

Durability of cement pastes containing slag of El Hajar preserved in aggressive environments and at temperatures of hot climate

Durabilité de pâtes de ciments contenant du laitier d'El Hadjar conservées dans des milieux agressifs et à des températures de climat chaud

M. BEHIM¹, P. CLASTRES²

Université Badji Mokhtar - Annaba, BP 12, 23000 Annaba, Algérie.

Université de Toulouse, LMDC, INSA-UPS, France

Abstract: To improve the durability of hardened concrete, especially against aggressive water such as sea water, sulphated, ... and in the case of a conservation temperature of hot climate (20 to 40 ° C) we propose the use of cements containing 20% (CPJ CEM II B) or 50% (CHF, CEM III A) granulated blast furnace slag of El Hajar. The tests are performed on cement paste in order to better follow parallelly the mineralogical evolution of mixtures cured by analysis of X-ray diffraction. The Indicators of sustainability selected and followed from 1 day to 1 year, are the dimensional variation and the compressive strength simple. The pH of the solutions, especially related to the renewal frequency of the baths, appears as an important parameter of aggressiveness. The results obtained enable in particular to show the beneficial effect on the durability of the addition of slag to cement and aggressiveness of seawater at 20 ° C on these cements. A temperature of hot climate (40 ° C) does not fundamentally alter these results

Résumé : En vue d'améliorer la durabilité des bétons durcis, notamment vis à vis des eaux agressives telles que eau de mer, eaux sulfatées, ...et dans le cas d'une température de conservation de climat chaud (20 à 40 °C), nous proposons d'utiliser des ciments contenant 20 % (CPJ, CEM II B) ou 50 % (CHF, CEM III A) de laitier granulé moulu de haut fourneau d'El Hadjar. Les essais sont réalisés sur pâte pure afin de mieux suivre parallèlement l'évolution minéralogique des mélanges durcis par analyse au moyen de la diffraction des rayons X. Les indicateurs de durabilités choisis et suivis de 1 jour à 1 an sont les variations dimensionnelles et les résistances mécaniques en compression simple. Le pH des solutions, liés notamment à la fréquence de renouvellement des bains, apparaît comme un paramètre important d'agressivité. Les résultats obtenus permettent notamment de mettre en évidence l'effet bénéfique sur la durabilité aux sulfates d'un ajout aux ciments de laitier granulé ainsi qu'une certaine agressivité pour ces mêmes

ciments d'une conservation en eau de mer à 20°C. Une température de climat chaud (40°C) ne modifie pas fondamentalement ces résultats.

1 Introduction

On sait par que l'hydroxyde de calcium est le principal hydrate concerné par les agressions chimiques du béton (dissolution, recombinaison éventuelle telle que carbonatation,...). Il en résulte que les liants à effet pouzzolanique (consommation d'hydroxyde de calcium et formation d'hydrates) tels que le laitier granulé broyé de haut - fourneau peuvent, en limitant la présence de chaux, contenir en partie les effets de ces agressions [1]. Le complexe sidérurgique d'EL HADJAR près d'Annaba produit du laitier granulé dont nous avons déjà étudié la réactivité [2] et que l'on propose d'utiliser en ajout au clinker avec des dosages de 20 et 50 % pour fabriquer des ciments de type II (CPJ, CEM II B) et III (CHF, CEM III A), en vue de confectionner des bétons plus durables.

L'objet de ce travail est d'étudier différentes pâtes de ciment conservées dans divers milieux agressifs (eau déminéralisée, eau de mer, eau sulfatée,...) à deux températures (20° et 40°C) afin de constater, quantifier et comprendre la meilleure tenue des ciments au laitier, ainsi que d'éventuels couplages entre température et milieux chimiquement agressifs. Le choix des milieux agressifs s'est fait à partir de données bibliographiques [3] mais également à partir de données réelles sur la nature du sol, des eaux industrielles, de la présence d'eau de mer dans l'Est Algérien et en particulier dans la région d'Annaba. Pour un meilleur suivi de l'évolution de la minéralogie des produits présents et/ou formés, nous avons pris le parti de faire l'étude sur pâte de ciment. Compte tenu des agents agressifs considérés, nous avons choisi comme indicateurs de durabilité les plus pertinents, la résistance mécanique en compression et la variation dimensionnelle (retrait-gonflement).

2 Matériaux

Le laitier granulé d'El Hadjar est composé essentiellement de silice ($\text{SiO}_2=40,1\%$), de chaux ($\text{CaO}=42,2\%$), d'alumine ($\text{Al}_2\text{O}_3=6\%$) et de magnésie ($\text{MgO}=4,7\%$). Le laitier se présente sous forme de grains sphériques de classe granulométrique 0/5 mm de couleur jaune clair, de structure poreuse, de masse volumique apparente égale à 1000 Kg/m^3 et de masse volumique absolue égale à 2800 Kg/m^3 . Le taux de vitrification du laitier granulé d'El Hadjar est estimé à 97 % [2].

Le clinker utilisé est fabriqué par la cimenterie de HADJR ESSOUD. Sa composition minéralogique calculée par les formules de Bogue corrigées [4] est : $\text{C}_3\text{S}=58.2$, $\text{C}_2\text{S}=18.5$, $\text{C}_3\text{A}=9.3$ et $\text{C}_4\text{AF}=8.2$.

Le clinker est broyé à $3000 \text{ cm}^2/\text{g}$ de surface spécifique BLAINE ; c'est avec cette finesse qu'il est utilisé par la cimenterie.

3 Méthodes

Les ciments (CPA, CPJ et CHF) sont préparés au laboratoire à partir de stocks de clinker, de laitier granulé et de gypse. Le clinker et le laitier granulé sont broyés séparément à des finesses BLAINE respectivement de $3000 \text{ cm}^2/\text{g}$ et de $3500 \text{ cm}^2/\text{g}$. Le CPA est composé de 95 % de clinker et 5 % de gypse, alors que le CPJ et le CHF sont composés respectivement de 75 et 45 % de clinker, 20 et 50 % de laitier et 5 % de gypse. Cette étude est menée sur des éprouvettes cylindriques de pâte pure de diamètre $\Phi = 2.5 \text{ cm}$ et de hauteur $h = 7.5 \text{ cm}$, gâchées à la consistance normale [6] des ciments, qui est égale pour le CPA et le CPJ à 25% et pour le CHF à 24%. Les éprouvettes sont conservées dans une chambre à température standard $T = 20^\circ \text{C}$ et à 60 % d'humidité relative, puis démoulées au bout de 48 heures et plongées dans les bains agressifs, dans deux salles régulées à 20°C et 40°C . Les bains ont été préparés au laboratoire, notamment l'eau de mer qui a été reconstituée selon la

référence [7]: eau déminéralisée (milieu témoin, D), eau séléniteuse (sulfate de calcium à 2g/l, S), eau de mer reconstituée (M) et eau doublement sulfatée (sulfates de calcium à 2g/l et d'ammonium à 10 g/l, SS). Pendant une première phase, les bains ne sont pas renouvelés (cas des eaux stagnantes), alors que durant la deuxième phase les bains sont renouvelés périodiquement (cas des eaux en mouvement). Le nombre d'éprouvettes par essais et par échéance est de 3. Les éprouvettes sont retirées des différents bains de conservation à différentes échéances (28, 56, 90, 180 et 360) jours pour subir les essais suivants: Mesure des variations dimensionnelles à l'aide d'un rétractomètre normalisé [8], essai de compression simple, analyse par diffraction aux rayons X: Ces analyses sont réalisées aux échéances des essais d'écrasement à l'aide d'un diffractomètre utilisant une anticathode de Cobalt (Co K α , $\lambda = 1.789\text{\AA}$) sur une plage de 5 à 70 ° (2 θ), avec un pas d'avancement de 0.02 et un temps de comptage de 12 s. Les caractéristiques physiques et mécaniques de ces ciments sont données dans le tableau 4.

Tableau 4. Caractéristiques physiques et mécaniques des ciments

Caractéristiques	Unité	Type de ciment		
		CPA	CPJ	CHF
Masse volumique apparente	Kg / m ³	1100	1070	1060
Masse volumique réelle	Kg / m ³	3100	3080	2950
Consistance normale (E)	%	25	25	24
Temps : - de début de prise	-	2 h 07 min	2 h 10 min	3 h 10 min
- de fin de prise	-	3 h 06 min	3 h 05 min	4 h 05 min
Retrait à 28 jours	$\mu\text{m} / \text{m}$	810	790	710
Résistance vraie à 28 jours	MPa	44	42	38

3 Résultats et Discussion

Les cinétiques de durcissement et des variations dimensionnelles des différentes pâtes de ciment conservées dans l'eau déminéralisée à différentes échéances (28, 90, 180 et 360) jours sont présentées sur les « figures 1 et 2 ».

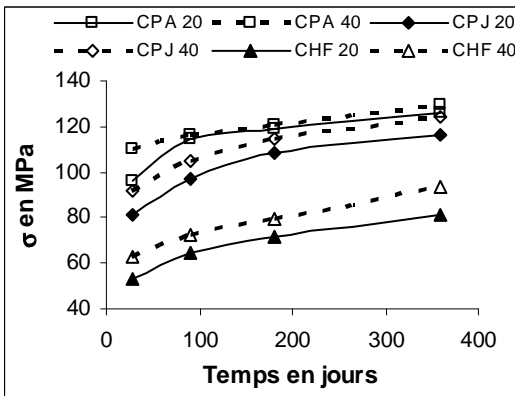


Fig. 1. Cinétique de durcissement de trois ciments CEM I (A), CEM II B (J) et CEM III A (F) dans l'eau déminéralisée (D) à 20 °C et 40°C.

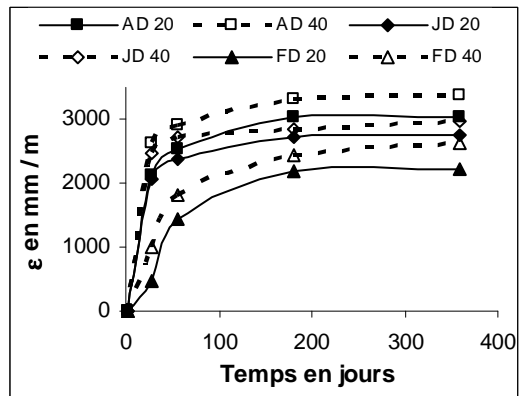


Fig. 2. Evolution du gonflement de trois ciments CPA (A), CPJ (J) et CHF (F) conservés dans l'eau déminéralisée (D)

L'observation de ces courbes montre que d'une part les ciments CPA (CEM I) et CPJ (CEM II B) ont des cinétiques initiales différentes et que d'autre part les résistances des pâtes de CHF (CEM III A) sont inférieures de 30% à 40% à celles des deux autres ciments. Ceci nous a incité à présenter par

la suite les résultats de résistance mécanique en terme de rapport, la référence étant la résistance des pâtes de même ciment conservées dans l'eau déminéralisée. On fait ainsi abstraction des problèmes de cinétique et de résistances différentes entre ciments pour ne prendre en compte que l'agressivité du milieu de conservation, comparativement au bain de référence, c'est à dire l'eau déminéralisée. Les résistances après conservation à 40°C sont toujours supérieures à celles obtenues à 20°C. La comparaison du comportement mécanique de trois types de ciments conservés dans quatre milieux, réalisée au moyen du rapport (σ_i / σ_d) est présentée sur les « figures de 3 à 7 », avec :

σ_i : Contrainte de rupture en compression simple de la pâte conservée dans un milieu i (eau de mer ou eau séléniteuse ou eau très sulfatée).

σ_d : Contrainte de rupture de la même pâte conservée en eau déminéralisée.

A 20 °C : Nous constatons que l'effet d'une conservation en milieu agressif se fait sentir surtout après 90 jours de conservation. A 20°C, les bains les plus agressifs sont les eaux sulfatées pour tous les ciments, auxquels il faut rajouter l'eau de mer uniquement pour les CHF.

A 40 °C, l'effet des bains de conservation est plus modéré en général, sauf pour le CHF conservé dans l'eau de mer ou dans les eaux sulfatées.

Nous constatons aussi que la conservation avec renouvellement périodique des bains (2° phase) est un facteur aggravant surtout pour les CPA et CHF..

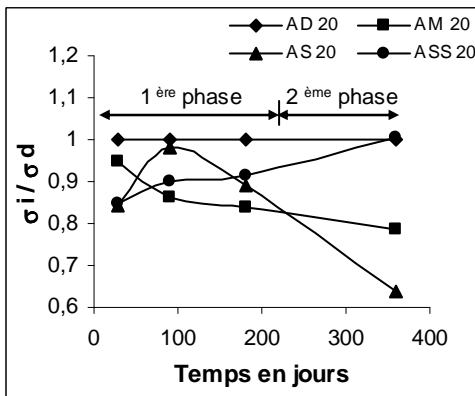


Fig. 2. CPA 20 °C

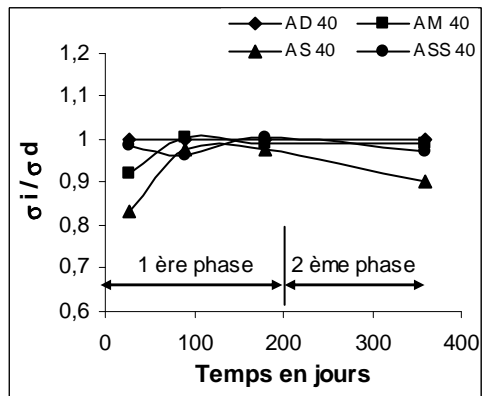


Fig. 3. CPA 40 °C

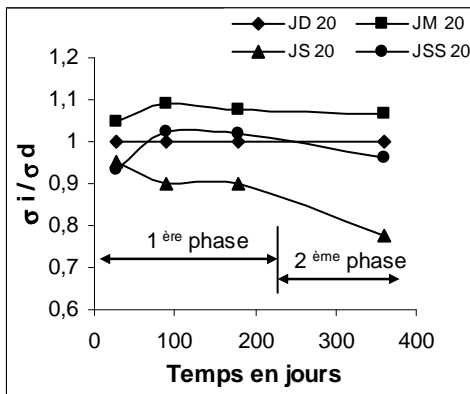


Fig. 4. CPJ 20 °C

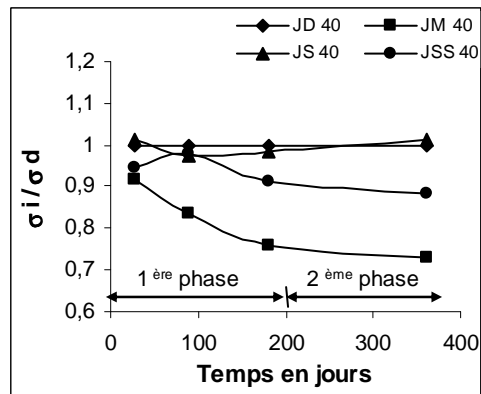


Fig. 5. CPJ 40 °C

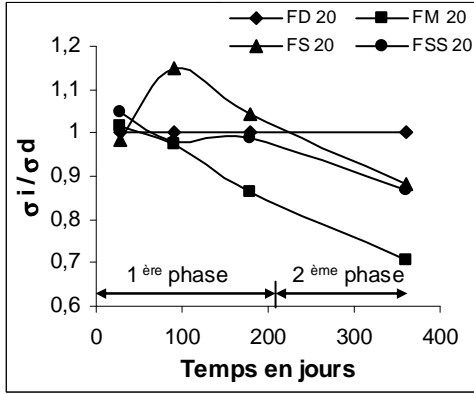


Fig. 6. CHF 20 °C

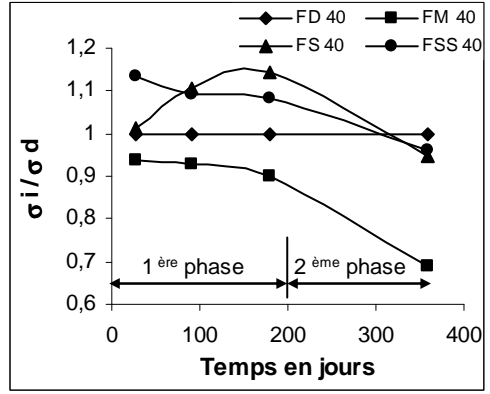


Fig. 7. CHF 40 °C

Fig. 3 à 7. Influence du milieu de conservation sur le rapport σ_i / σ_d à 20 et 40 °C

En effet, si le bain n'est pas renouvelé (1^o phase), le pH augmente rapidement et après quelques semaines, se stabilise à une valeur comprise entre 9 et 10 « figure 8 a ». Le renouvellement des bains remet les pH des solutions à leurs valeurs initiales (6,7 à 7,8), ce qui entraîne une nouvelle mise en solution des ions calcium provenant de la Portlandite, hydrate le moins insoluble.

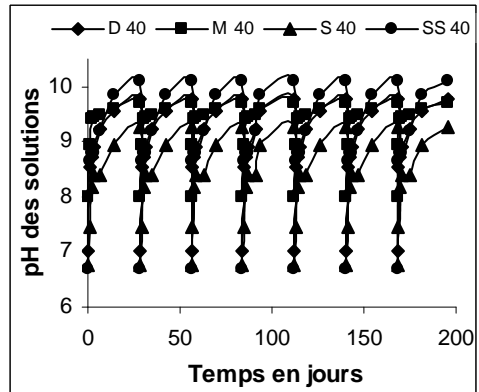
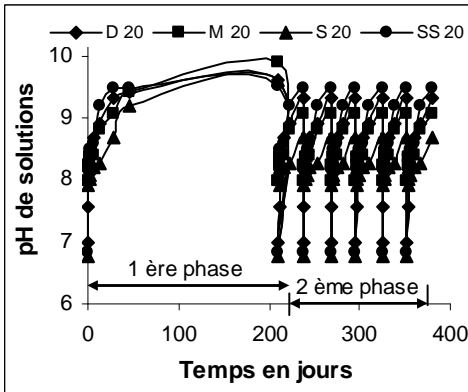


Fig. 8 (a et b). Evolution du pH des solutions de conservation en fonction de la température et du temps

D'autres mesures de pH effectuées à 180 jours (sans renouvellement des solutions) à la température de 20 °C ont données des valeurs proches de 10 (9.5 - 9.9) pour tous les bains. Le pH des bains continue d'augmenter dans le temps même sans renouvellement des solutions. Cependant cette évolution est très faible, car il est connu que lorsque le pH est > 9, la cinétique de dégradation est lente. Les indications données dans la bibliographie montrent que c'est un pH peu agressif pour les matériaux cimentaires [9]. Certes l'hydratation des ciments se déroule dans un milieu basique avec un pH compris entre 12 et 13, de sorte que tout autre milieu dont le pH est inférieur peut être considéré comme agressif car augmentant fortement les solubilités de certains hydrates, telle que la

Portlandite [10 - 13]. Il n'empêche que l'évolution rapide du pH traduit bien l'effet de la dissolution de la Portlandite, et diminue de ce fait rapidement l'agressivité chimique du milieu de cure. Pour augmenter cette agressivité, nous avons suivi l'évolution du pH et renouvelé les bains périodiquement « figures 8 b » pour 40°C entre 200 et 400 jours. Quelques enseignements peuvent malgré tout être tirés de cette étude :

Les résultats obtenus montrent une faible agressivité qui se caractérise par une cinétique de dégradation très lente et tout particulièrement pendant la première phase (pour rappel, les bains n'ont pas été renouvelés pendant cette période, ce qui peut être assimilé dans la pratique à une eau stagnante). Cette faible agressivité des bains s'est traduite en 1^{ère} phase par des pertes de résistance modérées de l'ordre de 15 % maximum « figures 2 à 7 »

Pendant la deuxième phase, l'agressivité des bains a été augmentée par leur renouvellement fréquent et la diminution du rapport (surface éprouvette / volume solution agressive), ce qui a entraîné des pertes de résistance mécanique jusqu'à 40 % « figures 2 à 7 ». De façon classique les bains sulfatés sont les plus agressifs « figures 2, 3 et 4 » en particulier pour le CPA et le CPJ. Par contre l'eau de mer constitue le bain le plus agressif pour le CHF « figures 6 et 7 ».

Les diagrammes de diffraction des rayons X du CHF présentés sur la figure 9, hydraté en eau de mer à 90 et 360 jours, montrent une diminution des pics de carbonate lorsque les bains sont fréquemment renouvelés. La vulnérabilité des CHF à l'eau de mer semble donc résider dans la solubilité partielle des carbo - aluminates et de la calcite [14 - 15].

La vulnérabilité du CPJ conservé à 20°C en milieu sulfaté (S) avec renouvellements fréquents des bains pendant la deuxième phase peut être expliquée par la formation d'ettringite, hydrate peu résistant « figure 4 ». La DRX à 360 jours confirme en effet une tendance à l'augmentation du pic d'ettringite « figure 10 ».

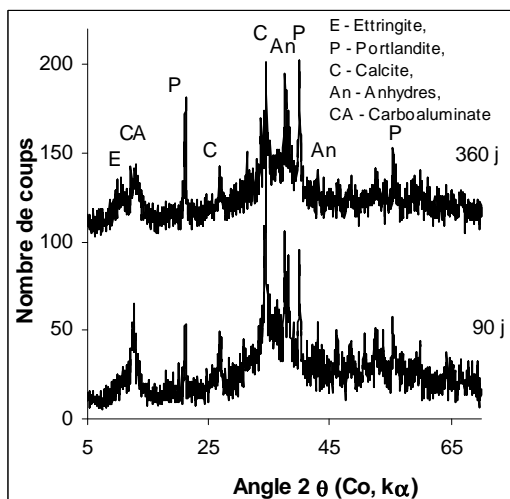


Fig. 9. Diagramme de diffraction des rayons X à 90 et 360 jours du CHF durcissant en eau de mer à 20 °C

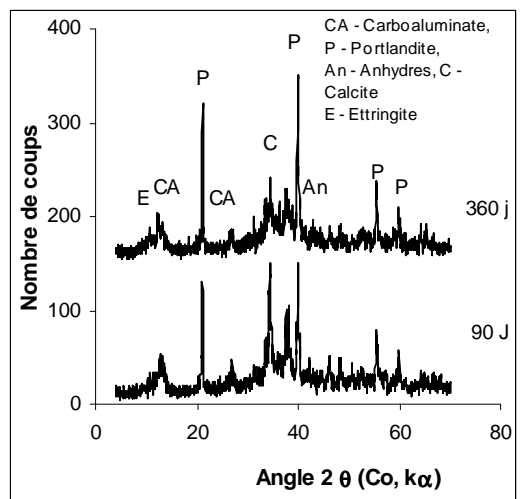


Fig. 10. Diagramme de diffraction des rayons X à 90 et 360 j du CPJ durcissant en eau sulfatée (S) à 20 °C

L'analyse par diffraction aux rayons X présentée sur la « figure 11) est effectuée sur deux échantillons de CHF conservés pendant 360 jours en eau doublement sulfatée (SS), prélevés dans le cœur, zone non dégradée (ZND) et dans la peau d'une éprouvette zone dégradée (ZD) révélant des cristaux de gypse qui se sont formés et se sont déposés sur la peau des éprouvettes [16]. La formation du gypse pourrait être le résultat d'interaction entre les ions sulfates (SO_4^-) du bain et les ions (Ca^{2+}) résultant de la dissolution des hydrates du ciment (Portlandite essentiellement et des

CSH éventuellement). Une analyse thermique différentielle (figure 12) menée sur les mêmes échantillons ayant servi aux analyses DRX a confirmée les résultats des analyses DRX. En effet la courbe ATD de l'échantillon prélevé dans le cœur de l'éprouvette qu'on appellera (FS-360J-20°C-ZND) présente les hydrates habituels (CSH, Carboaluminates et Portlandite). Alors que la courbe ATD de l'échantillon prélevé dans la peau de l'éprouvette, qu'on appellera (FS-360J-20°C-ZD) présente une nouvelle formation sous forme de gypse et de semi hydrate de sulfate de calcium. Ces résultats sont en accord avec les données bibliographiques concernant la forte agressivité du sulfate d'ammonium [17].

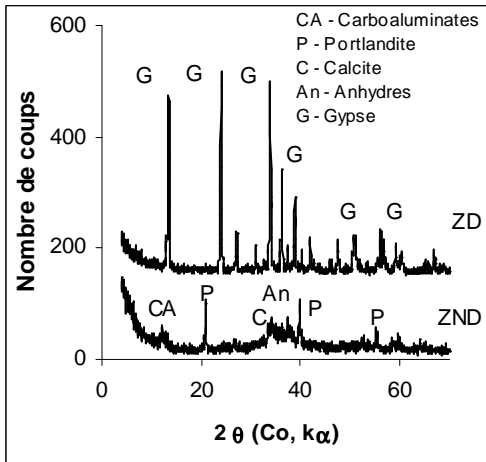


Fig. 11. Diagramme de diffraction des rayons X du CHF durcissant en eau doublement sulfatée (SS) à 20 °C après 360 jours de conservation.

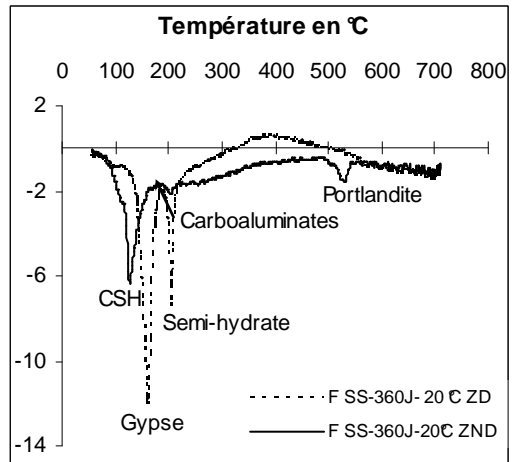


Fig. 12. Diagramme d'analyse thermique différentielle du CHF durcissant en eau doublement sulfatée à 20 °C après 360 jours de conservation.

5 Conclusion

Les divers résultats présentés montrent une influence majeure et rapide des conditions de conservation (milieu, température, durée et surtout pH, lié à la fréquence de renouvellement des bains) sur la résistance mécanique de compression des trois pâtes pures étudiées. Les ciments au laitier résistent assez bien aux eaux séléniteuses, mais moins bien aux eaux de mer. Les analyses microstructurales semblent lier ce phénomène à l'instabilité des carboaluminates formés et à l'apparition d'ettringite dans le cas de conservation des ciments au laitier en eau de mer. L'effet de la température (40°C au lieu de 20°C) ne modifie pas fondamentalement ces résultats. Ceci est vraisemblablement dû au fait que d'une part, l'hydroxyde de calcium voit sa solubilité diminuer avec la température et que d'autre part, les résistances mécaniques sont augmentées lors d'une conservation chaude (ce qui est facile de vérifier sur les diagrammes de DRX). Ceci nous rappelle fort opportunément que le paramètre essentiel de la résistance aux agressions chimiques d'un béton, c'est sa compacité et donc en particulier sa résistance.

Références

- 1 G. Escadeillas, H. Hornain., La durabilité des bétons vis-à-vis des environnements chimiquement agressifs, in *La durabilité des bétons*, (Presses des Ponts et Chaussées, Paris, (2010).

- 2 M. Behim, M. Cyr, M.F. Habita., P. Clastres., Réactivité du laitier granulé des hauts fourneaux d'El Hadjar - Algérie, *Revue CBPC*, **860**, (2003).
- 3 Norme Française NF P 18 – 011, Bétons, classification des environnements agressifs, (1992).
- 4 J. Baron et J.P. Ollivier., *Les bétons, bases et données pour leur formulation*, (Eyrolles, Paris, 1997).
- 5 Norme Européenne EN 196 – 3, Méthodes d'essais des ciments, partie 3, Détermination du temps de prise et de la stabilité, (1995).
- 6 Norme Européenne EN 196 – 1, Méthodes d'essais des ciments, partie 1, Détermination des résistances mécaniques, (1995).
- 7 C. Vernet., Stabilité chimique des hydrates – Mécanisme de défense du béton face aux agressions chimiques, *La durabilité des bétons*, (Presses des Ponts et Chaussées, Paris, 1992).
- 8 Norme française NF P 15 – 433, Méthodes d'essais des ciments, détermination du retrait et du gonflement, (1994).
- 9 I. Lognot., Etude de l'hydratation du laitier de hauts fourneaux et de ses produits en présence de différents activateurs : application aux coulis d'injection, Thèse de Doctorat, Université de Dijon, France, (1996)
- 10 J.J. Kollek, J.S. Lumley., Comparative sulphate resistance of SRPC and Portland slag cement, *5th Int. Symposium on Concrete Durability*, Brighton, 11, (1999)
- 11 S. Omar, A. Baghabra., Attack on plain and blended cements exposed to aggressive sulfate environments, *Cement & Concrete Composites* **24**, 11, (2002).
- 12 T. Vuka, R. Gabrovsek, V. Kaucic., The influence of mineral admixtures on sulfate resistance of limestone cement pastes aged in cold MgSO₄ solution, *Cement and Concrete Research* **32**, 5, (2002)
- 13 K. Sobolev., Mechano -chemical modification of cement with high volumes of blast furnace slag, *Cement & Concrete Composites* **27**, 5, (2005).
- 14 G.J. Osborne., Durability of Portland blast-furnace slag cement concrete, *Cement and Concrete Composites*, **21**, 11-21, (1999).
- 15 T.S. Nguyen., Influence de la nature du liant et de la température sur le transport des chlorures dans les matériaux cimentaires, Thèse de Doctorat, INSA de Toulouse, France, (2006)
- 16 B. Tian., M.D. Cohen., Does gypsum formation during sulphate attack on concrete lead to expansion, *Cement & Concrete Research*, **30**, 6, (2000).
- 17 R. Duval., H. Hornain., La durabilité des bétons vis à vis des eaux agressives, in *La durabilité des bétons*, (Presses des Ponts et Chaussées, Paris, 1992)