

PRESENTATION ET REALISATION D'UN ESSAI THERMOGRAVIMETRIQUE SUR LE LAITIER D'EL-HADJAR

Yasmina Kellouche*, Abdelkader Bougara, Karim Ezziane****

** Etudiant Magister, U H B de Chlef*

*** Maitre de Conférences, U H B de Chlef*

Résumé

Cet article s'intéresse à l'essai thermogravimétrique dans le but d'évaluer la réactivité du laitier d'El-Hadjar. L'analyse thermogravimétrique est une technique expérimentale d'étude macroscopique de la matière. Elle a pour objectif la caractérisation des matériaux par mesure directe de leur masse en fonction de la température et (ou) du temps. Les essais de cette analyse sont effectués sur une pâte de ciment renfermant différents taux de laitier (0%, 30%, 50% et 70%) et ayant des surfaces spécifiques variant de 310 m²/kg à 500m²/kg avec un rapport E/C variant de 0.35 à 0,45, hydratées pendant 1 jour sous une cure de température de 40°C. Le but de ce travail est d'analyser l'hydratation du ciment au laitier par les essais thermogravimétriques et de déterminer la quantité d'eau liée chimiquement contenu dans les hydrates de sulfates de calcium (CSH) ; qui reflète le développement de la résistance de l'échantillon au jeune âge. Les résultats trouvés indiquent que l'eau liée chimiquement est inversement relative à l'augmentation du taux de substitution du laitier et à sa surface spécifique et proportionnellement relative à l'augmentation du rapport E/C au jeune âge jusqu'à une valeur optimale.

Mots clés : thermogravimétrie, eau liée, perte de masse, laitier, pâte, finesse.

1. Introduction

Lors de leur exposition à des températures élevées, les matériaux subissent tous des modifications plus ou moins importantes au niveau physique, chimique et structural. De nombreux paramètres sont également variables en fonction de la température. Il est important de connaître ces évolutions si l'on veut maîtriser le comportement des matériaux à haute température.

L'analyse thermogravimétrique (TG) est une technique expérimentale d'étude macroscopique de la matière. Cette technique permet l'étude d'espèces ou de systèmes réactionnels dont la transformation au cours du cycle de température s'effectue avec variation de masse. Elle a pour objectif la caractérisation des matériaux par mesure directe de leur masse en fonction de la température et (ou) du temps. Elle permet aussi de quantifier dans un matériau cimentaire l'eau liée chimiquement (eau non évaporable), la portlandite (Ca(OH)_2) et les carbonates de calcium issus de la carbonatation ou contenus initialement dans des granulats. Cette technique détermine la température et le changement de poids des réactions de décomposition, qui permet les analyses de composition quantitatives.

Ivindra Pane et Will [1] ont étudié l'hydratation des pâtes de ciment Portland renfermant trois types d'ajouts minéraux (cendres volantes, laitier granulé et la fumée de silice) en utilisant l'analyse thermogravimétrique et la calorimétrie isotherme. Ils ont observé que l'eau liée chimiquement obtenue est proportionnelle à la chaleur d'hydratation et peut être utilisée comme une mesure d'hydratation. La perte de masse due à la décomposition des Ca(OH)_2 des produits d'hydratation peut être utilisée pour quantifier la réaction pouzzolanique. Les résultats du degré d'hydratation quantifiés en utilisant l'eau liée chimiquement indiquent que l'hydratation globale est retardée en présence des pouzzolanes particulièrement pour les pâtes renfermant le laitier. Escalante J.I. et al. [2] ont utilisé la même technique sur des pâtes de ciment renfermant le laitier, où ils ont estimé la quantité des Ca(OH)_2 par l'analyse thermogravimétrique à la phase 450-550°C. Ils ont observé que cette quantité diminue significativement avec l'augmentation du pourcentage de laitier de substitution. Ils ont expliqué cette observation par le fait que le ciment hydraté produit la portlandite et le laitier la consomme pour former des produits d'hydratations additionnels. Kumar S. et al. [3] ont confirmé ces résultats dans leur travail élaboré sur un ciment commercial composé (IC-A) et un ciment composé au laitier (AMC50S). La perte de masse due à la décomposition des CH à la phase 400-500°C était respectivement de 0.97% et 1.55% pour le premier type de ciment à 3 jours et 28 jours d'hydratation et de 0.88% et 0.91% pour le deuxième type de ciment, indiquant une présence faible de quantités de CH dans ce dernier. Ils ont confirmé ces résultats avec les essais de DRX.

L'objectif de notre travail est d'analyser la réactivité du laitier par des essais thermogravimétriques, réalisés sur la pâte de ciment hydratée à un jour et renfermant différentes proportions de laitier, différentes surfaces spécifiques et des rapports E/C variables.

2. Présentation de l'essai thermogravimétrique

2.1. Thermogravimètre

Le thermogravimètre est une thermo balance qui sert à mesurer les variations de masse. Il comporte trois parties fondamentales : la balance proprement dite, qui assure la pesée en continu de l'échantillon, le four avec sa régulation de température et le dispositif d'enregistrement. La figure ci-dessous illustre le schéma d'un thermogravimètre.

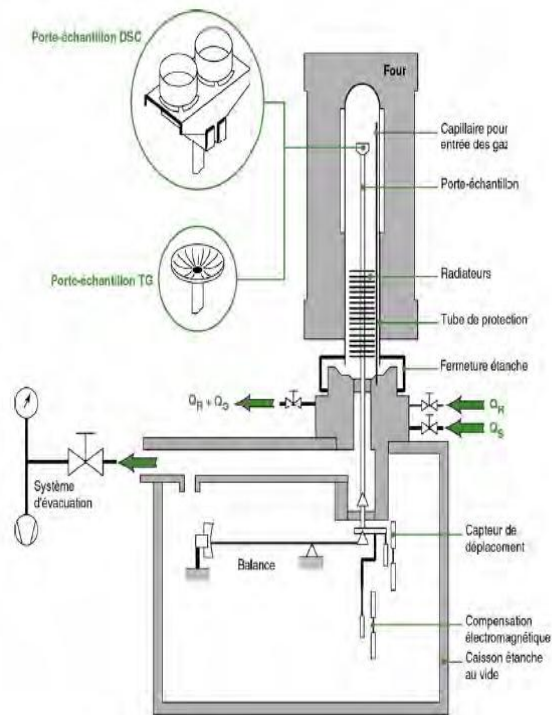


Fig.1 — Principe de fonctionnement de la thermobalance d'analyse thermogravimétrique et thermodifférentielle

2.2. Courbe thermogravimétrique idéale

La figure 2 présente un exemple de courbes thermogravimétriques ATG et ATD d'une pâte de ciment [4]. La perte de masse se produit pendant les phases de températures suivantes :

- De 25 à 415°C : une partie d'eau combinée dans les CSH s'évapore et il y a aussi une décomposition du sulfate de calcium entre 180-300°C.
- D'après la courbe ATG, la perte de masse due à la déshydratation du $\text{Ca}(\text{OH})_2$ qui se déroule dans la région 420-550°C dont la réaction chimique est :

$$\text{Ca}(\text{OH})_2 \rightarrow \text{CaO} + \text{H}_2\text{O}$$
- S'il y a lieu d'une carbonatation, qui se déroule dans la rangée de température de 600-780°C, ainsi la quantité détectée par l'ATG doit être prise en considération.

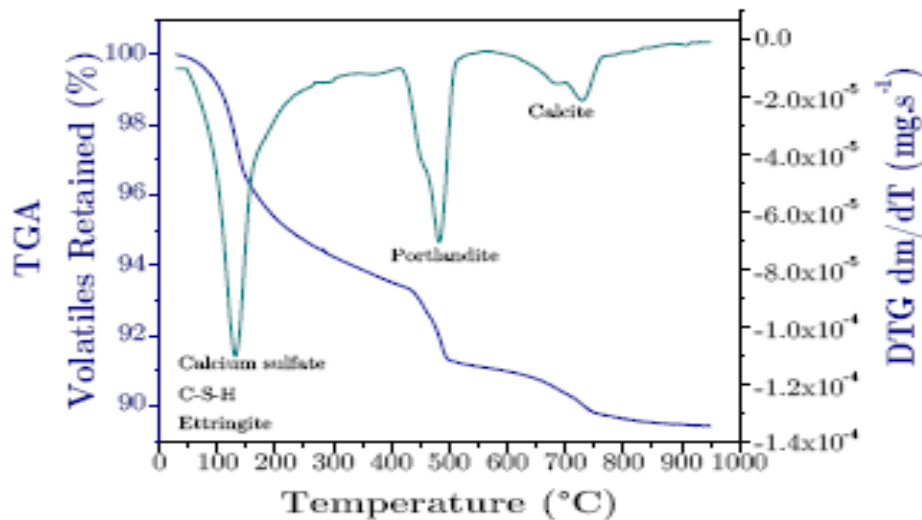


Fig.2- Courbes ATG et ATD d'un ciment Portland hydraté pendant 12 heures [4]

3. Expérimentation

3.1 Matériaux utilisés

Nous avons utilisé un ciment Portland ordinaire provenant (Lafarge CEM I 52.5N) ayant une surface spécifique de 420 m²/kg et un laitier granulé de haut fourneau produit par l'usine sidérurgique d'El-Hadjar (Annaba). Le laitier utilisé est broyé dans un broyeur à boules jusqu'à obtention de différentes surfaces spécifiques (250 m²/kg, 310 m²/kg, 410 m²/kg, et 500 m²/kg). Notre étude a porté seulement sur la pâte de ciment pur (témoin) et sur la pâte de ciment renfermant différents taux de substitution de laitier.

Tableau 1 : Composition chimique des matériaux utilisés est présentée dans le tableau suivant :

(%)	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	Mn ₃ O ₄	MgO	CaO	Na ₂ O	K ₂ O	TiO ₂	LOI	SO ₃
CEMI 52.5N	22.81	7.68	3.09	0.07	1.14	58.13	0.32	0.71	0.35	5.37	—
Laitier	38.20	7.96	4.68	2.04	3.82	42.18	0.20	0.65	0.33	-1.06	0.47

L'humidité est de 0.18 et 0% respectivement pour le ciment Portland et le laitier, l'indice hydraulique (CaO+MgO+Al₂O₃)/SiO₂ et la teneur en verre du laitier est 1.41 et 97.9% respectivement.

3.2 Préparation de l'échantillon

Les échantillons de pâtes sont préparés avec un rapport eau/liant de 0.35 à 0.45 et coulés dans des moules cubiques de 20 mm de cotés. Ces échantillons sont couverts d'une couche de tissus humide pendant 24h pour éviter l'évaporation et démoulés ensuite. Ils sont conservés après dans un bassin d'eau à une température de 40°C jusqu'à l'écrasement. Après les essais de compression, des fragments de pâtes (petits morceaux) sont pris à partir des cubes écrasés pour l'essai thermogravimétrique à différents âges (1, 7, 28 et 90 jours). Ces fragments sont submergés dans l'acétone pour arrêter l'hydratation et empêcher la carbonatation, ensuite séchées dans un dessiccateur. Ces fragments sont broyés pour les faire passer au tamis de 63 µm.

3.3 Déroulement de l'essai thermogravimétrique

Le thermogravimètre utilisé dans cette recherche est le modèle Perkin Elmer Pyris1. Les échantillons préparés sont chauffés de la température ambiante jusqu'à 1000°C avec une vitesse de 10°C/min. L'environnement de chauffe (four) est maintenu dans une atmosphère de gaz nitrogène ayant un débit de 15 ml/min. Le four est refroidi rapidement avec de l'eau de 1000°C à 100°C. Le porte échantillon utilisé est en céramique. Avant le commencement des essais, le calibrage du dispositif est effectué. L'essai est facile et ne demande généralement que 40 min.

3.4 Paramètres de variation

Notre étude se base essentiellement sur la quantification de l'eau liée chimiquement contenu dans les produits d'hydratation sur :

- § 4 types d'échantillons renfermant différents taux de substitution de laitier (0%, 30%, 50% et 70%) ayant une finesse 310 m²/kg avec un rapport E/C de 0.4 ;
- § 4 types d'échantillons renfermant 50% de laitiers ayant des surfaces spécifiques différentes (250 m²/kg, 310 m²/kg, 410 m²/kg et 500 m²/kg) avec un rapport E/C de 0.4 ;
- § 2 types d'échantillons renfermant 50% de laitier ayant une surface spécifique de 310 m²/kg et de rapports E/C variant de 0.35 à 0.45.

Tous les échantillons sont soumis à une cure de température de 40°C pendant 1 jour d'hydratation.

4. Résultats et discussion

Les essais de l'analyse thermogravimétriques réalisés sur une pâte de ciment renfermant 30% de laitier hydratée pendant 1 jour sous une cure de température de 40°C ont été faits pour montrer la perte de masse de l'échantillon pendant le traitement thermique.

D'après la figure 3, on remarque que la perte de masse se produit à partir de la température de 105°C. L'évaporation de l'eau représente la déshydratation des CSH entre la température de 105 et 450°C.

Cette perte de masse est utilisée pour mesurer la quantité d'eau liée chimiquement et qui sert à indiquer l'avancement de la réaction d'hydratation. Une réduction brusque de la masse se produit entre 400 et 500°C qui est due à la décomposition de la portlandite (CH), où on observe que la vitesse de variation de masse (intensité du pic) est trop élevée. La deuxième chute de masse se produit entre 700 et 800°C et celle-ci est due à la décarbonatation de la calcite (CaCO₃), où l'intensité du pic est remarquable mais moins importante que la précédente.

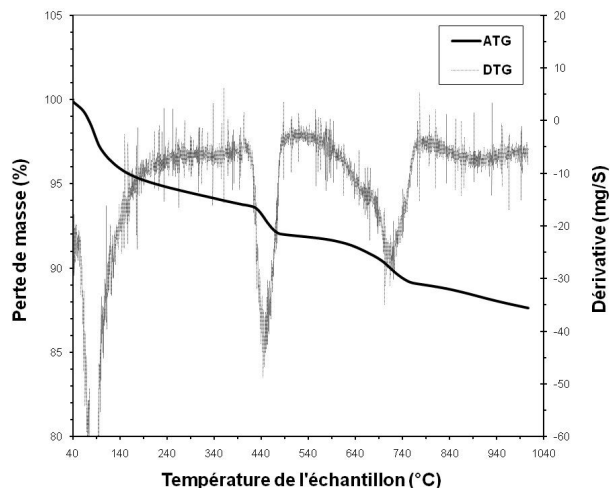


Fig.3 – Courbe thermogravimétrique d'une pâte de ciment renfermant 30% de laitier hydratée pendant 1jour

4.1. Effet du pourcentage de laitier sur l'eau non évaporable

La figure 4 représente les courbes thermogravimétriques de quatre échantillons de pâtes renfermant différents taux de substitution de ciment (0%,30%,50% et 70%) où on remarque que la perte de masse est remarquable pour l'échantillon qui ne contient pas de laitier (témoin) et elle diminue avec l'augmentation du pourcentage de laitier dans le mélange. Ce phénomène est attribué à l'effet de dilution qui se produit au jeune âge. Cet effet est le résultat de remplacement du ciment par un ajout minéral lequel résulte en moins de ciment hydraté et réduit la résistance à la compression.

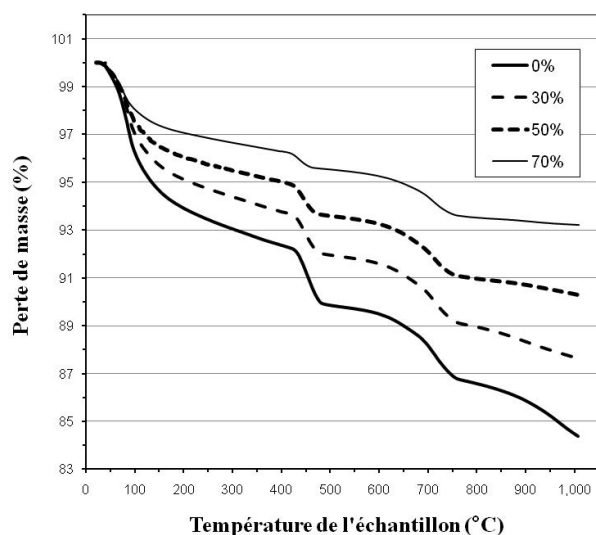


Fig.4 – Courbes thermogravimétriques d'une pâte de ciments renfermant différents taux de substitution de laitier hydratée pendant 1jour

On a considéré que la perte de masse qui se produit dans la plage de température entre 105°C et 450°C est due à l'évaporation d'eau liée chimiquement combinée aux sulfates de calcium (les hydrates). Pour déterminer l'eau non évaporable, on a appliqué la formule suivante :

$$NEW = \frac{W_{105^\circ} - W_{450^\circ}}{W_{450^\circ}} \times 100$$

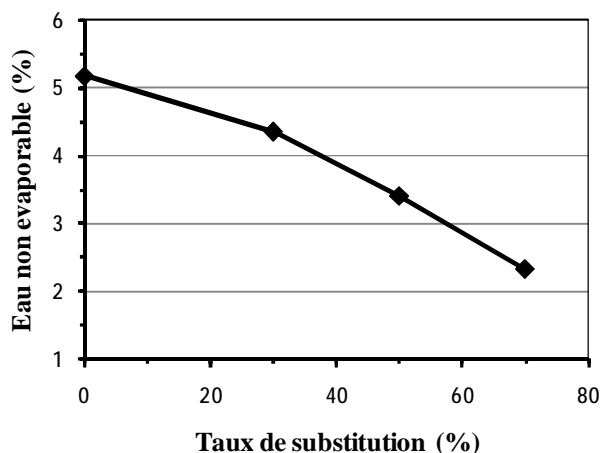


Fig.5 – Eau non évaporable en fonction du taux de substitution du laitier

La figure 5 représente les résultats d'eau liée en fonction du taux de substitution du laitier pendant un jour d'hydratation. Pour un rapport E/C constant, il a été observé que la quantité d'eau non évaporée diminue avec l'augmentation du pourcentage de laitier dans le mélange, cette diminution est très appréciable à partir de 30% de remplacement. Ce résultat indique que le pourcentage du laitier n'a pas d'effet positif sur l'hydratation du mélange au jeune âge et que le laitier ne contribue pas au développement de la résistance. En comparant ces résultats avec des études antérieures [5, 6, 7, 8, 9] sur le développement de la résistance, on peut constater qu'il y a une corrélation entre la quantité d'eau non évaporée et la résistance mécanique du ciment composé.

4.2. Effet de la finesse du laitier sur l'eau non évaporable

La quantité d'eau non évaporée en fonction de la finesse du laitier est représentée sur la figure 6, où on remarque que pour un taux de remplacement de 50%, la quantité d'eau liée chimiquement reste presque constante pour des finesses variant de 250 à 310 m²/kg, mais au-delà de cette surface spécifique, il y a une chute de 40%, et puisque le laitier ne contribue pas aux réactions d'hydratation au jeune âge, cela peut être expliqué que son rôle est de combler les vides dans le mélange surtout pour des finesses élevées limitant ainsi l'hydratation du ciment. Shroder [10] a confirmé ces résultats.

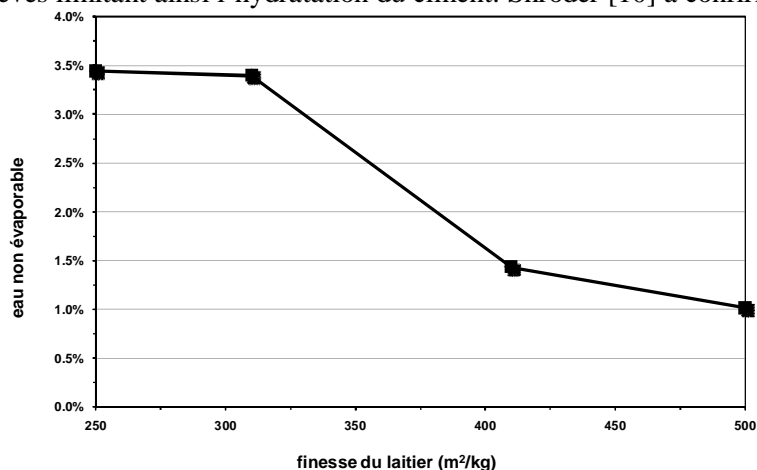


Fig.6- Eau non évaporée en fonction de la finesse du laitier.

4.2. Effet du rapport E/C sur l'eau non évaporable

La figure 7 représente la variation d'eau liée chimiquement en fonction du rapport E/C, où on peut observer que la quantité d'eau non évaporée augmente avec l'augmentation du rapport E/C, mais au-delà de 0,40, on observe une diminution de la quantité d'eau non évaporée, expliquant ce résultat par le fait que les gels d'hydrates du ciment se forment uniquement s'il existe un espace suffisant dans la pâte qui permet leur formation dans les pores. Cet espace est assuré par les pores capillaires formés par les particules d'eau qui doivent être en quantités suffisantes. C ad par l'augmentation du rapport E/C jusqu'une valeur optimale, où la quantité d'eau combinée diminue parce que la formation des hydrates est complètement finie, et l'eau qui est en excès reste une eau libre. Ces résultats ont été confirmés par d'autres chercheurs [11,12].

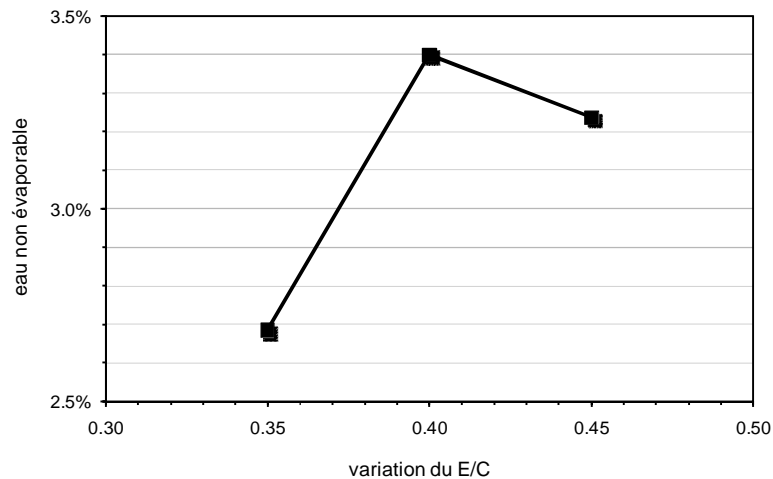


Fig.7- Eau non évaporable en fonction du rapport E/C

5. Conclusions

A partir des résultats thermogravimétriques réalisés sur les pâtes de ciment au laitier, les conclusions suivantes sont déduites :

1. L'eau liée chimiquement peut être utilisée comme indicateur d'hydratation malgré qu'elle soit une mesure non absolue parce que ni la composition chimique du produit d'hydratation CSH ni la stochiométrie des réactions ne sont encore bien définies.
2. L'hydratation du mélange ciment – laitier est retardée par la présence du laitier au jeune âge.
3. L'augmentation de la finesse du laitier semble ne pas avoir des effets positives sur de la quantité d'eau liée, probablement à cause de l'effet latent hydraulique du laitier.
4. La quantité d'eau non évaporée diminue avec l'augmentation du taux de substitution du laitier et de la finesse au-delà de 400 m²/kg et augmente avec l'augmentation du rapport E/C au jeune âge jusqu'à une valeur optimale égale à 0.4.
5. l'analyse thermogravimétrique est la méthode la plus fiable pour la quantification de l'eau liée chimiquement.

6- Références

- [1] Pane et W.Hansen, Investigation of blended cement hydration by isothermal calorimetry and thermal analysis, Cem. Con. Res., 35 (2005) 1155-1164
- [2] J.I.Escalante, L.Y.Gomez, K.K.Johal, G. Mendez, H.Mancha et J.Mendez, Reactivity of blast-furnace slag in Portlan cement blends hydrated under different conditions, Cem. Conc. Res. 31 (2001), 1403-1409
- [3] S.Kumar, R.Kumar, A.Bandopadhyay, T.C.Alex, B.R.Kumar, S.K.Das et S.P.Mehrotra, Mechanical activation of granulated blast furnace slag and its effect on the properties and structure of Portland cement slag, Cement & Concrete Composites, 30 (2008) 679-685.

- [4] V.Cokaba, Development and Evaluation of Methods to Follow Microstructural Development of Cementitious Systems Including Slags, PhD Thesis, Ecole Polytechnique Fédérale de Lausanne, Suisse, N° 4523, 2009
- [5] A.Nacéri et I.Messaoudene, Effet de l'activation mécanique du laitier de haut fourneau sur le comportement mécanique du mortier, Lebanese Science Journal, vol.7, N° 2, 2006.
- [6] J.S. Escalante, L.Y. Gomez, K.K. Johal, G. Mendoza, H. Mancha et J. Mendez, Reactivity of blast furnace slag in Portland cement blends hydrated under different conditions, Cement and Concrete Research, vol. 31 (2001), pp.1403-1409
- [7] J.S. Escalante, L.Y. Gomez, K.K. Johal, G. Mendoza, H. Mancha et J. Mendez, Reactivity of blast furnace slag in Portland cement blends hydrated under different conditions, Cement and Concrete Research, vol. 31 (2001), pp.1403-1409
- [8] A.F. Battagin, Influence of degree of hydration of slag on slag cements, Proceedings of the 9th ICCB, National Council for Cement and Building Materials, vol. III, New Delhi, India, 1992, pp. 166-172
- [9] JM Khatib, JJ Hibbert (2005) Selected engineering properties of concrete incorporating slag and metakaolin. Construction and Building Materials 19: 460–472.
- [10] F. Shroder, Slags and slag cements. In: Proc 5th internat symp chem cem. Tokyo; 1969; 4: 149–99.
- [11] J.S.Lumely , R.S. Golop, G.K.Moir and H.F.W. Taylor. Degrees of reaction of the slag in some blends with Portland cements. Cement and Concrete Research, Vol. 26, N°1,pp.139-151, 1996
- [12] J.S. Escalante, L.Y. Gomez, K.K. Johal, G. Mendoza, H. Mancha et J. Mendez, Reactivity of blast furnace slag in Portland cement blends hydrated under different conditions, Cement and Concrete Research, vol. 31 (2001), pp.1403-1409.