
Influence de la substitution partielle de la chaux par le laitier granulé sur les phases formées en autoclave : cas des briques silico-calcaires

Nourredine Arabi^{1*}, Raoul Jauberthie², Asma Sellami¹

¹Laboratoire de génie civil, Université Badji Mokhtar Annaba, PB 12 Annaba 23000, Algérie.

²Laboratoire GCGM, INSA de Rennes, 20 avenue de Buttes de Coësmes, 35043 Rennes, France

* nourredine_arabi@yahoo.fr

RÉSUMÉ. Les caractéristiques mécaniques des briques silico-calcaires fabriquées par autoclavage sous différentes conditions et incorporation de laitier granulé ont été étudiées précédemment. Dans cette étude, est établie la relation entre la structure, les phases formées et les résistances. La chaux est partiellement remplacée par du laitier granulé. Les résultats obtenus, font apparaître une baisse de la résistance à la compression lors de la substitution de chaux par le laitier. L'analyse des produits de réaction composés essentiellement de tobermorite 11Å et de xonotlite permet d'interpréter cette baisse. L'augmentation de la température de synthèse favorise la formation de la xonotlite aux dépens de la tobermorite. Par sa composition de structure amorphe, le laitier granulé ne dégage pas de nouvelles phases d'hydrates distinctes. Les analyses de microstructures permettent d'expliquer les évolutions de phases obtenues lors de l'autoclavage.

ABSTRACT. The mechanical properties of sand-lime bricks produced by autoclaving under different conditions and incorporation of granulated slag have been investigated previously. In this study, the relationship is established between the structure, the phases formed and the strengths. Hydrated lime was progressively substituted by granulated slag. The results showed a decrease in compressive strength due to the substitution. The micro-structure analysis showed that reaction products consist mainly of 11 Å tobermorite and xonotlite. Also, when increasing the autoclave temperature, it results in an increase in xonotlite relative to tobermorite. It is also observed that the amorphous composition of granulated blast-furnace slag does not release new distinct phases of hydrates. The micro-structures analyses permit to explain the evolution of phases obtained during autoclaving.

MOTS-CLÉS : Briques silico-calcaires ; Laitier granulé de haut fourneau ; Autoclavage.

KEYWORDS : Sand-lime bricks ; Granulated blast-furnace slag ; Autoclaving

1. Introduction

La technique d'étuvage par autoclavage à vapeur saturante permet d'obtenir en une dizaine d'heures, par réaction hydrothermale d'un mélange chaux-sable, des matériaux aux caractéristiques durables et avec un emploi immédiat (Aitken *et al.*, 1960). En conditions ambiantes, la cinétique est nettement plus faible et le durcissement sera obtenu après plusieurs mois. A des températures de 170 à 200°C et à pression de vapeur saturante, le quartz finement broyé qui était insoluble à température ambiante, devient chimiquement plus actif et réagit avec la chaux éteinte " Ca(OH)_2 " donnant ainsi des hydrosilicates de calcium solides et résistants, insolubles dans l'eau (Konto, 1965). Ces phases sont souvent regroupées sous l'appellation tobermorites. Les plus connues sont les tobermorites à 9, 10, 11, 14Å, avec les appellations 'normales' ou 'anormales' et des rapports Ca/Si de 0,8 à 1 (Diamond, 1964; El-Hemaley *et al.*, 1977 ; Taylor, 1997). Des phases voisines, cristallisées, pseudo cristallines ou amorphes sont présentes lors de la prise des ciments, elles ont l'appellation CSH.

Par sa composition chimique voisine de celle du ciment, le laitier granulé de haut fourneau peut constituer une alternative à la chaux dans les matériaux silico-calcaires. La méthode de refroidissement rapide lui confère une structure vitreuse métastable, il a la faculté de réagir avec la chaux dans des conditions spécifiques (Rompaey, 2006). Le laitier granulé possède des propriétés hydrauliques latentes, ses composés sont considérés comme matières à durcissement lent car peu réactifs à l'égard de l'eau à la température ambiante (Behim *et al.*, 2002). Une activation chimique, sulfatique ou alcaline est nécessaire pour démarrer la germination (Jimenez *et al.*, 1998). Outre cela, le laitier peut aussi devenir réactif par activation thermique : étuvage ou autoclavage (Barnett *et al.*, 2006).

En présence d'addition de chaux ou de ciment, la cinétique est bien évidemment accélérée par augmentation de la température. Entre 170 et 200°C, le laitier granulé qui avait une structure amorphe se transforme en nouvelles phases qui correspondent à la hibschite ($\text{Ca}_3\text{Al}_2(\text{SiO}_4)_3\text{x}(\text{OH})_{4\text{x}(\text{x}=0.2-1.5)}$) et en tobermorite 11Å ($5\text{CaO} \cdot 6\text{SiO}_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$) (Jing *et al.*, 2008).

Dans ce travail, les briques silico calcaires sont préparées par étuvage de chaux et de sable quartzeux en présence d'eau en excès. La chaux est partiellement remplacée par du laitier granulé produit par l'entreprise ArcelorMittal d'El Hadjar (Algérie). Cette substitution est fixée à 40 % et à 60%, la réaction se fait à différentes températures et à pression de vapeur saturante. Les analyses par diffraction X, les observations au microscope électronique à balayage couplé à des micro-analyses EDS permettent d'expliquer les évolutions de phases obtenues lors de l'autoclavage.

2. Expérimentation

2.1. Matériaux utilisés

2.1.1. Le laitier granulé

Le laitier granulé obtenu par trempe rapide est fourni par le haut fourneau ArcelorMittal d'El Hadjar (Algérie). Il se présente sous forme de sable de granulométrie 0-5 mm et de couleur gris clair. Sa composition chimique est donnée dans le tableau 1 et sa structure est presque entièrement amorphe comme l'illustre la diffraction X présentée par la figure 1 où les pics sont difficilement identifiables. Une bande angulaire comprise entre 25 et 35° (2θ) est attribuée à une proportion importante de verre (amorphe). Toutefois, des traces de mellilite, de merwinite et probablement de la monticellite à la position 2θ=27,7°, identifiables sur des portions de laitier mieux cristallisé : certains agglomérats de laitier ont subi probablement une cristallisation partielle. En plus de ces minéraux, on peut noter la présence de quelques traces de quartz, de calcite et d'oxyde de fer dans ce même laitier.

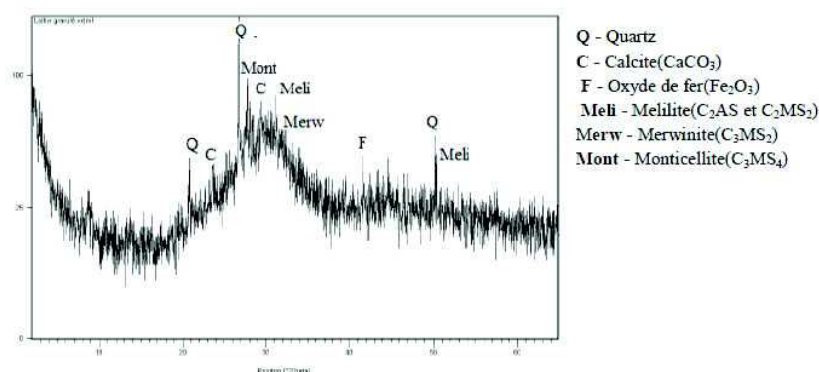


Figure 1. Diagramme de diffraction des rayons X du laitier granulé d'El-Hadjar

2.1.2. La chaux éteinte

La chaux vive provenant du four à chaux du Complexe Sidérurgie ArcelorMittal d'El Hadjar (Algérie), a subi une extinction et une trituration avant son utilisation. Sa composition chimique est exposée dans le tableau 1. Celle-ci permet de la classer en chaux calcique. L'analyse en diffraction X (figure 2) montre une composition minéralogique de la chaux éteinte essentiellement constituée de portlandite $\text{Ca}(\text{OH})_2$. La présence de calcite est aussi mentionnée, elle est issue d'une probable carbonatation de la portlandite. La brucite $\text{Mg}(\text{OH})_2$ (hydroxyde de magnésium) est également relevée : le calcaire devait être légèrement dolomitique.

Influence de la substitution partielle de la chaux par le laitier sur les phases en autoclave

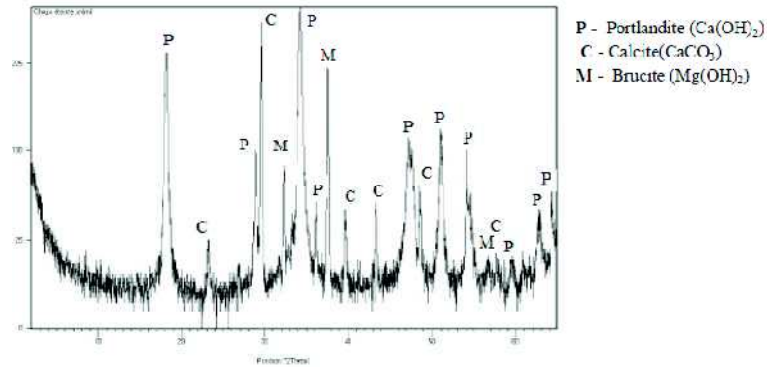


Figure 2. Diagramme de diffraction des rayons X de la chaux éteinte

2.1.3. Le sable

Le sable employé est un sable siliceux de dune de la région d'El-Kala à l'extrême Est Algérien. Il est broyé jusqu'à une surface spécifique de 2325 cm²/g. Sa composition chimique est représentée dans le tableau 1.

	Laitier granulé	Chaux éteinte	Sable
SiO ₂	35,68	0,54	96,1
CaO	42,17	70,53	0,18
MgO	7,49	1,16	0,9
Al ₂ O ₃	7,92	-	1,7
Fe ₂ O ₃	0,5	0,28	0,83
TiO ₂	0,29	-	-
MnO	3,04	-	-
K ₂ O	0,51	-	0,29
Na ₂ O	0,29	-	-
BaO	1,74	-	-
P.F	-	25,35	-

Tableau 1. Compositions chimiques des matériaux utilisés

2,2, Méthodologie d'essais

Des éprouvettes cylindriques de dimensions (Ø=50mm, élancement 2) ont été conçues pour cette étude. Suivant l'étude précédente (Arabi, 1988), la composition de base du mélange est fixée à 20% de chaux éteinte et 80% de sable broyé. Le mélange est humidifié par l'eau à une teneur de 10% du mélange sec, celle-ci reste constante pour les trois mélanges. Le laitier granulé broyé jusqu'à une surface spécifique 3500 cm²/g, remplace partiellement la chaux éteinte. Le moulage des éprouvettes est réalisé par pressage à une pression de compactage de 20 MPa et le démoulage se fait par extrusion. Les échantillons sont traités dans un autoclave pour

deux pressions de vapeur saturante 1,0 et 1,8 MPa correspondant à des températures 176 et 204°C respectivement. Le cycle de traitement en autoclave est de 10 heures (2+6+2): 2 heures de montée en température suivie d'un maintien à température constante pendant 6 heures et 2 heures de refroidissement ventilé.

La composition des phases des produits autoclavés est déterminée par diffraction X sur un diffractomètre de type Philips PW3710 (rayonnement Cu-K α filtré). La microstructure des produits est également examinée au microscope électronique à balayage conventionnel JEOL JSM 6400, couplé à un spectromètre à dispersion d'énergie OXFORD Link INCA pour lamicro-analyse. Un MEB à effet de champ est également utilisé ; de type JSM 6301F, il est destiné à l'observation d'échantillons.

3, Interprétation des Résultats

Les résultats des essais mécaniques (tableau 2) ont montré que :

- Si la quantité de chaux diminue (la quantité de laitier croit) les résistances en compression diminuent.
- L'augmentation de la température est accompagnée d'un accroissement de la résistance.

Mélanges	Autoclavage à 176°C	Autoclavage à 204°C
Sable + Chaux(100%)	36,4 MPa	45,15 MPa
Sable + Chaux(60%)+ Laitier(40%)	27,6 MPa	36,75 MPa
Sable + Chaux(40%)+ Laitier(60%)	24,2 MPa	30,75MPa

Tableau 2.*Résistance en compression*

Comme l'ont bien révélé de nombreux auteurs (Hong *et al.*, 2004 ;Black *et al.*, 2009), le système CaO-SiO₂-H₂O en conditions hydrothermiques conduit à la formation de très nombreuses phases différentes suivant le rapport Ca/Si, la température, la pression et la durée de réaction. La présence du laitier granulé introduit des atomes autres que Ca et Si dans le milieu réactionnel. Il apporte notamment Al et Mg qui influencent la formation des silicates de chaux : 'tobermorite alumineuse anormale'.

La figure 3 représente les diagrammes de diffraction X des produits synthétisés à l'autoclave à la température de 176°C. Les raies de diffractions des tobermorite et xonotlite sont très faibles, difficilement visibles au-dessus du bruit de fond. Néanmoins, l'intensité croit avec la présence de laitier. Des remarques similaires sont applicables sur les produits traités hydro thermiquement à 204°C visualisés sur la figure 4. Ces silicates de chaux hydratés sont vraisemblablement en trop faible quantité pour donner des intensités nettes, ils sont masqués par la présence de quartz

Influence de la substitution partielle de la chaux par le laitier sur les phases en autoclave

(sable du mélange). Il est aussi à noter que la portlandite est toujours difficilement visible mais son intensité décroît lorsque la quantité de laitier croît et, par là même, lorsque tobermorite et xonotlite augmentent. Elle est présente pour les 2 températures de synthèse dans les échantillons ne contenant pas de laitier. La présence de ce dernier n'a pas donné de nouvelles phases d'hydrates distinctes sur les diagrammes de diffraction X. Cependant, les raies de diffractions du quartz augmentent d'intensité.

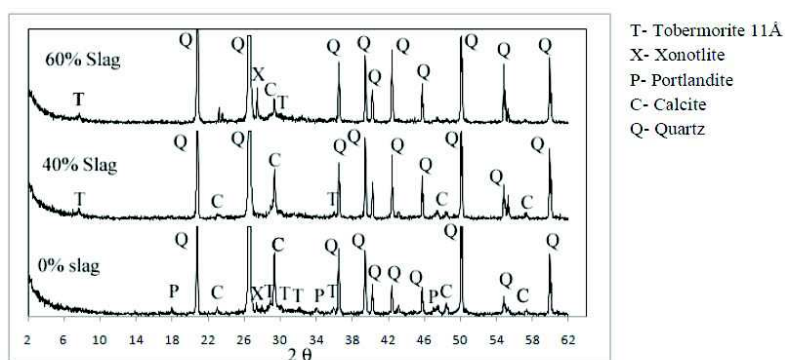


Figure 3. Diffraction X des mélanges aux substitutions 0 ; 40 et 60% en laitiers, synthétisés à la pression de 1,0 MPa (176°C).

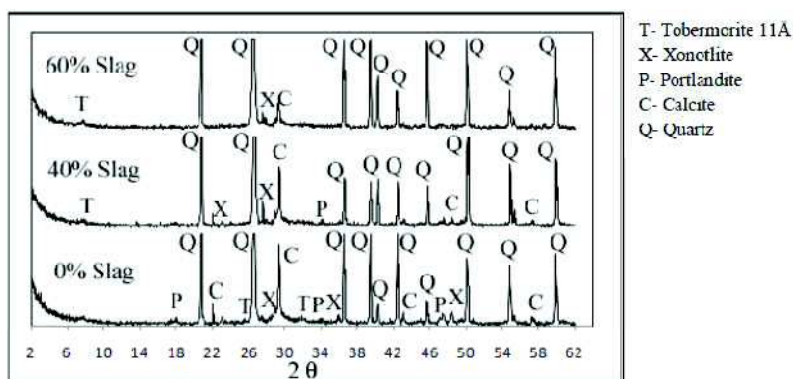


Figure 4. Diffraction X des mélanges aux substitutions 0 ; 40 et 60% en laitier, synthétisés à la pression de 1,8 MPa (204°C).

Les observations au microscope électronique permettent de mieux apprécier les nouvelles phases formées (photos de la figure 5). Le produit de la figure 5a est synthétisé à 1,0 MPa avec uniquement sable et chaux sans laitier. Les plaquettes sont les formes habituelles de la tobermorite. Elles tendent à envahir les fissures et se clivent légèrement dans certains cas.

Pour une même composition mais avec une pression de 1,8 MPa, les clivages sont nettement plus marqués (figure5b). Cette fissuration est habituelle lors de la transformation de plaquettes de tobermorite en lattes de xonotlite (il y a conservation de certains éléments de la maille élémentaire d'un cristal à l'autre).

La présence de 40% de laitier en substitution de la chaux ne perturbe pas fondamentalement l'aspect lors de synthèse à 1,0 MPa (figure5c). Par contre, à 1,8 MPa (figure5d), la formation de fibres est nettement plus importante.

Enfin, avec 60% de laitier pour les deux pressions de synthèse, l'ensemble est fibré (figures5e et 5f). Les fibres se forment sur la particule de laitier et progressent dans la porosité.

Les microanalyses complémentaires ne permettent pas de lever l'ambiguïté : tobermorite en fibres ou xonotlite. Le rapport atomique Ca/Si est toujours voisin de 1 (figures6 à 9).

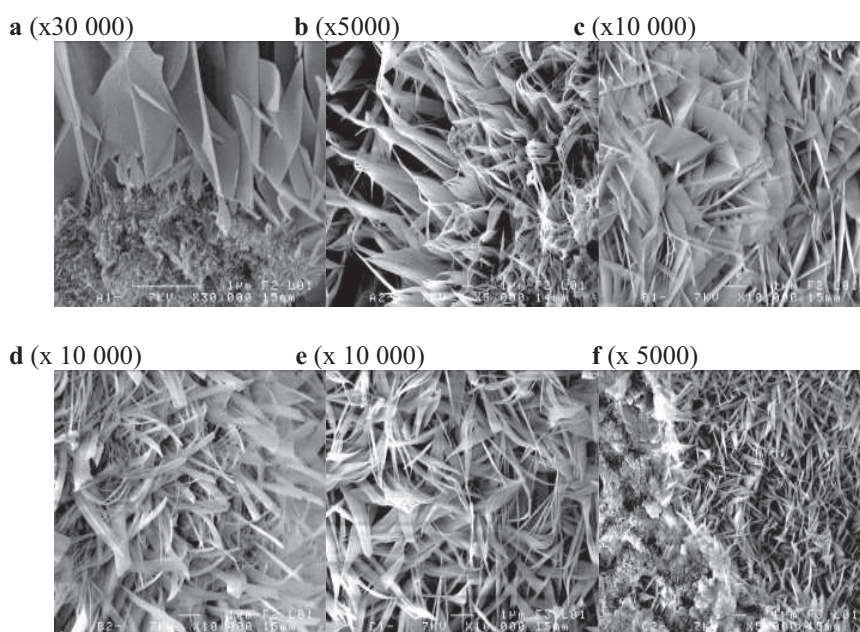


Figure 5. Observations au MEB des mélanges synthétisés dans l'autoclave

Influence de la substitution partielle de la chaux par le laitier sur les phases en autoclave

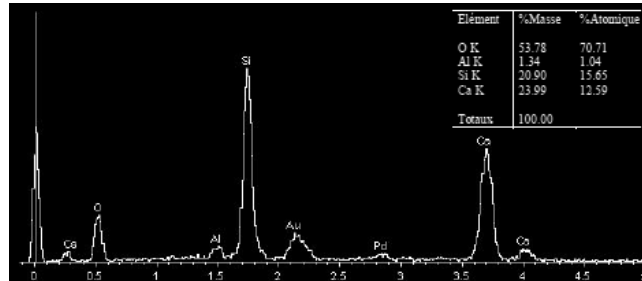


Figure 6. Echantillon à 0% de laitier synthétisé à la pression de 1,0 MPa

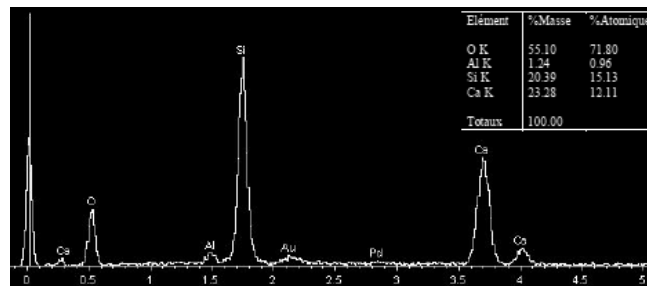


Figure 7. Echantillon à 40% de laitier synthétisé à la pression de 1,0 MPa

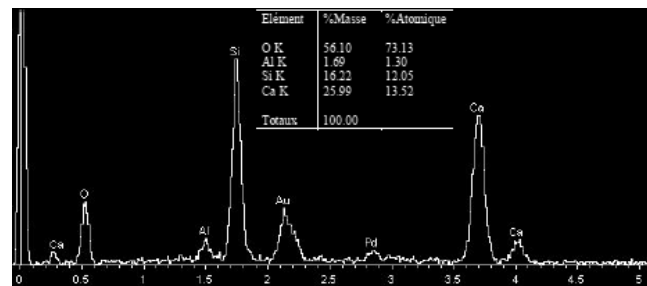


Figure 8. Echantillon à 40% de laitier synthétisé à la pression de 1,8 MPa

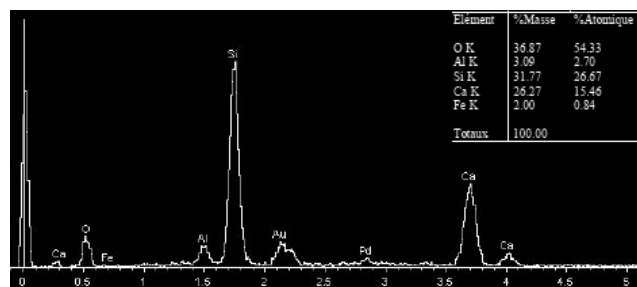


Figure 9. Echantillon à 60% de laitier synthétisé à la pression de 1,8 MPa

4. Conclusion

Cette étude a montré la complexité du système CaO-SiO₂-H₂O en réaction hydrothermale et à pression de vapeur saturante. La présence du laitier de structure quasi entièrement amorphe dans des conditions similaires ne fait qu'accentuer la complexité.

La formation d'hydrates nécessite une concentration assez forte en ions calcium, la présence de chaux s'avère indispensable comme activateur du laitier.

Une augmentation de la température de cure aux environs de 200°C favorise la rupture des phases constituées puis une recristallisation en d'autres phases de caractéristiques mécaniques moindres, Le cas est observé sur les photos MEB par la transformation de la tobermorite de morphologie dense en xonotlite en forme de lattes morcelées. La formation de tobermorite n'est pas en quantité suffisante pour apparaître de manière distincte sur la diffraction X, alors que les photos MEB la mettent nettement en évidence.

Présence de quantités excessives de quartz affecte la formation de la tobermorite. Ces excès sont introduits par le laitier granulé, les raies de diffraction du quartz augmentent d'intensités. Le degré de remplissage des cristaux formés se font plus rares dans le corps solidifié, conduisant ainsi à la diminution de sa résistance mécanique.

Remerciements

Les auteurs expriment leurs remerciements à Joseph Le Lannic (CMEBA, Université Rennes1) pour son assistance dans la réalisation des essais au MEB.

5. Bibliographie

- Aitken A., Taylor H.F.W., « Hydrothermal reactions in lime-quartz pastes », *J. Appl. Chem.*, vol.10, 1960, p. 7-15.
- Arabi N., Etude des briques silico-calcaires à base de laitier granulé, Thèse de Magister, Université d'Annaba, 1988.
- Barnett S.J., Soutsos M. N., Millard S.G., Bungey J.H., « Strength development of mortars containing ground granulated blast-furnace slag: Effect of curing temperature and determination of apparent activation energies », *Cem. Concr. Res.*, vol.36, 2006, p. 434 – 440,
- Behim M., Redjel B., Jauberthie R., « Réactivité du laitier de haut fourneau d'Annaba en substitution partielle du ciment », *Journal de Physiques IV*, vol.12, 2002, p. 223-228.
- Black L., Garbev K., Stumm A., « Structure bonding and morphology of Hydrothermally-Synthesised Xonotlite », *Advances in Applied Ceramics*, vol.108, n°3, 2009, p. 137-144.

Influence de la substitution partielle de la chaux par le laitier sur les phases en autoclave

- Diamond S., « Coordination of substituted aluminum in tobermorite », *Journal of the American Ceramic Society*, vol. 47, n°11, 1964, p. 593-594.
- El-Hemaly S. A. S., Mitsuda T., Taylor H.F.W., « Synthesis of normal and anomalous tobermorite », *Cem, Concr, Res*, vol.7, 1977, p. 429-432.
- Hong S.Y., Glasser F.P., « Phase relations in the CaO-SiO₂-H₂O system to 200°C at saturated steam pressure », *Cem, Concr, Res*, vol. 34, 2004, p. 1529-1534.
- Jimenez A. F., Fuetas F., Arteaga A., « Determination of kinetic equations of alkaline activation of blast furnace slag by means calorimetric data », *Journal of Thermal Analysis*, vol. 52, 1998, p. 945-955.
- Jing Z., Jin F., Hashida T., Yamasaki N., Ishida E.H., « Influence of tobermorite formation on mechanical properties of hydrothermally solidified blast furnace slag », *J, Mater, Sci*, vol. 43, 2008, p. 2356-2361.
- Konto R., « Kinetic study on hydrothermal reaction between lime and silica », *In Proceedings of the 1st International Symposium on Autoclaved Calcium Silicate Building Products, Soc, Chem, Ind.*, London, 1965, p. 92-97.
- Taylor H.F.W., *The Chemistry of Cement*, Thomas Telford, London, 1997.
- Van Rompaey G., Etude de la réactivité des ciments riches en laitier, à basse température et à temps court, sans ajout chloruré, Thèse de Doctorat, Université Libre de Bruxelles, 2006.