

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE
MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE
UNIVERSITE MOHAMED BOUDIAF - M'SILA

FACULTE DES SCIENCES
DEPARTEMENT PHYSIQUE
N° : PH/MAT/06/2022



DOMAINE : Sciences de la matière
FILIERE : Physique
OPTION : Physique des Matériaux

Mémoire présenté pour l'obtention
Du diplôme de Master Académique

Par : Refice Elhamdi

Intitulé

**Influence de l'ajout de la sphalérite sur la
préparation de Yeelinite à partir du phosphate
naturel**

Soutenu devant le jury composé de :

Dr. Tahar ABID	Université de M'sila	Président
Pr. Hocine BELHOUCHE	Université de M'sila	Rapporteur
Dr. Djelal KHERIFI	Université de M'sila	Examineur

Année universitaire : 2021/2022

REMERCIEMENTS

Avant tout, je remercie ALLAH le tout-puissant qui m'a offert la santé, le courage, la patience et la volonté, me permettant de mener à terme ce présent travail.

Je remercie très sincèrement mon encadreur Pr. BELHOUCHE Hocine d'avoir proposé, dirigé ce travail et surtout d'avoir ménagé son temps pour mettre à ma disposition tous les moyens nécessaires et son confiance en moi. Je lui adresse mes vifs remerciements pour son aide, ses conseils, son compétence et son haute modestie.

J'exprime ma profonde gratitude à Mr. ABID Tahar, maître de conférences à l'université Mohamed Boudiaf-M'sila, d'avoir accepté la présidence du jury chargé d'examiner ce modeste travail. Un grand merci à Mr. KHERIFI Djelal, maître de conférences à l'université Mohamed Boudiaf-M'sila, pour avoir accepté de juger mon travail.

J'associe à ces remerciements tous les professeurs, ingénieurs et étudiants, du laboratoire de physique à l'université de M. BOUDIAF –M'sila surtout la doctorante HAMMOU Zeyneb pour leur encouragement, pour leur aide et leurs conseils.

MERCI

Dédicaces

À mes chers parents

Et

Mes chers sœurs et frères

R. Elhamdi

Table des Matières

Remerciements

Dédicaces

Table des Matières

Liste des figures

Liste des tableaux

Introduction Générale 1

Chapitre I : Informations générales sur le ciment et le ciment sulfoaluminaté

I. Les ciments 3

I.1- Historique 3

I.2- Définition 3

I.3- Etapes de fabrication du ciment 3

I.4- CLINKER 5

I.5- L'hydratation 6

I.6- Caractéristiques physiques, chimiques et mécaniques 8

II. Ciment sulfoaluminaté de calcium (CSA) 11

II.1- Vue d'ensemble 11

II.2- Fabrication et composition 11

II.3- Clinker..... 12

II.4- Structure cristallographique de la ye'elimité 12

II.5- L'hydratation des ciments de sulfoaluminaté de calcium (CSA) 13

II.6- Caractéristiques et applications 14

II.7- Etude économique et écologique 16

II.8- Comparaison en termes de consommation d'énergie et d'émissions de CO₂..... 17

Références	19
-------------------------	----

Chapitre II :Matières, Matériels Utilisés Et Protocoles Expérimentaux

I. Les matières premières utilisées	21
I.1- Le phosphate naturel	21
I.2- Le gypse	21
I.3- La bauxite	22
I.4- La Sphalérite	23
II. Étapes d'élaboration expérimentale avec différents taux de sphalérite	24
II.1- Pression hydrostatique	25
II.2- Frittage des échantillons	25
II.3- Diffraction des rayons X (XRD).	27
II.4- Mesure de la densité effective et de la porosité ouverte	28
II.5- Mesure du retrait	29
II.6- Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FT-IR) :	29
II.7- Micro-dureté HV	30
Références	33

Chapitre III :Résultats et discussion

III.1- Analyse quantitative et qualitative des matières premières utilisées	34
III.1.1- Analyse quantitative des matières premières par FRX	34
III.1.2- Analyse qualitative des matières premières par DRX.....	37
III.2- Analyse minéralogique par DRX des poudres broyées	38
III.3- Analyses physicochimiques des mélanges après frittage	39
III.3.1- Etude analytique par DRX des mélanges après frittage	39
III.3.1.1- Étude des échantillons de mélange 01 (M1)	40

III.3.1.2- Étude des échantillons de mélange 02 (M2)	41
III.3.1.3- Étude des échantillons de mélange 03 (M3)	41
III.3.1.4- Étude des échantillons de mélange 04 (M4)	42
III.3.2- Analyse FT-IR des échantillons après frittage :.....	42
III.4- Effet de l'ajout de sphalérite sur la formation de Yeelimite	43
III.4.1- Mesure du retrait.	43
III.4.2- La variation de la porosité ouverte et densité effective	45
III.4.3- Mesure de la micro-dureté des échantillons frittés	47
Références	48
Conclusion Générale	49

Liste des figures

Figure I.1 : Procédés de fabrication du ciment.....	5
Figure I.2 : Flux thermique dégagé par une pâte de ciment Portland en cours d'hydratation	6
Figure I.3 : Structures cristallines de (a) cubique- $C_4A_3\bar{S}$ et (b) orthorhombique- $C_4A_3\bar{S}$	13
Figure I.4 : Utilisation du ciment CSA en Chine	17
Figure II.1 : Broyeur planétaire	25
Figure II.2 : Dés-agglomération de la poudre	25
Figure II.3 : Appareil de pressage hydrostatique.....	25
Figure II.4 : Four électrique (T° Max : 1750°C).....	26
Figure II.5 : Échantillons frittés à différents températures.	26
Figure II.6 : Réflexion des rayons X par une famille de plans réticulaires espacés d'une distance d.....	27

Figure II.7 : Appareil de diffraction des rayons X de type X'PERT PRO PANalytical.	28
Figure II.8 : Machine de micro dureté (vickers Indenter ZHV/Zwick Roell).....	31
Figure II.9 : Schéma général de préparation des échantillons.	32
Figure III.1 : Spectres de DRX de phosphate naturel (a), bauxite (b), gypse (c) et sphalérite (d).....	37
Figure III.2 : Spectres de DRX enregistrés à partir de mélanges avant frittage	38
Figure III.3 : Spectres de DRX enregistrés à partir des mélanges frittés à différentes températures durant 3 h.....	39
Figure III.4 : Spectres FT-IR des échantillons M1, M2, M3 et M4 traitée à différentesTempératures (1300°C et 1400°C).....	43
Figure III.5 : Variation du retrait linéaire en fonction de la température de frittage de différents mélanges.	44
Figure III.6 : Variation de la porosité ouverte (a) et densité effective (b) en fonction de la température de frittage pour les différents mélanges.....	46
Figure III.7 : Analyse par DRX (a) et des variations de la densité effective (b) des mélanges après frittage à 1300°C..	46
Figure III.8 : Variation de la dureté Vickers des échantillons frittés en fonction de la teneur en sphalérite..	47

Liste des Tableaux

Tableau I.1 : Composition chimique d'un ciment Portland	5
Tableau II.1 : Composition en phosphate naturel, Bauxite, Gypse et Sphalérite de chaque mélange.	24
Tableau III.1 : Analyse par fluorescence X des matières premières.....	36

Introduction

Le ciment est l'un des matériaux de construction les plus anciens et les plus importantes de la civilisation humaine, car il constitue l'un des matériaux de base utilisés dans le domaine du bâtiment et de la construction. Actuellement, il existe de nombreux types de ciment, on compte environ de 42 types de ciments standard. Ces différents types sont utilisés dans un grand nombre d'applications importantes. Le ciment Portland est le type le plus connu et le plus courant, il est généralement fabriqué principalement en chauffant un mélange de chaux de pierre et argile, jusqu'à ce que la plupart des parties du mélange soient homogènes, ensuite, il est broyé pour obtenir une poudre fine, puis il est chauffé dans un immense four à haute température, pour produire des blocs gris appelés "clinker". Après que ce mélange soit refroidi, on y ajoute du gypse et enfin on le broie finement avant de l'utiliser dans le domaine de construction.

Malgré l'importance du ciment, son processus de production provoque l'émission d'énormes quantités de gaz nocifs, dont le plus important est le dioxyde de carbone, le principal responsable du réchauffement climatique. La production d'une tonne de ciment émet environ une tonne de ce gaz. D'après les récentes recherches, le processus de fabrication du ciment dans le monde contribue à environ 5 % des émissions mondiales totales de dioxyde de carbone, qui ont des effets négatifs sur l'environnement de la terre.

L'industrie cimentière est un producteur de dioxyde de carbone : 60 % de ces émissions résultent de la transformation des matières premières à haute température (combustion du calcaire) et les 40 % restants sont produits indirectement à partir des processus de combustion nécessaires pour chauffer les fours à ciment afin d'une température allant jusqu'à 1500°C.

Aussi, la consommation mondiale du ciment ne cesse d'augmenter depuis des années, atteignant près de 5 milliards de tonnes par an. Cela indique que ce chiffre va presque doubler dans les années à venir, ce qui nécessite la recherche d'une méthode moins nocive pour l'environnement. Ce qui a posé un défi aux chercheurs afin de produire des types de ciment respectueux de l'environnement, ou comme on l'appelle "ciment vert". Cela a conduit à l'émergence de nouveaux types de ciment telle que le ciment sulfo-aluminate de calcium CSA, qui est une option durable pour remplacer l'ordinaire ciment Portland OPC, où ce type de ciment contenant le "Yeelimate", $Ca_4Al_6O_{12}(SO_4)$, qui présente un grand intérêt en raison de sa faible émission intrinsèque de dioxyde de carbone

lors de la fabrication. Ce qui en fait un matériau respectueux de l'environnement grâce à son processus de fabrication qui libère moins de dioxyde de carbone dans l'atmosphère par rapport au ciment Portland ordinaire. Cette réduction dépend de sa composition en ciment, de sorte que le procédé de fabrication du ciment sulfo-aluminate de calcium peut libérer jusqu'à 40 % de dioxyde de carbone en moins que le ciment Portland ordinaire. Le clinker CSA peut être produit à environ 150°C de moins que le clinker OPC, ce qui réduit le coût de fabrication. En outre, le clinker CSA est plus friable que le clinker OPC, ce qui facilite le processus de broyage. Enfin, le ciment CSA peut être fabriqué à partir d'une large gamme de sous-produits industriels, notamment, gypse hautement phosphaté, fluorapatite, argile rouge, bauxite, cendres volantes, etc.

L'objectif de ce travail de mener une étude portant sur l'influence de l'ajout de **la sphalérite**, qui vient d'Ain Azel de Sétif, sur la préparation de Yeelimité à partir des matériaux qui proviennent notamment de source locales à savoir : d'abord, **le phosphate naturel** qui est principalement présent dans Djebel El-Onk, Tébessa, dans l'est de l'Algérie. Deuxièmement, **le gypse** tiré de la région de Boussaâda. En plus d'un matériau non local qui est **la bauxite**.

En plus de tout cela, le ciment sulfo-aluminate de calcium (CSA) offre des propriétés uniques et un potentiel élevé dans le mortier et le béton résultant, tels qu'une prise rapide, une compensation du retrait et une résistance initiale élevée.

Ce travail de recherche se compose de trois chapitres : le premier chapitre est lié à la partie théorique, où nous exposerons des généralités sur le ciment ordinaire et le ciment sulfo-aluminate de calcium, ainsi qu'une description des caractéristiques et des utilisations en plus d'une étude économique et environnementale. Vers la fin, nous présenterons une comparaison entre les deux types (OPC et CSA) en termes de consommation d'énergie et d'émissions de CO₂. Le deuxième et le troisième chapitre seront consacrés à la partie pratique : nous présenterons dans le chapitre II des matières premières utilisées dans ce travail, ainsi que les méthodes et dispositifs expérimentaux les plus importants utilisés. Le troisième chapitre comprendra une présentation complète des résultats expérimentaux obtenus dans cette étude et leurs interprétations.

Enfin, nous présentons une conclusion générale résumant les résultats les plus importants qui ont été atteints dans ce travail.



CHAPITRE I
Informations générales sur
le ciment et le ciment
sulfoaluminaté



I. Les ciments

I.1- Historique

Le ciment est utilisé dans la fabrication du béton et des mortiers, en tant que matériau qui permet la combinaison entre les différents composants. L'emploi de ce matériau débute depuis l'antiquité avec les Égyptiens ainsi que les Chinois et les Mayas. Ces derniers faisaient cuire des roches calcaires pour obtenir les chaux utilisées pour bâtir leurs constructions [01]. Les Romains de leur part, employaient de la chaux éteinte ($\text{Ca}(\text{OH})_2$) renforcée par des cendres volcaniques ; ce qui leur permet de résister l'eau [02].

I.2- Définition

Le ciment est un liant hydraulique, sous forme d'une poudre, qui réagit avec l'eau ce qui résulte des hydrates stables formant une pâte dure [03].

Le ciment est couramment utilisé pour produire une adhérence entre les pierres, les briques, etc. dans la construction de bâtiments et d'ouvrages de génie civil [04].

I.3- Etapes de fabrication du ciment

Le ciment est fabriqué à partir du « Clinker », les matières premières qui entrent dans la fabrication de cette substance sont : **le calcaire** (qui apporte l'oxyde de calcium) et **l'argile** (qui apporte la silice SiO_2 , l'alumine Al_2O_3 et l'oxyde ferrique Fe_2O_3) [05].

L'argile et le calcaire sont nécessaires pour la fabrication du clinker par des proportions respectivement proches de 80 et 20%. Elles contiennent par ailleurs d'autres éléments (comme la magnésie, des sulfates, des sulfures,...) dont les pourcentages doivent être contenus en deçà de limites précises.

On peut résumer les étapes de la fabrication du ciment comme suit [06] :

- **Extraction** : Généralement, l'extraction consiste à extraire du calcaire à partir des carrières. Elle se fait souvent par l'abattage des roches à l'explosif pour obtenir des blocs chargés ensuite dans des dumpers. L'argile est exploitée à l'aide d'excavateurs ou de roues de pelles.
- **Concassage** : le concassage est effectué au même lieu de l'extraction en général. Il a pour but de limiter les matériaux extraits des carrières « les granulométries » à 100mm au maximum.

- **Préparation du cru** : le cru se prépare en mélangeant du calcaire et de l'argile dans des proportions définies en fonction de leurs compositions chimiques particulières (généralement 80% de calcaire pour 20% d'argile). Le résultat final doit permettre l'obtention du clinker.
- **Cuisson** : Réalisée dans des fours rotatifs dont les dimensions les plus courantes sont de l'ordre de 5m de diamètre et de 80 à 100 m de longueur dans le procédé par voie sèche (de 150 m dans le procédé par voie humide), à une température comprise entre 1400 et 1500°C, la cuisson permet la transformation du cru en clinker, le cycle du traitement comportant les phases suivantes :
 - préchauffage qui s'effectue dans un échangeur de chaleur situé à l'amont du four, les gaz chauds provenant du four y brassant la farine à contre-courant.
 - décomposition des argiles qui se situe au-dessus de 500°C.
 - décarbonatation des calcaires qui s'effectue à 950°C dans la partie médiane du four dont les températures sont comprises entre 550 et 1000°C.
 - formation du clinker ou clinkérisation à 1450°C qui s'effectue en partie aval du four près du brûleur.
- **Refroidissement** : c'est une opération qui vise à abaisser la température du clinker (1200 à 1450°C à la sortie du four) à environ 50/250°C. Le mode de refroidissement influence la qualité du ciment.
- **Broyage** : Il est réalisé en continu dans des broyeurs alimentés à partir des stocks de clinker et des différents constituants et ajouts. Le broyage a pour objectif, d'une part de réduire les granules de clinker en poudre, d'autre part de procéder à l'ajout du gypse (dont le rôle est de réguler le phénomène de prise). Ainsi qu'à celui des éventuels autres constituants (laitier, cendres,...), ce qui permet d'obtenir les différents types de ciments normalisés.
- **Stockage, Ensachage et Expédition** : Après avoir quitté le broyeur, le ciment est transporté vers des silos de stockage, ensaché ou expédié en vrac. Dans les pays industrialisés, l'ensachage ne représente qu'environ 30 % de la production de ciment et s'effectue dans des sacs en papier kraft.

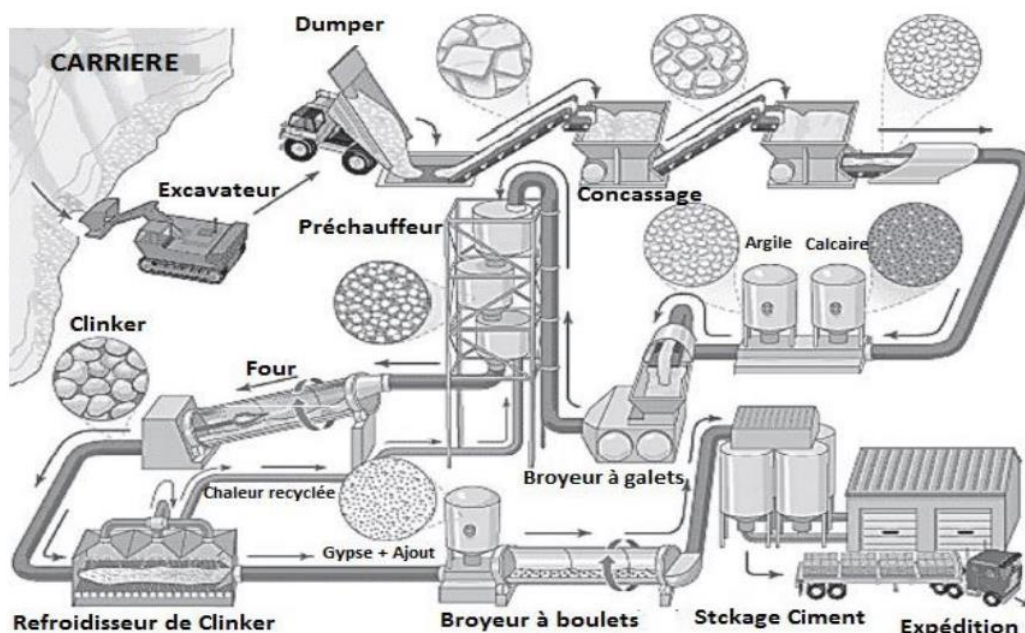


Figure I.1 : Procédés de fabrication du ciment [06].

I.4- Clinker

Le clinker est un produit fabriqué par cuisson d'un mélange de calcaire et d'argile ou d'autres matériaux de composition en vrac similaire et de réactivité suffisante, finalement à une température d'environ 1450°C. Il se présente sous forme de nodules durs et cristallisés [07].

Le clinker doit répondre à certains critères de compositions chimiques répertoriés dans le tableau [03]:

Tableau I.1 : Composition chimique d'un ciment Portland [03].

Constituants	silicate tricalcique	silicate bicalcique	aluminat tricalcique	aluminoferrite tétracalcique	gypse
Notation cimentière	C ₃ S	C ₂ S	C ₃ A	C ₄ AF	C \bar{S} H ₂
Teneur (%)	50-65	15-20	8-10	7-10	5

Le clinker est mélangé à environ 5 % de gypse (CaSO₄.2H₂O) et à d'autres minéraux pour obtenir du ciment.

Une notation abrégée est couramment utilisée dans l'industrie du ciment pour désigner les différents oxydes :



Les principaux constituants du clinker sont : l'alite (C_3S), la bélite (C_2S), l'aluminate tricalcique (C_3A) et l'aluminoferritetétracalcique (C_4AF), ils représentent plus de 95% du ciment [03].

I.5- L'hydratation

L'hydratation du ciment est un processus complexe qui provoque le durcissement de la pâte qui se transforme ensuite en un matériau solide et résistant.

Le processus d'hydratation se fait lorsque le ciment entre en contact avec l'eau, elle s'opère par dissolution des solides anhydres, suivie d'une précipitation des hydrates formant une structure mécaniquement résistante. La figure ci-dessous décrit quatre étapes relatives à la prise du ciment :

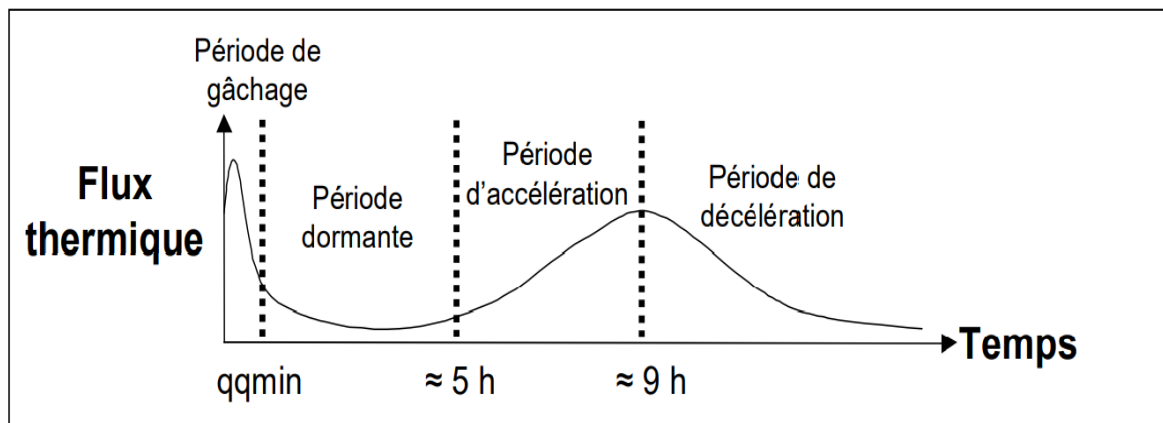


Figure I.2: Flux thermique dégagé par une pâte de ciment Portland en cours d'hydratation [08].

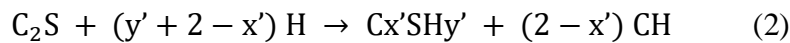
- La phase de "pré-induction" : elle est de courte durée (quelques minutes), correspondant au mouillage des grains.
- La phase d'induction (période dormante) : elle dure le plus souvent quelques heures, en rapport du nombre de germes d'hydrosilicates (C-S-H) formés dès la mise en contact du ciment avec la solution de gâchage.
- La phase d'accélération coïncidant approximativement avec le début de la prise et contrôlée par la croissance des hydrates sur les grains de ciment.

- La phase de décélération due à la coalescence des îlots d'hydrates en croissance à la surface des grains, puis au recouvrement total des grains par les hydrates, les réactions étant alors limitées par la diffusion à travers ces couches d'hydrates.

La réaction chimique qui se produit lorsque le ciment entre en contact avec l'eau peut être décrite comme suit :

▪ **Hydratation des silicates C₃S et C₂S**

Elle produit des silicates de calcium hydratés (C-S-H) et de la portlandite (CH) selon les réactions bilans suivantes :

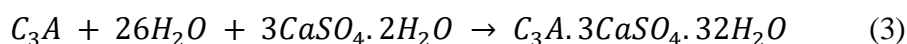


L'hydratation du C₃S a une importance particulière parce qu'il est le composant prépondérant ; de plus, son produit d'hydratation (C-S-H) est responsable de la plus grande partie des propriétés mécaniques de la pâte durcie. Le C₃S confère rapidement au ciment une résistance élevée, son hydratation n'évolue pratiquement plus après 28 jours. Le C₂S dont la cinétique est plus lente, permet au contraire d'atteindre des résistances élevées à moyen et long terme.

▪ **Hydratation des aluminates C₃A et C₄AF**

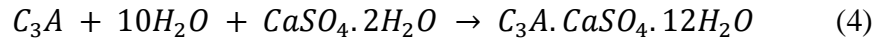
Le C₃A est le constituant le plus réactif du clinker. Il réagit très rapidement avec l'eau pour donner des hydrates métastables (C₄AH₁₃ et C₂AH₈) qui se transforment en un aluminate de calcium hydraté C₃AH₆.

L'aluminate tricalcique contribue à la prise de la pâte de ciment, mais assez peu à la résistance finale. L'addition de gypse permet d'éviter le phénomène de fausse prise due à la cristallisation quasi immédiate des aluminates hydratés qui entraîne une mauvaise ouvrabilité de la pâte. Cet ajout de gypse provoque en effet la formation autour des grains de C₃A d'ettringite (trisulfoaluminate de calcium hydraté).



La formation d'ettringite consomme 3 moles de sulfate de calcium par mole d'aluminate tricalcique. La teneur en gypse des ciments étant limitée, il y a donc en général excès de C₃A par rapport au gypse. Lorsque le gypse est totalement consommé, la solution devient sous saturée par rapport à l'ettringite. Celle-ci se dissout et devient la nouvelle

source de sulfate pour former avec l'aluminat excédentaire un nouveau composé : le monosulfoaluminat de calcium hydraté, avec une mole de sulfate de calcium pour une mole de C₃A.



L'hydratation du C₄AF est semblable à celle du C₃A, mais la vitesse de réaction est plus lente et les hydrates formés contiennent du fer. Les produits de réactions sont les mêmes que ceux issus du C₃A en substituant aux aluminates des alumino-ferrites [08].

I.6- Caractéristiques physiques, chimiques et mécaniques

○ Indice d'hydraulicité

L'indice d'hydraulicité ou indice de Vicat est le rapport de la fraction acide du ciment à la fraction basique :

$$I = \frac{\text{fraction acide}}{\text{fraction basique}} = \frac{SiO_2 + Al_2O_3}{CaO + MgO}$$

La résistance chimique des ciments est d'autant meilleure que leur indice d'hydraulicité est plus élevé.

○ Prise

Le phénomène de prise, qui s'accompagne d'un dégagement de chaleur plus ou moins important, est lié à de nombreux paramètres comme le type du ciment, la finesse de mouture, la température ambiante,...etc.

○ Durcissement

Une fois la prise amorcée, le phénomène d'hydratation se poursuit, c'est la période de durcissement qui se poursuit pendant des mois voire des années au cours desquelles les résistances mécaniques continuent de croître.

○ Fausse prise

Dans la composition des ciments rentre en général un peu de gypse (sulfate de calcium hydraté à deux molécules d'eau : CaSO₄·2H₂O). Si les clinkers sont trop chauds ou s'échauffent trop au cours du broyage, il se forme alors un peu de plâtre (CaSO₄·1/2H₂O) dont la prise très rapide donne l'impression d'un début de prise, c'est la « fausse prise ». Dans ce cas, il ne faut surtout pas ajouter d'eau mais augmenter la durée de

malaxage. Les ciments les plus sensibles sont ceux à très fine mouture ou à assez fort pourcentage de gypse.

○ **Chaleur d'hydratation**

La dissolution des différents constituants est exothermique et, selon leurs pourcentages relatifs, le dégagement de chaleur est donc plus ou moins important.

○ **Finesse de mouture**

La finesse de mouture, également appelée finesse Blaine, exprimée en cm^2/g , représente la surface spécifique ou surface développée d'une masse de 1kg de ciment.

Elle est d'une façon générale, comprise entre 3000 et 3500 cm^2/g , certains ciments prompts naturels « CNP » ont un Blaine supérieure à 4500 cm^2/g . Plus la finesse est grande, plus les résistances sont précoces et élevées, mais par contre, plus les risques de retrait et par conséquent de fissuration ainsi que déventement du ciment sont accrus.

○ **Retrait**

C'est la diminution du volume apparent de la matière. On le mesure sur des éprouvettes prismatiques de mortier de 4x4x16cm, conservées dans l'air à une température de 20°C et une hygrométrie de 50%. La norme impose les valeurs limites à 28 jours de :

- 800 $\mu m/m$ pour les ciments portland CPA-CEM I et CPJ-CEM II de la classe 32,5 R.

- 1000 $\mu m/m$ pour des types de ciment identiques mais de classes 32,5R ; 42,5 et 42,5R.

○ **Expansion**

Les causes possibles de l'expansion proviennent de l'hydratation des oxydes de calcium ou de magnésium que peuvent contenir certains ciments sous forme de chaux ou de magnésie libres.

Les ciments doivent être stables, car les risques d'expansion dans le temps peuvent provoquer des désordres importants par dislocation des maçonneries.

○ **Gonflement**

Bien que non normalisé, il est utile de rappeler qu'alors qu'il se rétracte dans l'air, le ciment augmente de volume lorsqu'il est immergé dans l'eau, ses variations dimensionnelles étant environ le 1/10 de celles constatées dans l'air.

○ **Ciments courants à caractéristiques complémentaires**

La réalisation d'ouvrages situés dans un environnement agressif particulier peut requérir une résistance chimique spécifique pour éviter une attaque par le milieu ambiant susceptible d'entraîner la désagrégation du béton. Tels les cas par exemple des bétons au contact d'eaux à haute teneur en sulfates, d'eau de mer, d'eaux très pures,...etc.

○ **Caractéristiques mécaniques des ciments courants**

Les ciments courants sont classés en fonction de leurs résistances mécaniques à la compression exprimées en MPa à 28 jours, la norme spécifiant une limite inférieure et une limite supérieure dont les valeurs sont bien précises [09].

II. Ciment sulfoaluminaté de calcium (CSA)

II.1- Vue d'ensemble

Les ciments de sulfoaluminaté de calcium (CSA) ont été développés depuis la fin des années 1950, lorsque le professeur Alexander Klein a étudié l'ajout de clinkers à base de CSA aux ciments OPC pour compenser le retrait. Le ciment CSA a été utilisé comme liant dans des bétons spécifiques pour les ponts, les pistes d'aéroport, les chaussées d'autoroutes et de nombreuses autres applications où une prise rapide est nécessaire. Sous le nom de "troisième série de ciment" [10], les ciments CSA ont été produits industriellement et normalisés en Chine pour la première fois en 1970. À ce jour, les ciments CSA sont produits et commercialisés en Europe et aux États-Unis pour fabriquer des mortiers à prise rapide, des compensations de retrait et des bétons expansifs.

Récemment, l'intérêt de la communauté internationale de recherche sur le ciment pour les ciments CSA est dû non seulement à leur comportement expansif, mais aussi aux caractéristiques écologiques associées à leur production, notamment la réduction de l'empreinte de CO₂.

Cette réduction dépend de la composition du ciment, mais le processus de fabrication des CSA peut libérer jusqu'à 40 % de CO₂ en moins que celui du ciment OPC [11].

II.2- Fabrication et composition

Le ciment CSA est généralement produit en mélangeant du calcaire, de l'argile et/ou de la bauxite et du gypse, comme sources de calcium, de silicium/aluminium, et de soufre, respectivement. Outre les matières premières susmentionnées, divers sous-produits industriels ou déchets tels que les cendres volantes, le laitier de haut fourneau, le phosphogypse, la poussière de dépoussiérage ou les boues d'épuration peuvent être utilisés dans la fabrication de clinkers à base de sulfoaluminaté de calcium.

Les ciments de sulfoaluminaté de calcium sont fabriqués à partir de clinkers qui comprennent de la ye'élite ($\text{Ca}_4(\text{AlO}_2)_6\text{SO}_4$ ou $\text{C}_4\text{A}_3\bar{\text{S}}$) comme phase primaire. En fonction de composition de la farine brute, les clinkers à base de sulfoaluminaté de calcium peuvent contenir diverses phases mineures telles que la bélite, le ferrate d'aluminaté de calcium, de l'anhydrite en excès, de la gehlénite ou de la mayénite. Habituellement,

environ 15-25 % en poids de gypse est incorporé au clinker pour optimiser le temps de prise, le développement de la résistance et la stabilité du volume [12].

II.3- Clinker

La formation du clinker sulfo-alumineux débute par la déshydratation du gypse en plâtre puis en anhydrite dans la gamme de températures 45 - 300°C. Cette réaction est suivie de la décomposition des argiles (contenues dans le calcaire ou la bauxite) à 300 - 600°C. La décarbonatation du carbonate de calcium commence à 700°C et elle se termine avant que la température atteigne 900°C. Entre 800 et 900°C, la gehlénite ($2\text{CaOAl}_2\text{O}_3\text{SiO}_2$, soit en notation cimentière C_2AS) commence à se former comme phase intermédiaire. Elle peut se décomposer à une température inférieure à 1200°C. Entre 1000 et 1100°C la phase CA se forme, elle réagit plus tard avec la chaux résiduelle (CaO) pour former de la mayenite (C_{12}A_7). Avec l'augmentation de la température de cuisson, cette dernière réagit avec le sulfate de calcium ($\text{C}\bar{\text{S}}$) pour former la ye'elinite ($\text{C}_4\text{A}_3\bar{\text{S}}$) [13].

II.4- Structure cristallographique de la ye'elinite

La phase Ye'elinite appartient à la famille minérale des sodalites. La formule générale de la structure de la sodalite est $M_4(T_6O_{12})X$, où T occupe des sites tétraédriques et est souvent Si ou Al, M est un cation de faible charge et X un anion équilibrant la charge. Cependant, la structure cristallographique de la ye'elinite est complexe et difficile à résoudre avec précision. Pour cette raison, aucune structure cristallographique n'a été résolue sur un monocristal de ye'elinite jusqu'à présent. D'après les données de diffraction des rayons X sur poudre, la ye'elinite a été signalée dans la littérature comme étant cubique, tétragonale et orthorhombique. Cependant, il a été noté récemment que seules les structures cubique ($I\bar{4}3m$) et orthorhombique (Pcc2) existent. Ces deux polymorphes cristallographiques présentent des propriétés physiques et chimiques différentes, comme la réactivité avec l'eau. Selon des calculs théoriques basés sur la théorie de la fonction de la densité (DFT), la structure orthorhombique de la ye'elinite est énergétiquement plus stable que la structure cubique. C'est la raison pour laquelle la structure cubique n'est pas stable à température ambiante et n'existe qu'à haute température. La transition de phase de Pcc2 à $I\bar{4}3m$ est réversible et se produit à $\sim 470^\circ\text{C}$ montrant une hystérésis thermique de 10-30°C [11].

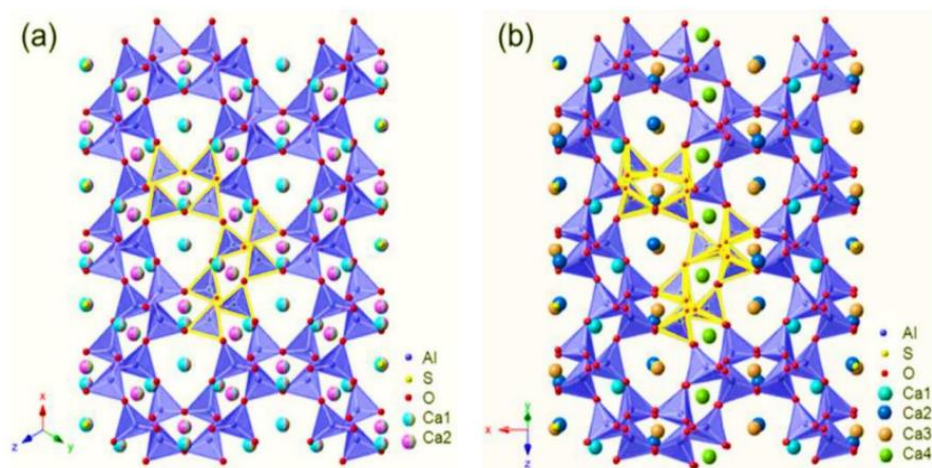
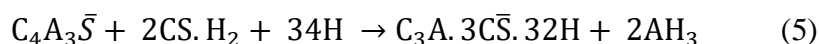


Figure I.3 : Structures cristallines de (a) cubique- $C_4A_3\bar{S}$ et (b) orthorhombique- $C_4A_3\bar{S}$. Les anneaux irréguliers à six membres et les anneaux à quatre membres d'Al-O sont mis en évidence [11].

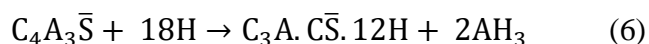
II.5- L'hydratation des ciments de sulfoaluminaté de calcium (CSA)

L'hydratation des ciments de sulfoaluminaté de calcium (CSA) dépend principalement de la quantité et de la réactivité du sulfate de calcium ajouté, ainsi que du type et de la quantité de phases mineures présentes. La demande en eau pour une hydratation complète est déterminée par la quantité de sulfate de calcium ajoutée, qui est maximale autour de 30%. Le rapport eau/ciment requis pour une hydratation complète est plus élevé par rapport à un OPC, par exemple, 0,78 pour la ye'elimité pure réagissant avec 2 mol d'anhydrite.

Le principal produit d'hydratation de la CSA est l'ettringite, qui précipite avec l' $Al(OH)_3$ amorphe jusqu'à ce que le sulfate de calcium soit consommé après environ 1-2 jours d'hydratation. Ensuite, du monosulfate est formé. En présence de bélite, la strätlingite apparaît comme un produit d'hydratation supplémentaire. Immédiatement après le mouillage, la réaction suivante a lieu :



Cette réaction a également lieu avec l'anhydrite ou la bassanite, mais à des vitesses différentes. La formation d'ettringite se poursuivra tant que des sulfates de calcium seront présents. S'il n'y a pas assez de sulfates pour réagir avec la phase d'ettringite, la réaction commencera :



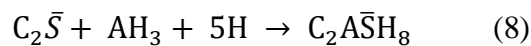
Cela correspond à l'hydratation de la ye'elinite pour former une phase de type AFm avec différentes teneurs en eau, en fonction du temps d'hydratation, du rapport eau/ciment (W/C) et de l'assemblage initial des phases minérales.

Selon les phases mineures présentes dans les ciments CSA, divers autres produits d'hydratation peuvent apparaître tels que les phases C-S-H, la strätlingite, le monocarboaluminate, la gibbsite ou l'hydrogarnet. Des phases mineures réagissent également avec l'eau ou le sulfate de calcium et contribuent quelque peu au durcissement rapide. Toutes ces réactions donnent de l'ettringite et ont lieu pendant les premières heures d'hydratation. En fonction de la disponibilité des sulfates de calcium, il existe d'autres réactions pour l'hydratation directe de ces phases, qui donnent également des hydroxydes d'aluminium ou de fer (AH₃ ou FH₃), initialement amorphes.

Lorsque le clinker CSA contient de la bélite, cette phase réagit avec l'eau de la même manière que dans le ciment Portland pour produire du C-S-H et de la portlandite.



Cependant, la bélite coexiste avec des hydrates amorphes riches en aluminium, favorisant la formation de strätlingite.



Les études microstructurales ont révélé principalement la formation de grandes aiguilles d'ettringite remplissant l'espace, ainsi que des hydrates de monosulfate, d'hydroxyde d'aluminium et de silicate de calcium, ce qui a conduit à une microstructure très dense et à faible porosité [12].

II.6- Caractéristiques et applications

Grâce à ses caractéristiques telles que la prise rapide, la résistance initiale élevée et la réduction du retrait qui font du ciment (CSA) un ajout ou un remplacement très polyvalent du ciment Portland. Applications pour lesquelles une prise rapide et une résistance initiale élevée sont nécessaires : une piste d'aéroport, la réparation d'un pont ou une autoroute endommagée qui doit être remise en service dans un délai très court, la production de béton préfabriqué. De même, il convient au traitement acide, au polissage ou au sablage, même après 6 heures. Applications nécessitant un faible retrait : bétons à retrait compensé (faible

retrait), coulis et mortiers, auto nivelants, adhésifs pour carrelage, mortiers de réparation, bouchons d'eau [12].

Les ciments CSA ont été utilisés dans un large éventail de constructions générales en Chine, comme le montre la figure (I.4). Le pont routier de Xizhimen à Pékin a été réalisé avec du ciment CSA et il est en service depuis plus de 15 ans sans présenter de détérioration significative. La résistance initiale élevée de ce ciment est utilisée avec avantage dans la production de béton préfabriqué et dans la construction à basse température ambiante. Sa résistance élevée aux sulfates lui confère une bonne durabilité pour la construction marine. Ses propriétés expansives ont été utilisées à bon escient pour la réparation du béton et pour la production de tuyaux en béton auto-contraint [14].

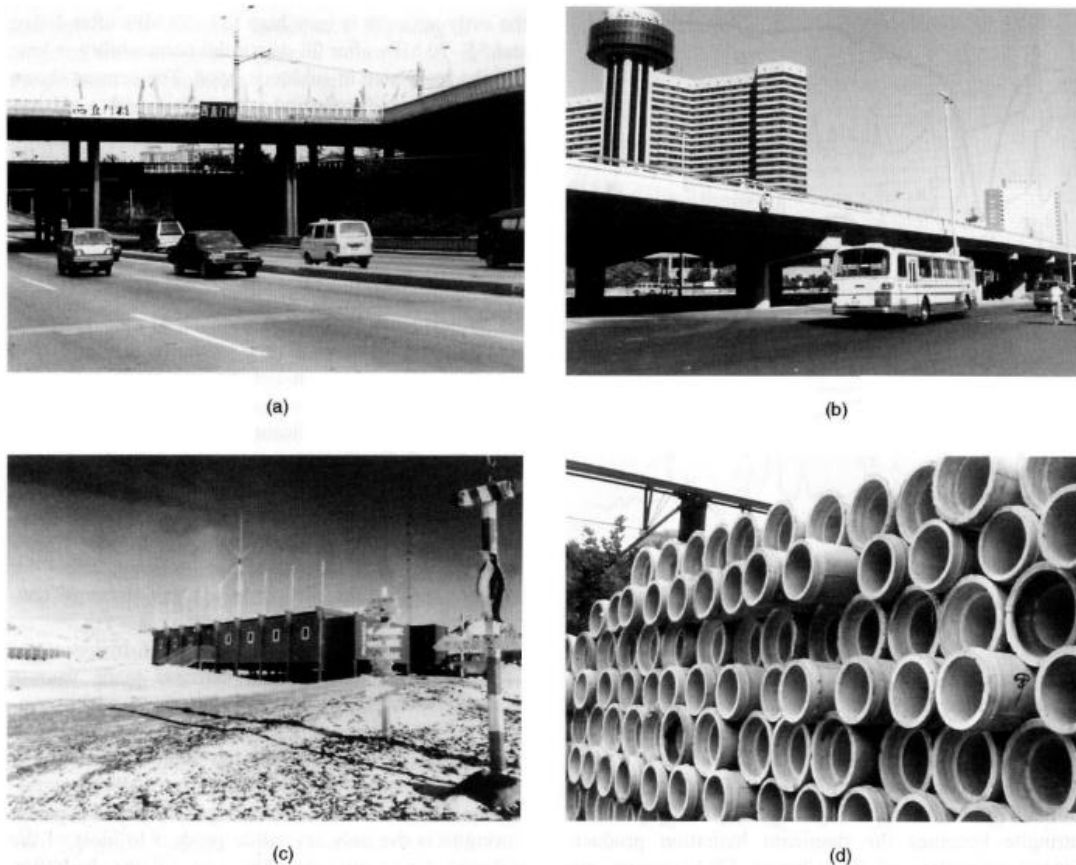


Figure I.4 : Utilisation du ciment CSA en Chine : (a) pont routier de Xizhimen, Pékin; (b) poutre en béton préfabriqué fabriquée à partir de ciment CSA sans cure thermique, pont routier de Yan Sha, Pékin ; (c) station antarctique chinoise ; (d) tuyaux en béton fabriqués à partir de ciment CSA [14].

Le potentiel du ciment CSA pour remplacer entièrement l'OPC est réalisable seulement en termes de considérations de maniabilité et de résistance, mais sera difficile à

appliquer au béton armé. Avec le SAC, il est possible d'obtenir des résistances aussi élevées que pour un OPC standard durci pendant 28 jours. La raison de l'obstacle à l'utilisation avec le béton armé est le faible pH du ciment sulfoaluminaté après hydratation qui peut faciliter la corrosion de l'acier [15].

II.7- Etude économique et écologique

Les ciments de sulfoaluminaté de calcium ont été décrits comme les "ciments de l'avenir". Cependant, tout nouveau produit pose le problème de l'équilibre entre la production et la demande, qui est généralement assez faible au départ. Dans une usine moderne, la production de ciment Portland est très élevée, souvent 1 million de tonnes par an. C'est le cas dans de nombreux pays où la modernisation a remplacé la plupart, voire la totalité, des petits fours. En outre, dans de nombreuses économies émergentes, de grandes usines ont été installées là où l'industrie de la construction se développait à un niveau fournissant un marché régional adéquat. Le problème est aggravé si un produit nécessite une longue période d'évaluation de la durabilité et de commercialisation test pour être accepté par les industries de la construction et des produits en béton. La production de deux clinkers très différents dans un seul grand four serait inefficace, car elle nécessiterait la purge de l'ensemble du système lors des changements et une usure beaucoup plus importante des réfractaires [16].

Aussi, en dépit des avantages environnementaux, l'utilisation du ciment sulfoaluminaté reste marginale. Des difficultés entravent en effet leur utilisation à grande échelle parmi lesquelles le manque de recul sur la durabilité et l'absence de normes encadrant la production et l'utilisation des différents produits existants (ciment sulfoaluminaté, sulfoaluminaté-bélitique, mélanges avec des ciments Portland). Son utilisation est de surcroît limitée parce qu'il est plus onéreux à produire que le ciment Portland. En effet, les sources d'aluminium telles que la bauxite, utilisée comme matière première pour la fabrication du clinker sulfoaluminaté, sont moins abondante et plus coûteuse que le calcaire et les argiles utilisés pour la fabrication du ciment Portland [17].

Pourtant, plusieurs sous-produits et déchets industriels pourraient être valorisés comme matières premières pour produire des ciments CSA. Nous citons à titre d'exemple les déchets de bauxite, les cendres volantes, le laitier granulé de haut fourneau, le phosphogypse et les boues de barrages [11].

Malgré ces considérations, les ciments de sulfoaluminaté de calcium sont maintenant utilisés depuis plus de 40 ans et il existe plusieurs normes nationales relatives à leur composition et à leur utilisation [16].

II.8- Comparaison en termes de consommation d'énergie et d'émissions de CO₂

Les ciments CSA suscitent actuellement un intérêt croissant car ils promettent de fournir une alternative à faible émission de CO₂ au ciment Portland. Par rapport à l'alite, la ye'elimité ne libère qu'environ un tiers du CO₂ par ml de phase cimentaire lorsqu'elle est calcinée à partir des matières premières anhydres car la quantité de calcaire (qui est l'un des principaux émetteurs de CO₂ dans le processus de clinkérisation) nécessaire est bien moindre.

Aussi, la fabrication des ciments CSA réduit des émissions du CO₂ où la production des clinkers CSA est faite à des températures comprises entre 1250 et 1300°C, soit ~ 200°C de moins que pour la production de clinkers OPC. Par conséquent, la production des ciments CSA diminue la consommation de combustibles fossiles qui entraîne des problèmes de pollution de l'environnement, notamment l'émission d'oxydes de soufre et d'azote, ainsi que de grandes quantités de dioxyde de carbone provenant à la fois de la combustion du combustible et de la décarbonatation du calcaire [18].

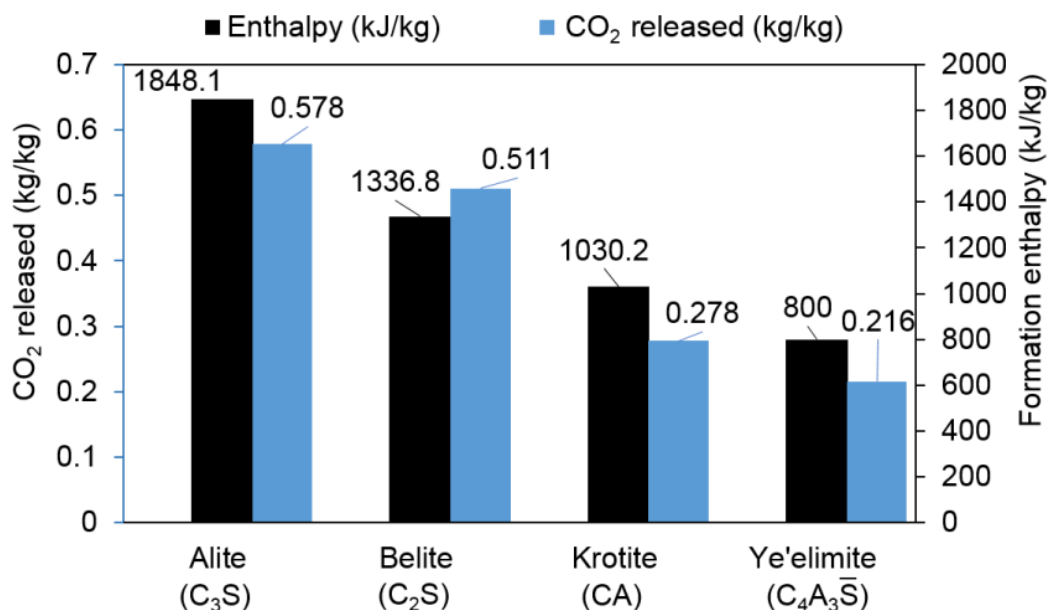


Figure I.5: Besoin en énergie et CO₂ libéré lors de la formation des phases de ciment [11].

La figure (I.5) montre les besoins énergétiques (calculés à partir des enthalpies standards) et les quantités de CO₂ dégagées lors de la formation de phases de ciment anhydre pur à partir de mélanges stœchiométriques CaCO₃, SiO₂, Al₂O₃ ou CaSO₄ selon la phase de ciment. La formation de la ye'elite, qui est la phase principale des ciments CSA, ne nécessite que 800 kJ/kg, ce qui représente 43%, 60% et 77% de l'énergie spécifique nécessaire à la formation de C₃S (Ca₃SiO₅), C₂S (Ca₂SiO₄) et CA (CaAl₂O₄), respectivement. Les quantités réduites d'énergie de formation et de calcaire impliquées dans la production de CSA permettent une réduction d'au moins 40 % des émissions de CO₂. En outre, grâce à leur porosité élevée, les clinkers de CSA sont plus faciles à broyer que les clinkers d'OPC. Cependant, les émissions de gaz SO₂ pendant leur phase de clinkérisation sont encore nettement plus élevées [11,19].

Références :

1. Bouchenafa, O. (2019). *Mécanosynthèse et matériaux de construction: optimisation et application pour la clinkérisation et la géopolymérisation*. Thèse de doctorat, Université Paris Est, France.
2. Ghosh, S. N. (Ed.). (2003). *Advances in cement technology: chemistry, manufacture and testing*. Crc Press.
3. Govin, A. (2004). *Aspects physico-chimiques de l'interaction bois-ciment. Modification de l'hydratation du ciment par le bois*. Thèse de doctorat, Ecole Nationale Supérieure des Mines de Saint-Etienne, France.
4. Lea, F. M., & Hewlett, P. C. (2004). *Lea's chemistry of cement and concrete* (No. Sirsi) i9780750662567.
5. Pliskin, L., & Berard-Bergery, G. (1993). *La Fabrication du ciment: ciments français*. Eyrolles.
6. Schumacher, G., & Juniper, L. (2013). *Coal utilisation in the cement and concrete industries*. In *The Coal Handbook: Towards Cleaner Production* (pp. 387-426). Wood head Publishing.
7. Taylor, H. F. (1997). *Cement chemistry* (Vol. 2). London: Thomas Telford.
8. Codina, M. (2007). *Les bétons bas pH-Formulation, caractérisation et étude à long terme*. Thèse de doctorat, INSA de Toulouse, France.
9. George, D., & Jean, F. (1998). *Nouveau guide du béton et de ses constituants*, Edition eyrolles, pp, 8: 20. Association technique de l'industrie des liants hydrauliques, Eyrolles Paris, 20-149.
10. Behnam, A., Buck, G., Capacci, F., Checa, A., Di Benedetto, F., Eisenhauer, A., & Ziegler, A. (2017). *Highlights in Applied Mineralogy*. Walter de Gruyter GmbH & Co KG.
11. El Khessaimi, Y. (2019). *Synthesis and hydration of ye'elimité*. Thèse de doctorat, Limoges, France.
12. Ross, C. T. F., Davidson, F. P., Frankl, E. G., Meador, C. L., Kitzinger, U. W., Frankel, E. G., & Bijen, J. (2013). Wood head Publishing Series in Civil and Structural Engineering. *Advanced Fibre-Reinforced Polymer (FRP) Composites for Structural Applications*.
13. Kuryatnyk, T. (2007). *Insensibilisation à l'eau des mélanges à base de Sulfate de Calcium par ajout de Clinker Sulfo-Alumineux*. Thèse de doctorat, Université de Lyon, France.
14. Sharp, J. H., Lawrence, C. D., & Yang, R. (1999). Calcium sulfoaluminaté cements—low-energy cements, special cements or what. *Advances in Cement Research*, 11(1), 3-13.
15. Pimraksa, K., & Chindapasirt, P. (2018). Sulfoaluminaté cement-based concrete. In *Eco-Efficient Repair and Rehabilitation of Concrete Infrastructures* (pp. 355-385). Wood head Publishing.
16. Trauchessec, R. (2013). *Mélanges de ciments sulfoalumineux et Portland*. Thèse de doctorat, Université de Lorraine, France.
17. Bye, G. C. (1999). *Portland cement: composition, production and properties*. Thomas Telford.
18. Andac, O. (1996). *Calcium sulfoaluminaté based cements*. University of Aberdeen. United Kingdom.
19. Aranda, M. A., Artioli, I., Bier, T., Àngeles, G., Freyer, D., Kaden, R., & Yu, Q. L. (2017). *Cémentations materials: Composition, properties, application*. Walter de Gruyter GmbH & Co KG. Université de Malaga, Espagne.



CHAPITRE II
Matières, Matériels Utilisés
Et Protocoles
Expérimentaux



I. Les matières premières utilisées

Dans ce travail de recherche, nous avons utilisé quatre poudres comme matières premières de base en préparation, y compris trois poudres de matériaux proviennent de source locales, qui sont d'abord le **phosphate naturel** qui est principalement présent dans Djebel El-Onk, **Tébessa**, dans **l'est de l'Algérie** (En général, le phosphate de Djebel El-Onk est riche en apatite et contient un pourcentage élevé de phosphore et d'Oxyde de calcium **CaO**). Deuxièmement, le **gypse** tiré de la région de **Boussaâda** et troisièmement **la Sphalérite**, qui vient d'Ain Azel en **Sétif**. En plus de la quatrième poudre d'un matériau non local qui est **la bauxite**.

I.1- Le phosphate naturel

Ce composé se trouve dans les roches d'origine sédimentaire. Ces roches contiennent de grandes proportions de minéraux dans le groupe de l'apatite qui est un groupe important de matériaux avec la formule générale **$M_{10}(YO_4)_6(X_2)$** .

Elle a de différentes variétés, parmi elles : la Fluorapatite* (le plus commun), le carbonate d'hydroxyapatite, le carbonate de Fluorapatite ou l'Hydroxybatite.

Les principales impuretés étant : la silice, généralement sous la forme de grains de quartz, les argiles, les phosphates d'aluminium, les oxydes et les hydroxydes de fer [01].

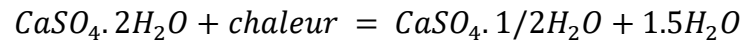
Nous avons choisi le phosphate de calcium trouvé à Djebel El-Onk dans la ville de Tébessa, à l'extrême Est de l'Algérie, qui est riche en apatite et contient un pourcentage élevé de phosphore et d'Oxyde de calcium **CaO** [02,04].

***La fluorapatite** ($Ca_5(PO_4)_3F$), notamment écrit ($Ca_{10}(PO_4)_6F_2$) pour indiquer que la cellule unitaire du cristal est constituée de deux molécules. C'est l'élément le plus dur, le plus stable et le moins soluble de tous les orthophosphates de calcium. Elle est souvent considérée comme un modèle cristallin pour d'autres apatites [05,07].

I.2- Le gypse

Le gypse est un matériau de base commun composé principalement de sulfate de calcium aquatique ($CaSO_4 \cdot 2H_2O$), que l'on trouve sous plusieurs formes selon le degré de la quantité d'eau qui pénètre dans sa composition où le gypse se transforme en anhydrite en

cas de perte d'eau. Et cela est possible en le plaçant dans un four assez longtemps à 100°C-150°C jusqu'à ce qu'il soit expulsé (3/4) de l'eau à l'intérieur où sa formule chimique devient $(CaSO_4 \cdot 1/2H_2O)$ selon la réaction ci-dessous :



Le minerai du gypse contient des impuretés, dont les plus importantes sont le SiO_2 ou le sable, le sulfate de calcium ($CaSO_3$) et quelques minéraux. C'est un matériau de faible dureté. Il se propage dans la nature sous forme de minéraux sulfates ou de roches sédimentaires, il existe également avec du calcaire, des dolomites et de l'argile [08].

Les caractéristiques du gypse lui permettent d'être parmi les matériaux de base utilisés dans la construction étant un matériau essentiel dans l'industrie du ciment où il est ajouté en quantités limitées pendant la fabrication pour faciliter le broyage et aussi comme inhibiteurs de liaison (apparition de la rigidité). Il a aussi de nombreuses autres utilisations : il est utilisé par exemple dans la fabrication de peinture, dans l'industrie chimique, etc [9].

Le gypse se trouve dans plusieurs régions et avec d'énormes réserves en Algérie, comme le minerai de gypse dans la région de **Medjedel à Boussaâda** et dans d'autres régions pourtant actuellement une très petite partie des minerais de gypse est exploitée dans l'industrie de ciment.

I.3- La bauxite

La bauxite est constituée principalement d'oxyde d'aluminium hydraté mélangée avec les impuretés : l'oxyde de fer (Fe_2O_3), la silice (SiO_2) et le dioxyde de titane (TiO_2). Elle est considérée comme la principale source d'alumine [03], elle contient de gibbsite ($\gamma - Al(OH)_3$) qui est la phase stable du $Al(OH)_3$ aux conditions ambiantes de température et de pression [10].

La bauxite est le résultat de la dégradation et l'érosion des roches alumineuses généralement, dans des conditions tropicales. La production d'alumine consomme plus de 90 % de la production mondiale de bauxite qui atteint environ de 50 Mt/an, tandis que le reste est utilisé pour des applications non-métalliques comme le domaine des céramiques [11].

I.4- La Sphalérite

L'origine de la Sphalérite utilisé dans ce travail de recherche provient d'Ain azel de Sétif.

Le sulfure de zinc (ZnS) cristallise en plusieurs polytypes, les deux principaux étant la sphalérite et la wurtzite. Bien que la formule idéale soit ZnS , la sphalérite est légèrement déficiente en zinc (Zn_xS).

La sphalérite fait partie des minéraux sulfurés les plus courants, et on la trouve dans le monde entier et dans une variété de types de gisements métalliques. Elle cristallise dans le système cubique $F\bar{4}3m$, ses paramètres de maille sont $a = b = c = 5,4093 \text{ \AA}$ et $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$. Dans la structure cristalline, le soufre et les ions zinc ou fer occupent les points d'un réseau cubique à faces centrées.

La sphalérite est un minéral qui peut contenir de nombreux éléments traces comme Ag, Cu, Fe, Cd, Hg, In Ga, Tl, Ge, Sn, Mo, Sb, Pb et W.

C'est un minéral de couleur variée, incolore quand elle est pure à noire quand elle est riche en fer (La sphalérite minérale a tendance à contenir une grande quantité de fer et de manganèse, et certains spécimens sont très noirs, appelés « black jack »). Suivant les éléments traces présents dans son réseau cristallin, elle peut être verte (avec du cobalt), rouge ou jaune. Elle possède un éclat semi-métallique ou adamantin suivant sa teneur en fer. Elle est d'une dureté de 3,5 à 4 sur l'échelle de Mohs de dureté minérale [12,13].

Le sulfure de zinc naturel est bien connu comme le principal minerai de zinc. Environ 95% de tout le zinc primaire est extrait du minerai de sphalérite. Cependant, en raison de sa teneur variable en oligo-éléments, la sphalérite est également une source importante de plusieurs autres métaux tels que le cadmium, le gallium, le germanium et l'indium, qui remplacent le zinc [13].

Le matériau peut être considéré comme un composé ternaire entre les extrémités binaires ZnS et FeS de composition $Zn_xFe_{(1-x)}S$, où x peut aller de 1 (ZnS pur) à 0,4. C'est un semi-conducteur, mais il se transforme en conducteur à mesure que la teneur en fer augmente [14].

II. Étapes d'élaboration expérimentale avec différents taux de sphalérite

Nous avons préparé un mélange de base : Phosphate naturel, Bauxite et Gypse. Puis, on a divisé ce mélange pour préparer quatre mélanges avec différentes quantités de Sphalérite (0% wt ; 3,5% wt ; 7% wt et 10,5% wt) en gardant des pourcentages cohérents en augmentant la teneur en Sphalérite. En a obtenu quatre mélanges : M1, M2, M3 et M4, respectivement. Le pourcentage des matériaux utilisés dans l'élaboration de chaque mélange est mentionné dans le tableau ci-après.

Pour garantir l'homogénéité et l'augmentation de la réactivité des poudres obtenues et afin de diminuer la taille des particules, les quatre mélanges ont été préparés par voie humide et broyés dans l'Ethanol (35ml d'éthanol pour 70 g de poudre). Pour chaque mélange, on a pesé avec précision les composants puis on l'a mis dans une jarre en Inox, qui contient 28 billes d'Inox, de 18 mm de diamètre. Enfin, nous avons broyé le mélange qu'on a eu mécaniquement en utilisant un broyeur planétaire (Figure II.1) pendant 3 heures, avec une rotation de 300tr/min.

Les mélanges obtenus ont été séchés à 120°C pendant 24 heures. Ils ont été dés-agglomérés en utilisant un mortier en agate avec pilon (Figure II.2), ils ont été tamisés ensuite dans un tamis à taille de 100µm.

Mélanges	Phosphate naturel	Bauxite	Gypse	Sphalérite
	%wt			
M1	14,89	14,52	5,58	0
M2	13,40	13,07	5,02	3,5
M3	11,91	11,62	4,46	7
M4	10,42	10,16	3,91	10,5

Tableau II.1 : Composition en phosphate naturel, Bauxite, Gypse et Sphalérite de chaque mélange.



Figure II.1 : Broyeur planétaire



Figure II.2 : Dés-agglomération de la poudre.

II.1- Pression hydrostatique

Pour presser les échantillons, nous avons utilisé un moule en acier traité par un appareil de type pression hydrostatique (Figure II.3) ayant une valeur de masse applicable qui peut aller jusqu'à 15 tonnes. Nous avons appliqué une masse de 1,3 tonne pour obtenir une pression de 100 MPa.



Figure II.3 : Appareil de pressage hydrostatique.

II.2- Frittage des échantillons

Le frittage constitue l'étape finale de la préparation des échantillons, après la préparation des poudres et la mise en forme du cru. Cette étape correspond à la

consolidation du cru par un processus thermique. Les échantillons préparés ont été frittés à différentes températures de 1100°C, 1200°C, 1300°C et 1400°C pendant trois heures avec une vitesse chauffe de 5°C/min, à l'aide d'un four électrique programmable (Figure II.4) qui permet de contrôler à la fois la température du frittage et le temps d'attente, ainsi que la vitesse de chauffage et de refroidissement. La figure II.5 représente les échantillons après frittage.



Figure II.4 : Four électrique (T° Max : 1750°C).

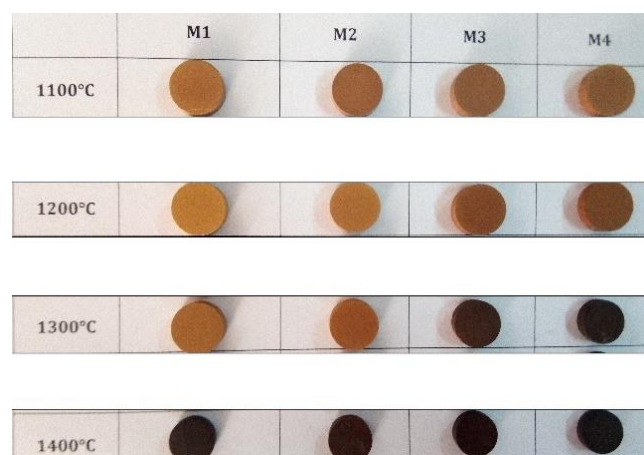


Figure II.5 : Échantillons frittés à différentes températures.

II.3- Diffraction des rayons X (XRD)

La diffraction des rayons X (XRD) est la diffusion élastique de photons de rayons X par des atomes dans un réseau périodique. Les rayons X monochromatiques diffusés qui sont en phase donnent une interférence constructive. La DRX par plans cristallins permet de déduire les distances entre les réseaux en utilisant la loi de Bragg :

$$n\lambda = 2d_{(hkl)} \sin \theta$$

Où n est un nombre entier appelé ordre de réflexion, λ est la longueur d'onde des rayons X, $d_{(hkl)}$ est la distance entre les plans cristallins et θ est l'angle entre le faisceau incident et le plan du réseau réfléchissant. En mesurant les angles θ , sous lesquels les rayons X en interférence constructive quittent le cristal, on peut déterminer les distances interplanaires, $d_{(hkl)}$ de chaque phase cristallographique. Le schéma montrant le principe de l'analyse par diffraction des rayons X est donné dans la figure II.6.

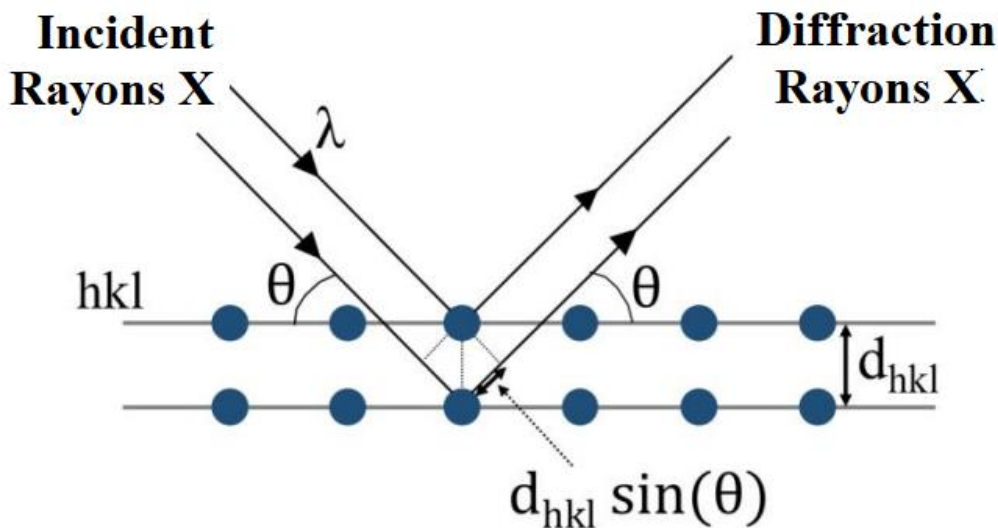


Figure II.6: Réflexion des rayons X par une famille de plans réticulaires espacés d'une distance d .

La XRD est une méthode directe de caractérisation qualitative et quantitative des matériaux polyphasés. Elle devient également un outil indispensable pour analyser le clinker et le ciment. Chaque phase du ciment produit un diagramme de diffraction unique et indépendant des autres, l'intensité de chaque diagramme étant liée à la concentration de la phase dans un mélange [15].

Les diagrammes de DRX ont été obtenus via un diffractomètre de rayons X de type X'PERT PRO PANalytical "40kv, 30mA" (Figure II.7) fonctionnant avec la longueur d'onde $K\alpha Cu$ ($\lambda=1.54056$). Il est équipé d'une base de données cristallographique actualisée (ICDD-PDF) qui permet de faire le dépouillement des spectres. La DRX nous a permis de déterminer les phases formées après le traitement thermique des échantillons.



Figure II.7 : Appareil de diffraction des rayons X de type X'PERT PRO PANalytical.

II.4- Mesure de la densité effective et de la porosité ouverte

Nous avons utilisé le principe d'Archimède pour déterminer la densité effective et le pourcentage de la porosité ouverte pour des échantillons frittés à différentes températures. Dans un premier temps, nous avons mesuré la masse de l'échantillon dans l'air à l'aide d'une balance électromécanique ; ensuite, nous avons utilisé une pompe à vide pour extraire l'air de l'échantillon sous basse pression et le remplacer par du Xylène, après quoi la nouvelle masse a été mesurée dans l'air puis dans l'eau. La densité effective et le rapport de la porosité ouverte au volume total ont été déterminés à l'aide des équations ci-dessous :

$$D_{dulk}(g/cm^3) = \frac{m_1 d_e}{(m_2 - m_3) - (m_2 - m_1) \frac{d_e}{d_x}}$$

$$D_{eff}(g/cm^3) = \frac{m_1}{m_2 - m_3} d_e$$

$$P.O(\%) = 100 \left(\frac{m_2 - m_1}{m_2 - m_3} \right)$$

Où :

D_{dulk} : Densité apparente.

D_{eff} : Densité effective.

$P.O$: Pourcentage de porosité ouverte.

m_1 : La masse de l'échantillon dans l'air.

m_2 : La masse de l'échantillon rempli de xylène dans l'air

m_3 : La masse de l'échantillon rempli de xylène dans l'eau.

d_e : La masse volumique de l'eau.

d_x : Densité du xylène.

II.5- Mesure du retrait

Le retrait linéaire (L.S%) a été déterminé par l'équation suivante:

$$L.S \% = \frac{D1 - D2}{D1} * 100$$

Où : L.S.% : Retrait linéaire.

D1 et D2 représentent les diamètres des échantillons avant et après frittage, respectivement.

II.6- Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FT-IR) :

La spectroscopie infrarouge est utilisée pour caractériser les matériaux et fournir des informations sur la structure moléculaire, la dynamique et l'environnement du composé. La partie infrarouge du spectre électromagnétique est divisée en trois régions :

Infrarouge proche, moyen et lointain. L'Infrarouge moyen, environ $4000-400\text{ cm}^{-1}$ peut être utilisé pour étudier les vibrations et la structure rotationnelle-vibrationnelle associée.

Le spectre infrarouge de l'échantillon est collecté avec un faisceau de lumière infrarouge traversant l'échantillon. La spectroscopie infrarouge exploite le fait que les molécules ont des fréquences de rotation ou de vibration spécifiques, en fonction des niveaux d'énergie discrets.

De nombreux groupes fonctionnels vibrent à des fréquences presque identiques, indépendamment de leur environnement moléculaire. Cela rend la spectroscopie infrarouge utile pour la caractérisation des matériaux. La spectroscopie infrarouge est particulièrement utile pour déterminer les groupes fonctionnels présents dans une molécule. Ainsi, les fréquences de résonance peuvent être dans une première approche liées à la force de la liaison, et à la masse des atomes à chaque extrémité de celle-ci. Ainsi, la fréquence des vibrations peut être associée à un type de liaison particulier et peut être utilisée pour la caractérisation de mélanges très complexes [16].

II.7- Micro-dureté HV :

Le test de micro-dureté est une méthode d'essai courante pour déterminer la dureté de divers matériaux.

L'essai de mesure de la micro-dureté Vickers selon les normes passe par les étapes suivantes :

- Le pénétrateur est enfoncé dans la surface de l'échantillon par une force d'essai contrôlée.
- La force est maintenue pendant un temps d'arrêt spécifique, normalement de 10 à 15 s.
- Une fois le temps de maintien écoulé, le pénétrateur est retiré, laissant une empreinte dans la surface de l'échantillon.
- La taille du tiret est déterminée optiquement en mesurant les deux diagonales du tiret carré.
- L'indice de dureté Vickers est une fonction de la force d'essai divisée par la surface du tiret.

La moyenne des deux diagonales est utilisée dans la formule suivante pour calculer la dureté Vickers :

$$Hv = F/2a$$

Où **Hv** est la micro-dureté, **F** la charge et **2a** la longueur de la diagonale de l'indentation. Dans le présent travail, la micro-dureté est mesurée par un duromètre "vickers Indenter ZHV/Zwick Roell" (Figure II.8), sur des échantillons polis jusqu'à l'état miroir (papier abrasive de carbure de silicone jusqu'à p3000). Les résultats de la dureté étaient la moyenne de 5 mesures pour chaque échantillon.



Figure II.8 : Machine de micro dureté (vickers Indenter ZHV/Zwick Roell).

La figure II.9 ci-dessous résume les différentes étapes de la préparation des échantillons.

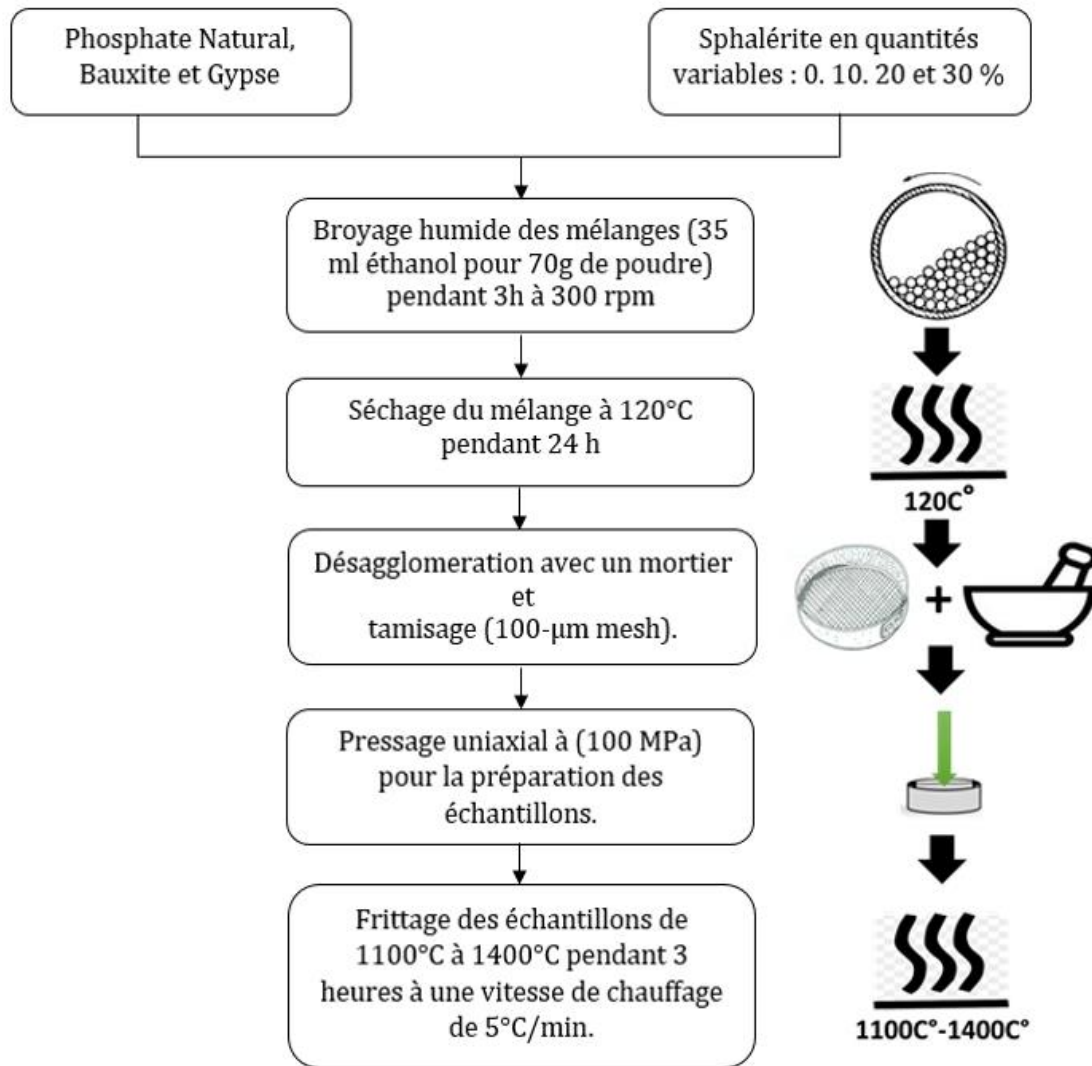


Figure II.9 : Schéma général de préparation des échantillons

Références :

1. Pereira, F. (2003). *Production d'acide phosphorique par attaque chlorhydrique de minerais phosphatés avec réduction des nuisances environnementales et récupération des terres rares en tant que sous-produits*. Thèse de doctorat, Ecole Nationale Supérieure des Mines de Saint-Etienne, France.
2. Bezzi, N., Merabet, D., Benabdeslem, N., & Arkoub, H. (2001), *Caracterisation physico-chimique du minerai de phosphate de Bled El Hadba—Tebessa*. Annales de Chimie Science des Matériaux (Vol. 26, No. 6, pp. 5-23).
3. Belhouchet, H., Chouia, F., Hamidouche, M., & Leriche, A. (2016). *Preparation and characterization of anorthite and hydroxyapatite from Algerian kaolin and natural phosphate*. Journal of Thermal Analysis and Calorimetry, 126 (3), 1045-1057.
4. Belhouchet, H., Sahnoune, F., Heraiz, M. (2017), *Elaboration and Characterization of Bioceramics from Natural Phosphate*, ACTA PHYSICA POLONICA A, Vol. (131), 117-119.
5. Elliott, J. C. (2013). *Structure and chemistry of the apatites and other calcium orthophosphates*.
6. Kherifi, D., Belhouchet, H., Ramesh, S., Lee, K. S., Kenzour, A., Djouallah, S., & Wong, Y. H. (2021), *Sintering behaviour of fluorapatite–silicate composites produced from natural fluorapatite and quartz*. Ceramics International, 47 (12), 16483-16490.
7. Djouallah, S., Belhouchet, H., Kenzour, A., Kherifi D. (2021), *Sintering behavior of fluorapatite-based composites produced from natural phosphate and alumina*, Ceramics International, 47 3553–3564.
8. Nagar, Y. C., Sastry, M. D., Bhushan, B., Kumar, A., Mishra, K. P., Shastri, A., & Singhvi, A. K. (2010). *Chronometry and formation pathways of gypsum using electron spin resonance and fourier transform infrared spectroscopy*. Quaternary Geochronology, 5(6), 691-704.
9. بن نوي، خ، (2014)، دراسة تحليلية لجبس محلي بوسعادة، مذكرة ماستر، جامعة مسيلة محمد بوضياف
10. Donaldson, D., & Raahauge, B. (Eds.). (2017). *Essential Readings in Light Metals, Volume I, Alumina and Bauxite*.
11. Valeton, I. (2010). *Bauxites*.
12. Bonnet, J. (2014). *Distribution et contrôle cristallographique des éléments Ge, Ga et Cd dans les sphalérites des gisements de type Mississippi Valley dans les districts de Central et East Tennessee, USA*. Thèse de doctorat, Université de Lorraine, France.
13. McCloy, J. S., & Tustison, R. W. (2013). *Chemical vapor deposited zinc sulfide*. SPIE.
14. Nesse, W. D. (2004). *Introduction to optical mineralogy*. Université d'Oxford. Presse. New York. USA
15. El Khessaimi, Y. (2019). *Synthesis and hydration of ye'elinite*, Thèse de doctorat, Université de Limoges, France.
16. Kenzour, A. (2021). *élaboration et caractérisation d'un phosphate tricalcique à partir du kaolin et de phosphate nature*. Thèse de doctorat, Université de Sétif.



CHAPITR III

Résultats et discussion



Dans ce chapitre, nous avons étudié l'effet des ajouts de Sphalérite sur les phases et le comportement de formation de Yeelite lorsqu'il est soumis au frittage. Pour faire notre travail, on a utilisé des méthodes et techniques d'investigation qui sont cohérentes et complémentaires entre elles, à savoir : la fluorescence des rayons X (FRX), la diffraction des rayons X (DRX) et spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FT-IR).

III.1. Analyse quantitative et qualitative des matières premières utilisées

Dans cette partie, on opte pour l'analyse des matières premières utilisées dans les mélanges : les Phosphates naturels (Fluorapatite), la Bauxite et le Gypse, ainsi que la Sphalérite. En ce qui concerne l'analyse quantitative, on a utilisé la fluorescence des rayons X (FRX) et la diffraction des rayons X (DRX) pour l'analyse qualitative.

III.1.1. Analyse quantitative des matières premières par FRX

Dans cette étude, on a analysé les matières premières utilisées, comme l'on a déjà mentionné avant, les Phosphates naturels (Fluorapatite), la Bauxite et le Gypse, ainsi que la Sphalérite quantitativement par la fluorescence des rayons X (FRX), afin de connaître la composition chimique de chacun d'eux. Les compositions chimiques des poudres déterminées par (FRX) sont données dans le tableau (III.1).

De toute évidence, le phosphate naturel impliqué dans cette étude est principalement composé d'oxyde de calcium (CaO) et de pentoxyde de phosphore (P_2O_5) et Dolomite ($CaMg(CO_3)_2$). D'autre part, la bauxite, le gypse sont composés principalement d'alumine (Al_2O_3), d'oxyde de calcium (CaO) et trioxyde de soufre (SO_3), respectivement. En outre, la Sphalérite est principalement composée de sulfate de zinc (ZnS).

Ainsi qu'autres éléments en traces comme l'oxyde de fer (Fe_2O_3), la silice (SiO_2), l'oxyde de magnésium (MgO), l'oxyde de sodium (Na_2O), dioxyde de titane (TiO_2), l'oxyde de barium (BaO) et le fluor (F).

<i>Eléments</i>	<i>Phosphate naturel</i>	<i>Bauxite</i>	<i>Gypse</i>	<i>Sphalérite</i>
<i>Al₂O₃</i>	<i>0.87</i>	<i>87.06</i>	<i>0.33</i>	<i>0.66</i>
<i>SiO₂</i>	<i>1.79</i>	<i>5.2</i>	<i>0.4</i>	<i>0.07</i>
<i>Fe₂O₃</i>	<i>0.45</i>	<i>1.93</i>	<i>0.09</i>	<i>7.45</i>
<i>CaO</i>	<i>59.9</i>	<i>0.08</i>	-	<i>4.71</i>
<i>MgO</i>	<i>0.89</i>	-	-	-
<i>P₂O₅</i>	<i>28.2</i>	-	-	<i>0.77</i>
<i>F</i>	<i>3.65</i>	-	-	-
<i>SO₃</i>	<i>2.55</i>	-	-	-
<i>K₂O</i>	<i>0.14</i>	<i>0.71</i>	-	-
<i>Na₂O</i>	<i>1.13</i>	-	-	-
<i>Mg</i>	-	<i>0.3</i>	-	<i>1.6</i>
<i>TiO₂</i>	-	<i>3.94</i>	-	<i>0.36</i>
<i>ZrO₂</i>	-	<i>0.21</i>	-	-
<i>WO₂</i>	-	<i>0.2</i>	-	-
<i>V₂O₅</i>	-	<i>0.12</i>	-	-
<i>Cr₂O₃</i>	-	<i>0.1</i>	-	-
<i>CoO</i>	-	<i>0.03</i>	-	-
<i>Ca</i>	-	-	<i>30.26</i>	-
<i>SrO</i>	-	-	<i>0.24</i>	<i>0.19</i>
<i>SO₄</i>	-	-	<i>68.65</i>	-
<i>Na</i>	-	-	-	<i>3.8</i>
<i>Zn</i>	-	-	-	<i>49.94</i>
<i>S</i>	-	-	-	<i>24.37</i>
<i>BaO</i>	-	-	-	<i>5.2</i>
<i>Cl</i>	-	-	-	<i>0.15</i>
<i>HfO₂</i>	-	-	-	<i>0.11</i>
<i>CuO</i>	-	-	-	<i>0.08</i>
<i>PbO</i>	-	-	-	<i>0.08</i>
<i>Ta₂O₅</i>	-	-	-	<i>0.32</i>

Tableau III.1 : Analyse par fluorescence X des matières premières.

III.1.2. Analyse qualitative des matières premières par DRX

Le spectre DRX de phosphate naturel (Figure III.1.(a)) a montré que la fluorapatite et le carbonate fluorapatite ou francolite sont les phases principales, tandis que la dolomie et la calcite représentent les phases secondaires.

Pour la bauxite, l'alumine a été identifiée comme phase principale (Figure III.1.(b)) et une très petite proportion de titanate d'aluminium.

D'autre part, les deux spectres de DRX liés au gypse et la sphalérite contiennent une seule phase de gypse et de sulfate de zinc et cela est représenté dans la figure (III.1. (c)) et (III.1.(d)), respectivement. On observe aussi une petite proportion de la dolomite dans le cas de la poudre de la sphalérite.

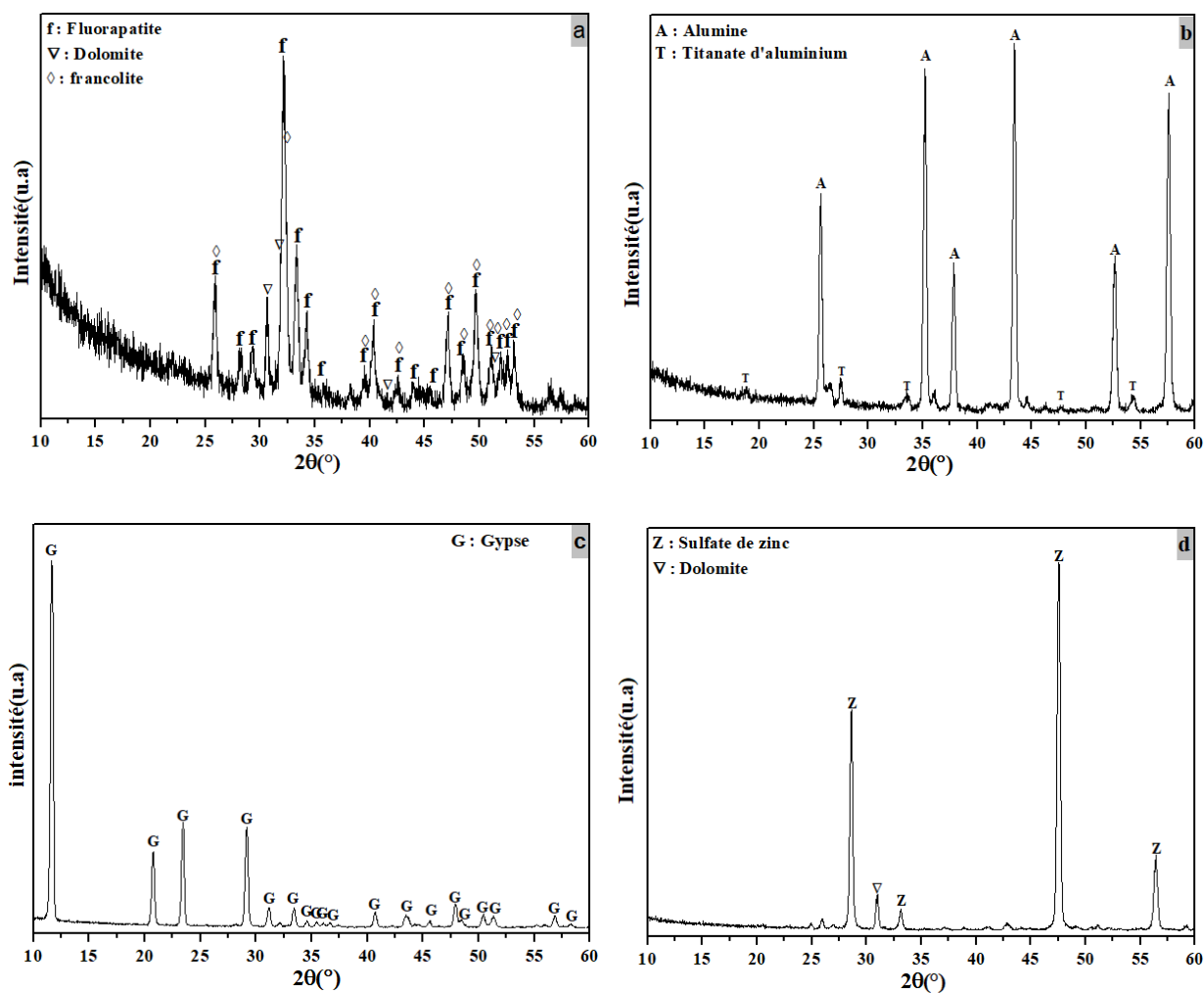


Figure III.1 : Spectres de DRX de phosphate naturel (a), bauxite (b), gypse (c) et sphalérite (d).

III.2. Analyse minéralogique par DRX des poudres broyées

Les diffractogrammes de DRX enregistrés à partir des poudres (M1, M2, M3 et M4) après broyage dans un broyeur planétaire à billes sont représentés dans la Figure (III.2). Il n'y a pas de changements significatifs observés après le broyage planétaire pendant 3 heures, comparativement aux spectres de DRX du phosphate naturel, bauxite, gypse et de la sphalérite tous seuls avant broyage. La figure III.1 montre la superposition des quatre spectres DRX, on constate que les mêmes phases persistent, à savoir : Fluorapatite, francolite, dolomite, l'alumine et sulfate de zinc. Il existe une nouvelle phase l'anhydrite dans les mélanges en petites proportions parce que le gypse est influencé par la température de séchage. Donc, le broyage dans notre cas sans traitement thermique ultérieur n'a pas d'effet ni sur la décomposition des phases initiale ni sur la formation des nouvelles phases.

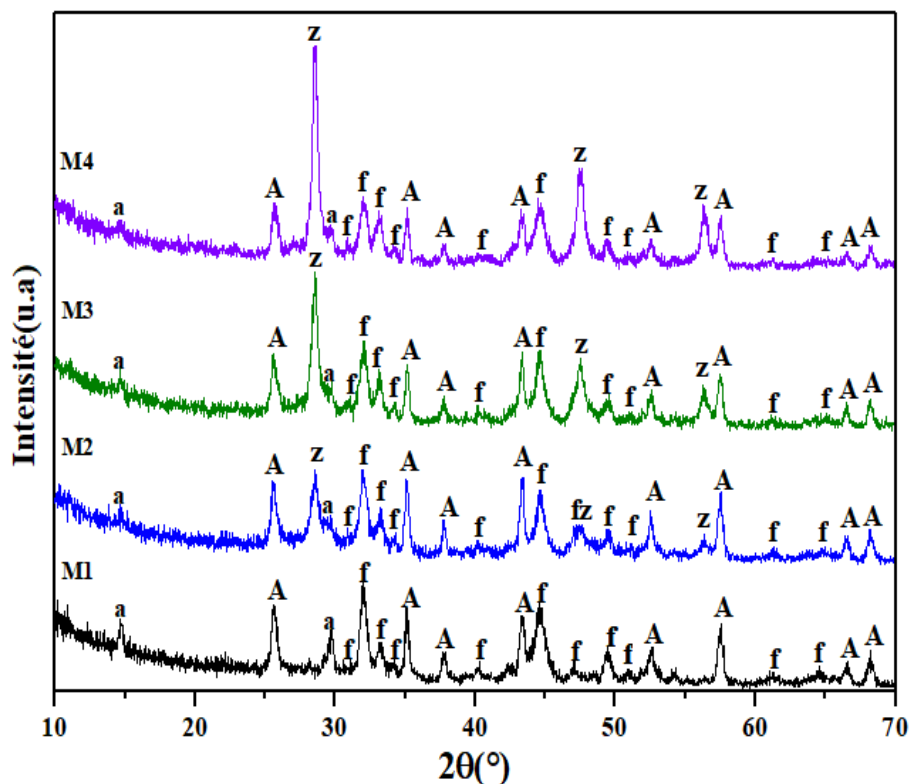


Figure III.2 : Spectres de DRX enregistrés à partir de mélanges avant frittage :

f: Fluorapatite, A: Alumina, a: Anhydrite, Z: sulfate de zinc.

III.3. Analyses physicochimiques des mélanges après frittage

III.3.1. Etude analytique par DRX des mélanges après frittage

On a traité les quatre mélanges (M1, M2, M3 et M4) thermiquement à différentes températures : 1100°C, 1200°C, 1300°C et 1400°C pendant trois heures. Ensuite, on a analysé les échantillons préparés en utilisant un diffractomètre.

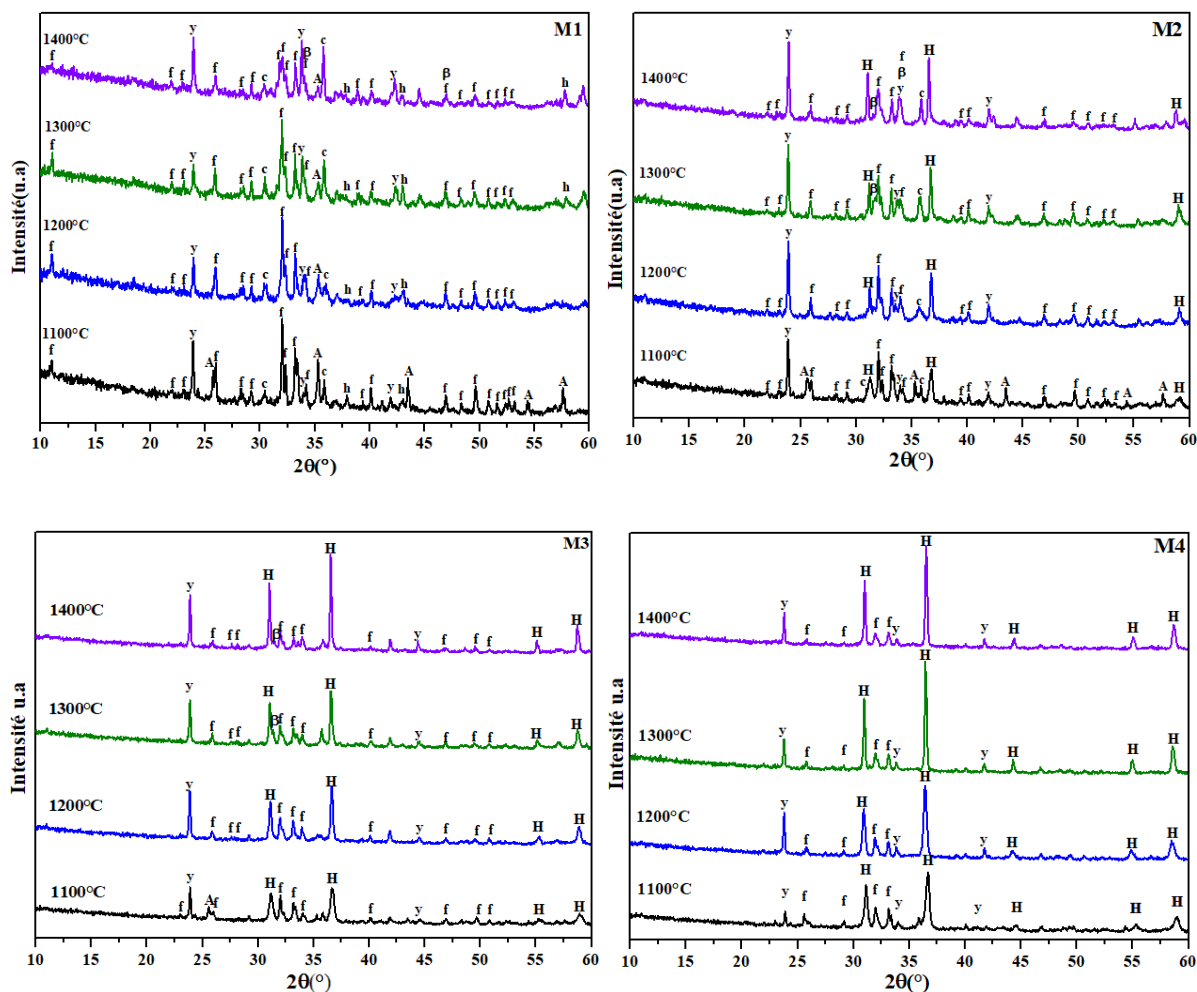


Figure III.3 : Spectres de DRX enregistrés à partir des mélanges frittés à différentes températures durant 3 h : f : Fluorapatite, y : Yeelimite, H : Hercynite, h : Hibonite, A :

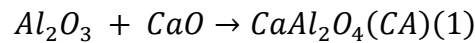
Alumine, c : Aluminate de calcium, β : β -Tcp.

III.3.1.1. Étude des échantillons de mélange 01 (M1)

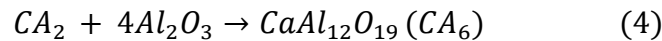
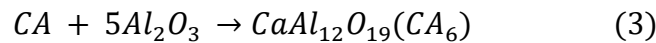
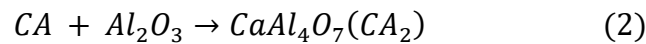
L'analyse DRX du mélange M1 (0%) traité à différentes températures est illustrée dans la figure (III.3.M1).

À 1100 °C : On remarque l'existence des pics de diffraction correspondent à deux phases la fluorapatite et l'alumine, avec une nouvelle phase de yeelimite formée à partir de la réaction de l'alumine (Al_2O_3) avec l'oxyde de calcium (CaO) et l'oxyde de soufre (SO_3). L'oxyde de calcium est produit à partir de la dissociation partielle de la fluorapatite.

On observe aussi l'apparition d'une petite quantité d'aluminate de calcium ($CaAl_2O_4$) éventuellement, résultant de la réaction de l'alumine et l'oxyde de calcium :

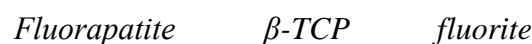
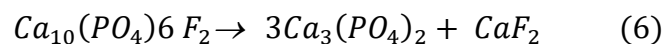
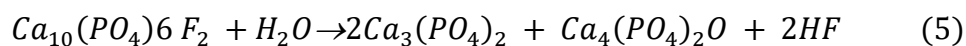


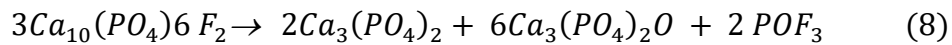
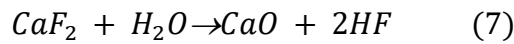
On constate également l'apparition des pics de diffraction correspondent à une nouvelle phase de hibonite, qui s'est formée selon les équations suivantes [01] :



Dans l'intervalle entre 1200°C et 1300°C, on remarque que les pics d'alumine ont presque disparus ainsi qu'une diminution des pics de la fluorapatite (FAP), cela est accompagné d'une augmentation de la phase de yeelimite. On note aussi une croissance de la phase d'hibonite et d'aluminate de calcium (CA).

À 1400°C, le yeelimite continue son élévation ainsi que l'aluminate de calcium. On constate la présence des pics de diffraction correspondent à la phase d'hibonite. Mais, on a remarqué aussi la formation de la phase β - TCP issues de la dissociation partielle du fluorapatite, il existe de nombreuses réactions possibles associées à la dissociation de la fluorapatite, et ils ont probablement exprimé par [02,03]:

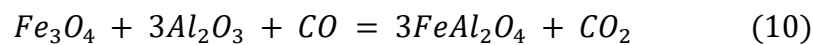
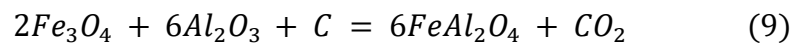




III.3.1.2. Étude des échantillons de mélange 02 (M2)

L'analyse DRX du mélange M2 (10% de sphalérite) traité à différentes températures est illustrée dans la figure (III.3.M2).

À 1100°C, on a remarqué la présence des pics de diffraction correspondent aux phases suivantes : fluorapatite, alumine, aluminat de calcium et yeelimite. De plus, on a observé l'apparition des pics de diffraction d'une nouvelle phase de Hercynite due à l'influence de la sphalérite ajoutée au mélange M2 qui montre une teneur en oxyde de fer non négligeable par rapport aux autres éléments en traces (à partir de l'analyse FRX, les résultats présentés dans le tableau III.1 sont des pourcentages massiques). L'hercynite formé résulte de la réaction de l'oxyde de fer et l'alumine [04] :



Entre 1200°C et 1300°C : on note une augmentation de la quantité de yeelimite, hercynite et aluminat de calcium. On constate également une décroissance de la fluorapatite ainsi que l'alumine qui se diminue jusqu'à atteindre une valeur presque nulle car elles rentrent dans la formation de l'hercynite et de yeelimite. De plus, on note la formation de la phase β - TCP à la température de frittage 1300°C.

À partir de 1400°C, la valeur d'hercynite, de yeelimite et d'aluminat de calcium continuent à s'élever tandis que la fluorapatite poursuit une baisse dans sa valeur. Les pics de diffraction de la phase β - TCP restent stables.

III.3.1.3. Étude des échantillons de mélange 03 (M3)

L'analyse DRX du mélange M3 (20%) traité à différentes températures est illustrée dans la figure (III.3.M3).

À 1100°C, on observe des pics de diffraction correspondent aux phases de : fluorapatite, alumine, hercynite et yeelimite.

Avec l'augmentation de la température du frittage (jusqu'à 1200°C, 1300°C et 1400°C, respectivement), on remarque que l'hercynite accroît considérablement par rapport au yeelimite qui montre une légère augmentation. Cette diminution dans la formation de yeelimite est provoquée par le manque d'alumine qui entre dans la formation de l'hercynite.

III.3.1.4. Étude des échantillons de mélange 04 (M4)

L'analyse DRX du mélange M4 (30%) traité à différentes températures est illustrée dans la figure (III.3.M4).

À 1100°C, on remarque une valeur considérable de l'hercynite ainsi que la présence des pics de diffraction correspondants aux phases de fluorapatite et yeelimite avec une faible quantité.

Ces résultats s'expliquent donc par le fait que l'augmentation de la teneur en sphalérite dans le mélange est la responsable d'une déficience en alumine libre dans le mélange, de sorte que la stœchiométrie de Yeelimite n'est pas satisfaite, ce qui conduit à la formation (précipitation) de nouvelles phases, qui sont la hercynite. En d'autres termes, la formation de l'hercynite réduit celle de yeelimite, c'est pourquoi avec l'augmentation de l'ajout de sphalérite jusqu'à 30%, on note une augmentation de la phase de l'hercynite en engendrant une baisse au même rythme de yeelimite.

Seules les phases du sulfate de zinc sont absentes dans ces spectres de diffraction peut-être, à cause de leur faible fraction volumique, ces dernières phases ne sont pas détectables.

III.3.2. Analyse FT-IR des échantillons après frittage :

Les spectres FT-IR réalisés à partir des mélanges M1, M2, M3 et M4 traitées à différentes températures (1300°C et 1400°C) sont représentés sur les Fig. (III.4). Il existe une bonne corrélation entre les résultats obtenus par FT-IR et par DRX.

Quelle que soit la teneur en sphalérite, les bandes d'absorption à 1093 et 1035 cm^{-1} correspondant au mode de vibration ν_3 (étirement) du groupe PO_4^{-3} de FAp étaient présentes, mais elles diminuent dans les mélanges contenant des taux élevés de sphalérite. D'autres bandes correspondant aux modes de vibration ν_1 et ν_4 de PO_4^{-3} ont été observées à 962, 601 et 555 cm^{-1} [05-07].

De plus, les pics qui apparaissent autour de 854 cm^{-1} sont liés à la liaison Al-O [07], les bandes à 800, 671, 515 et 463 cm^{-1} sont associées aux vibrations du réseau silicate Si-O-

Si [01]. Enfin, la présence de bandes de vibration à $425, 591 \text{ cm}^{-1}$ sont dues respectivement aux liaisons Fe–O et OH [07].

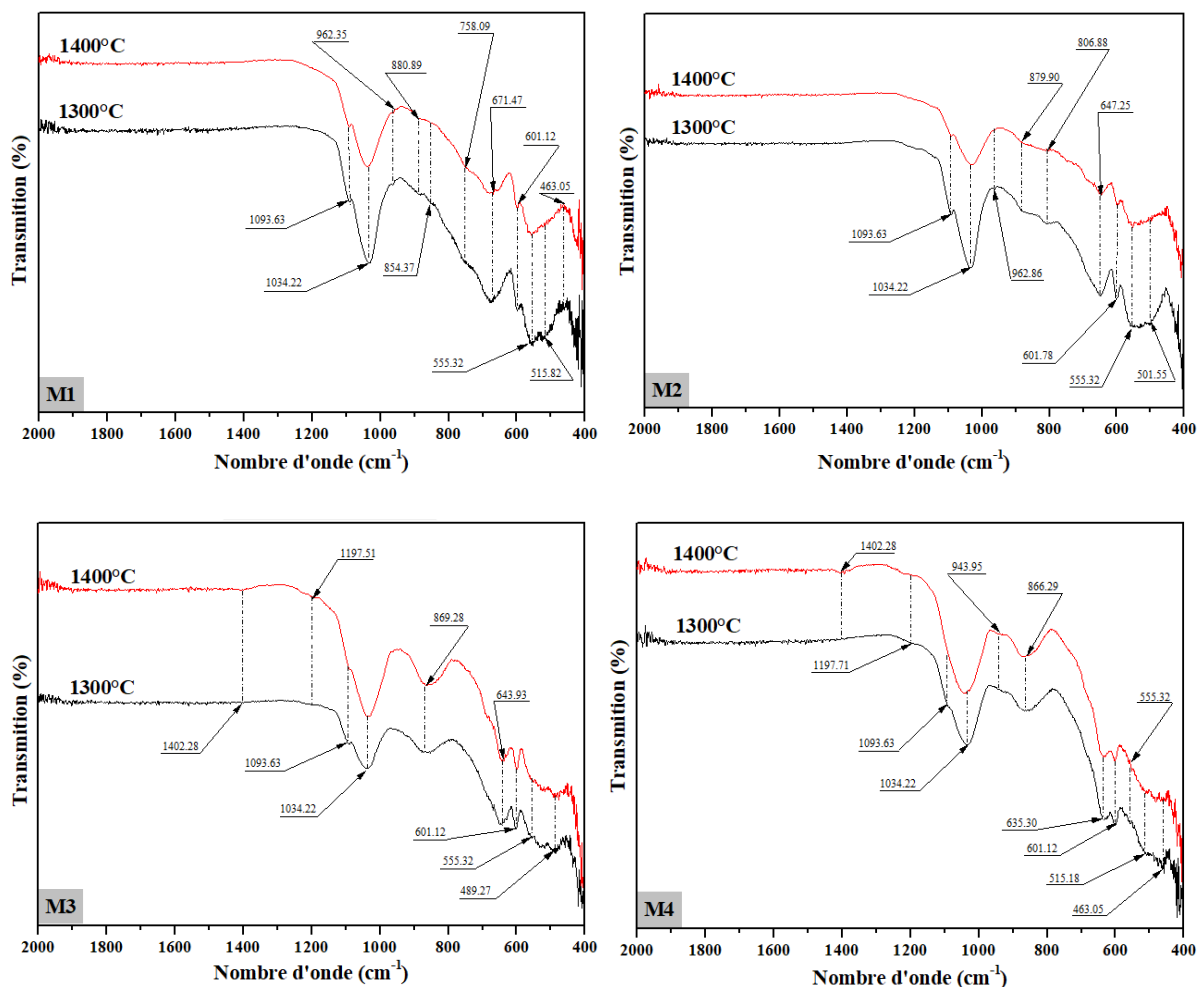


Figure III.4 : Spectres FT-IR des échantillons M1, M2, M3 et M4 traités à différentes Températures (1300°C et 1400°C).

III.4. Effet de l'ajout de sphalérite sur la formation de Yeelimite

III .4.1. Mesure du retrait

Le retrait des échantillons frittés (M1, M2, M3 et M4) est représenté en fonction de la température sur la figure III.5. Entre 1100°C à 1250°C, on constate que le taux de retrait est pratiquement constant pour tous les échantillons.

A la température de frittage allant de 1250°C à 1350°C, on constate qu'il y a une augmentation significative du taux de retrait pour tous les échantillons. Cette augmentation est plus rapide et très remarquable dans le cas des échantillons contenant des proportions

élevées de sphalérite (M3, M4), elle atteint la valeur de 11% pour l'échantillon M3 et 16% pour l'échantillon M4 à 1300°C.

En raison de l'apparition de différents phénomènes simultanément, y compris la libération de différents gaz à partir de phosphate naturel (SO_3 , CO_2 ,...), l'interaction entre les composants basiques des mélanges, en plus de l'effet des températures de traitement [01] et de l'ajout de sphalérite. Dans l'intervalle 1300°C - 1350°C, on remarque un accroissement considérable du taux de retrait pour les échantillons M1, M2 et M3, avec un taux de retrait presque constant pour l'échantillon M4 car le processus de frittage était presque terminé.

Avec l'augmentation de la température à 1400°C, un taux de retrait presque constant a été enregistré pour tous les échantillons indiquant que le processus de frittage était terminé.

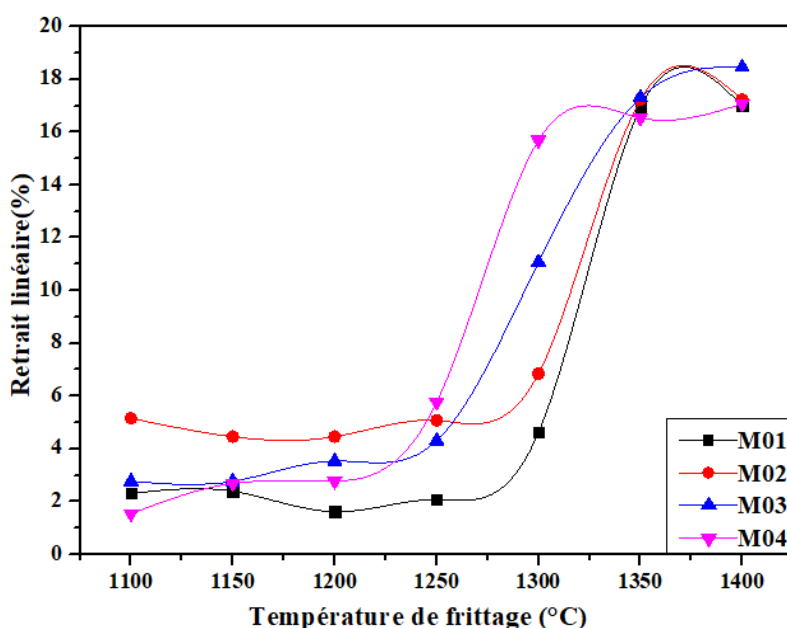


Figure III.5 : Variation du retrait linéaire en fonction de la température de frittage de différents mélanges.

Donc, on peut dire que l'ajout de sphalérite a contribué de manière significative à l'accélération du processus de frittage car le taux de retrait augmente avec l'augmentation de la teneur en sphalérite pour atteindre son maximum à 1300°C tandis que les autres échantillons à moins teneur en sphalérite n'arrivent pas à leur apogée qu'à la température 1350°C.

III.4.2. La variation de la porosité ouverte et densité effective

La variation de la porosité ouverte et densité effective des échantillons avec différentes teneurs en sphalérite frittées à différentes températures est illustrée aux figures : (III.6 (a) et (b)), respectivement.

Dans la phase initiale de frittage entre 1100°C et 1250°C, les quatre échantillons présentent une porosité ouverte élevée avec presque la même valeur dans la fourchette de 35-42%, dans le même intervalle de la température de frittage.

Au cours de la deuxième plage entre 1250 °C et 1350°C, on constate clairement que la porosité ouverte diminue avec l'augmentation de la température de frittage de tous les échantillons. Ainsi, l'échantillon à faible teneur en sphalérite M1, M2 montre une légère diminution de la porosité ouverte d'environ pour atteindre 38-33%, tandis que la porosité ouverte de l'échantillon M3 amorce une chute exponentielle jusqu'à atteindre une valeur de 19% à 1300°C. De même, dans le cas de l'échantillon M4, la porosité ouverte continue sa baisse au même rythme que la dernière plage de température de frittage pour atteindre une valeur presque nulle (à environ 0,6%) à 1300°C.

Cette évolution s'accompagne d'une augmentation significative de la masse volumique effective, de 2g.cm^{-3} à 3g.cm^{-3} entre 1200°C et 1300°C, puis elle se stabilise autour de $3,5\text{g.cm}^{-3}$. En combinant les spectres XRD (Figure III.7.(a)), on note l'apparition d'une nouvelle phase cristalline, l'hercynite dans la même gamme de température, ce qui signifie que l'augmentation de la densité effective est également liée à l'apparition de cette phase en plus de la diminution de la porosité ouverte.

Avec l'augmentation de la température de frittage au-dessus de 1300°C, la diminution de la porosité ouverte de l'échantillon M3 est toujours continue que la plage de frittage précédente, de même pour l'échantillon M4, qui maintient une valeur constante pour la porosité ouverte, tandis que la porosité ouverte de l'échantillon M1 et M2 amorce une chute exponentielle. A 1350°C, tous les échantillons atteignent une valeur presque nulle (environ 1%).

Par ailleurs, il existe une corrélation claire entre la porosité ouverte et la densité effective en termes de vitesse de variation, entre 1250°C et 1300°C, ce qui signifie que cette variation de la densité effective est liée, directement, à la variation de porosité ouverte, en plus de l'influence de l'hercynite qu'on a déjà mentionné dans la densification.

Au cours de la dernière plage de frittage entre 1350°C et 1400°C, tous les mélanges présentent une stabilité en porosité ouverte.

En conclusion, à partir de l'analyse et la comparaison entre les données présentées dans la figure (III.7. (a) et (b)) on peut saisir clairement l'effet remarquable de l'ajout de sphalérite sur l'élévation la densité effective des mélanges à la température 1300°C comme conséquence de l'augmentation de phase hercynite.

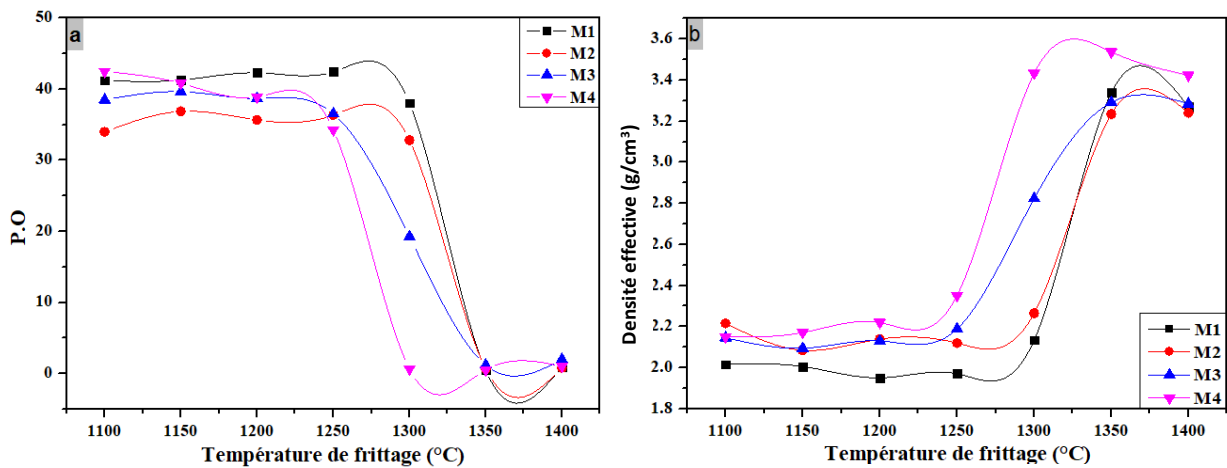


Figure III.6 : Variation de la porosité ouverte (a) et densité effective (b) en fonction de la température de frittage pour les différents mélanges.

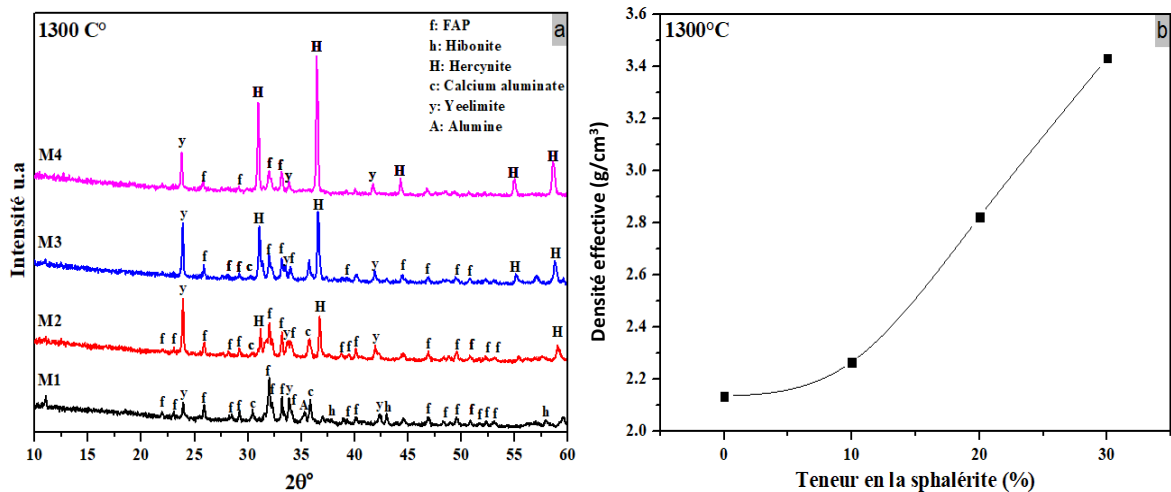


Figure III.7 : Analyse par DRX (a) et des variations de la densité effective (b) des mélanges après frittage à 1300°C.

III.4.3 Mesure de la micro-dureté des échantillons frittés

La variation des valeurs mesurées de la micro-dureté Vickers, en fonction de la teneur en sphalérite dans les mélanges initiaux, frittés à 1300°C, 1350°C et 1400°C est représentée par la courbe de la figure (III.8).

On peut voir clairement que la micro-dureté augmente avec l'augmentation de la teneur de sphalérite mais juste à la température de frittage 1300°C et cela revient à la diminution de la porosité ouverte d'un côté, et l'augmentation de la densité d'un autre côté. Tandis qu'en ce qui concerne la température 1350°C et 1400°C, on n'observe aucun effet de l'ajout de sphalérite dans la dureté des échantillons sauf une légère diminution de l'échantillon M3 de la teneur en sphalérite de 20%. Cette diminution est peut-être due à la croissance et à la coalescence des grains. En effet, cela peut être expliqué par la relation de Hall-Petch qui montre clairement que la résistance mécanique et la taille des grains sont inversement proportionnelles [02]

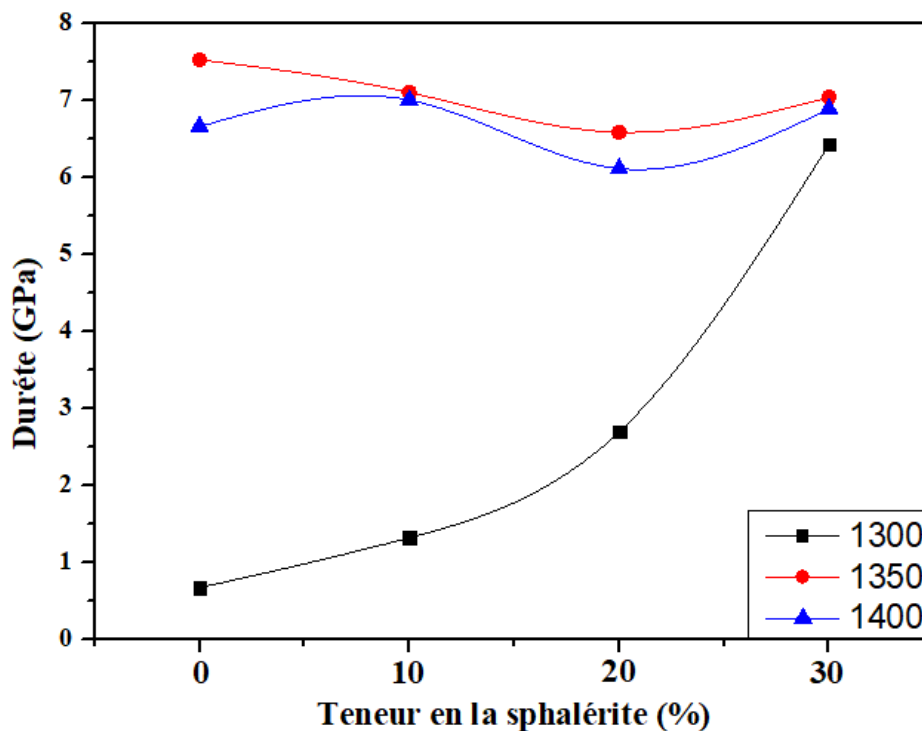


Figure III.8 : Variation de la dureté Vickers des échantillons frittés en fonction de la teneur en sphalérite.

Références :

1. Djelel, K. (2021). *Development of phosphocalcic bioceramics from natural phosphate*. Thèse de doctorat, Université de M'sila.
2. Kenzour, A. (2021). *laboration et caractérisation d'un phosphate tricalcique à partir du kaolin et de phosphate nature*. Thèse de doctorat, Université de Sétif.
3. Kenzour, A., Belhouchet, H., Kolli, M., Djouallah, S., Kherifi, D., & Ramesh, S. (2019). *Sintering behavior of anorthite-based composite ceramics produced from natural phosphate and kaolin*. *Ceramics international*, 45(16), 20258-20265.
4. Chouia, F., Belhouchet, H., Sahnoune, F., & Bouzrara, F. (2015). *Reaction sintering of kaolin-natural phosphate mixtures*. *Ceramics International*, 41(6), 8064-8069.
5. Mokhtari, A., Belhouchet, H., Guermat, A., In situ high-temperature X-ray diffraction, FT-IR and thermal analysis studies of the reaction between natural hydroxyapatite and aluminum powder, *J. Therm. Anal. Calorim.* 136 (2019) 1515–1526.
6. Tan, W., Guo, X., She, Y., Li, H., Lei, Y., You, J., ... & Luo, X. (2022). *Effects of molten salt temperature and holding time on synthesis of hercynite by molten salt method*. *Ceramics International*, 48(8), 11555-11560.
7. Mohammadi, M., & Ghorbani-Choghamarani, A. (2022). *Synthesis and characterization of novel hercynite@ sulfuric acid and its catalytic applications in the synthesis of polyhydroquinolines and 2, 3-dihydroquinazolin-4 (1 H)-ones*. *RSC advances*, 12(5), 2770-2787.

Conclusion

Dans ce travail, nous avons préparé différents mélanges en modifiant la proportion des ajouts de sphalérite (10, 20 et 30% en poids). Les échantillons ont été traités à différentes températures (1100, 1200, 1300 et 1400°C). Ensuite, nous avons utilisé différentes techniques expérimentales afin de mesurer le taux du retrait, la densité effective, la porosité ouverte ainsi que la micro-dureté, où nous avons constaté une amélioration des propriétés mécaniques (augmentation de la micro-dureté) et une diminution de la porosité ouverte en fonction des ajouts de sphalérite.

Les résultats obtenus ont confirmé le fait que l'augmentation de la teneur en sphalérite est responsable de l'augmentation de la formation d'hercynite et la diminution du taux de yeelite. Le ciment de sulfo-aluminate de calcium (Yeelite) est utilisé dans la construction, les tuyaux de ciment et les colles à carrelage. En outre, l'hercynite est utilisée comme matière première dans la construction de briques d'hercynite de magnésie, qui est largement utilisée dans la zone de frittage des fours à ciment en raison de sa bonne stabilité à haute température.

Annexe

<i>Les phases</i>	<i>Formule chimique</i>	<i>Reference code</i>
<i>Calcium Alumimun Oxide Sulfate (yeelimite)</i>	$Ca_4(AlO_2)_6SO_4$	01-085-2210
<i>Fluorapatite</i>	$Ca_5(PO_4)_3F$	15-0876
<i>β-TCP</i>	$Ca_3(PO_4)_2$	86-1585
<i>Zinc phosphate</i>	$Zn_3(PO_4)_2$	30-1490
<i>Hibonite</i>	$CaAl_{12}O_{19}$	0470 - 38
<i>Calcium Aluminum Oxide</i>	$CaAl_2O_4$	34-0440
<i>Alumine</i>	Al_2O_3	042-1468
<i>Hercynite</i>	$FeAl_2O_4$	96-900-1973

الملخص

من خلال هذا العمل قمنا بدراسة تأثير إضافات السفاليريت على تكوين مادة اليليميت المحضرة إنطلاقاً من المواد المحلية (الفوسفات الطبيعي والجبس). قمنا بإعداد خلائط مختلفة عن طريق تعديل معدل إضافات السفاليريت ، بعد ذلك تمت معالجة العينات في درجات حرارة مختلفة.

أظهرت النتائج التي تم الحصول عليها أن ارتفاع معدل السفاليريت يسبب زيادة في تكوين الهرسينيت. هذه الزيادة تكون مصحوبة بانخفاض كبير في تشكل اليليميت. لقد أبرزنا إمكانية تصنيع مركب ثنائي من اليليميت/هرسينيت. استخدامات هذين المركبين كثيرة: يمكن استخدام الأسمنت سلفو-ألومينات الكالسيوم (Yeelimite) في البناء وأنابيب الأسمنت ومواد لصق البلاط. بالإضافة إلى ذلك، يتم استخدام الهرسينيت كمادة خام في بناء طوب المغنيسيا، والذي يستخدم على نطاق واسع في منطقة التلييد في أفران الأسمنت نظراً لاستقراره الجيد في درجات الحرارة العالية.

الكلمات المفتاحية: الأسمنت، اليليميت، إسمنت سلفو-ألومينات الكالسيوم، هرسينيت، سفاليريت.

Résumé

Dans ce travail, nous avons étudié l'effet des ajouts de sphalérite sur la formation de yeelimite préparée à partir de matériaux locaux (phosphates naturels et gypse. Nous avons préparé différents mélanges en modifiant le taux des ajouts de sphalérite, puis les échantillons ont été traités à différentes températures.

Les résultats obtenus ont montré que l'élévation du taux de sphalérite provoque une augmentation de la formation de l'hercynite. Cette augmentation s'accompagne d'une diminution du taux de Yeelimite. Nous avons mis en évidence la possibilité de fabriquer un composite Yeelimite-Hercynite. Les utilisations de ces deux composés sont nombreuses : le ciment de sulfo-aluminate de calcium (Yeelimite) peut être utilisé dans la construction, les tuyaux de ciment et les colles à carrelage. De plus, l'hercynite est utilisée comme matière première dans la construction de briques d'hercynite de magnésie, qui est largement utilisée dans la zone de frittage des fours à ciment en raison de sa bonne stabilité à haute température.

Mots clés : Ciment, Yeelimite, Ciment sulfo-aluminate de calcium, Hercynite, Sphalérite.

Abstract

In this work, we studied the effect of sphalerite additions on the formation of yeelimite prepared from local materials (natural phosphates and gypsum. We prepared different mixtures by modifying the rate of sphalerite additions, and then the samples were treated at different temperatures.

The results obtained showed that the ratio of sphalerite causes an increase in the formation of hercynite. This increase is accompanied by a decrease in Yeelimite levels. We have highlighted the possibility of fabricating a Yeelimite-Hercynite composite. The uses of these two compounds are many: calcium sulfo-aluminate cement (Yeelimite) can be used in construction, cement pipes and tile adhesives. In addition, hercynite is used as a raw material in the construction of magnesia hercynite bricks, which is widely used in the sintering area of cement kilns due to its good high temperature stability.

Key words: Cement, Yeelimite, Calcium sulfo-aluminate cement, Hercynite, Sphalerite.