

Optimisation de la formulation de ciments sursulfatés

Damien Gaudrel¹, Annabelle Phelipot-Mardelé¹, Christophe Lanos¹

¹ Univ Rennes, Laboratoire de Génie Civil et Génie Mécanique, BP 90422, Rennes, France

RESUME Les ciments sursulfatés composés de laitier, de sulfate de calcium et d'une faible proportion de clinker présentent un impact environnemental limité qui motive leur utilisation en substitution du ciment Portland. Les mécanismes associés à leur hydratation sont globalement connus mais l'effet d'une modification de leur formulation sur leurs performances mécaniques reste partiellement compris. Cette étude repose sur la confrontation des résistances en compression mesurées selon la norme NF EN-196-1 sur des mortiers de ciment sursulfatés formulés à partir de deux laitiers et de deux types de sulfates de calcium. Les résultats obtenus à différentes échéances (2, 7, 28 et 60 jours) sont discutés. Ils mettent en évidence le fait que les performances mécaniques sont largement affectées par le dosage en activateur. Un dosage optimum en clinker est ainsi identifié. Cependant, cet optimum est largement modifié si l'on change les constituants du ciment. Les potentiels mécanismes associés à la présence de cet optimum et la robustesse de ce type de formulation sont discutés.

Mots-clefs ciment sursulfaté, laitier, gypse, ciment bas carbone

Modalité de présentation Présentation orale

I. INTRODUCTION

Les ciments sursulfatés décrits par la norme NF EN 15743 sont une alternative aux ciments Portland. Ils ont l'avantage de limiter la consommation d'énergie pour leur production et permettent de limiter l'impact environnemental en particulier en limitant l'émission de gaz à effet de serre. Généralement, les ciments sursulfatés sont composés de laitiers de hauts-fourneaux, de sulfate de calcium et d'activateur alcalin tel que du clinker. Les ciments sursulfatés présentent des chaleurs d'hydratation limitées comparativement aux ciments Portland et des propriétés de durabilité intéressantes. Les performances mécaniques sont cependant généralement limitées. Les études réalisées sur ces liants focalisent généralement sur l'effet de l'introduction de différents composants sur les résistances mécaniques et les mécanismes d'hydratation. Au-delà de la nature du sulfate de calcium et de composition du laitier, il apparaît que le type et le dosage de l'activateur alcalin, ainsi que les conditions thermiques de cure sont les facteurs principaux conditionnant les résistances mécaniques et les mécanismes d'hydratation. L'hydratation de ces liants est caractérisée par un durcissement spécifique basé sur la formation d'ettringite en parallèle de la minéralisation des CSH (Matschei, 2005)(Gruskovnjak, 2008, 2011). L'utilisation de différents types de sulfate de calcium a été testée dans les formulations de ciments sursulfatés tels

que le phosphogypse (Erdem, 1993)(Nguyen Ngoc Lam, 2018) (Nguyen Ngoc Lam, 2022), le gypse chimique (Bijen, 1981) ou l'anhydrite (Baux, 2013).

Dans cette étude, deux types de sulfate de calcium (anhydrite et gypse recyclé) et deux laitiers de hauts-fourneaux granulés et moulus sont utilisés pour formuler des liants sursulfatés. Les résistances obtenues à différentes échéances, sur des mortiers réalisés conformément à la norme EN-196-1, sont mesurées afin de fournir une analyse détaillée de l'interaction entre formulation et performances mécaniques et discuter de la robustesse de ce type de liant.

II. MATERIAUX ET METHODES

A. Matériaux

D'après la norme NF EN 15743 (NF EN 15743, 2015), un ciment sursulfaté (CSS) doit respecter les dosages limites concernant sa composition, présentés dans le tableau 1.

TABLEAU 1. Domaine de composition des ciments sursulfatés (% massique) selon NF EN 15473

LHF	CaSO ₄	Ciment Portland ou clinker	Composants additionnels
≥ 75	5 ≤ Cs ≤ 20	0 < K ≤ 5	0 ≤ A ≤ 5

Les deux laitiers de hauts-fourneaux granulés moulus (LHF), utilisés dans cette étude, proviennent de Fos sur Mer pour LHF I et de Dunkerque pour LHF II. Ils sont fabriqués par ECOCEM. Leur composition est rappelée dans le tableau 2. Leur diamètre moyen est de 11 μm (d_{50}) et la surface de Blaine de LHF I est légèrement moins importante ($S_{Blaine} = 4100 \text{ cm}^2/\text{g}$) que celle de LHF II ($S_{Blaine} > 4200 \text{ cm}^2/\text{g}$). Leurs rapports molaires (CaO + MgO)/SiO₂ (respectivement 1,6 et 1,58) est supérieur à 1 et l'indicateur de basicité (CaO + MgO + Al₂O₃)/SiO₂ calculé à partir des pourcentages massiques (respectivement 1,712 et 1,715) est élevé. Ces deux paramètres sont des indicateurs d'une potentielle bonne réactivité des laitiers, sous réserve de leur solubilité (Park, 2016). Par contre, LHF I semble contenir légèrement plus d'oxydes alcalins de type Ca, Mg, K ou Na, éléments agissant comme modificateur de réseau dans les phases vitreuses du laitier, conditionnant leur solubilité (De Filippis, 2021). Enfin (Gruskovnjak, 2008) propose de considérer qu'une teneur en Al₂O₃ < 10% n'est pas favorable au développement d'un CSS. Les deux laitiers retenus ont une teneur en Al₂O₃ de plus de 11%. La finesse du laitier est également un paramètre conditionnant considérablement la réactivité (Wang, 2023).

TABLEAU 2. Composition des LHF étudiés (% massique)

	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ SO ₃	CaO	MgO	MnO	TiO ₂	SO ₃	Cl ⁻	S ²⁻	Na ₂ O	K ₂ O	Na ₂ O eq
LHF I	35.90	11.20	0.30	42.30	8.00	0.40	0.70	0.20	0.01	1.00	0.30	0.50	0.70
LHF II	35.10	11.10	0.40	42.10	7.00	-	0.80	0.10	0.03	0.60	0.21	0.43	0.48

Le gypse recyclé (GR) utilisé provient d'un centre de valorisation du gypse (VEOLIA). Il est issu du tri de plusieurs sources de collecte : déchets provenant de la construction de bâtiments neufs, ou de déconstruction, mais aussi de sites de déchets de particuliers (décharge communale). Les

plaques de plâtre et les carreaux de plâtre forment la majorité de la ressource. Après tri (élimination d'une grande partie du carton et des billes de polystyrène) et broyage, le gypse recyclé GR présente une granulométrie dont le diamètre moyen est de 7 μm (d_{50}) et dont 100% des grains restent en-dessous de 40 μm . La composition est donnée dans le tableau 3. La teneur en CaSO_4 peut alors être identifiée à partir de la teneur en Gypse.

TABLEAU 3. Composition du gypse recyclé GR (% massique)

$\text{CaSO}_4 \cdot 2(\text{H}_2\text{O})$	CaCO_3	Carton	Autres
81.0	9.4	1.1	8.5

Le second sulfate de calcium étudié est une anhydrite (Anh), obtenue après calcination flash d'un gypse naturel (Kerysten®; K&Co), dont certaines propriétés sont rappelées dans le tableau 4.

TABLEAU 4. Propriétés physico-chimiques de l'anhydrite Anh (Kerysten®; K&Co)

CaSO_4	Diamètre moyen (d_{50})	Densité apparente	Surface BET N_2
$\geq 92\%$	10 μm	700 kg/m^3	$\geq 80\,000\ \text{cm}^2/\text{g}$

La source de clinker utilisée est un ciment Portland CEM I 52.5, de Saint-Pierre-La-Cour (Lafarge-Holcim). Sa teneur en clinker est comprise entre 95 % et 100%, conformément à la norme NF EN-197-1.

B. Méthodes

Les différentes formulations étudiées sont détaillées dans le tableau 5.

Dans une première étape, la formulation des Ciments SurSulfatés (CSS) est envisagée en maintenant une teneur en LHF constante. Dans le cas où LHF I est associé à une anhydrite (Baux, 2013), la teneur en LHF est fixée à 85%. La teneur en CEM I varie alors entre 0,25 et 1%, le ciment utilisé est un ciment de type CEM I 52,5R, provenant de Le Teil (Lafarge – Holcim). La teneur associée en CaSO_4 , issu de l'anhydrite, varie de 14,75 à 14%. Dans le cas où LHF I est associé au gypse recyclé, la teneur en LHF est fixée à 83,4%. La teneur en CEM I varie alors de 0,5 à 3,8% et la teneur associée en CaSO_4 , issu du gypse recyclé, varie entre 16,1 et 12,8%. Dans le cas où LHF II est associé au gypse recyclé, la teneur en LHF est fixée à 83,4%. La teneur en CEM I varie de 0,25 à 3,8% ; la teneur associée en CaSO_4 , issue de gypse recyclé, varie alors de 16,35 à 12,8%.

La seconde étape consiste à envisager des dosages en LHF variant de 80 à 93,6%. Elle n'a été envisagée que dans le cas du laitier LHF II couplé au gypse recyclé en considérant constant, l'un après l'autre, les 3 paramètres de formulation suivant :

- $\text{CaSO}_4/\text{CEM I} = 9,21\%$ - la teneur en CEM I variant de 1,69% à 0,54% respectivement,
- $\text{CEM I} = 0,6\%$ - la teneur en CaSO_4 variant entre 19,4% et 5,8% respectivement,
- $\text{CEM I}/\text{LHF} = 0,72\%$ - la teneur en CEM I variant de 0,58% à 0,67% respectivement.

Des mortiers sont alors produits, conformément à la norme NF EN-196, à partir de ces différents liants formulés. Le rapport massique Eau/Liant (E/L) est maintenu constant et égal à 0,5, et le rapport Liant/Sable (L/S) à 1/3. Un superplastifiant (Sika Krono 20HE) est utilisé, si nécessaire, afin de maintenir une iso-rhéologie des mortiers. Des éprouvettes de type 4 x 4 x 16 cm³ sont réalisés et démoulés au bout de 48 h, puis conservés immergés sous l'eau. Les résistances à la compression sont mesurées à 2, 7 et 28 jours (et dans quelques cas à 60 jours), conformément à la norme NF EN-196-1.

TABLEAU 5. Composition des formulations des mortiers étudiés (% massiques)

LHF	CEM I	CaSO ₄	Autres
LHF I – 85%	0,25 à 1%	14,75 à 14% Anh	E/L = 0,5 L/S = 1/3
LHF I – 83,4%	0,5 à 3,8%	16,1 à 12,8% GR	
LHF II – 83,4 %	0,25 à 3,8 %	16,35 à 12,8 % GR	
LHF II – 80 à 93,6%	1,69 à 0,54%	0,0921 x CEM I GR	
	0,6%	19,4 à 5,8% GR	
	0,72% x LHF I 0,58 à 0,67%	19,4 à 5,7% GR	

III. RESULTATS ET INTERPRETATIONS

Les résistances en compression, R_c , mesurées sur les échantillons produits avec les différentes formulations, sont présentées dans le tableau 6.

Les résultats obtenus avec le laitier LHF I couplé à de l'anhydrite sont rappelés sur la Fig. 2 dans le cas des mélanges à dosage en LHF I constant (85%). Il apparaît qu'une forte sensibilité au dosage en CEM I est constatée, pour l'ensemble des échéances envisagées : 2, 7 et 28 jours. Pour un dosage en CEM I trop faible, les résistances à 2 jours sont médiocres. Ces résistances semblent se stabiliser pour un dosage en CEM I supérieur à 0,75 %. Elles restent alors voisines de 5 MPa soit entre 1/6 et 1/7 de la résistance mesurée à 28 jours ce qui est considérablement inférieur à ce qui peut être mesuré sur un ciment Portland (généralement de l'ordre de 1/3 des résistances mesurées à 28 jours). Les résistances en compression mesurées à 7 et 28 jours apparaissent plus influencées par le dosage en CEM I. L'évolution de ces résistances permet d'identifier un dosage optimum en CEM I à 0,75 %. De façon remarquable, cet optimum permet d'atteindre des résistances du mortier de CSS dépassant les 35 MPa à 28 jours. Il semble que, au-delà de cet optimum, les résistances soient décroissantes. Bien que des performances acceptables puissent être obtenues à 28 jours, l'acquisition des résistances de ces mortiers de CSS est assez lente et les résistances au jeune âge restent limitées ce qui peut être pénalisant pour la manipulation et donc pour l'exploitation industrielle de ce type de liant.

L'identification d'un dosage optimum en CEM I pose différentes questions :

- Quelle est l'origine de la présence de cet optimum ?
- Que se passe-t'il si l'on augmente le dosage en CEM I bien au-delà de cet optimum,
- L'optimum de dosage en CEM I est-il sensible à l'évolution du dosage en LHF ou CaSO₄ et à la nature des composés ?

Pour apporter quelques éléments de réponses à ces questions, les résultats obtenus avec le même laitier (LHF I) mais en changeant le type de sulfate de calcium (gypse recyclé) sont également présentés sur la Fig. 2. Afin de mieux évaluer l'évolution des résistances pour des dosages élevés en CEM I, les formulations testées comprennent des dosages évoluant de 0,50% à 3,8%. Les résultats obtenus présentent des éléments de similitude avec ceux obtenus avec l'anhydrite. Pour un dosage en CEM I trop faible (ici inférieur à 1%), les résistances à 2 jours sont proches de zéro. Ces résistances passent par un optimum pour un dosage en CEM I de l'ordre de 1,4 %. Elles restent alors voisines de 5 MPa, on retrouve alors le même ordre de grandeur de réduction de la résistance mesurée à 28 jours que précédemment : 1/7. La présence d'un dosage optimum en CEM I est notée pour toutes les échéances. Cet optimum permet d'atteindre une résistance de 35 MPa à 28 jours, ce qui est légèrement inférieur à ce qui était obtenu en présence d'anhydrite.

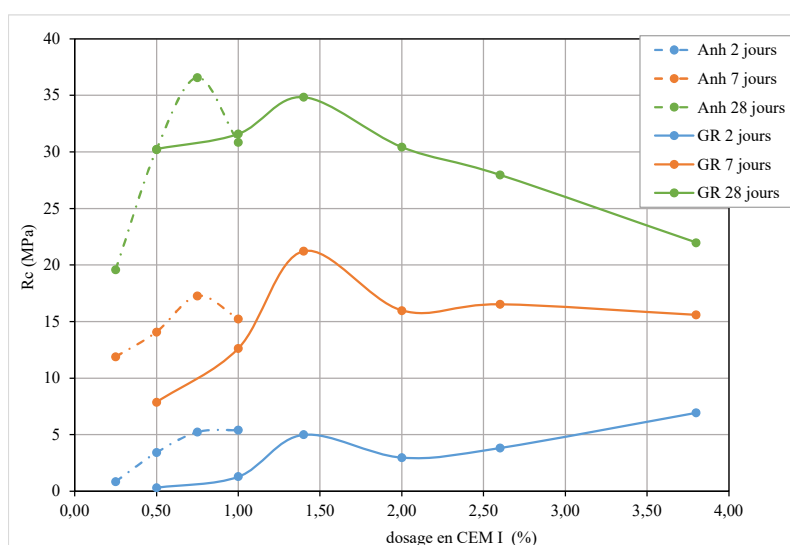


FIGURE 2. Résistance en compression des CSS formulés avec de l'anhydrite (Anh) à dosage en laitier LHF I constant (85 %) (courbes pleines) et avec du gypse recyclé (GR) à dosage en laitier LHF I constant (83,4 %)(courbes pointillées), à 2, 7 et 28 jours, en fonction du dosage en CEM I.

Le changement du type de sulfate de calcium se traduit donc par une légère modification des performances mais surtout par une nette modification de la teneur en CEM I optimale (passant de 0,75% à 1,4%). Pour des teneurs en CEM I au-delà de l'optimum, après une baisse sensible, on constate une croissance de la résistance en compression mesurée à 2 jours et une décroissance conséquente de la résistance mesurée à 28 jours.

Les résultats obtenus avec le laitier LHF II couplé à du gypse recyclé sont présentés sur la Fig. 3 dans le cas des mélanges à dosage en LHF II constant (83,4%). Une forte sensibilité au dosage en CEM I est une fois de plus constatée, pour les échéances à 7, 28 et 60 jours. Les résistances mesurées à 2 jours restent basses (inférieures à 5 MPa). Ces résistances semblent se stabiliser pour un dosage en CEM I supérieur à 0,54 %. La résistance en compression mesurée au dosage optimum en ciment est de 27 MPa à 60 jours, ce qui est nettement inférieur aux résultats obtenus avec les compositions précédentes (Fig. 2).

Le changement de laitier, de LHF I en LHF II, se traduit donc par une altération des performances mais surtout par une sensible modification de la teneur en CEM I optimale (0,54 % au lieu de

1,4 %). Pour des teneurs en CEM I au-delà de l'optimum, on ne constate pas de croissance de la résistance en compression mesurée à 2 jours, mais plutôt une altération de sa valeur pour les dosages les plus élevés (3,8%). Par contre, les résistances en compression à 7, 28 et 60 jours sont caractérisées par une évolution présentant un minimum pour environ 2,5% de CEM I.

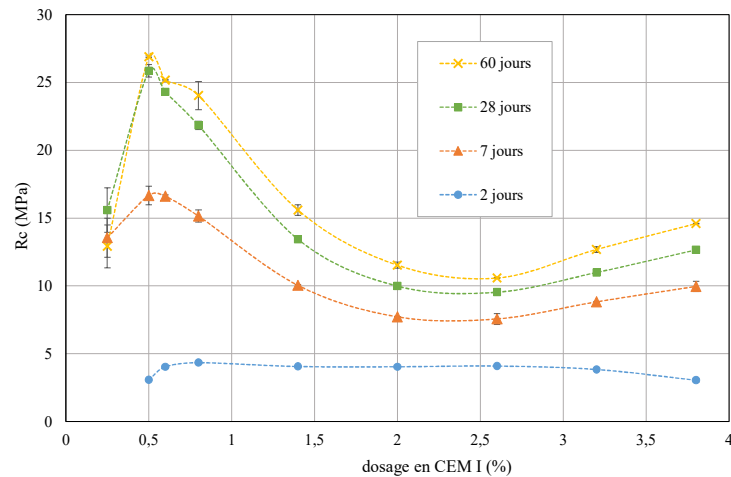


FIGURE 3. Résistance en compression des CSS formulés avec du gypse recyclé (GR) à dosage en laitier LHF II constant (83.4%) à 2, 7, 28 et 60 jours en fonction du dosage en CEM I.

La présence d'un dosage optimum de CEM I est donc validée dans les trois configurations de formulation testées. Ce dosage optimum évolue entre 0,54 et 1,4%. Sur cette gamme de dosage on constate une forte évolution des performances, ce qui peut être interprétée comme un manque de robustesse des formulations de CSS.

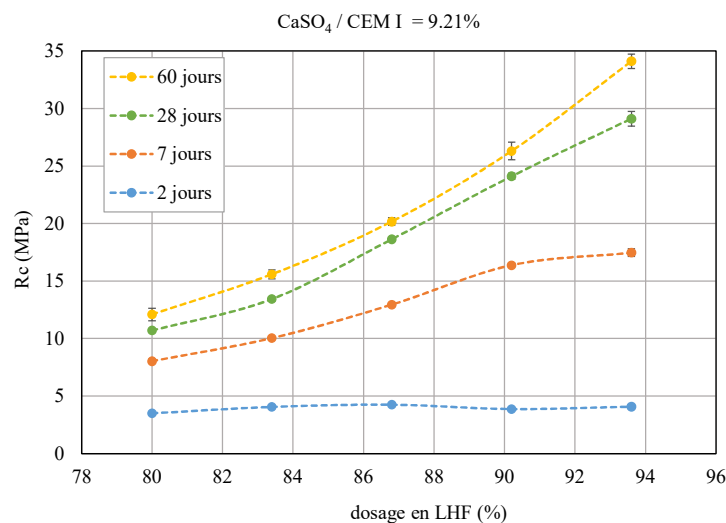


FIGURE 4. Résistance en compression des CSS formulés avec du gypse recyclé (GR) à dosage en laitier LHF II variable et $\text{CaSO}_4 / \text{CEM I} = 9,21\%$ à 2, 7, 28 et 60 jours en fonction du dosage en LHF II.

L'effet d'une modulation du dosage en LHF (LHF II variant de 80 à 93,6%) couplé au gypse recyclé est alors analysé, en conservant le rapport $\text{CaSO}_4 / \text{CEM I} = 9,21\%$. Dans ce cas, le dosage

en CEM I évolue entre 1,69% et 0,54% respectivement. Les résultats sont présentés sur la Fig. 4. Les résistances en compression mesurées à 2 jours ne sont pas modifiées et restent faibles (inférieures à 5 MPa). Par contre les résistances mesurées à 7, 28 et 60 jours augmentent considérablement et atteignent pour le dosage en ciment, proche de l'optimum identifié sur la Fig. 3, soit 0,54%, des valeurs supérieures à celles présentées sur la Fig. 3. A partir de 7 jours, la résistance est meilleure lorsque le dosage en LHF est maximal et que la teneur en CEM I est optimale.

Les résultats obtenus en maintenant le dosage en CEM I à une valeur proche de celle de l'optimum identifié sur la Fig. 3 (0,5%) sont présentés dans le tableau 6. Il apparaît que les résistances sont pratiquement indépendantes du dosage en LHF II à 2 et 7 jours. Une influence du dosage en LHF est constatée uniquement pour des dosages supérieurs à 90% à 28 et 60 jours. Les résultats obtenus en maintenant le ratio CEM I / LHF II conduisent aux mêmes conclusions.

Afin de mieux comparer les résultats obtenus sur les différentes séries de formulations, les résistances correspondant à un dosage en LHF II constant (Fig. 3) et variable (Fig. 4) sont présentées sur la Fig. 5 en fonction du dosage en CEM I. La superposition satisfaisante des deux courbes obtenues pour chaque échéance confirme la prédominance de l'impact du dosage en CEM I sur les résistances mécaniques. Pour un dosage en CEM I inférieur à 1% et au-delà de 7 jours, il semble qu'un dosage plus élevé en LHF II (courbes pointillées) conduise à de meilleures résistances.

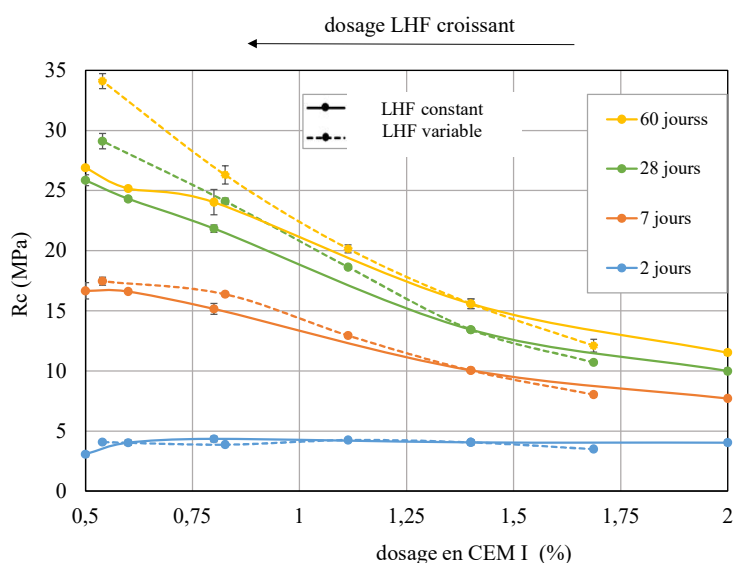


FIGURE 5. Résistance en compression des CSS formulés avec du gypse recyclé (GR) à dosage en laitier LHF II constant et variable à 2, 7, 28 et 60 jours en fonction du dosage en CEM I.

La lecture des résultats peut être affinée en plaçant l'ensemble des données dans un repère dont un axe correspond au dosage en CEM I, un axe correspond au dosage en sulfate de calcium et l'axe vertical correspond aux résistances en compression (Fig. 6). Il apparaît une surface réglée dont la génératrice présentée sur la Fig. 7 correspond à la forme des courbes identifiée sur la Fig. 3 et l'axe de projection, en rouge sur la Fig. 6, est parallèle à l'axe portant le dosage en sulfate de calcium (perpendiculaire à l'axe portant le dosage en ciment). Ceci signifie que le dosage en ciment optimum est indépendant du dosage en sulfate de calcium comme évoqué précédemment.

Ce constat est identique aux échéances 7, 28 et 60 jours. L'inclinaison de l'axe de projection indique que la valeur de la résistance est légèrement influencée par le dosage en sulfate de calcium. La dépendance est estimée à $(-2,5/20)$ MPa/(% de sulfate de calcium) à 7 jours et à $(-5/20)$ MPa/(% de sulfate de calcium) à 28 jours.

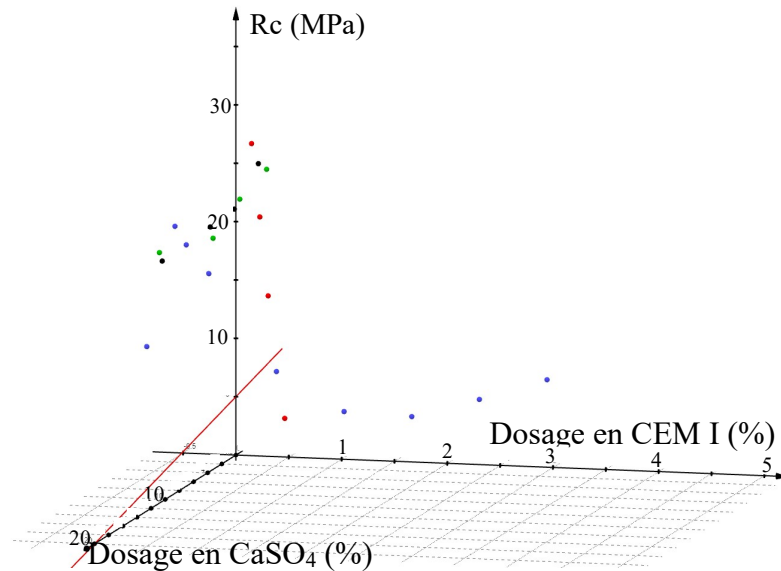


FIGURE 6. Résistance en compression des CSS formulés avec du gypse recyclé (GR) et LHF II, en fonction du dosage en CEM I et du dosage en sulfate de calcium, à 28 jours.

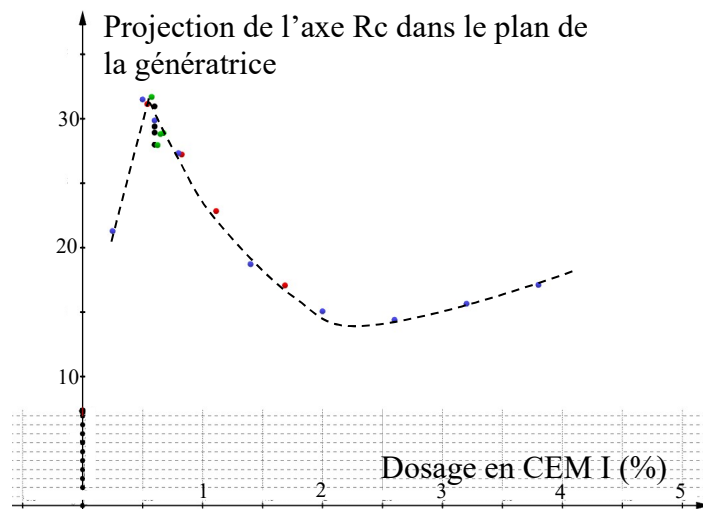


FIGURE 7. Résistance en compression des CSS formulés avec du gypse recyclé (GR) et LHF II, en fonction du dosage en CEM I et du dosage en sulfate de calcium – identification de la courbe génératrice dans le plan perpendiculaire à l'axe de projection, à 28 jours.

Les mécanismes conduisant à l'apparition d'un optimum de dosage en CEM I, non mis en évidence dans les travaux de (Rubert, 2018), doivent être liés aux conditions de réaction des composés à court terme et à long terme.

L'activation sulfatique du laitier, décrite et modélisée par (Gruskovnjak, 2011), correspond à la formation conjointe d'ettringite et de CSH autour des grains de laitier. Ces formations sont directement conditionnées par la mise en solution des composants du laitier. La formation de l'ettringite associe les sulfates en provenance des sulfates de calcium caractérisés par une grande solubilité, l'aluminium provenant de la dissolution du laitier et du calcium (provenant du laitier ou du sulfate de calcium). La formation de l'ettringite est ici pilotée par la libération de l'aluminium du laitier. Sa formation se traduit par une diminution progressive de la proportion de gypse dans le milieu réactionnel au gré de l'avancement de la réaction du laitier. Le CSH, induit par la dissolution de la silice et du calcium du laitier, vient former une structure fibreuse s'entremêlant avec les aiguilles d'ettringite (Gruskovnjak, 2008). Le tout conduit à une matrice continue présentant de bonnes résistances mécaniques. Le magnésium libéré par le laitier entre également en réaction pour former de l'hydrotalcite ($Mg_6Al_2CO_3(OH)_{16} \cdot 4H_2O$), associant dans sa composition une partie de l'aluminium issu de la dissolution du laitier. Le rôle de l'hydrotalcite sur le comportement mécanique du mélange est moins commenté que celui de l'ettringite.

Pour que l'activation sulfatique puisse se développer, il convient que le pH du milieu de réaction soit élevé (typiquement supérieur à 12), ce qui favorise la dissolution initiale du laitier et contribue à stabiliser la formation d'ettringite (Gruskovnjak, 2008)(Park, 2016). Si le pH est insuffisant, la dissolution du laitier est compromise et le sulfate de calcium forme principalement du gypse. L'hydratation du laitier est donc ralentie. Elle se traduit par une formation d'hydrotalcite et de CSH couplés à très peu d'ettringite. Selon (Gijbels, 2020), une activation avec un silicate de sodium est préférable à une activation directe à la soude. Dans notre cas, l'augmentation du pH est obtenue avec un ajout faible de ciment Portland (forme d'effet tampon sur le pH lié à la forte solubilité des composés du ciment, dont l'aluminate de calcium et le gypse). Par contre, la solubilisation des composés de ce ciment peut modifier la formation d'ettringite autour du laitier et conduire à une forme de fausse prise. Dans cet esprit, (Gruskovnjak, 2008) montre que l'apport externe d'une ettringite formée, dans son cas, par réaction (rapide) d'une chaux sur un sulfate d'aluminium hydraté, perturbe l'activation du laitier en limitant les résistances au jeune âge mais en les augmentant sensiblement à plus longue échéance. Ces effets ne sont pas totalement similaires à ceux constatés dans notre étude. L'origine de la réduction des performances liée à un dosage en ciment intermédiaire n'est donc pas clairement identifiée. Un tel effet n'est pas montré dans les études où l'activateur alcalin est une potasse, une soude ou une chaux.

Dans le cas d'un dosage en CEM I important, ici au-dessus de 2,5%, l'augmentation des résistances semble relever d'une autre cinétique. L'ajout plus important de ciment agit vraisemblablement comme un ajout du laitier, le tout formant un liant composite de type CEM III/C.

L'évolution des résistances en compression des formulations les plus performantes de (LHF II + gypse recyclé) et de (LHF I + anhydrite) est comparée, sur la Fig. 8, à la prise de résistance d'un ciment commercial CEM III/C 32.5 (Ecocem : 85% de LHF, entre 5 à 19% de clinker, et entre 0 à 5% de composants secondaires). Cette confrontation des résultats indique que les durcissements des CSS présentent le même type d'évolution qu'un CEM III/C mais avec des niveaux de performances réduits. En comparant les résultats obtenus pour les deux CSS, on constate que les résistances obtenues à court terme sont similaires. L'activation sulfatique des deux laitiers est donc similaire. A long terme, les performances obtenues avec l'anhydrite sont similaires à celles

du CEM III/C 32.5. Le type de sulfate de calcium utilisé pour formuler le CSS a donc un effet sur les réactions d'hydratation du laitier (formation des phases de CSH). Des investigations complémentaires sur ce sujet sont nécessaires pour mieux comprendre cette interaction.

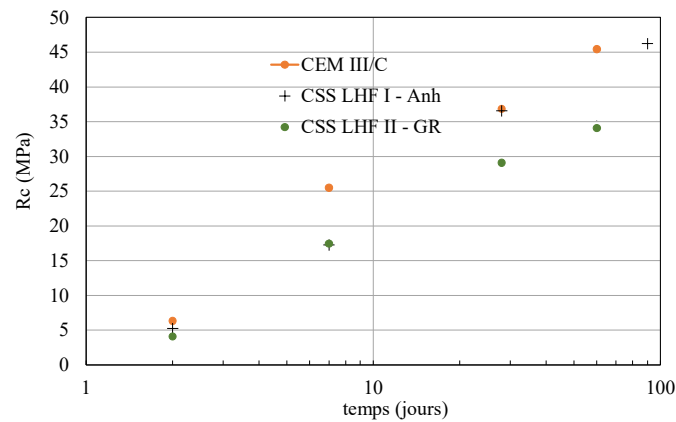


FIGURE 8. Evolution temporelle des résistances en compression des formulations les plus performantes de LHF II + gypse recyclé et de LHF I + anhydrite, comparée à la prise de résistance d'un ciment commercial CEM III/C 32.5.

TABLEAU 6. Résistances en compression mesurées pour chacune des formulations de mortier testées

Teneur en LHF = 83,4%			Rc (MPa)			
% LHF II	% CaSO ₄	% CEM I	2 jours	7 jours	28 jours	60 jours
83,4	16,35	0,25	-	13,6	15,6	12,9
83,4	16,1	0,5	3,1	16,7	25,9	26,9
83,4	16	0,6	4,0	16,6	24,3	25,2
83,4	15,8	0,8	4,3	15,2	21,8	24,0
83,4	15,2	1,4	4,1	10,0	13,4	15,6
83,4	14,6	2	4,0	7,7	10,0	11,5
83,4	14	2,6	4,1	7,6	9,5	10,6
83,4	13,4	3,2	3,8	8,8	11,0	12,7
83,4	12,8	3,8	3,0	10,0	12,7	14,6
% LHF I	% CaSO ₄	% CEM I	2 jours	7 jours	28 jours	60 jours
83,4	16,1	0,5	0,3	7,9	30,2	34,2
83,4	15,6	1	1,3	12,6	31,6	37,4
83,4	15,2	1,4	5,0	21,2	34,8	37,6
83,4	14,6	2	3,0	16,0	30,4	36,2
83,4	14	2,6	3,8	16,5	28,0	30,9
83,4	12,8	3,8	6,9	15,6	22,0	24,6
CEM I / CaSO ₄ = 9,21%			Rc (MPa)			
% LHF II	% CaSO ₄	% CEM I	2 jours	7 jours	28 jours	60 jours
80	18,3	1,7	3,5	8,0	10,7	12,1
83,4	15,2	1,4	4,1	10,0	13,4	15,6
86,8	12,1	1,1	4,3	12,9	18,6	20,2
90,2	9,0	0,8	3,9	16,4	24,1	26,3
93,6	5,9	0,5	4,1	17,5	29,1	34,1
CEM I = 0,6%			Rc (MPa)			
% LHF II	% CaSO ₄	% CEM I	2 jours	7 jours	28 jours	60 jours
80	19,4	0,6	4,2	17,2	24,2	25,2
83,4	16,0	0,6	4,0	16,6	24,3	25,2
86,8	12,6	0,6	4,4	17,0	24,5	26,0
90,2	9,2	0,6	4,8	17,5	24,8	27,0

93,6	5,8	0,6	5,3	18,6	27,4	32,6
CEM I / LHF I = 0,72%			Rc (MPa)			
% LHF II	% CaSO ₄	% CEM I	2 jours	7 jours	28 jours	60 jours
80	19,4	0,6	3,3	14,9	24,9	26,0
83,4	16,0	0,6	4,0	16,6	24,3	25,2
86,8	12,6	0,6	3,8	16,3	23,6	27,0
90,2	9,2	0,6	3,6	17,7	25,6	28,4
93,6	5,7	0,7	4,0	16,9	26,9	31,4
Teneur en LHF = 85%			Rc (MPa)			
% LHF I	% CaSO ₄	% CEM I	2 jours	7 jours	28 jours	60 jours
85	14,75	0,25	0,9	11,9	19,6	32,1
85	14,5	0,5	3,4	14,1	30,2	32,6
85	14,25	0,75	5,2	17,3	36,6	36,0
85	14	1	5,4	15,3	30,8	40,6

IV. CONCLUSIONS

Les résultats montrent qu'il est pertinent de formuler des CSS à partir de gypse recyclé ou d'anhydrite. Avec les deux laitiers testés, des résistances en compression à 28 jours atteignant 35 MPa sont possibles.

Par contre, l'extrême sensibilité dans la formulation de tels CSS au dosage en CEM I est mise en évidence. Les résultats obtenus sur les formulations considérées indiquent que les performances mécaniques sont principalement régies par le dosage en CEM I. Cependant, l'augmentation de la teneur en ciment Portland (environ 2%) peut conduire à une diminution radicale des performances, jusqu'à 10 MPa, soit plus du tiers de la résistance, compromettant ainsi la robustesse des formulations.

Selon les configurations testées, un dosage optimum en CEM I variant entre 0,5% et 1,4%, permet d'obtenir un pic de résistance mécanique. Il est intéressant de noter qu'à ce dosage optimum en ciment Portland, la résistance à la compression reste sensiblement influencée par la variation du dosage en sulfate de calcium. Les meilleures performances sont obtenues en limitant la teneur en sulfate de calcium et en se rapprochant des limites de formulation proposées pour les CSS (cf. tableau 1 : teneur en CaSO₄ minimale de 5%).

Cependant, même au dosage optimum en CEM I, les résistances mesurées à 2 jours restent très limitées. Il conviendrait d'évaluer l'effet d'une modification des conditions de cure, par exemple en imposant une élévation de température sans toutefois déstabiliser la formation d'ettringite.

De nombreuses autres propriétés des CSS restent à étudier. Ainsi, l'optimum de dosage identifié au regard des performances mécaniques modifie-t-il la stabilité dimensionnelle (retrait) et la durabilité de ces formulations ?

REMERCIEMENTS

Les auteurs tiennent à remercier VEOLIA, et plus particulièrement Marie Glorennec pour le soutien financier au projet, sur lequel s'appuie ces résultats.

REFERENCES

- C. Baux, A. Phelipot-Mardelé, C. Lanos, A. Pierre, J. Guilbert (2013). Performances of super sulfated cements. *7th International Conference on Concrete Under Severe Conditions - Environment and Loading -CONSEC'2013*, Sep 2013, Nanjing, China, RILEM PRO 84, 1857-1870
- J. Bijen, E. Niël (1981). Supersulphated cement from blastfurnace slag and chemical gypsum available in the Netherlands and neighbouring countries. *Cement and Concrete Research*, 11 (3), 307-322. [https://doi.org/10.1016/0008-8846\(81\)90104-6](https://doi.org/10.1016/0008-8846(81)90104-6)
- E. Erdem and H. Ölmez (1993). The Mechanical Properties of Super- sulphated Cement Containing Phosphogypsum. *Cement and Concrete Research*, 23(1), 115-121. [https://doi.org/10.1016/0008-8846\(93\)90141-U](https://doi.org/10.1016/0008-8846(93)90141-U)
- U. De Filippis, E. Prud'homme, S. Meille (2021). Relation between Activator Ratio, Hydration Products and Mechanical Properties of Alkali-activated Slag. *Construction and Building Materials*, Vol 266, Part A, 10 January 2021, 120940. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2020.120940>
- K. Gijbels, Y. Pontikes, P. Samyn, S. Schreurs, W. Schroeyers (2020). Effect of NaOH content on hydration, mineralogy, porosity and strength in alkali/sulfate-activated binders from ground granulated blast furnace slag and phosphogypsum, *Cement. Concr. Res.* 132, 106054
- A. Gruskovnjak, B. Lothenbach, F. Winnefeld, R. Figi, S.C. Ko, M. Adler, U. Mäder (2008). Hydration mechanisms of super sulphated slag cement. *Cement and Concrete Research*, 38, 983–992. <https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2008.03.004>
- A. Gruskovnjak, B. Lothenbach, F. Winnefeld, B. Münchet, R. Figi, S.C. Ko, M. Adler, U. Mäder (2011). Quantification of hydration phases in supersulfated cements: review and new approaches. *Advances in Cement Research*, 23(6), 265–275. <http://dx.doi.org/10.1680/adcr.2011.23.6.265>
- T. Matschei, F. Bellmann, J. Stark (2005). Hydration behaviour of sulphate-activated slag cements. *Adv. Cem. Res.*, 17, 167–178. <https://doi.org/10.1680/adcr.2005.17.4.167>
- NF EN 15743 (2015). Supersulfated cement – Composition, specifications and conformity criteria, AFNOR, june 2015.
- N. Ngoc Lam, P. Le Vu (2022). Eco-friendly Super Sulphated Cement Concrete Using Vietnam Phosphogypsum and Sodium Carbonate Na₂CO₃. *Civil Engineering Journal* Vol. 8, No. 11, November, 2022 (E-ISSN: 2476-3055; ISSN: 2676-6957)
- N. Ngoc Lam (2018). A study on super-sulfated cement using Dinh Vu phosphogypsum. *IOP Conf. Ser.: Earth Environ. Sci.*, 143 01201. <https://doi.org/10.1088/1755-1315/143/1/012016>
- H. Park, Y. Jeong, J.-H. Jeong, J. Eun Oh (2016). Strength Development and Hydration Behavior of Self-Activation of Commercial Ground Granulated Blast-Furnace Slag Mixed with Purified Water. *Materials* 2016, 9, 185; doi:10.3390/ma9030185
- S. Rubert, C. Angulski da Luz, M.V.F. Varela, J.I. Pereira Filho, R.D. Hooton (2018). Hydration mechanisms of supersulfated cement-The role of alkali activator and calcium sulfate content. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 134, 971–980. <https://doi.org/10.1007/s10973-018-7243-6>
- Y. Wang, Y. Hu, X. He, Y. Su, B. Strnadl, W. Miao (2023). Hydration and compressive strength of supersulfated cement with low-activity high alumina ferronickel slag. *Cement and Concrete Composites* 136 (2023) 104892, <https://doi.org/10.1016/j.cemconcomp.2022.104892>