SUJET DE THESE : Influence des laitiers sur la durabilité des matériaux cimentaires : couplage avec l'hydratation

Doctorant : Sylvain STEPHANT	**Financement :** CEA-Areva
Responsable CEA : Laure CHOMAT	**Université d'inscription :** Université de Bourgogne
Directeur universitaire : André NONAT	**Ecole doctorale et DEA :** Ecole doctorale Carnot Pasteur
Laboratoire d'accueil : LECBA	**Date de début de thèse :** 12/11/2012

1 Contexte

Les laitiers de haut-fourneau sont de plus en plus utilisés pour remplacer une partie du clinker des ciments (composant de base du ciment Portland). L'une des conséquences de cette substitution est la modification des propriétés de durabilité (porosité, état hydrique, transport gazeux…) du matériau. Ces propriétés sont établies durant l'hydratation (terme désignant l'ensemble des réactions de dissolution des anhydres et de précipitation de phases hydratées).

2 Objectif

L'objectif de ce projet est de relier l'hydratation des ciments au laitier à l'évolution de la structure poreuse et à certaines propriétés de durabilité du matériau telles que le coefficient de diffusion en phase gazeuse.

3 Approches

Pour cette étude, trois ciments commerciaux avec des quantités variables du même laitier (0 % ; 61 % ; 80 %) ont été considérés. Ces matériaux ont été caractérisés après différents temps d'hydratation, allant de 1 jour à 2 ans. Pour chacune de ces échéances, la quantité de phases anhydres dissoutes a été quantifiée par RMN du silicium afin de déterminer un degré d'hydratation. Ces mesures ont ensuite été associées à la caractérisation de la porosité (porosité à l'eau et au mercure), de la composition minéralogique (diffraction des rayons X et analyse thermogravimétrique) et de l'état hydrique du matériau (décrit par la répartition de l'eau sous différents états : eau combinée dans les hydrates, eau présente dans les pores capillaires, etc…). La contraction chimique, qui désigne la différence de volume entre les réactifs et les hydrates, est également étudiée pour déterminer le degré de saturation du matériau. Un modèle d'hydratation, basé sur des bilans réactionnels, est utilisé pour mettre en cohérence l'ensemble de ces résultats et discuter des réactions chimiques mises en jeu lors de l'hydratation.

4 Résultats

Les mesures du degré d'hydratation du laitier montrent une vitesse d'hydratation de ce composé beaucoup plus faible que celle du clinker. A 1 an d'hydratation, le ciment contenant 80 % de laitier est hydraté à 50 % alors que le ciment CEM I (ciment sans laitier) a réagi à

95 %. La quantité d'hydrates formés par les ciments au laitier est donc plus faible à un temps d'hydratation donné, ce qui explique pourquoi la porosité mesurée est plus importante pour ces matériaux. En effet, la porosité du ciment avec 80 % de laitier, à 1 an d'hydratation, contient environ 10 % de plus de volume poreux que le ciment sans laitier. A l'inverse, la contraction chimique et l'eau liée sont beaucoup plus faibles pour les ciments au laitier puisqu'il y a moins d'hydrates. Par exemple, pour le ciment contenant 80 % de laitier la quantité d'eau liée est deux fois moins importante que pour le ciment CEM I après 2 ans d'hydratation.
Mise à part la portlandite, la composition minéralogique des pâtes de ciment étudiées est similaire. En effet, cet hydrate est uniquement produit par le clinker ce qui explique qu'il y en a très peu dans le ciment avec 80 % de laitier (5 fois moins que dans le ciment CEM I). De plus, l'hydratation du laitier provoque la dissolution de cet hydrate. Cependant, aucune diminution de la quantité de portlandite n'a encore été mise en évidence, ce qui témoigne de la faible réactivité du laitier.
A partir de l'analyse minéralogie et du modèle d'hydratation développé par Chen[1], des bilans réactionnels ont été établis, ce qui a permis d'estimer la porosité et la contraction chimique pour un degré d'hydratation donné. La différence entre les résultats du modèle et les essais expérimentaux n'excèdent pas 20 %. Un écart plus important a été observé sur le volume d'eau liée. Ces écarts sont probablement dus aux hypothèses faites sur les bilans réactionnels et la stœchiométrie des phases hydratés (principalement des C-S-H).
Pour améliorer ce modèle d'hydratation :

- De nouveaux bilans réactionnels devraient être ajoutés. Par exemple, la présence de monosulfoaluminate de calcium n'est pas prise en compte pour les ciments au laitier.
- Des degrés d'hydratation spécifique aux différents éléments du laitier pourraient être considérés. En effet, il est a été observé que la dissolution du laitier est incongruente.
- Des cinétiques d'hydratation pourraient être ajoutées pour décrire l'évolution des matériaux au cours du temps.

5 Conclusion

Au cours de cette étude, il a été observé que la porosité des matériaux cimentaires augmentée avec la teneur en laitier, à l'inverse du volume de contraction chimique et d'eau liée. Ces constatations s'expliquent par le faire que moins d'hydrates sont formés car la vitesse d'hydratation du laitier est beaucoup plus faible que celle du clinker. Cette faible réactivité est corroborée par le fait que la quantité de portlandite dans les ciments au laitier n'a pas diminué après 1 an d'hydratation.
Un modèle d'hydratation a permis de mettre en cohérence les résultats expérimentaux. En effet, ce dernier permet, pour un degré d'hydratation donné, d'estimer la porosité et le volume de contraction chimique. L'écart entre les résultats du modèle et des essais ne dépasse pas 20 %. Pour améliorer la précision du modèle il faudrait ajouter plusieurs réactions bilan pour considérer des phases qui étaient jusqu'à présent négligées. De plus, des cinétiques d'hydratation pourraient également être ajoutées au modèle pour décrire l'évolution des ciments au laitier au cours du temps.

6 Références des publications

Stephant S., Chomat L., Nonat A., Charpentier T. *Study of the hydration of cement with high slag content*. ACCSC, Sheffield 2014

Stephant S., Chomat L., Nonat A., Charpentier T. *Influence of the slag content on the hydration of blended cement*. ICCC, Beijing 2015 (A venir)

[1] W. Chen and H. J. H. Brouwers, "The Hydration of Slag, Part 2: Reaction Models for Blended Cement," *Journal of Materials Science* 42, no. 2 (November 18, 2006): 444–64.