

Douai, France
03-04 juillet 2014

MESURES DE DEGRE DE REACTION D'ADDITIONS MINERALES POUR LE DEVELOPPEMENT DE FORMULATIONS CIMENTAIRES

C. Patapy^a, G. Sant^b, K. L. Scrivener^c

^aLaboratoire Matériaux et Durabilité des Constructions, INSA - Université Paul Sabatier, Toulouse,

^bLaboratory for the Chemistry of Construction Materials, University of California, Los-Angeles, USA

^cLaboratoire des Matériaux de Construction, EPFL, Lausanne, Suisse

RÉSUMÉ : Les propriétés mécaniques en compression sont largement utilisées pour mesurer la qualité des bétons. Ces mesures ne donnent qu'une information très indirecte sur la réactivité de chacun des constituants des liants et en particulier sur celle des additions minérales utilisées. Cette information est pourtant nécessaire au développement de modèles numériques prédictifs en vue d'optimiser de manière systématique les propriétés finales (mécaniques, durabilité,...) des liants composés. Cet article présente l'exemple d'une approche multi-méthode afin de lier la nature physico-chimique et le degré de réaction de laitiers de haut fourneau aux propriétés mécaniques dans différents systèmes Portland-laitiers de haut fourneau. La calorimétrie isotherme et la microscopie électronique à balayage couplée à l'EDS sont utilisées pour quantifier le degré de réaction du laitier.

1. INTRODUCTION

Les additions minérales sont utilisées en combinaison avec les ciments Portland pour former des CEM II/III. Ces ajouts réduisent la quantité d'énergie nécessaire à la fabrication des liants ainsi que leur empreinte écologique tout en permettant d'obtenir de bonnes propriétés mécaniques et de durabilité (notamment avec une porosité affinée et plus tortueuse). Les laitiers de haut fourneau, co-déchet de l'industrie métallurgique font partie des additions les plus utilisées. Ils contiennent une très forte teneur en phase amorphe (souvent >80%) avec un mélange de CaO, SiO₂, Al₂O₃ and MgO. Les laitiers réagissent plus lentement que le ciment Portland, ce qui implique des propriétés mécaniques souvent plus faibles à jeune âge. Ce problème limite souvent le niveau de substitution des ciments Portland. Bien que ces taux ne cessent de croître atteignant aujourd'hui régulièrement près de 40% dans de nombreuses formulations, il n'existe que très peu d'informations systématiques pour guider la sélection des laitiers comme substituant au Portland en lien avec leurs caractéristiques physico-chimiques. Dans cette logique, il subsiste des besoins dans l'optimisation de la réactivité et des résistances mécaniques des systèmes composés ^[1].

Afin de mieux analyser les réactions des laitiers en lien avec leurs caractéristiques (composition chimique, désordre structural,...), de nouvelles avancées en méthodes couplées Microscopie Electronique à Balayage (MEB)–Electron Dispersive Spectroscopy (EDS) sont utilisées pour quantifier le degré de réaction du laitier dans les mélanges Portland-laitiers ^{[2][3] [4]}.

Des méthodes complémentaires incluant la calorimétrie isotherme et les résistances mécaniques en compression sont couplées afin de corréliser réaction du laitier et évolution des propriétés mécaniques pour quatre laitiers européens majeurs.

En s'appuyant sur ces nouvelles informations, il est montré que :

- La composition du laitier et son degré de réaction influencent la nature et la quantité d'hydrates produits, influençant par là même l'espace disponible pour la précipitation d'hydrates et donc les propriétés mécaniques.
- Le degré de réaction du laitier mesuré par MEB-EDS est corrélé linéairement à la chaleur dégagée lors des réactions d'hydratation. Ceci permet d'utiliser des méthodes simplifiées telles que la calorimétrie isotherme afin de mesurer la réactivité des laitiers.

2. MATERIAUX ET PREPARATION DES MELANGES

Cinq laitiers de haut fourneau industriels ont été mélangés avec un CEMI 52.5R. Les compositions chimiques/minéralogiques ainsi que les distributions granulométriques du ciment et des laitiers sont détaillés dans les tableaux 1 et 2. Le CEM I utilisé présente une faible teneur en aluminates (4.5 %). Les laitiers étudiés ont une teneur en phase amorphe comprise entre 83% (Laitier 3) et 99,7% (Laitier 5). D'autre part, la composition chimique des laitiers montre des variations notoires des teneurs en oxydes majeurs : SiO₂, Al₂O₃, CaO and MgO. La granulométrie des laitiers indique que les laitiers 3, 5 et 9 ont des granulométries similaires mais que les laitiers 1 et 5 sont très légèrement plus grossiers (Figure 1).

Tableau 1: Composition minéralogique du CEMI 52.5R

	SiO ₂ [% mass.]	Al ₂ O ₃ [% mass.]	CaO [% mass.]	MgO [% mass.]	Na ₂ O [% mass.]	K ₂ O [% mass.]	Fe ₂ O ₃ [% mass.]	SO ₃ [% mass.]
Ciment (C)	20.52	4.58	64.21	2.02	0.21	1.09	2.9	3.88

Tableau 2: Caractéristiques physico-chimiques du ciment Portland et des laitiers industriels

	% amorph.	D _{v50} [µm]	SiO ₂ [% mass.]	Al ₂ O ₃ [% mass.]	CaO [% mass.]	MgO [% mass.]	Na ₂ O [% mass.]	K ₂ O [% mass.]	Fe ₂ O ₃ [% mass.]	SO ₃ [% mass.]
Ciment (C)		13.17	20.52	4.58	64.21	2.02	0.21	1.09	2.9	3.88
Laitier 1 (L1)	98.5	18.4	36.5	11.6	40.8	7.5	0.5	0.27	1.4	2.1
Laitier 3 (L3)	83.0	15.3	37.7	7.6	39.6	11.2	0.7	0.53	0.3	1.5
Laitier 5 (L5)	99.7	13.7	30.7	18.8	33.9	11.5	0.4	0.36	0.4	1.9
Laitier 8 (L8)	92.1	14.9	33.9	20	32.8	8.8	0.7	0.84	0.4	1.8
Laitier 9 (L9)	99.5	13.1	34.6	15.7	35.2	10.5	0.3	0.62	0.3	1.6

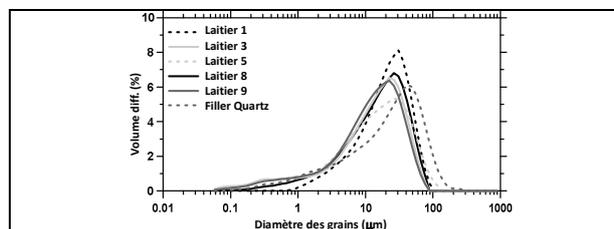


Figure 1: Distribution granulométrique des laitiers et du "filler" quartz

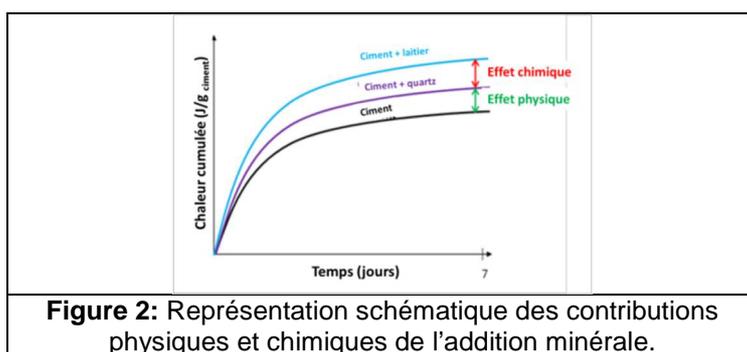
Tous les mélanges ont été préparés à des rapports eau/solide constants (0,4). Des laitiers ont été utilisés pour remplacer le CEM I à un taux de substitution massique fixe de 40%. Afin d'isoler la contribution chimique de l'effet « filler » physique du laitier, des mélanges complémentaires ont été préparés en utilisant un filler inerte de type quartz (d₅₀ = 22 microns) avec une granulométrie similaire et un taux de substitution identique à ceux des laitiers étudiés (Figure 1). Tous les mélanges ont été pré-mélangés dans un mélangeur planétaire de type TURBULA pendant 5 heures avant hydratation.

Les mélanges ont ensuite été hydratés à l'aide d'eau pure déminéralisée en utilisant un mélangeur de type IKA Labortechnik RW20 pour les pâtes de ciment ou un mixeur de type planétaire Hobart mixer pour les mortiers. Les pâtes de ciment sont évaluées par calorimétrie isotherme, diffraction de rayons X (DRX), et MEB. Des mortiers possédant une quantité de 60% en volume de sable normalisé sont utilisés pour l'évaluation des résistances mécaniques en compression.

3. METHODES EXPERIMENTALES

3.1. Calorimétrie isotherme

Un calorimètre isotherme de type TAMAIR a été utilisé pour mesurer la chaleur dégagée par l'hydratation en conditions isothermes à 20°C. Afin d'optimiser la précision, la chaleur spécifique du mélange cimentaire a été prise en compte à l'aide d'une référence placée dans une voie parallèle et possédant une quantité d'eau thermiquement équivalente au mélange. Lors de chaque essai, 10 g de pâte sont analysés avec un enregistrement sur les 7 premiers jours d'hydratation. Les résultats sont normalisés par la masse de CEM I afin de distinguer les effets du Portland et des laitiers sur le dégagement de chaleur. Afin de séparer l'effet chimique de l'effet « filler » physique, le quartz a été utilisé comme référence inerte [2]. Ainsi en utilisant les résultats de chaleur dégagée du CEM I seul, des mélanges CEM I/quartz et des mélanges CEM I/laitier, la contribution chimique du laitier à l'hydratation peut être calculée ($Q_{Laitier}$, J/g) en soustrayant la chaleur cumulée de la courbe 2 ($Q_{Ciment-Quartz}$, J/g) à celle de la courbe 3 ($Q_{Ciment-Laitier}$, J/g) comme montré en Equation (1) et en Figure (2).



$$Q_{Slag}(t) = Q_{OPC-Slag}(t) - Q_{OPC-Quartz}(t) \quad \text{Equation (1)}$$

3.2. Microscopie Electronique à Balayage

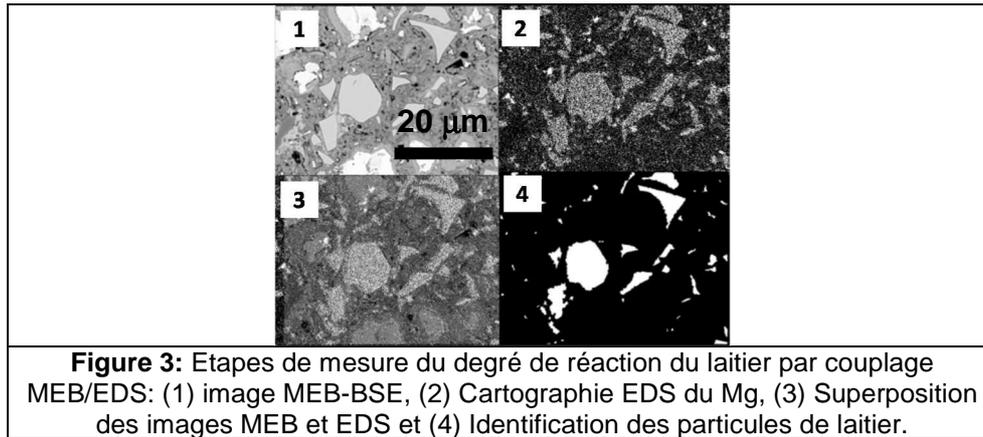
Différentes phases cimentaires peuvent être quantifiées en utilisant l'imagerie MEB par électrons rétrodiffusées (BSE) couplée à l'analyse d'images, grâce aux différences de niveaux de gris associées au numéro atomique moyen de la phase ainsi qu'à la densité de celle-ci [5]. Lorsqu'elle est couplée à l'EDX, cette méthode peut être utilisée pour différencier les particules de laitier des zones contenant de la portlandite en détectant le Magnésium contenu dans ce premier [2]. Ainsi, en quantifiant l'aire des particules de laitier avec l'hypothèse d'une distribution isotrope des particules, le degré de réaction (DR, %: Equation 2) peut être calculé (Figure 3). Pour cela, 400 images MEB-BSE ont été acquises sur des sections polies à des échéances de 1, 7 et 28 jours en utilisant un microscope électronique FEI Quanta 200 à un grandissement de x1500. A chaque âge, avant examen, un séchage par échange de solvant a été utilisé afin de stopper l'hydratation. Lors de l'acquisition d'images, une analyse de composition chimique utilisant la méthode EDS a été mise en oeuvre afin de détecter le Mg contenu dans les grains de laitiers (sonde Bruker Microanalysis XFlash 4030).

Les images ont ensuite été analysées à l'aide d'un logiciel développé en interne afin de quantifier la surface de grains de laitier n'ayant pas réagi.

$$DR_{\text{Laitier}} (\%) = \left(\frac{V_{\text{Laitier}}(t=0) - V_{\text{Laitier}}(t)}{V_{\text{Laitier}}(t=0)} \right) \cdot 100 \quad \text{Equation (2a)}$$

$$V_{\text{Laitier}}(t=0) (\%) = \left(\frac{V_{\text{Laitier}}(t=0)}{V_{\text{Ciment}} + V_{\text{Eau}} + V_{\text{Laitier}}(t=0)} \right) \cdot 100 \quad \text{Equation (2b)}$$

où: $DR_{\text{Laitier}} (\%)$ est le degré de réaction du laitier, $V_{\text{Laitier}}(t=0)$ est la fraction volumique initiale de laitier (sans unité), $V_{\text{Laitier}}(t)$ est la fraction volumique de laitier (sans unité) dans le mélange à un temps t (heures), V_{Ciment} et V_{Eau} sont les fractions volumiques initiales de ciment et d'eau dans les mélanges (sans unité).



3.2. Résistances mécaniques en compression

Des mesures de résistance mécanique en compression ont été réalisées sur des échantillons de dimension 40 mm x 40 mm x 40 mm à 1, 7 et 28 jours comme décrit dans la norme EN-196. Les mortiers ont été mis sous cure en conditions saturées jusqu'à la mesure. Les résistances mécaniques présentées correspondent à la moyenne de 6 barres préparées à partir du même mélange.

4. RESULTATS EXPERIMENTAUX

4.1. Calorimétrie isotherme

La figure 4 présente les chaleurs cumulées des différents systèmes avant et après isolement de la contribution chimique du laitier.

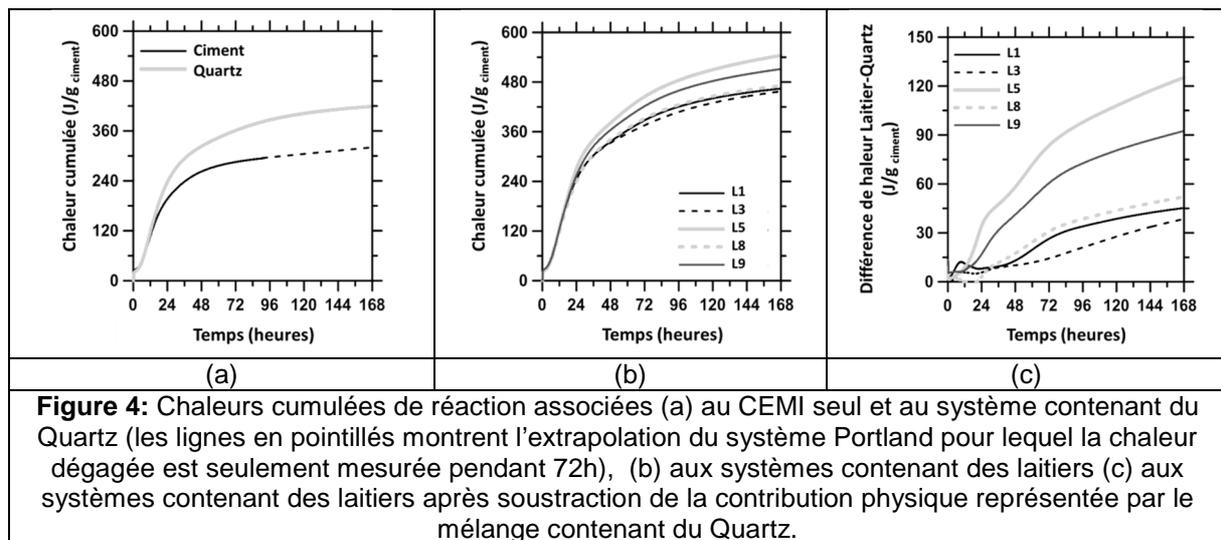
Ici, les mesures de chaleur associées à la réactivité chimique du laitier sont réalisées pour chaque mélange (cf. Equation 3) jusqu'à 168 heures (7 jours) et extrapolés jusqu'à 28 jours à l'aide d'une interpolation de type gaussienne/loi normale. La pertinence de cette interpolation a déjà été présentée par ailleurs [6]. Trois domaines de réaction du laitier peuvent être isolés (Figure 5c):

- Région I (≤ 24 heures): une période de faible dégagement de chaleur, où l'effet "filler" est dominant et le degré de réaction du laitier est limité,
- Région II ($24 \leq t \leq 72$ heures): on constate ici une réaction significative, avec une activation du laitier par les éléments alcalins de la solution porale.
- Région III ($72 \leq t \leq 168$ heures): la réaction du laitier se poursuit, mais à un taux de réaction plus faible que pour la région II.

Le taux de chaleur dégagée par la réaction du laitier de chacune de ces régions peut être décrit comme la dérivée par rapport au temps des courbes présentées en Figure 4 selon l'Equation (3) ci-dessous:

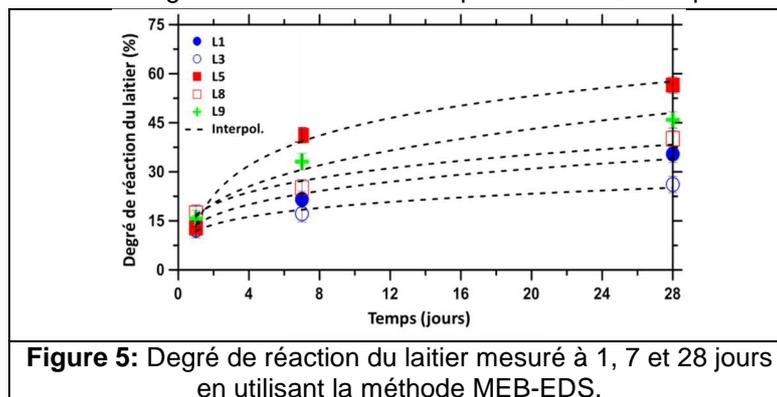
$$\dot{Q} = \frac{dQ}{dt} = \left(\frac{Q_{\text{Laitier}-t_2} - Q_{\text{Laitier}-t_1}}{t_2 - t_1} \right) \quad \text{Equation (3)}$$

où: \dot{Q} est le taux de chaleur dégagée par gramme de solide réactif (mW/(g.h)) et t est le temps de réaction (heures). Plus la chaleur dégagée est importante et plus le degré de réaction du laitier est grand. Jusqu'à 28 jours, la réactivité des laitiers peut être hiérarchisée tel que L5>L9>L8>L1>L3. Conformément aux observations préliminaires, le laitier 5 (L5), présente la plus grande teneur en phase amorphe (99.7%, en masse) et en teneur en Aluminium (18.8% Al₂O₃, en masse) alors que le laitier 3 (L3), le moins réactif, montre une tendance opposée en termes de phase amorphe (83%, en masse) et de teneur en Al (7.6 %Al₂O₃ en masse)^{[7][8]}.



4.2. Quantification de la réaction du laitier par MEB/EDS et corrélation avec la calorimétrie isotherme

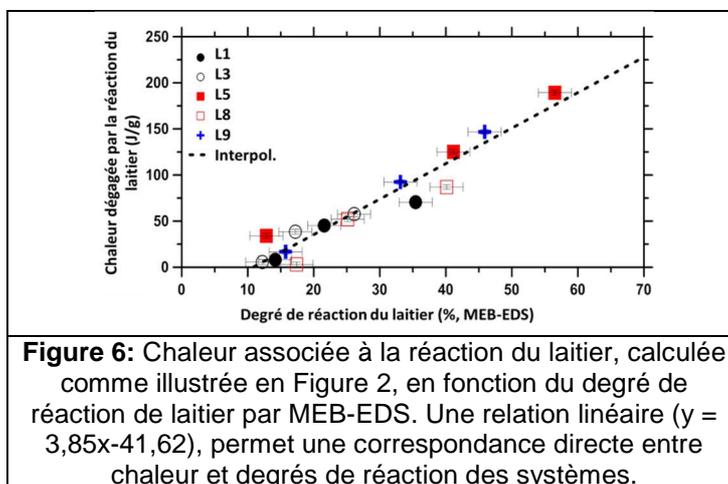
Les résultats de mesures de degré de réaction du laitier par MEB/EDS sont présentés en figure 5



. On peut signaler qu'à un jour le degré de réaction du laitier est très similaire pour l'ensemble des systèmes ($\approx 15\%$), montrant une faible dépendance aux caractéristiques des laitiers. La réaction des laitiers augmente de manière significative entre 1 et 7 jours, avec une augmentation linéaire plus modérée entre 7 et 28 jours. A 7 et 28 jours, le degré de réaction du laitier suit les tendances présentées en Figure 5, tel que: L5>L9>L8>L1>L3. Afin de mieux corréler la chaleur dégagée et les

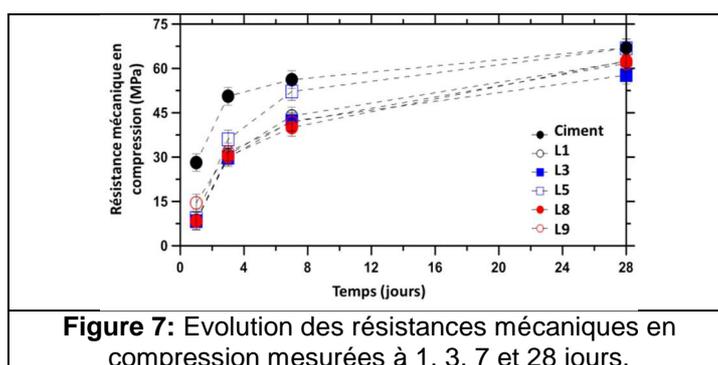
degrés de réaction mesurés par MEB/EDS, la chaleur associée à la réaction du laitier est tracée en fonction du degré de réaction.

On constate (Figure 6), une tendance linéaire qui semble permettre de quantifier un degré de réaction du laitier par la méthode de calorimétrie isotherme. Etant donné le caractère parfois fastidieux de la méthode MEB/EDS, c'est un résultat significatif.



4.4. Résistances mécaniques en compression

La Figure 7 présente l'évolution des résistances mécaniques en compression des systèmes de l'étude. On note que le ciment pur présente les meilleures résistances mécaniques à tout âge. En outre, le laitier 5, qui présente la réactivité la plus importante converge rapidement vers la résistance mécanique du mélange de référence. A 28 jours, les autres mélanges contenant les laitiers L1, L8 et L9 présentent des valeurs de résistances mécaniques plus faibles (≈ 63 MPa) alors que L3, le moins réactif, présente l'augmentation de résistance en compression la plus faible. Le mélange contenant du quartz montre la résistance mécanique la plus faible en lien avec le caractère inerte de ce dernier ainsi que de l'effet de dilution. A 28 jours, dans la limite de la dispersion expérimentale, les résistances mécaniques des systèmes Portland-laitiers peuvent être classées telles que: $L5 > L9 \approx L1 \approx L8 > L3$ par ordre de résistance mécanique décroissante.



5. DISCUSSION

Récemment Bumrongjaroen et al.^{[9][10]} ainsi que Diaz Loya et al.^[11] ont proposé des méthodes pour caractériser les matériaux fortement amorphes comme les laitiers ou les cendres volantes, en termes de paramètres qui décrivent l'importance du désordre structural. L'organisation atomique d'un réseau de verre peut être évaluée pour décrire le comportement des différents systèmes contenant des laitiers. Dans les verres siliceux, chaque Oxygène est partagé par deux atomes de Silicium (Si), avec

chaque atome de Silicium qui lié de manière tétraédrique aux atomes d'Oxygène ($[\text{SiO}_4]^{4-}$) [12][13]. Lorsqu'ils sont présents les éléments alcalins s'insèrent dans le réseau amorphe, modifiant son organisation et sa structure. En particulier, les atomes alcalins se lient avec les Oxygènes les empêchant de relier deux tétraèdres $[\text{SiO}_4]^{4-}$ entre eux. Ceci induit une diminution du degré de polymérisation de la phase amorphe et donc une augmentation de sa réactivité [9][10]. Dans ce contexte, le paramètre NBO/T (oxygène non pontant par unité tétraédrale) peut être utilisé comme un indicateur de la réactivité de la phase amorphe [11][12] comme présenté en Equation (4) et en Figure 8(a). Par conséquent, le seul paramètre NBO/T ne peut pas en général représenter de manière précise l'état de polymérisation et n'est donc appliqué que pour une première approximation de l'état de structure du laitier [14][15][16][17].

$$\frac{\text{NBO}}{T} = \frac{2(\text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O} + \text{CaO} + \text{MgO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{Fe}_2\text{O}_3)}{\text{SiO}_2 + 2\text{Al}_2\text{O}_3 + 2\text{Fe}_2\text{O}_3} \quad \text{Equation (4)}$$

où: Na_2O , K_2O , CaO , MgO , Al_2O_3 , SiO_2 , MgO et Fe_2O_3 représentent les fractions molaires de ces oxydes à partir des analyses chimiques par fluorescence X.

En complément de l'analyse de désordre, une analyse de régression linéaire a été réalisée afin de relier le degré de réaction du laitier à 7 jours¹ (déterminé par MEB/EDS) avec la teneur en oxydes majeurs présents dans un laitier donné (i.e., SiO_2 , Al_2O_3 , CaO and MgO , voir Tableau 2). A partir de cette analyse, les signes (+, -) associés au coefficient de pente (par exemple issus de tracés du degré de réaction du laitier en fonction de la teneur en SiO_2), ont été utilisés pour estimer l'effet bénéfique (ou non) d'un oxyde donné sur les réactions et le développement de résistance mécanique dans les systèmes Portland-laitiers [13][14][15][16][17][18][19]. Ces informations de coefficients de pente pour chaque oxyde ont été intégrées dans un paramètre linéaire, M_A , appelé module d'activité chimique (sans unité), qui décrit la réactivité de chaque laitier (voir Equation 5) comme montré en Figure 8(b).

$$|M_A| = \left[\frac{-3.28\text{SiO}_2 - 1.82\text{CaO} + 2.48\text{MgO} + 1.33\text{Al}_2\text{O}_3}{\text{SiO}_2 + \text{CaO} + \text{MgO} + \text{Al}_2\text{O}_3} \right] - 1 \quad \text{Equation (5)}$$

où: SiO_2 , CaO , MgO and Al_2O_3 correspondent aux pourcentages massiques des oxydes simples du laitier mesurés par fluorescence X et M_A , le module d'activité chimique.

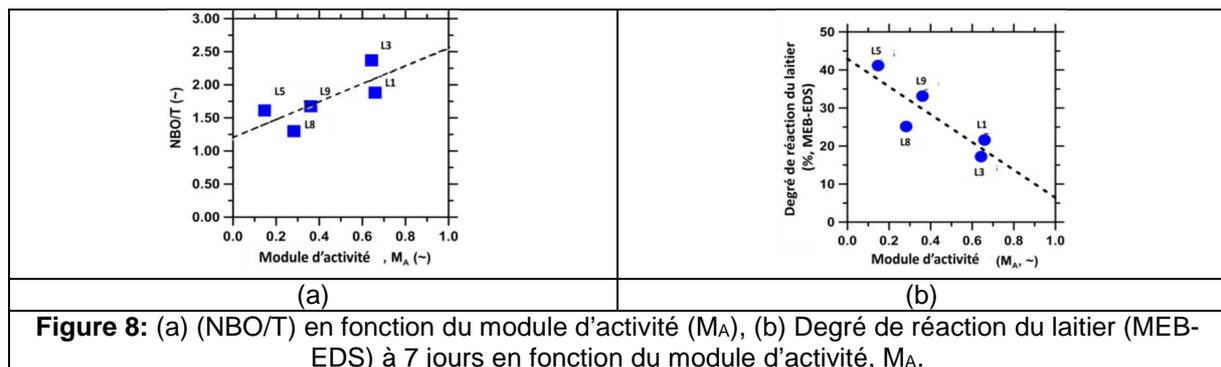
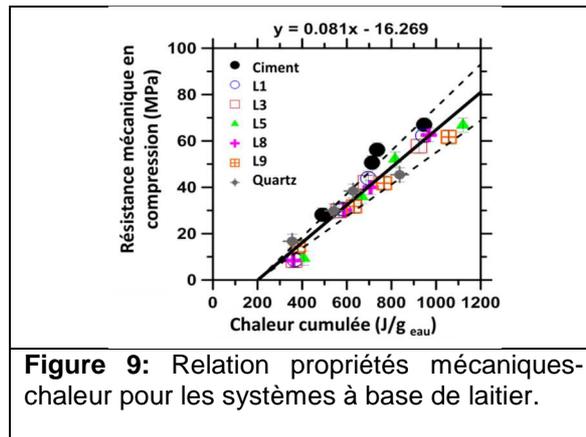


Figure 8: (a) (NBO/T) en fonction du module d'activité (M_A), (b) Degré de réaction du laitier (MEB-EDS) à 7 jours en fonction du module d'activité, M_A .

La Figure 9 montre une courbe résistance mécanique-chaueur développée pour les systèmes Portland-laitiers évalués dans cette étude à 1, 3, 7 et 28 jours. La chaleur mesurée est normalisée par la teneur en eau du mélange (en masse ou en volume, considérant une masse volumique de l'eau, $\rho_{\text{eau}} = 1 \text{ g/cm}^3$), étant donné que la teneur initiale en eau est une mesure de la porosité initiale du système qui nécessite d'être remplie par les produits de réaction pour augmenter la résistance mécanique.

¹ Le degré de réaction à 7 jours a été utilisé pour établir ces corrélations étant donné que c'est dans la période 1-7 jours que le degré de réaction du laitier évolue de la manière la plus significative (Figure 5).

Les données chaleur-résistance mécanique sont fortement corrélées avec un écart à $\pm 15\%$ de la tendance linéaire. La meilleure interpolation linéaire présente une intersection à un point différent de 0 ($Q_0 \approx 200 \text{ J/cm}^3$), indiquant une quantité critique de produits nécessaires pour acquérir de la résistance mécanique en compression. Toutefois, lorsque le développement de résistance mécanique commence, l'augmentation de la résistance en compression est très similaire pour tous les systèmes Portland-laitiers. On peut en déduire que la détermination de la chaleur permet de mesurer la réactivité des laitiers. De telles mesures pourraient être par exemple utiles pour doser rapidement des systèmes Portland-laitiers (ou autres additions minérales) et le lier à leur réactivité et propriétés mécaniques.



Bien que les résultats précédents soient encourageants, il est nécessaire de mieux expliquer la nature des évolutions des propriétés mécaniques en lien avec les équilibres de masse solide, et les impacts potentiels sur le remplissage de la microstructure. La composition d'un laitier donnée influence la composition des produits d'hydratation du système (cf. Tableau 3 pour un échantillonnage limité de compositions d'hydrates).

Tableau 3: Hydrates pris en compte dans le calcul du bilan de matière		
Phase	Formule chimique	Masse volumique (g/cm ³)
Portlandite	Ca(OH) ₂	2.03
C-A-S-H	Ca _{1.9} SiAl _{0.2} XH ₂ O	2.24
Hydrotalcite	Mg _{3.95} Al ₂ (OH) ₁₄ ·3(H ₂ O)	2.02
SO ₄ -AFm	3CaO·Al ₂ O ₃ ·CaSO ₄ ·12 H ₂ O	2.26

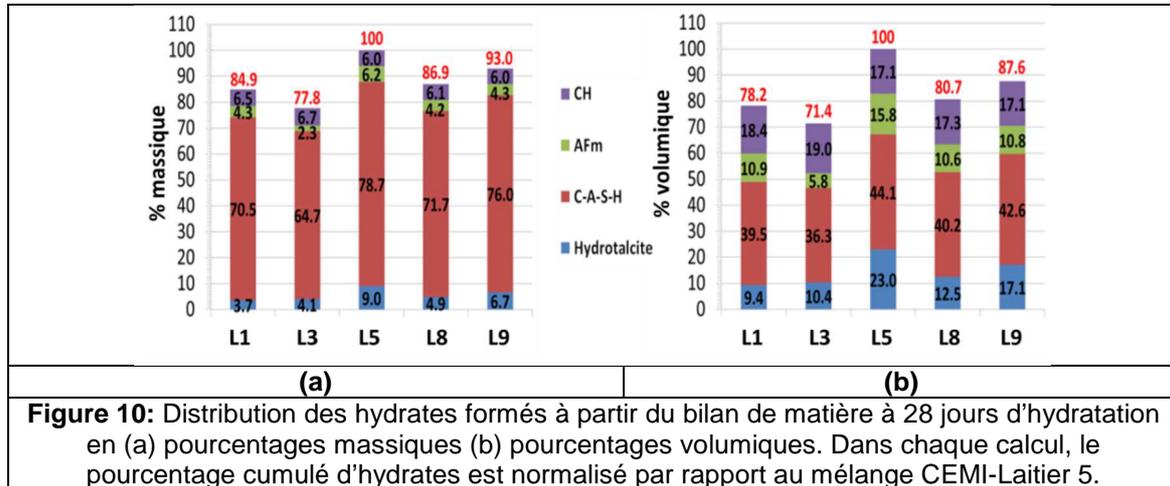
Ces variations de composition peuvent affecter les propriétés d'un système donné [55] et par conséquent l'assemblage d'hydrates est calculé à partir d'un bilan de matière en considérant : (1) les degrés de réaction du ciment et du laitier (2) les données MEB-EDS qui nous donnent des indications sur la composition et le types d'hydrates. Le degré d'hydratation du ciment Portland est estimé à environ 75% dans tous les mélanges (estimé par DRX). Les phases (hemi-, mono-) carboaluminates et l'ettringite n'ont pas été considérées dans cette analyse étant donné que les pics de diffraction de rayons X de ces phases n'ont pas été observés à 28 jours. Plus de détails sur les analyses MEB-EDS et les phases considérées sont détaillées dans le tableau 3.

Les quantités des éléments Magnésium (Mg), Silicium (Si), Aluminium (Al), Soufre (S) et Calcium (Ca) libérés par la réaction des anhydres ont été utilisés pour quantifier les hydrates à partir de la composition de chaque phase et en appliquant un bilan de matière (en masse).

Bien que simpliste et pouvant être affinée, cet outil fournit un moyen de développer une première approche pour la compréhension des différences d'équilibre de masse dans les différents systèmes.

Les bilans de matière des hydrates calculés en utilisant la procédure précédente sont présentés en Figure 10. En général, le C-A-S-H est l'hydrate majeur suivi par la portlandite (CH) ou l'hydrotalcite dépendant de la teneur en Mg du laitier, avec la phase SO₄-AFm qui est la moins abondante. La

masse cumulée des hydrates est telle que $L5 > L9 > L8 \approx L1 > L3$, ce qui est en accord avec la tendance des degrés de réaction des laitiers. Les mêmes tendances sont notées sur les tracés en volume (Figure 10b), traduisant les différentes masses volumiques des hydrates. Ainsi, l'équilibre en volume qui traduit le remplissage des pores par les hydrates, se traduit plutôt par une hiérarchisation telle que $L5 > L9 \approx L8 \approx L1 > L3$. Cette tendance est en très bonne adéquation avec les données de résistance mécanique présentées en Figure 7, suggérant que le degré de réaction et la nature du remplissage des pores par les hydrates doivent être considérés simultanément pour décrire avec précision le lien entre réaction et propriétés finales des mélanges CEM I-laitiers.



6. CONCLUSION

Cet article étudie l'influence des caractéristiques des laitiers sur l'avancement réactionnel et les résistances mécaniques de systèmes Portland/laitiers. Les résultats de cette approche multi-méthodes permettent de relier réactivité et résistances mécaniques. En particulier :

- Les analyses par MEB-EDS et la calorimétrie isotherme en utilisant un «filler» inerte de quartz sont utilisées pour quantifier le degré de réaction du laitier et une corrélation directe chaleur/résistance mécanique est mise en évidence. Cela permet des essais calorimétriques simples pour estimer la réactivité de laitiers et d'autres additions minérales.
- Deux paramètres, NBO/T et M_A , qui caractérisent l'instabilité de la structure du laitier sont mis en évidence. Dans le cas de laitiers de composition proche, le paramètre NBO/T n'est pas en mesure de discriminer avec précision la réactivité tandis que M_A semble plus à même de décrire leur performance.
- L'évolution des propriétés mécaniques pour différents laitiers est liée aux compositions et aux quantités d'hydrates formés. Ceci permet de rationaliser la détermination des propriétés mécaniques en prenant en compte l'effet de remplissage des pores dans les microstructures Portland/laitiers. Cette étude permet donc de corréler les caractéristiques des laitiers, leur réactivité et leurs résistances mécaniques dans les systèmes composés. D'autres quantification, notamment par analyse thermodynamique sont à l'étude.

6. PERSPECTIVES

Cette méthodologie peut être a priori utilisée pour différentes additions minérales telles que les laitiers mais aussi les cendres volantes par exemple utilisées seules ou en addition de ciment. Dans certains cas, les analyses nécessitent certaines corrections (par exemple dans les systèmes à fort retrait/expansion). Dans le cas d'additions très fines (fumée de silice) ou de morphologie anisotrope (métakaolinite), la quantification par analyse MEB-EDS n'est pas possible. D'autres méthodologies de mesures de degré de réaction devront être développées.

-
- [1] Ben Haha, M., Lothenbach, B., Le Saout, G., Winnefeld, F. (2012) Influence of slag chemistry on the hydration of alkali-activated blast-furnace slag — Part II: Effect of Al₂O₃, *Cem. Concr. Res.*, 42(1): 74-83
- [2] Kocaba, V., Gallucci, E., Scrivener, K.L. (2012) Methods for determination of degree of reaction of slag in blended cement pastes, *Cem. Concr. Res.*, 42(3): 511-525
- [3] Brough, A.R., Atkinson, A. (2002) Sodium silicate-based, alkali-activated slag mortars: Part I. Strength, hydration and microstructure, *Cem. Concr. Res.*, 32 (6): 865-879
- [4] Escalante, J.I., Gomez, L.Y., Johal, K.K., Mendoza, G., Mancha, H., Mendez, J. (2001) Reactivity of blast-furnace slag in Portland cement blends hydrated under different conditions, *Cem. Concr. Res.*, 31(10): 1403-1409
- [5] Scrivener, K.L. (2004) Backscattered electron imaging of cementitious microstructures: understanding and quantification, *Cem. Concr. Res.*, 26(8): 935-945
- [6] Kumar, A., Oey, T., Kim, S., Badran, S., Li, J., Fernandes, F., Neithalath, N., Sant, G. (2013) Simple methods to estimate the influence of limestone fillers on reaction and property evolution in cementitious materials, *Cem. Concr. Composites*, 42: 20-29
- [7] Smolczyk, H.G. (1980) Slag structure and identification of slags, *7th International Congress on the Chemistry of Cement*, Paris, France: 1/4-1/17
- [8] Krüger, J.E., Smit, M.S. (1969) Endothermal DTA peak preceding exothermal devitrification peak for vitreous blast-furnace slag, *Cement and Lime Manufacture*, 42(4): 77-80
- [9] Bumrongjaroen, W., Muller, I.S., Livingston, R.A., Schweitzer, J. (2007) Fly Ash Reactivity as a Glass Corrosion Topic, *12th International Congress on the Chemistry of Cement*
- [10] Bumrongjaroen, W., Muller, I. S., Schweitzer, J., Livingston, R.A. (2007) Application of Glass Corrosion Tests to the Reactivity of Fly Ash, *World of Coal Ash*
- [11] Ivan Diaz Loya, E., Kinney, F., Orozco Rios, C. A. (2013) Reactivity indicators for activated high-calcium fly ash-based binders, *ACI Materials Journal*, preprint
- [12] Snellings, R. (2013) Solution-controlled dissolution of supplementary cementitious material glasses at pH 13: The effect of solution composition on glass dissolution rates, *J. of the Am. Ceram. Soc.*, 96(8): 2467-2475
- [13] Mysen, B., Richet, P. (2005) *Silicate Glasses and Melts*, Elsevier, 1st Ed., Amsterdam, The Netherlands : 111
- [14] Seetharaman, S. (2005) *Fundamentals of metallurgy*, Woodhead Publishing in Materials, CRC Pr.
- [15] Mills, K.C. (1993) The influence of Structure on the Physico-chemical Properties of Slags, *ISIJ International*, 33(1): 148-155
- [16] Beckett, J. R. (2002) Role of basicity and tetrahedral speciation in controlling the thermodynamic properties of silicate liquids, part 1: the system CaO-MgO-Al₂O₃-SiO₂, *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 66(1): 93-107
- [17] Mills, K. C., Yuan, L., Jones, R.T. (2011) Estimating the physical properties of slags, *Journal of the Southern African Institute of Mining and Metallurgy*, 111.10: 649-658
- [18] Johansson, M.E. (1978) Relation between strengths of slag cement and properties of slag, *Silicates Industriels*, 7-8: 139-143
- [19] Itoh, T. (2004) Rapid discrimination of the character of the water-cooled blast furnace slag used for Portland slag cement, *J. of Mat. Sci.*, 39: 2191-2193