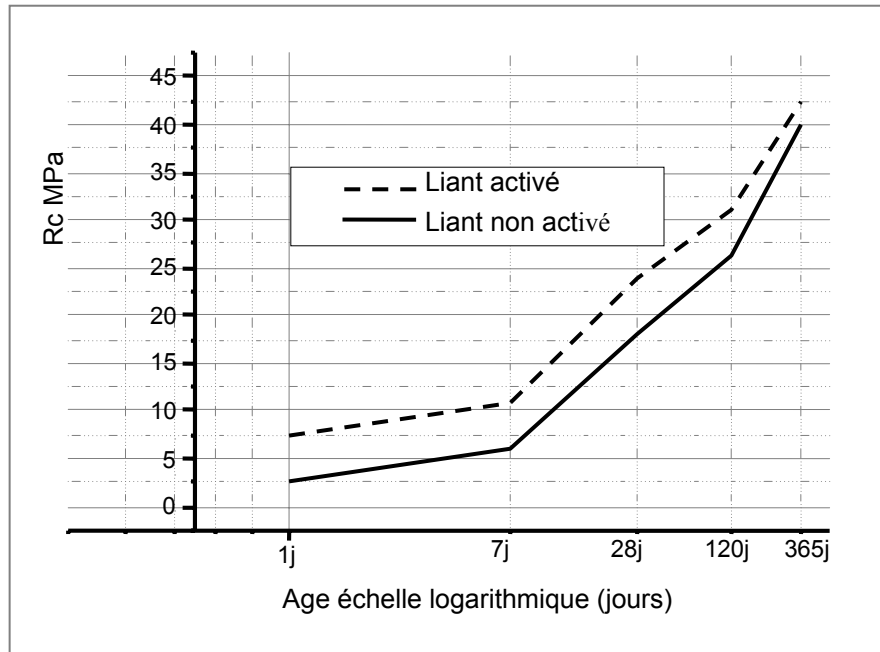


Figure 2.12 : L'effet de l'activation par la soude sur la résistance du ciment au laitier .
(Zeghichi, 2004a)

2.5.5.2 L'activation par les sels siliceux : (verre soluble)

Le verre soluble est une solution colloïdale du silicate de sodium ou de potassium ayant une densité qui varie de 1300 à 1500 kg/m³ pour une teneur en eau de 50 à 70 %. C'est un liquide visqueux constitué par un mélange de silicates alcalins ayant une composition variable :

$R_2O \cdot m \cdot SiO_2 + nH_2O$. (Mezghiche, 1989).

Où : m : est le module siliceux (module du verre soluble).

R : représente le sodium (Na) où le potassium (K).

Le module du verre à base du sodium est donné par :

$$M = \frac{SiO_2}{Na_2O} \cdot K \quad \text{où : } (K = 1,032).$$

Et le module du verre à base du potassium est donné par :

$$M = \frac{SiO_2}{K_2O} \cdot K \quad \text{où : } (K = 1,568).$$

Le module du verre soluble tout préparé varie généralement de 2,5 à 3.

La solubilité des silicates alcalins vitreux dépend de leur module silicique, de la température, et de la pression et de la quantité des impuretés et leur natures.

Les verres solubles présentent de vraies solutions aqueuses des silicates alcalins, où la silice est présentée dans une partie sous forme colloïdale, et dans une autre partie sous forme cristalline. Ils contiennent des mitasilicates et des disilicates .

Les solutions siliciques, où le module est inférieur à 2 sont un mélange du méta et du dissilicate avec l'hydroxyde sodique, tandis que celles présentant un module supérieur à 2 sont un mélange de ces silicates avec des agrégats siliciques hydratés colloïdaux .

(Mezghiche, 1996) considère que l'activation par le verre soluble est avantageuse, par rapport aux autres activateurs, elle donne des résistances en compression très élevées (3 fois de plus en utilisant d'autres activateurs). Elle permet d'élaborer des bétons à hautes résistances.

Mais il faut noter que la densité du verre liquide influe sur la résistance du ciment, en l'augmentant de (1150 kg/m^3 à 1300 kg/m^3), on remarque une augmentation importante de la résistance en compression à 28 jours de durcissement normal où par étuvage.

De même l'augmentation du module siliceux de (2 à 3) influe négativement sur la résistance mécanique en compression (pour les différentes densités).

La figure 2.13 représente la combinaison de l'effet de la densité et de module silicique du verre soluble sur la résistance mécanique en compression d'un liant de laitier après 28 jours de durcissement normal.

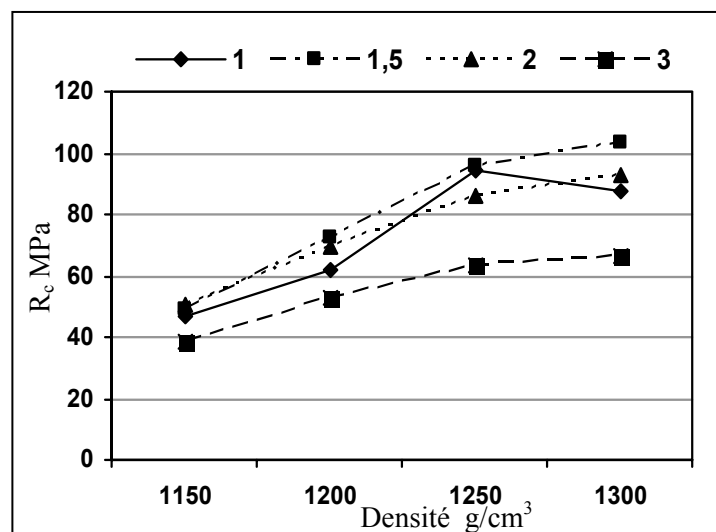


Figure 2.13 : l'effet de la densité de l'activant et son module silicique sur la résistance en compression d'un liant au laitier (Mezghiche, 1989).

Une valeur du module siliceux égale à 1,5 semble être favorable pour les différentes densités.

2.5.5.3 L'activation par les sels non siliceux (carbonate de sodium)

Le carbonate de sodium connu dans le commerce par la soude, sa formule est Na_2CO_3 , fabriqué en grande quantité à partir du chlorure de sodium, appelé par fois « cristaux de soude ». (ce type d'activation est traité dans la partie expérimentale de cette étude).

2.5.6 L'activation mixte (sodo –sulfatique)

Il s'agit d'une combinaison des deux activations précédentes soude + sulfate.

La soude réagit avec le sulfate de calcium pour donner de la chaux et du sulfate de sodium. La soude joue un rôle de catalyseur alors que le gypse et la chaux participent à la réaction d'hydratation pour former l'étringite et des silicates de calcium hydratés.

La combinaison du gypse chimique (phosphogypse) ou de gypse naturel broyé et de la soude avait donné naissance à un produit breveté, commercialisé sous le nom de gypsonat, la quantité de la soude ajoutée était par exemple de 7 à 8 % par rapport au gypse.

Il a été utilisé avec succès dans les techniques routières. (Venuat, 1984) et (Regourd, 1981).

2.5.7 Le rôle des activants

A partir des différents types d'activations, on peut déduire le rôle des activants :

- Ils accélèrent la solubilité des constituants du laitier (ils répondent à la condition du PH).
- Favorables à la formation de quelques hydrates stables.
- Favorables à la formation du réseau de la structure de la pâte du liant au laitier.

2.6 L'HYDRATATION DU CIMENT DE LAITIER

L'hydratation du ciment présente le passage de la pâte de l'état frais à l'état durci. Ce passage est suivi sous différents aspects :

- Aspect chimique : qui caractérise les réactions d'hydratation.
- Aspect physique : qui caractérise le développement de la micro structure, qui s'accompagne des phénomènes définissant l'état initial de la structure.
- Aspect mécanique : qui caractérise les performances acquises à court et à long terme.

2.6.1 Aspect chimique

L'hydratation des liants hydrauliques repose sur des mécanismes complexes qui agissent quasi simultanément, elle peut être simplifiée en :

- La dissolution des constituants.
- La formation d'une solution sursaturée.

- La précipitation des hydrates.

La notion de dissolution fait référence à la diffusion des ions qui se diffusent à partir des constituants du ciment en milieu aqueux. Il s'agit essentiellement des ions calcium, silicates et aluminates .

Lorsque les concentrations ioniques sont telles que les produits de solubilité des hydrates sont atteints, un processus de germination se déclenche.

Donc la vitesse de précipitation des hydrates dépend alors de leur solubilité, qui gouverne également le taux de sursaturation de la solution. Cette précipitation consomme des molécules d'eau et petit à petit les hydrates vont remplacer le volume occupé précédemment par l'eau et par les grains de ciment. (La précipitation s'effectue autour des grains). (Soroka, 1980), et (Chanvillard, 1999).

Avant d'aborder l'hydratation du ciment au laitier de façon globale, nous allons étudier isolement chaque constituant principal de laitier.

2.6.1.1 Hydratation des constituants minéraux du laitier

Les laitiers basiques sont surtout constitués par les minéraux suivants :

Gehlenite (C_2AS), L'akermanite (C_2MS_2) , la merwinite (C_3MS_2) et le silicate bicalcique (C_2S).

Selon (Butt, 1960) et (Budnikov, 1962) la gehlenite mélangée seulement avec l'eau ne développe aucune résistance, mais activée par la chaux elle développe des propriétés liantes.

- La gehlenite (C_2AS) en présence de $Ca(OH)_2$ s'hydrate pour former la gehlenite hydratée.
- L'akermanite (C_2MS_2) ne s'hydrate pratiquement pas à la température ambiante, mais en présence de chaux et de gypse elle se dissout.

L'hydratation du C_2S s'accompagne de la formation des silicates de calcium hydratés.

Les différents types d'activations du laitier conduisent à des produits d'hydratation distincts suivants la nature de l'activant utilisé.

2.6.1.2 L'hydratation du ciment portland au laitier

L'hydratation du ciment portland au laitier est très complexe par rapport à un ciment portland, parce que les deux composés (clinker et laitier) vont réagir avec l'eau.

On considère que le ciment portland s'hydrate de la même manière qu'un ciment portland artificiel seul:

- Le silicate tricalcique C_3S s'hydrate pour donner naissance aux deux composés : (silicate de calcium hydraté (CSH) et la chaux hydratée ($Ca(OH)_2$)).
- L'aluminate tricalcique (C_3A) et le gypse : dès le malaxage le C_3A et le gypse se dissolvent rapidement, et la solution devient saturée, les ions se combinent pour créer des cristaux d'étringite, en épuisant le gypse, l'étringite va se dissoudre pour former un nouveau composé (monosulfo – aluminate de calcium hydraté (MSA)).
- Le silicate bicalcique (C_2S) : donne les mêmes produits que C_3S , (mais la quantité de $Ca(OH)_2$ est plus faible).
- L'alumino – ferrite tétracalcique (C_4AF) : possède une séquence réactionnelle voisine de celle de C_3A .

Le laitier granulé finement broyé mélangé avec l'eau ne s'hydrate pas à cause de la formation d'une couche acide autour du grain du laitier empêchant le dernier de s'hydrater. La portlandite ($Ca(OH)_2$) libérée pendant l'hydratation du ciment portland va dissoudre cette couche acide, et entre ainsi en réaction avec les minéraux du laitier pour former les produits d'hydratation suivants :

- Un silicate de calcium hydraté (CSH ou tobermorite) dans la solution solide. cette phase contient probablement de l'alumine dans la solution solide (mais pas toute la quantité). et aussi elle peut contenir le magnésium dans la solution solide (puisque $Mg(OH)_2$ libre n'est pas détecté dans un ciment durci). (Léa, 1971).
- L'aluminate tétracalcique hydraté sous forme de cristaux hexagonaux.
 - L'étringite.
 - L'hydroxyde de calcium.

La formation du (MSA) dépend de la quantité de l'alumine et du gypse.

2.6.1.3 L'hydratation du ciment de laitier activé par la soude

Dans le cas de l'activation par la soude, le milieu développe un PH suffisant pour que les constituants de laitier se dissolvent, en formant des hydrates stables, sans que la soude soit consommée par cette réaction, les produits d'hydratation ainsi formés sont :

- Le silicate de calcium hydraté (CSH).
- L'aluminate tétracalcique (C_4AH_{13}) sous forme de cristaux lamillaires et hexagonaux, plus frêles et moins réguliers.
- La gehlenite hydratée (C_2ASH_8), sous forme de cristaux lamillaires et hexagonaux, formant des plaquettes à arrêtes rectilignes plus épaisses (Voinovitch et Dron, 1976).

2.6.1.4 L'hydratation du ciment de laitier activé par la chaux

Dans ce cas, les produits d'hydratation sont les suivants :

- La silicate de calcium hydraté (CSH).
- L'aluminate tetracalcique (C_4AH_{13}) riche en chaux (à cause de la consommation de l'activant).

Dans ce type d'activation, la gehlenite n'a pas lieu de former, elle est incompatible avec la phase chaux qui la décompose en CHS et C_4AH_{13} (Dron, 1973).

2.6.1.5 L'hydratation du ciment de laitier activé par le gypse

Le laitier est activé par les sulfates de calcium, la réaction est assez lente, il se forme les composés hydratés suivants :

- Le silicate de calcium hydraté (CSH).
- L'hydroxyde d'Alumine ($Al_2(OH)_2$).
- L'étringite sous forme des aiguilles fines en épis ($C_3A, 3SO_4Ca, 32H_2O$).

Dans le cas de la combinaison des deux activations précédentes (soude + sulfates), il se forme surtout :

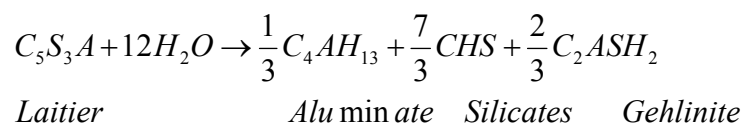
- Le silicate de calcium hydraté (CSH).
- L'étringite $C_3A, 3SO_4Ca, 32H_2O$.

Tous les produits d'hydratation obtenus à partir des différentes activations se résument dans les réactions chimiques suivantes :

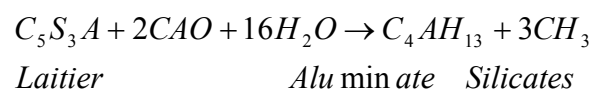
2.6.1.6 réactions d'hydratation du laitier

Selon (Voinovitch et Dron, 1976), La composition chimique du laitier est schématisée par la formule C_5S_3A reflétant la répartition courante des 3 oxydes :

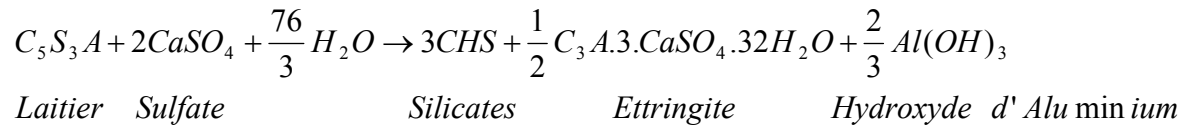
Avec la soude l'équation d'hydratation ramenée à une mole s'écrit :



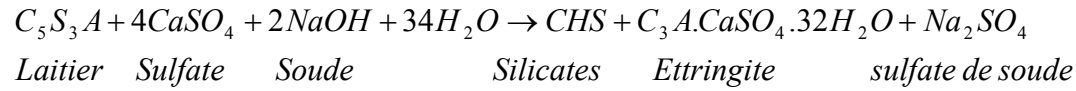
Avec la chaux :



Avec le gypse (sulfatique) :



Avec la soude et le gypse (Sodo sulfatique) :



Ces produits d'hydratation sont déterminés sur les diagrammes ternaires (en absence de gypse) figure 2.14 et en présence de gypse figure 2.15 .

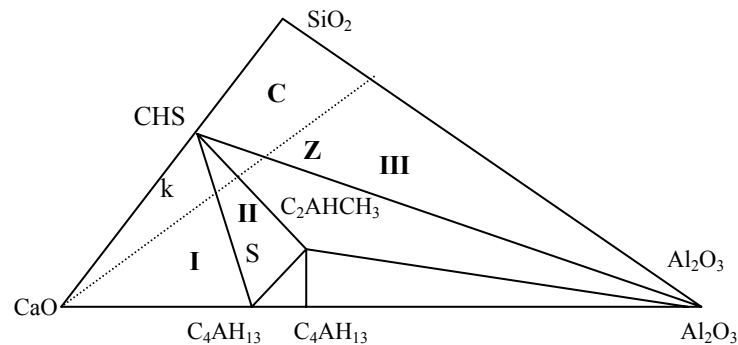


Figure 2.14 : Triangulation du diagramme ternaire d'hydratation en l'absence de gypse. (Voinovitch, 1976).

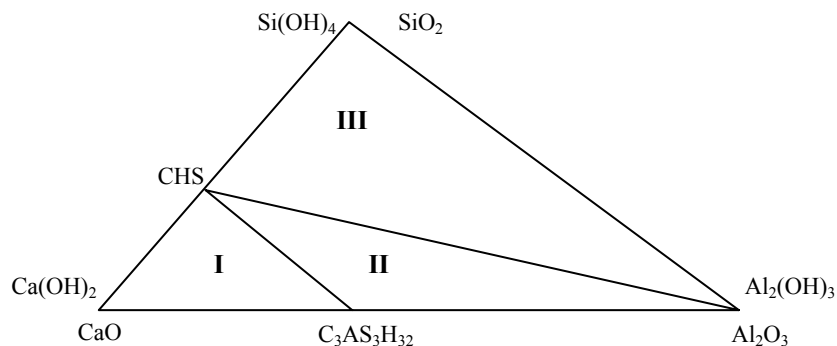


Figure 2.15 : Triangulation du diagramme ternaire d'hydratation en présence de gypse. (Voinovitch, 1976).

A partir des différentes réactions, on remarque que les différents types d'activations conduisent à des produits d'hydratation dont seul le silicate de calcium hydraté (CSH) apparaît dans tous les cas.

Et pour les teneurs élevées en laitier le $Ca(OH)_2$ va disparaître des produits de l'hydratation du ciment au laitier se qui est illustré à la figure 2.16.

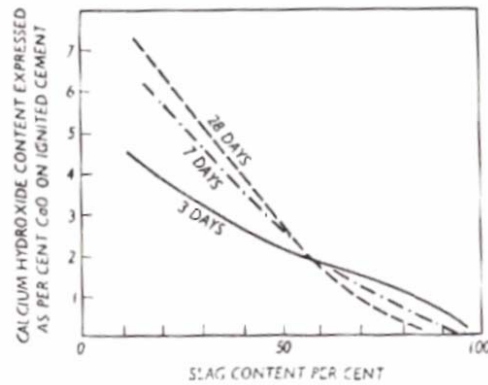


Figure 2.16 : Le contenu en hydroxyde de calcium dans un ciment au laitier durci (Léa, 1971)

2.6.2 Aspect physique

2.6.2.1 micro structure du ciment de laitier hydraté

Le silicate de calcium hydraté se présente sous la forme d'un gel, il constitue une matière de remplissage (il est principalement responsable de l'augmentation de la compacité).

Les ciments de laitier contiennent plus de CSH que les ciments portlands à cause de la consommation de la chaux dans les réactions d'hydratation (donc la chaux libre se présente seulement dans quelques points contrairement au ciment portland où la chaux libre représente plus 25 %), ce qui conduit à la réduction de la taille des pores dans la pâte du liant de laitier et la diminution relative de la porosité capillaire due à la précipitation des CSH, qui se reproduisent directement vers le grain de laitier, ce qui n'est pas le cas dans un CPA, où la précipitation des CSH est faite dans l'espace entre le grain de laitier et le grain de clinker. (Bijen, 1996) ce qui est illustré précédemment à la figure 2.12

La micro structure d'un ciment portland diffère de celle d'un ciment au laitier activé. Selon (Andersson et gram, 1987), l'étude des sections minces d'un mortier de CPA est un mortier de ciment au laitier activé par (Na_2CO_3) montre un grand nombre de micro fissures dans la pâte de ciment au laitier, cela est du probablement à la structure amorphe du laitier qui est sensible au changement d'humidité.

Les micro fissures sont également moins dans les pâtes de laitier présentant une grande surface spécifique.

2.6.2.2 La chaleur d'hydratation

Durant l'hydratation du ciment au laitier, le dégagement de la chaleur est relativement faible à une température de 25°C, cette chaleur varie suivant les ciments au laitier de 190 à 260 joule/g. (Venuat, 1989). Ce qui est bénéfique pour protéger le jeune béton de l'apparition des fissures thermiques.

La figure 2.17 présente l'évolution de la chaleur d'hydratation de trois types de liants (un CPA, un CPJ et un ciment au laitier).

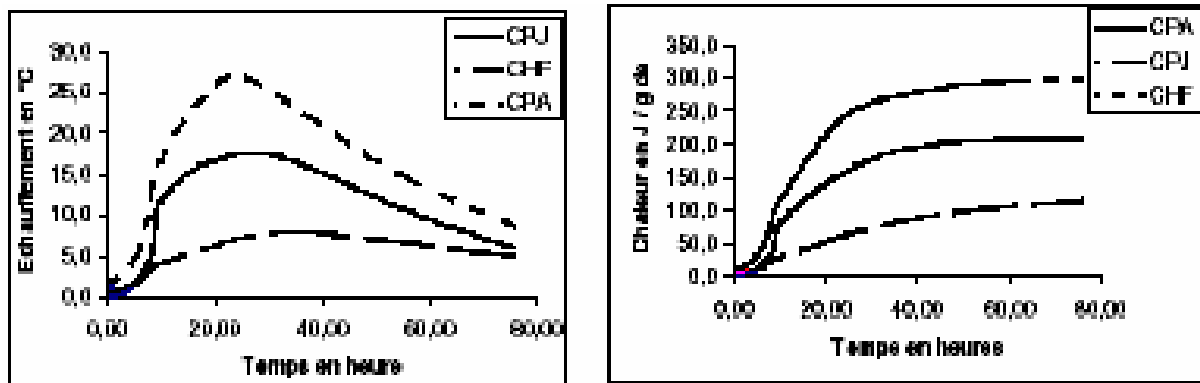


Figure 2.17 : échauffement et dégagement de chaleurs des mortiers de CPA, CPJ et CHF. (Behim et al, 2003).

L'hydratation du ciment de laitier activé se produit rapidement à une température de 60°C, donnant des courbes calorimétriques présentant 2 à 3 pics et une période dormante entre ces pics (le pic représente le développement des réactions).

L'évolution de ces courbes dépend fortement du type de l'activant utilisé. Le verre soluble est le meilleur activant, il accélère le processus de l'évolution de la chaleur, ce qui explique la rapidité de l'hydratation pendant les premières heures du traitement thermique par étuvage (la soude a un effet inférieur par rapport au verre liquide). Ce qui est indiqué à la figure 2.18.

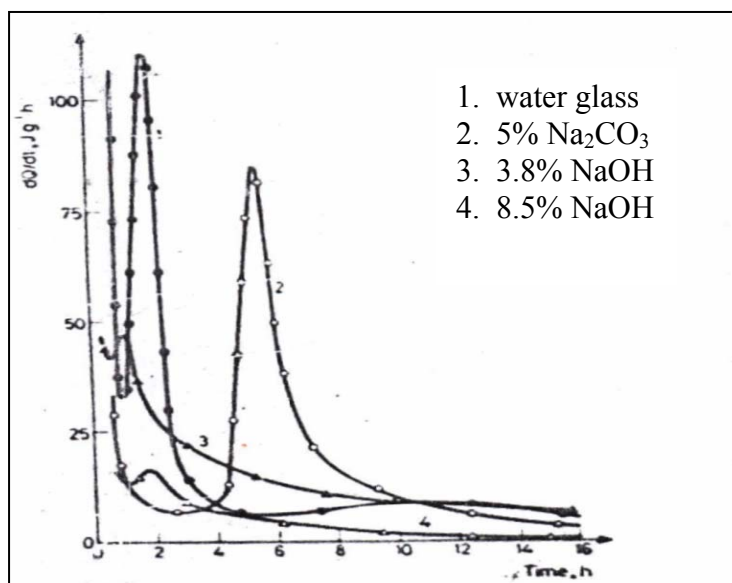


Figure 2.18 : Les courbes calorimétriques du laitier activé hydraté à 60°C (Malolespzy, 1988)

2.6.2.3 La prise de la pâte du ciment du laitier activé

La prise traduit la régidification du matériau lorsque les hydrates se connectent et forment un réseau continu.

Les ciments à forte teneur en laitier ont des temps de prise un peu plus longs que les ciments portlands surtout dans le cas de bétonnage par temps froid.

Ce temps de prise peut être raccourci par :

- L'ajout des activants.
- Une finesse de mouture plus grande.

L'ajout de l'activant réduit le délai de prise, selon sa nature et sa densité dans la solution, la finesse de mouture n'a pas d'influence considérable sur la prise du laitier.

Le début de prise d'un laitier activé (laitier basique) se situe dans une marge allant de 2 min à 1,5 heures, et la fin allant de 5 min à 2,5 heures.

Selon (Mezghiche, 1998), les délais de prise les plus courts (début 1 à 2 min et la fin 1,5 à 2,5 min) ont été constatés dans un liant activé par le verre soluble à une densité de 1150 kg/m³ et pour un module siliceux variant de 2,7 à 3.

Le délai court de prise caractérise aussi les liants au laitier à haute basicité ayant une phase vitreuse importante.

La soude et ses sels sont des accélérateurs de prise, également des rigidifiants (où raidisseurs) puissants, pour un liant de laitier le pourcentage de la soude influe considérablement sur le délai de prise.

Les résultats obtenus pour un mortier (1 : 3) avec un ciment de laitier activé par 1 % et 5 % de soude respectivement sont représentés au tableau 2.4.

Tableau 2.4 : délai de prise en fonction de la finesse du laitier et le pourcentage de soude ajoutée (selon Venuat, 1984).

Finesse de laitier cm ² /g	% de soude	Prise (h, min)	
		Début de prise	Fin de prise
1500	1	6.30	9.16
	5	0.45	3.15
2500	1	3.40	6.40
	5	0.40	1.50
3500	1	2.50	6.10
	5	0.30	1.45
5000	1	2.00	5.30
	5	0.20	1.30

Le défaut majeur du liant à laitier basique (activé par le verre soluble) réside dans son délai de prise bref, ce qui limite le domaine de son utilisation, pour y remédier on fait recours à l'ajout des additifs de toute sorte.

2.6.2.4 Le gonflement de la pâte du laitier basique

Les ciments de laitier sont connus pour leur remarquable stabilité volumique, aussi bien à chaud qu'à froid, ils jouent dans certain cas d'addition des produits gonflants le rôle de stabilisateurs.

La présence de l'activant n'a pas d'effet sur le gonflement du ciment au laitier basique.

2.6.2.5 Le retrait

C'est un phénomène de raccourcissement qui accompagne la prise de la pâte de ciment. le durcissement sous l'eau diminue beaucoup les effets de retrait.

L'activation du ciment au laitier diminue sensiblement le retrait pour les différents pourcentages de laitier, en immersion totale ce retrait s'annule pour les pourcentages élevés du laitier activé.

L'ajout des activants (les bases) augmente le retrait après prise, mais au bout de plusieurs semaines, il diminue sans doute parce que la concentration en alcalis de la phase liquide augmente avec le temps du fait du départ d'une partie d'eau dans l'atmosphère sèche (ainsi se trouve confirmée l'hypothèse du rôle des alcalis sur les retraits à long terme). (Venuat, 1984).

2.6.3 Aspect mécanique

Les mécanismes d'hydratation du ciment transforment un milieu fluide en un matériau solide, par le développement de la micro structure.

La densité de cette micro structure va directement gouverner les performances mécaniques du béton.

2.6.3.1 Porosité de la pâte du ciment au laitier basique

Dans la pâte du ciment durcie, un grand volume des pores est inerte dans la structure. La porosité est principalement une dérivée de la présence d'une quantité d'eau. le reste de l'espace occupé par l'eau dans la pâte de ciment fraîche devient des pores dans la pâte du ciment durcie, ces pores sont divisés en :

- Pores capillaires qui dépendent de E/C et du degré de l'hydratation.

- Pores de gel (produits de l'hydratation). (Mellas, 2003).

Les ciments de laitier ont une forte compacité du aux hydrates formés pendant l'hydratation du laitier, d'où la dimension moyenne des pores est plus petite.

Les essais effectués par (Anderson et Gram, 1987) sur les pâtes des ciments au laitier activé par NaOH, Na₂CO₃, Na₂SiO₃ à l'aide du porosimètre à mercure montrent l'augmentation de la porosité des pâtes conservées à l'air par rapport à ceux conservées dans l'eau. la figure (2.19) illustre ces résultats.

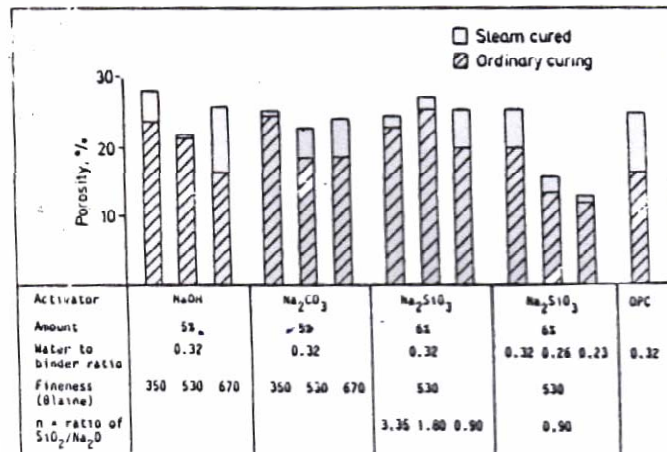


Figure 2.19 : porosité des pâtes en fonction de la finesse du laitier et le type d'activant. (Anderson et al, 1987).

2.6.3.2 Influence de la teneur en laitier sur la résistance mécanique du liant

Les résistances des ciments au laitier aux premiers jours sont moins élevées que celles des ciments portlands, mais les ciments de laitier les rattrapent souvent au bout de sept jours à 20°C) (plus tard, à une température plus basse mais plutôt à une température plus élevée).

Les ciments de laitier conservés humides présentent de très fortes résistances finales (la diminution de la résistances est plus importante à 7 jours et à 28 jours).

En augmentant la teneur en laitier , la résistance mécanique en compression diminue aux différents âges de durcissement. (cette diminution de résistance est liée au phénomène de l'hydratation, la quantité Ca(OH)₂ émise pendant l'hydratation du clinker diminue en diminuant le pourcentage du CPA, ce qui influe sur la solubilité du laitier et par suite la formation des hydrates.

2.6.3.3 Influence de la finesse du laitier sur la résistance

Selon (Behim, 1986) et (Nacéri, 2005), L'augmentation de la finesse du mouture du laitier influe positivement sur la résistance, ce qui peut s'expliquer par la rapidité des

réactions de l'hydratation . la figure 2.20 a et b illustre cette influence.

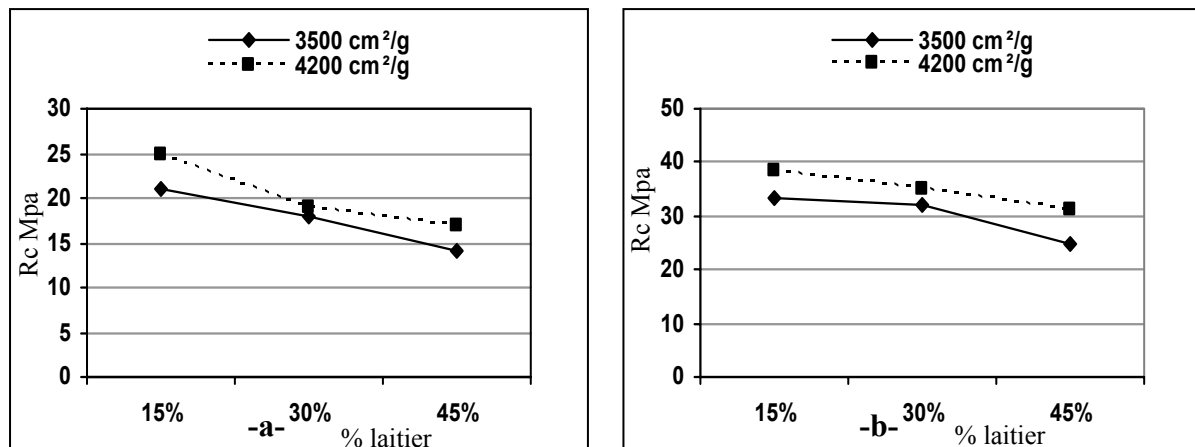


Figure 2.20 : résistance en compression en fonction du % du laitier et sa finesse.

(Nacéri, 2005)

a : après 7 jours de durcissement. b : après 28 jours de durcissement.

2.6.3.4 L'influence de l'activation sur la résistance du ciment au laitier

L'effet des activateurs sur la résistance diffère des uns aux autres, ceux de type R-OH (NaOH, KOH) présentent une légère augmentation de la résistance par rapport au liant non activé. Ceux du type R-CO₃ augmentent la résistance et les R₂O (m) SiO₂ augmentent significativement la résistance (3 fois de plus). (Zeghichi et al, 2005).

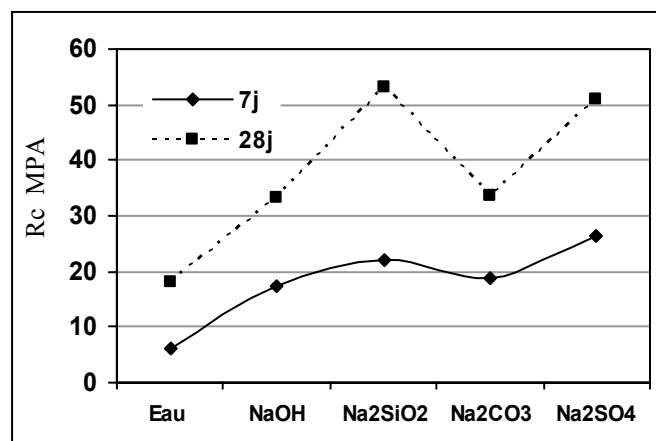


Figure 2.21 : l'influence des activateurs sur la résistance en compression.

(Zeghichi et al, 2005).

2.6.3.5 L'effet de la concentration de l'activant sur la résistance

L'augmentation de la densité des activateurs de (1.15 , 1.20 , 1.25 , 1.30) influe positivement sur la résistance à la compression, à la flexion et à la traction par flexion. (Zeghichi et al, 2003).

2.6.3.6 L'influence du traitement thermique effectué sur la résistance

Les ciments de laitier supportent bien l'étuvage (accélération du durcissement) surtout dans le cas des cycles moyens ou longs.

La combinaison de l'activation et l'étuvage améliore nettement la résistance mécanique. (Zeghichi , 2004).

2.7 L'ACTION DU MILIEU AGRESSIF

La chaux émise lors de l'hydratation d'un ciment portland est de l'ordre de 30 % (par rapport aux autres produits d'hydratation).

Elle contribue peu à la résistance de la pâte de ciment hydratée. Elle peut même être responsable des problèmes de durabilité, puisqu'elle peut être facilement lessivée par l'eau. ce lessivage augmente alors la porosité de la pâte de ciment, et facilite ainsi la pénétration des agents agressifs.

2.7.1 L'action du milieu agressif sur les ciments de laitier activé

Les ciments de laitier résistent bien à l'action des eaux agressives surtout en immersion complète. La bonne résistance chimique est liée à la faible teneur en chaux et à la forte compacité des hydrates (les pores sont plus petits).

Pour cette même raison, ces ciments offrent une bonne résistance à la diffusion des alcalis et des ions de chlore. (Bijen, 1996).

2.8 L'ACTION DU GEL DEGEL SUR LES CIMENTS DU LAITIER

Les ciments de laitier résistent mieux au cycle de gel dégel, ceci grâce à l'absence de la chaux libre dans ces derniers.

La chaux libre faciliterait la désagrégation sous les modifications de volume dues à la présence d'eau alternativement congelée et liquide.

2.9 BETON A BASE DU LAITIER ACTIVE (BETON BASIQUE)

Les bétons basiques, où les bétons au laitier basique représentent un mélange de deux composantes :

La composante silico alumineuse est représentée par le laitier granulé finement broyé, et la composante alcaline (basique) par les composés des métaux basiques donnant la réaction alcaline dans l'eau, le squelette granulaire dans le béton basique est représenté soit par des granulats naturels où artificiels, d'une manière identique aux bétons ordinaires.

La préparation des mélanges de béton basique, la fabrication des structures, ne diffère pas sur le fond des techniques traditionnelles utilisables pour les bétons à portland.

Les paramètres principaux de la structure du béton sont le rapport Eau/Ciment, la quantité du liant, la quantité et la qualité des granulats. Les facteurs définissant la résistance et la déformabilité du béton basique sont le rapport composant alcalin / laitier, la densité du composant alcalin, la durée de vibration, les conditions de durcissement et la durée de traitement thermique.

L'utilisation des bétons basiques pour la fabrication des structures dans l'industrie, dans le génie civil et rural, dans la construction routière et celle d'ouvrages d'irrigation a montré leur fiabilité :

- Plus de 7 milles mètres cubes d'articles pour canaux d'irrigation ont été fabriqués en 1962 par l'usine d'éléments en béton armé (d'Izmail, (Dounaï vodstroï, URSS) d'une longueur de 20 Km, et qui sont à l'heure actuelle en bon état (Gloukhovski, 1967).
- Dès 1967 a été mise en série la fabrication de blocs muraux à base de liant de laitier à carbonate de sodium à l'usine de matériaux de construction (Ukraine).
- Depuis 1974, l'usine JBI du truat (Spetsbtroï, URSS) fabrique des dalles routières et des pierres préfabriquées en une quantité de 6 mille mètres cubes par an (Stepanets, 1974).
- A partir de 1974, l'usine de (Donestsk, URSS) fabrique 80.000 m³ de blocs muraux par an. Le long d'une durée de 10 ans, la résistance du béton a augmenté de 2 à 2,5 fois, l'imperméabilité et la résistance au gel ont également augmenté (Gloukhovski, 1967).

On utilise en guise des granulats, dans le béton basique des sables, sables argileux, limons sableux, gravier de quartz, laitiers granulés, laitiers de remblai, pierres de basalte et du calcaire concassé (Gloukhovski, 1959 et 1974).

Pour préparer les bétons basiques, il est possible d'utiliser en même temps des gros granulats et des granulats fins, où seulement des granulats fins.

2.10 PROPRIETES DU BETON BASIQUE

La formation de la structure du matériau durci dépend de la technique de préparation des liants de laitier basique et des bétons.

L'étude des propriétés rhéologiques des pâtes de laitier basique et les mélanges de bétons a montré que les stades de la formation de la structure du béton portland caractérise aussi le processus de durcissement des bétons basiques.

Cependant, les liants du laitier basique et les bétons qui en contiennent, ont des délais brefs de maniabilité (la viabilité du béton frais n'est pas suffisante).

Des tentatives ont été faites pour prolonger les délais de prise, et d'améliorer la maniabilité du béton frais par l'ajout de quelques adjuvants et par la modification du procédé de la fabrication de tels bétons.

La méthode proposée par (Mezghiche, 1989) consiste à modifier l'ordre de malaxage des composants : granulat, laitier, composant alcalin de forte concentration d'une densité de 1,35 à 1,45 g/cm³ sont mélangés pendant 2 minutes, le mélange est laissé au repos pendant 5 à 15 minutes, on introduit ensuite une quantité complémentaire d'eau, et on opère le malaxage définitif.

En suivant ce procédé de préparation, la viabilité des mélanges augmente de 3 à 10 fois par rapport au procédé de préparation connu.

Les ciments au laitier sont plus vulnérables aux cures médiocres que les ciments portlands, à cause de l'hydratation lente du laitier. Ce phénomène peut être diminuer en augmentant le taux de l'hydratation par un rapport Eau/Liant inférieur et par l'augmentation de la finesse du laitier. (Bijen, 1996).

Les bétons de laitier conservées humides présentent de très fortes résistances finales (à long terme).

La caractéristique la plus spécifique du béton au laitier est sa couleur bleue durant les premiers jours, exposé à l'air cette couleur est intense et tend vers le noir. Dans un béton de bonne qualité, le fond peut maintenir cette couleur bleue durant sa vie en service.

2.11 ASPECTS DE LA DURABILITE DU BETON BASIQUE

2.11.1 La résistance mécanique

Les bétons basiques se distinguent par une forte résistance mécanique, ils se situent au dessus des bétons ordinaires à portland.

La résistance à la compression varie de 40 à 140 MPa, leurs résistances à la traction et à la flexion est inférieure de 8 à 10 fois et de 7 à 10 fois respectivement que celle à la compression.

La figure 2.22 présente l'évolution de la résistance mécanique en compression à 28 jours de durcissement normal d'un béton ordinaire et un autre basique activé par (le verre liquide, la soude) en fonction de la densité de l'activant.

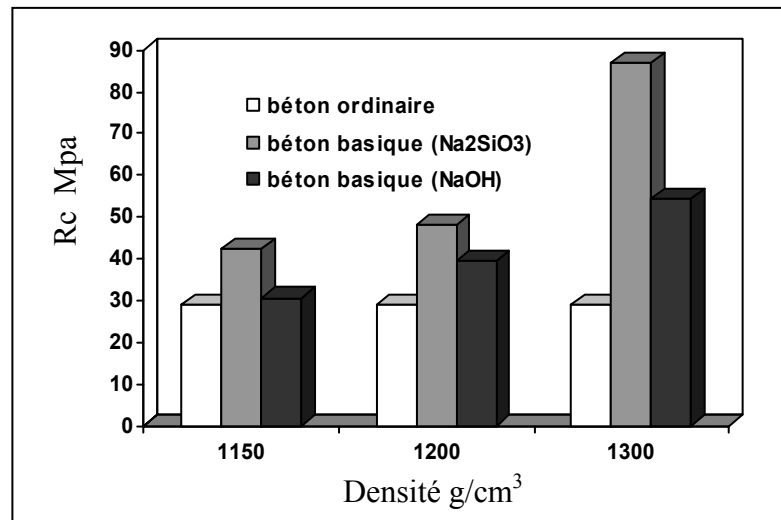


Figure 2.22 : la résistance mécanique en compression d'un béton basique en fonction de la densité de l'activant. (Mezghiche, 1995).

Il faut noter ici que les bétons basiques ont la capacité de durcir à des températures négatives (la formation de la structure se ralentit).

2.11.2 La perméabilité du béton

La pénétration des substances agressives, au sein du béton dépend de sa perméabilité, par conséquent par approximation sur sa porosité. Des résultats d'études effectuées sur les pâtes permettant de mettre en évidence les propriétés des additions :

- La substitution partielle du ciment par du laitier au moins (50 % par poids de ciment) et pour un même rapport Eau/Liant, on observe après 28 jours une réduction de la perméabilité et de la diffusivité par un facteur de l'ordre de 10 en comparaison avec un ciment portland ordinaire.

Les bétons basiques se caractérisent par une perméabilité moindre à l'eau par rapport au béton ordinaire.

2.11.3 La résistance au gel dégel

Quand la température du béton descend au dessus de 0°C, l'eau contenue dans les pores capillaires de la pâte de ciment gèle. Puisque le volume de la glace est plus grand que celui de l'eau, les pores capillaires d'eau sont soumis à une pression, et le béton a tendance à

se gonfler. Si les contraintes ainsi engendrées ne peuvent être absorbées par la résistance à la traction, le béton se fissure.

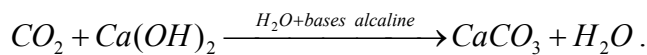
Les ciments de laitier résistent au cycle de gel et de dégel, ceci grâce à l'absence de la chaux libre, laquelle faciliterait la désagrégation sous les modifications de volume dues à la présence d'eau alternativement congelée et liquide.

Les bétons basiques résistent à l'action de gel et dégel. Cette résistance au gel atteint 1100 cycles (Chtchelotchnye et al, 1979).

2.11.4 La carbonatation

L'air contient de dioxyde de carbone à un taux moyen de 0,03 % en volume.

La carbonatation des composés hydratés du ciment par le dioxyde de carbone de l'air réduit le PH de la solution interstitielle. Le dioxyde de carbone réagit avec les différents hydrates et principalement la portlandite (Ca(OH)₂).



Les autres hydrates (aluminates et silicates) donnent également du carbonate de calcium.

La capacité de fixation du dioxyde de carbone dépend directement de la quantité d'alcalins présentant dans le ciment (Kobayaski et Uno, 1990).

Les ajouts de laitier accroissent de façon significative la carbonatation par rapport au béton portland (Litvan et Meyer, 1986).

L'effet d'une cure humide prolongée est particulièrement bénéfique lorsque les ciments contiennent un pourcentage élevé en laitier supérieur à 50 %.

Le béton de laitier présente un taux élevé de carbonatation par rapport au béton portland, ce qui est lié d'abord à la faible teneur du ciment de laitier en chaux qui diminue rapidement, et ensuite à la chaux libre (Ca(OH)₂) qui se carbonate pour donner un carbonate de calcium volumineux qui remplit partiellement les pores du ciment au laitier, par contre dans le ciment portland, la (Ca(OH)₂) se trouve en grande quantité, donc après la carbonatation, les pores se trouvent remplis par le carbonate de calcium, ce qui réduit la porosité du béton portland. (Bijen et al, 1989)

La figure (2.23) présente la profondeur de la carbonatation dans un béton à portland et un béton au laitier (E/C = 0,53).

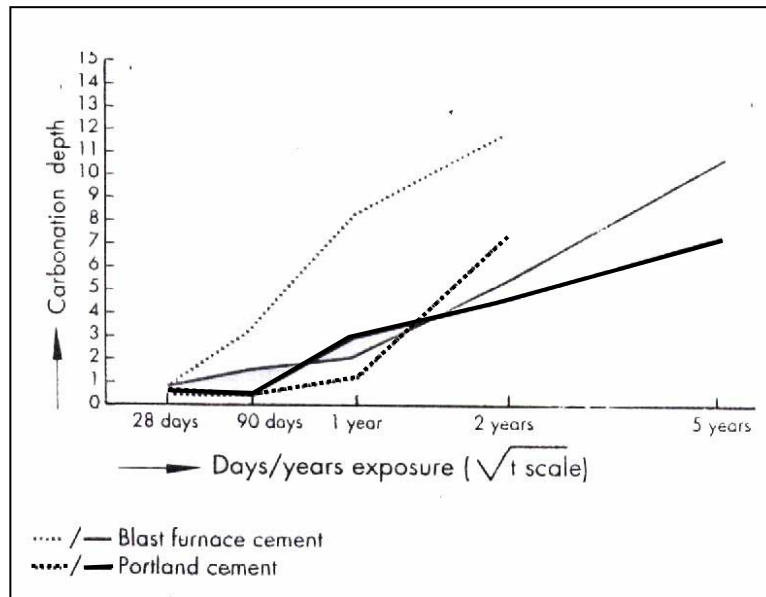


Figure 2.23 : La profondeur de carbonatation en fonction de l'âge des bétons l'un de laitier et l'autre ordinaire. (Bijen, 1966).

2.11.5 La corrosion

L'une des causes principales de la dégradation des ouvrages en béton armé est la corrosion des armatures, cette dernière est sensiblement aggravée par la présence d'agents agressifs tels que les chlorures, les sulfates, ... la destruction de la couche passive et l'attaque du métal s'effectue par la création de piles électro-chimiques sur l'armature, conduisant progressivement à la dissolution du métal et la formation des ions ferreux, l'hydrolyse de ces derniers entraîne l'acidification du milieu, et la formation d'hydroxydes ferreux instables dont l'évolution provoque la rouille. (Komar, 1980)

Quelque soit le ciment utilisé, il se forme une couche passive d'oxyde à la surface de l'acier qui maintient le métal dans un état stable.

Le laitier du haut fourneau consomme d'avantage les alcalins, mais le PH est encore suffisant pour assurer la stabilité de la couche passive (Longuet et al, 1973)

L'alcalinité offerte par le laitier protège l'acier, de même la diffusion généralement lente des chlorures dans le béton au laitier présente des avantages.

Le tableau 2.5 présente la diffusion des chlorures dans la pâte, mortier et béton de laitier, et ceux à portland. (Bijen, 1996)

Tableau 2.5 : la diffusion des chlorures dans les ciments portland et ciments au laitier :

Matériau	E/C	Pourcentage du laitier	Ciment au laitier D.10 ⁻¹² m ² /s	Ciment Portland D.10 ⁻¹² m ² /s
Pâte	0.50	65 %	0.4	4.5
Béton	0.49	50 %	0.5	7.5
Béton	0.50	70 %	0.02	2.4
Pâte	0.60	80 %	0.06	6.2
Mortier	0.50	75 %	0.04	3.0

La diffusion des chlorures dans les mortiers et bétons au laitier est très lente par rapport au béton ordinaire, ce qui est lié à l'imperméabilité très élevée des aluminates tricalciques (C₃A) dans le ciment au laitier, les ions de chlorures réagissent avec les C₃A même à l'état solide, en formant des ions non disponibles pour la corrosion.

Plusieurs études ont traité la corrosion des aciers dans les bétons au laitier, (Efes, 1980) et (Mather, 1957) ont trouvé que les barres d'aciers enrobées dans un ciment au laitier présentent une corrosion moindre par rapport au béton ordinaire, ils ont expliqué que le taux de diffusion bas des chlorures dans le ciment au laitier était la cause.

Par contre (Hope et Alan, 1986) ont montré que la corrosion augmente dans le béton au laitier frais cette corrosion augmente avec l'augmentation de la teneur en laitier accompagnée par un taux bas de diffusion des chlorures, et que la corrosion dans le béton au laitier est influencée par les conditions ambiantes en comparaison avec le béton portland.

Le béton basique se distingue par une résistance contre la corrosion, du fait que les activants (les composés alcalins) présentent l'avantage de ne pas entraîner la corrosion des armatures d'aciers (Venuat, 1984) et (Mezghiche, 1989).

2.11.6 La résistance aux milieux agressifs

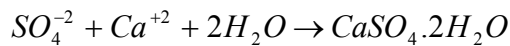
Le béton est d'autant plus résistant que le ciment libère moins de portlandite. Les bétons du ciment portland riches en chaux sont plus sensibles à l'altération que les bétons du ciment au laitier. (Hermann, 1995).

2.11.6.1 Eaux contenant des sulfates

Les ciments au laitier ont généralement un bon comportement dans les eaux sulfatées ce qui peut être expliqué par :

- La réduction de la teneur en chaux et en C₃A dans le ciment au laitier. (Bakker, 1980).

- Le taux de la pénétration des sulfates dans le béton du laitier est moins élevé par rapport au béton portland.
- L'accroissement de la compacité des hydrates accompagné avec une diminution du volume poreux pouvant atteindre 25 % dans le cas des fortes additions en laitier.
- La formation d'une quantité moindre de l'étringite, avec un développement très lent, selon la réaction suivante :



- Le mode de la cristallisation de l'étringite :

La zone interfaciale autour des granulats est très mince dans le béton au laitier, d'où l'espace de la cristallisation de l'étringite autour des granulats est limité. (Léa, 1971)

2.11.6.2 Eaux contenant des chlorures

Les alcalis passant en solution des bétons à base du laitier s'opposent à la pénétration d'ions de chlorures, contrairement au ciment portland. Du fait que le laitier est capable d'immobiliser (dans les silicates et les aluminates) une quantité de chlorures (Cl⁻) plus grande que celle dans le ciment portland. Ainsi que la diffusion des Cl⁻ est ralentie dans le cas des bétons au laitier. (Bijen, 1996).

Les bétons basiques résistent aux milieux d'attaques. L'immersion des éprouvettes dans des solutions agressives contenant respectivement :

0,1 % HCl - 5 % Na₂SO₄ - 3 % MgSO₄ - 5 % CaSO₄ et un milieu acide présentant un PH =3. N'ont pas pratiquement d'effet sur le béton basique (Gontcharov et al, 1973).

2.11.7 Alkali silice réaction

Le ciment au laitier est recommandé dans le cas des granulats présentant une alcali – réaction.

Le laitier est un stabilisateur d'expansion dans le cas des granulats siliceux réactifs. Les essais ont montré qu'un ciment à 70 % du laitier pouvait contenir 2 % d'alcalis solubles sans risque sérieux, alors que la limite est de 0,6 % dans le cas du ciment portland. (Venuat, 1984)

Les facteurs suivants contribuent au favorable comportement du ciment au laitier face à l'alcali –réaction :

- En général l'alcalinité (OH⁻)des pores interstitiels est inférieure.

- La mobilité des ions est très réduite.
- La petite quantité de la chaux disponible : la chaux libre est considérée comme un facteur essentiel pour l'expansion due à l'alcali réaction des alcalis passant en solution.

2.12 CONCLUSION

selon (Nkinamubanzi et Aitcin, 1999). Les bénéfices qui pourraient être tirés en utilisant les ciments de laitiers sont nombreux :

- Ecologiques et environnementaux (utilisation d'un sous produit, diminution de l'émission de CO₂).
- Economiques (coût du laitier sont les coûts de transport et de manipulation, économie des coûts de combustible pour la production de la même quantité du ciment).
- Amélioration des propriétés du béton frais et durci (moins de chaleur dégagée : très important dans les bétons de masse pour empêcher les contraintes thermiques qui peuvent provoquer la formation des fissures).
- Durabilité largement améliorée (des résistances élevées et une perméabilité plus faible).