

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/04/2020



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

Mémoire présenté pour l'obtention
Du diplôme de Master Académique

Par: Hammou Zeyneb

Intitulé

**Effet des additifs sur les propriétés de yeelimité
élaborée à partir de matériaux locaux**

Soutenu le 23/09/2020 devant le jury composé de:

Dr. Hamrit Samir	Université de M'sila	Président
Pr. Belhouchet Hocine	Université de M'sila	Rapporteur
Dr. Khalfallah Fares	Université de M'sila	Examinateur

Année universitaire : 2019/2020

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 et dirigé ce travail, mais surtout d'avoir ménagé son temps pour mettre à ma disposition tous les moyens nécessaires et son confiance en moi. Je suis très reconnaissant envers lui pour son aide, ses conseils, son compétence et son haute modeste.

J'exprime ma profonde gratitude à Mr. HAMRIT Samir, maitre 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. KHALFALLAH Fares, maitre de conférences à l'université Mohamed Boudiaf-M'sila, pour avoir accepté de juger ce modeste travail.

Je remercie Mr. KHERIFI Djelal, pour son encouragement car il m'a guidé, toujours de façon très positive. Je suis très reconnaissante envers lui pour son aide, ses conseils et son savoir furent très précieux.

Mes remerciements à ma famille et mes amis pour leur soutien, leur présence et leur encouragement.

Enfin, je tiens à remercier tous ceux qui m'ont aidé de près ou de loin, surtout zeyneb hamidi et yazid bentayeb.

DEDICACES

À mes chers parents

Et

Mes chers sœurs et frères.

H. Zeyneb

SOMMAIRE

Remerciements	
Dédicaces	
Sommaire	
Liste des figures	
Liste des tableaux	
Introduction	1
Chapitre I : Généralités sur le ciment et le ciment sulfo-alumineux	
I.1. Les Ciments	3
I.1.1. Aperçu historique.....	3
I.1.2. Définition d'un ciment	3
I.1.3. Classification et application du ciment	3
I.1.4. Procédés de fabrication du ciment	5
I.1.5. Les étapes de la fabrication du ciment	5
I.1.6. Clinker.....	7
I.1.7. Les réactions d'hydratation du ciment	8
I.1.8. Caractéristiques physico-chimie du ciment.....	9
I.2. Ciment Sulfo-alumineux (CSA).....	10
I.2.1. Aperçu historique.....	10
I.2.2. Sulfo-aluminate de calcium	11
I.2.3. Fabrication de ciment sulfo-aluminate de calcium	11
I.2.4. Clinker de sulfo-aluminate de calcium.....	11
I.2.5. Structure de sulfo-aluminate de calcium	12
I.2.6. Hydratation de sulfo-aluminate de calcium.....	13
I.2.7. Ciment CSA Caractéristiques.....	14
I.2.8. Application de sulfo-aluminate de calcium.....	14
I.3. Le phosphate naturel.....	15
I.3.1. Définition.....	15

I.3.2. Aperçu sur le phosphate	15
Références bibliographiques	17
Chapitre II : Les méthodes expérimentales et les appareils utilisés	
II.1. Les matières premières utilisées	20
II.1.1. Le gypse ($CaSO_4, 2H_2O$).....	20
II.1.2. Le sable (SiO_2)	21
II.1.3. La fluorapatite ($Ca_{10}(PO_4)_6F_2$)	21
II.1.4. La bauxite.....	23
II.2. Préparation des échantillons	23
II.3. Élaboration des échantillons	24
II.4. Frittage des échantillons	25
II.5. Diffraction des rayons X.....	25
Schéma général de préparation des échantillons	27
Références bibliographiques	28
Chapitre III : Résultats et discussion	
III. Introduction	29
III.1. Analyse quantitative des matières premières par XRF	29
III.2. Analyse qualitative des matières premières par DRX	29
III.3. Analyse par diffraction des rayons X	32
III.3.1. Etude analytique par DRX des mélanges avant frittage	32
III.3.2. Etude analytique par DRX des mélanges après frittage	33
III.3.2.1. Étude des échantillons de mélange 01	33
III.3.2.2. Étude des échantillons de mélange 02	34
III.3.2.3. Étude des échantillons de mélange 03	35
III.3.2.4. Étude des échantillons de mélange 04	36
Références bibliographiques	38
Conclusion.....	39

Liste des figures

Figure I.1. Les étapes de fabrication du ciment	7
Figure I.2. La structure cristalline de l'yeelite: (a) cubique I43m; (b) orthorhombique Pcc2	13
Figure I.3. La structure cristalline de la sodalite.....	13
Figure II.1. Les matières premières utilisées.	20
Figure II.2. Structure du FAp	22
Figure II.3. Broyage par Attrition.	24
Figure II.4. Dés-agglomération de la poudre.....	24
Figure II.5. Appareil de pression hydrostatique.	24
Figure II.5. Four électrique (T° Max : 1750°C).....	25
Figure II.7. Réflexion des rayons X par une famille de plans réticulaires espacés d'une... distance d.....	26
Figure II.8. Appareil de diffraction des rayons X, Type de x'pert pro panalytical	26
Figure III.1. Spectre de DRX de la poudre de phosphate naturel : (f) : fluorapatite, (fr) : francolite, (q) : quartz et (d) : dolomite.....	30
Figure III.2. Spectre de DRX de la poudre de bauxite : (a) : Alumine, (M) : Mullite et (T) : titanate d'aluminium.	31
Figure III.3. Spectre de DRX de gypse : (G) : gypse.....	31
Figure III.4. Spectre de DRX de la poudre de sable : (q) : quartz.	32
Figure III.5. Spectre de DRX des mélanges avant frittage : (f) fluorapatite,(fr) francolite, (G) gypse, (a) alumine, (q) quartz et (B) bassanite.....	33
Figure III.6. Spectres de DRX de mélange M01 (0%) traités à différentes températures : (f) fluorapatite, (a) alumine, (g) gehlénite, (h) hibonite, (y) yeelite et (b) berlinite.	34
Figure III.7. Spectres de DRX des M02 (2.1%) traité à différentes températures : (f) fluorapatite, (a) alumine, (g) gehlénite, (h) hibonite, (β) β – TCP, (y) yeelite et (b) berlinite.	35

Figure III.8. Spectres de DRX de mélange M03 (3.88%) traité à différentes températures : (f) fluorapatite, (a) alumine, (g) gehlénite, (h) hibonite, (β) β – TCP, (w) wollastonite, (y) yeelimite et (b) berlinite. 36

Figure III.9. Spectres de DRX de mélange M04 (5.42%) traité à différentes températures : (f) fluorapatite, (a) alumine, (h) hibonite, (β) β – TCP, (w) wollastonite, (y) yeelimite et (b) berlinite. 37

Liste des tableaux

Tableau I.1. Domaine d'application du ciment	4
Tableau I.2. Classes de résistance du ciment	4
Tableau I.3. Les compositions chimiques et minéralogiques du clinker.	8
Tableau I.4. Les compositions minéralogiques du clinker	12
Tableau I.5. Les compositions chimiques du clinker	12
Tableau I.6. Les composants principaux du phosphate dans Djebel El-Onk.....	16
Tableau II.2. Les différentes propriétés de la fluorapatite.....	23
Tableau III.1: Analyse par XRF des matières premières.	29

Introduction

Les ciments sont des liants hydrauliques fabriqués à partir du clinker, obtenus par la combinaison chimique à très haute température de calcaire et d'argile. Ils sont largement utilisés dans le domaine de bâtiment et de construction. Il existe actuellement plus de 40 types de ciment standard, ces différents types sont utilisés dans un grand nombre d'applications importantes, et les types les plus couramment utilisés de ciment « Portland Ciment ».

Le processus de production du ciment causant de grandes quantités de gaz nocifs CO_2 (la principale cause du réchauffement climatique). La production d'une tonne de ciment provoque le dégagement d'une tonne de ce gaz ($\approx 5\%$ de toutes les émissions de CO_2 dans le monde).

Les chercheurs ont conseillé de produire de nouveaux types de ciment écologique ou de ciment vert comme le sulfoaluminate de calcium ciment (yeelimite) alternative au ciment Portland. Le sulfoaluminate de calcium ciments (CSA) suscitent un intérêt croissant car ils libèrent moins de CO_2 lors de leur fabrication que le ciment Portland.

Le CSA ciment est considéré aujourd'hui comme un choix durable pour remplacer le ciment Portland ordinaire (OPC), parce qu'il se caractérise par :

- ✓ Une faible émission de CO_2 lors de la production.
- ✓ Le clinker CSA peut être produit à environ $150^\circ C$ plus bas que le clinker OPC, ce qui réduit le coup de fabrication.
- ✓ Le clinker CSA est plus friable que le clinker OPC, ce qui facilite le processus de broyage.
- ✓ Le CSA ciment peut être fabriqué à partir d'une large gamme de sous-produits industriels, notamment : scories de hauts fourneaux, phosphogypse, fluorapatite, boue rouge, bauxite, cendres volantes...etc.
- ✓ Les CSA ciments peuvent être fabriqués avec une variété de propriétés, notamment : prise rapide, compensation du retrait, haute résistance initiale.

L'objectif de notre travail est l'élaboration et caractérisation d'un matériau à base de l'yeelimite à usage industriel (la cimenterie).

Dans cette étude, nous avons utilisé le phosphate naturel comme source de CaO . On a choisi le sable de Boussaâda comme ajout pour former la bélite dans la matrice yeelimitique.

Le mémoire englobe deux parties distinctes : la partie théorique et la partie expérimentale.

✓ La partie théorique est constituée d'un chapitre :

Ce chapitre est consacré aux généralités sur les ciments et les CSA ciments. Nous avons cité aussi les différents domaines d'application de ces CSA ciments. En plus, on a décrit les différents types et caractéristiques des ciments et CSA ciments. Enfin, on a cité l'importance du phosphate naturel de Djebel El-Onk, Tébessa, dans l'est de l'Algérie.

La partie expérimentale englobe les techniques expérimentales utilisées et les résultats expérimentaux, elle est répartie en deux chapitres :

- Le deuxième chapitre contient l'importance des matières premières utilisées dans ce travail. Les étapes les plus importantes de la préparation des poudres, des mélanges, Élaboration des échantillons à différentes concentrations et leur frittage à différentes températures. Nous avons utilisé dans cette étude un appareil de diffraction des rayons X.
- Le troisième chapitre est contenu à une présentation complète des résultats expérimentaux obtenus et leurs interprétations.

Enfin, une conclusion générale résume les résultats les plus importants de ce travail.



CHAPITER I

GENERALITES SUR LE CIMENT ET LE CIMENT SULFO-ALUMINEUX



I.1. Les Ciments

I.1.1. Aperçu historique

- Le ciment est utilisé depuis des millénaires : dans l'Égypte antique, c'est un mortier de plâtre qui liait les pierres.
- Les romains et les grecs savaient déjà fabriquer du liant hydraulique en faisant réagir de la « chaux éteinte » ($Ca(OH)_2$) et des cendres volcaniques, notamment celle de la région de Pouzzoles, cendres de composition riche en silice [1].
- Les chinois ou les mayas édifiaient eux aussi leurs constructions en utilisant des mortiers à base de chaux, obtenue par cuisson de roches calcaires [2].

I.1.2. Définition d'un ciment

Le ciment est un liant hydraulique, matériau inorganique finement broyé, lorsqu'il est mélangé avec de l'eau, il forme une pâte qui fait prise, durcit et conserve sa résistance et sa stabilité même sous l'eau [3].

Une notation cimentière a été établie pour simplifier l'écriture des phases solides. Les équivalences sont les suivantes [4] :



I.1.3. Classification et application du ciment

✓ Types du ciment

Il existe cinq types différents de ciment utilisés dans la construction en génie civil.

1. Le ciment Portland (CEM I) : Il contient au moins 95 à 100 % de clinker.
2. Le ciment Portland composé (CEM II/A ou B) : Il contient au moins 65 % de clinker. Il contient entre 6 et 35 % l'un des Ajouts.
3. Le ciment de haut fourneau (CEM III/A ou B) : Il contient entre 36 et 80 % de laitier et 20 à 64 % de clinker. CEM III/C contient au moins 81 % de laitier et 5 à 19 % de clinker.
4. Le ciment pouzzolanique (CEM IV/A ou B) : Il contient de 45 à 90 % de clinker, de 10 à 55 % de Pouzzolane, cendre, ou fumée de silice.
5. Le ciment au laitier et aux cendres (CEM V/A ou B) : Il contient de 20 à 64 % de clinker, de 31 à 50 % de cendres volantes et de 18 à 30 % de laitier [5].

✓ **Domaine d'utilisation de différent ciment**

Ciment	Désignation	Utilisation	Contre-indication
Ciment Portland	CEM I	Tous travaux de béton armé ✓ Bonne résistance. Décoffrage Rapide (préfabrication)	Présence d'eaux agressives ✓ Travaux souterrains
Ciment composé	CEM II	✓ Bétonnage par temps froid	✓ Bétonnage en grande masse
Ciment de haut fourneau	CEM III	✓ Béton de masse (barrage)	✓ Bétonnage par temps froid
Ciment pouzzolanique	CEM IV	✓ Béton de fondation (sol agressif) ✓ Bétonnage en temps chaud	✓ Béton préfabriqué
Ciment au laitier et aux cendres	CEM V	✓ Travaux souterrains. Réservoir d'eau	✓ Résistance à jeune âge élevée

Tableau I.1. Domaine d'application du ciment [5].✓ **Classe de résistance du ciment**

Les ciments sont répartis en trois classes de résistances : 32.5 - 42.5 - 52.5, définis par la valeur minimale de la résistance caractéristique du ciment à 2, 7 et 28 jours. La résistance du ciment est déterminée sur des éprouvette de mortier de ciment (Mortier normalisé : 3 sable/1 ciment/0,5 eau) comme indiqué dans le tableau suivant [5] :

Classe de résistance	Résistance à la compression (MPa)			
	2 jours	7 jours	28 jours	
			Min	Max
32.5N (Normale)	-	≥ 16	32.5	52.5
32.5R (Rapide)	≥ 10	-		
42.5N	≥ 10	-	42.5	62.5
42.5R	≥ 20	-		
52.5N	≥ 20	-	52.5	
52.5R	≥ 30	-		-

Tableau I.2. Classes de résistance du ciment [3].

I.1.4. Procédés de fabrication du ciment

Il existe quatre grands procédés de fabrication du ciment : la voie sèche, semi-sèche, semi-humide et humide [6] :

✓ **Le procédé par voie sèche**

La matière première broyée et séchée passera d'abord dans un préchauffeur à cyclone avec ou sans précalcinateur, puis dans un four tubulaire de 80 m. C'est le procédé le plus récent et le plus répandu car il est moins énergivore, mais il nécessite la mise en œuvre de moyens importants de captation des poussières (électrofiltres, filtres cyclones et multi cyclones, dépoussiéreurs électrostatiques...).

✓ **Le procédé par voie semi-sèche**

La poudre est agglomérée sous forme de boulettes de 10 à 20 mm de diamètre par ajout de 12 à 14 % d'eau, séchée et préchauffée dans une chambre « Grille LEPOL » puis dans le four.

✓ **Le procédé par voie semi-humide**

La pâte est d'abord débarrassée de son eau dans des filtres presses. Le gâteau de filtre-presse est ensuite extrudé sous forme de granules et introduit dans un préchauffeur à grilles ou directement dans un sécheur pour la fabrication du cru.

✓ **Le procédé par voie humide**

La farine crue est transformée en pâte liquide par ajout d'eau puis broyage et malaxage avant d'être introduite directement dans un four qui sera alors plus long (jusqu'à 200 m). Ce procédé consomme beaucoup de combustible pour évaporer l'eau excédentaire : c'est pourquoi avec le 1^{er} choc pétrolier de 1973, les procédés par voie sèche et semi-sèche lui sont préférés car ils sont plus économiques en besoin énergétique. La voie humide est amenée à disparaître car elle présente l'inconvénient de consommer de 30 à 40 % d'énergie en plus par rapport à la voie sèche.

I.1.5. Les étapes de la fabrication du ciment

Il est nécessaire d'en connaître les principes généraux de ciment et les différentes phases. Les matières premières entrant dans la fabrication du clinker sont le calcaire et l'argile dans des proportions respectivement proches de 80 et 20%. Le calcaire apporte l'oxyde de calcium, l'argile apporte la silice (SiO_2), l'alumine (Al_2O_3), et l'oxyde ferrique (Fe_2O_3) nécessaires au processus de formation du clinker. Ces matières premières contiennent par ailleurs d'autres éléments que ces oxydes fondamentaux, tels de la magnésie (MgO), des sulfates, des sulfures, des alcalis (K_2O) et (Na_2O_3), dont les pourcentages doivent être contenus en deçà de limites précises. La fabrication du ciment comporte les étapes suivantes [7] :

✓ Extraction

L'extraction en général pour le calcaire, à abattre la roche à l'explosif, dans des carrières généralement à ciel ouvert, de façon à la fragmenter en blocs chargés ensuite dans des dumpers pour alimenter les concasseurs, alors que l'argile, beaucoup plus meuble est exploitée au moyen d'excavateurs ou de roues pelles avant d'être transportée par camions.

✓ Concassage

Les matériaux extraits des carrières présentant des granulométries grossières allant jusqu'au m. Le concassage effectué le plus souvent sur les lieux mêmes de l'extraction a pour but d'en limiter la granulométrie à 100 mm au maximum.

✓ Préparation du cru

La préparation du cru au cours de laquelle on réalise le mélange homogène du calcaire et de l'argile dans des proportions définies en fonction de leurs compositions chimiques particulières, mais toujours proches du rapport 80 de calcaire pour 20 d'argile, peut se faire suivant différents procédés, le résultat final devant permettre l'obtention d'un 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 :

- le 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.
- la décomposition des argiles qui se situe au-dessus de 500°C.
- la 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.
- la formation du clinker ou clinkérisation à 1450 °C qui s'effectue en partie aval du four près du brûleur.

✓ Refroidissement

Cette opération a pour but d'abaisser la température du clinker qui est de l'ordre de 1200 à 1450°C à la sortie du four à environ 50/250°C suivant les types de refroidisseurs. Cette opération a également une incidence sur la qualité du ciment, un refroidissement trop lent pouvant amener la libération de chaux libre et la transformation du C_3S en C_2S qui entraîne une baisse des résistances.

✓ 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

A la sortie du broyeur, le ciment est transporté vers des silos de stockage, pour être soit ensaché soit expédié en vrac. L'ensachage, qui dans les pays industrialisés ne représente qu'environ 30 % de la production de ciment, s'effectue dans des sacs en papier kraft.

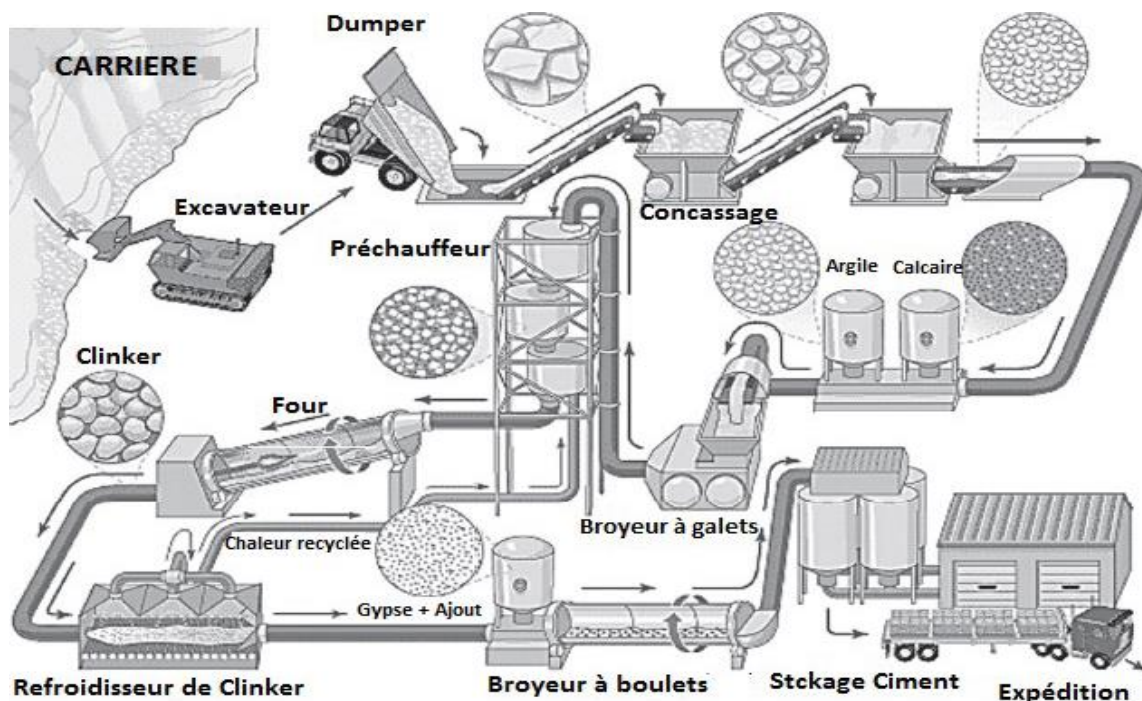


Figure I.1. Les étapes de fabrication du ciment [8].

I.1.6. Clinker

Le clinker est le principal constituant des ciments. C'est un produit obtenu par cuisson jusqu'à fusion partielle vers 1450°C d'un mélange convenablement dosé et homogénéisé de calcaire (80 %) et d'argile (20 %) [4].

Les éléments simples (CaO , SiO_2 , Al_2O_3 et Fe_2O_3) se combinent pour donner les constituants minéraux suivants).

- ✓ Silicate tricalcique (C_3S): $3CaO \cdot SiO_2$ (Alite).

- ✓ Silicate bicalcique (C_2S): $2CaO.SiO_2$ (Belite).
- ✓ Aluminate tricalcique (C_3A): $3CaO.Al_2O_3$ (Aluminate).
- ✓ Ferroaluminate calcique (C_4AF): $4CaO.Al_2O_3.Fe_2O_3$ (Ferrite).

Les compositions chimiques et minéralogiques du clinker sont comprises dans les limites données par le tableau (I.3).

Composition Minéralogiques	Composition du clinker (%wt.)
C_3S	58,09
C_2S	23,32
C_3A	8,32
C_3AF	10,27
Oxydes	-
CaO	65,16
SiO_2	22,00
Al_2O_3	5,30
Fe_2O_3	3,38
MgO	1,77
Chaux libre	2,32
Résidu insoluble	1,40
PAF (Perte au feu)	0,48

Tableau I.3. Les compositions chimiques et minéralogiques du clinker [9].

I.1.7. Les réactions d'hydratation du ciment

Lorsque le ciment entre en contact avec l'eau, une réaction exothermique instantanée se produit avec une forte libération de chaleur, cette période dite de pré-induction est de courte durée (15 – 20 minutes). Elle est suivie d'une période relative inactivée appelée période d'induction ou période dormante au cours de laquelle le dégagement de chaleur est faible. La durée de cette période quelques heures. La période d'induction est très importante quant à l'ouvrabilité des bétons et mortiers, car à sa fin s'amorce la prise du ciment avec un fort dégagement de chaleur qui correspond à la période d'accélération associée au début de prise et de durcissement du ciment. Pour comprendre les changements chimiques et physiques qui se produisent au cours de l'hydratation du ciment [10].

I.1.8. Caractéristiques physico-chimie du ciment

Une fois la poudre de ciment mélangé à l'eau, il se produit alors une cristallisation qui aboutit à un nouveau système de constituants hydratés avec formation de cristaux en aiguilles plus ou moins enchevêtrées produisant la prise. Les réactions chimiques d'hydratation s'accompagnent d'un dégagement de chaleur plus ou moins important selon le ciment et la rapidité de prise [11] :

✓ Indice d'hydraulicité

L'indice d'hydraulicité ou indice de Vicat est le rapport de la fraction acide du ciment à la fraction basique [12] :

$$I = \frac{\textit{fraction acide}}{\textit{fraction basique}} = \frac{\textit{SiO}_2 + \textit{Al}_2\textit{O}_3}{\textit{CaO} + \textit{MgO}}$$

✓ Prise

Le début de prise correspond au moment où l'on constate une augmentation relativement brusque de la viscosité de la pâte avec échauffement ; on le détermine à l'aide de l'aiguille de Vicat (essai normalisé NF P15 431). La fin de prise correspond au moment où la pâte est devenue un bloc rigide (il n'existe pas d'essai normalisé), elle ne peut pas se définir avec précision. Les temps de début de prise peuvent varier de quelques minutes, pour les ciments prompts, à plusieurs heures pour les ciments à prise lente. Pour la plupart des ciments courants, le début de prise à 20°C se situe entre 2 et 5 heures.

✓ 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.

Lorsqu'on désire un durcissement rapide, on choisit des ciments de classe élevée et de préférence de classe « R » c'est à dire ayant la caractéristique complémentaire « rapide », Il est également possible d'utiliser du ciment alumineux fondu CA qui après quelques jours a atteint la quasi-totalité de sa résistance.

✓ Chaleur d'hydratation

La dissolution des différents constituants est exothermique et, selon leur pourcentage relatif, le dégagement de chaleur est donc plus au moins important. Suivant le type de ciment, cette chaleur est comprise à 12h, approximativement, entre 65j/g pour certain CPA-CEMI.

✓ 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 dévatement 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.

- 1000 $\mu m/m$ pour des types de ciment identiques mais de classes 32.5R -42.5 et 42.5R.

✓ Expansion

Elle se mesure suivant un procédé normalisé (norme NF P15-432) et grâce aux aiguilles de le Chatelier. Il permet d'assurer la stabilité du ciment. L'expansion ne doit pas être supérieure à 10 mm sur pâte pure pour tous les ciments (NF P15 301).

✓ Gonflement

Si l'élément se trouve dans une atmosphère à humidité relative supérieure à celle d'équilibre de l'élément, les dimensions de ce dernier augmentent, c'est le gonflement. Ce qui entraîne l'apparition des tensions internes.

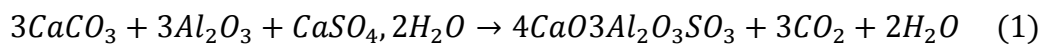
I.2. Ciment Sulfo-alumineux (CSA)**I.2.1. Aperçu historique**

Le CSA est plus respectueux de l'environnement que celle des OPC, car elle libère moins de CO_2 . Le ciment à base de sulfoaluminate de calcium (yeelimite) a été synthétisé par Ragozina en 1957, sa composition a été correctement identifiée comme $4CaO_3Al_2O_3CaSO_4$ par Fukuda en 1961. Par conséquent, la yeelimite est souvent appelé composé de Klein. Les ciments CSA sont utilisés en chine depuis environ 40 ans, où ils sont appelés la « troisième série de ciment », le ciment Portland (PC) et les ciments d'aluminate de calcium étant respectivement la première et la deuxième série de ciment [13]. Les activités de recherche ont porté au cours des dernières années, soit sur les systèmes CSA-OPC-CS ternaires ou sur les bélite-yeelimite-ferrite (BYF) clinkers. Dans tous ces systèmes étudiés, une importance particulière a été accordée à yeelimite

comme la principale phase de réaction à un âge précoce et aux phases de silicate qui contribuent au développement de la microstructure et la durabilité de ces systèmes à des âges plus [14].

I.2.2. Sulfo-aluminate de calcium

Le sulfoaluminate de calcium (yeelinite), sachez également que la Klein est un minéral avec une composition de $(Ca_4Al_6(SO)_4O_{14})$ également $(4CaO.3Al_2O_3.SO_4)$ et la notation cimentaire $(C_4A_3\bar{S})$. L'origine de son nom est provient de gisements naturel de Har yeelinite et Nahal yeelim, où la yeelinite a été découverte pour la première fois dans les montagnes du bassin Hatrurim en 1984. Ce minéral est cubique et crée des cristaux blancs ou incolores de densité de 2.61 g cm^{-3} . Elle est formée entre 1200 et 1350°C selon l'équation (1) [15] :



La yeelinite a été initialement développé pour être utilisé dans les ciments couteux. Il s'agit de la phase principale (lorsque la quantité de yeelinite est >50% wt.) de ciment sulfo-aluminate de calcium (CSA) et du composant clé (quantité de yeelinite > 25% wt.) de ciment sulfobelite [16].

I.2.3. Fabrication de ciment sulfo-aluminate de calcium

Le processus de fabrication des ciments CSA à l'échelle industrielle peut être divisé en trois étapes: préparation de la farine crue, brûlage du clinker et finition du ciment. Les matières premières de gypse, de bauxite et de calcaire sont broyées grossièrement et ensuite soumises à une réduction de taille intermédiaire. Le calcaire concassé et la bauxite sont pré-homogénéisés ensemble avant le stockage. Le gypse broyé est ajouté directement aux matières premières stockées. Les matières premières sont groupées dans un sécheur-broyeur en circuit fermé pour le broyage pour former la farine crue. Celui-ci est homogénéisé dans un réservoir de mélange et stocké dans un silo de farine crue. La farine crue homogénéisée est pompée dans un four rotatif avec préchauffeur pour la réaction initiale et, dans le four, pour la clinkérisation. Après refroidissement, le clinker est broyé et entre dans une fosse à clinker pour le stockage. Clinker et additifs (gypse / anhydrite et parfois calcaire) sont proportionnées pour obtenir différents types de ciments et entre dans un broyeur en circuit fermé. Les ciments finis sont homogénéisés avant stockage et emballage [17].

I.2.4. Clinker de sulfo-aluminate de calcium

Les clinkers CSA sont caractérisés par des niveaux élevés d'alumine et de sulfate. Les clinkers riches en yeelinite peuvent être classés en deux groupes, le clinker à basse de bélite communément appelé CSA et le clinker à haute bélite nommé BYF. Les clinkers BYF peuvent

être classés en deux groupes principaux. Dans les deux cas, les principales phases de clinker sont la bélite (C_2S), la yeelimite ($C_4A_3\bar{S}$) et la ferrite (C_4AF) [14]. Les clinkers de yeelimite sont généralement produits en mélangeant de la bauxite et du gypse; comme sources de calcium, silicium, aluminium et de soufre, respectivement. Les bauxites riches en silice et les minerais de fer sont utilisés pour les préparations de BC SAF. La disponibilité de déchets contenant de grandes quantités d'alumine (comme les cendres volantes et les boues d'anodisation d'aluminium) ou de sulfates (tels que le gypse désulfuré des gaz de combustion) est un enjeu clé pour la production économique de ciments CSA. Les clinkers CSA sont préparés dans des fours rotatifs à des températures de 1250 à 1350°C. Les réactions clinkérisation dépend un peu de la composition du mélange cru [17].

Types de ciment	Composition du clinker (%wt.)		
	$C_4A_3\bar{S}$	C_2S	C_4AF
CSA	50 – 75	10 – 35	2 – 6

Tableau I.4. Les compositions minéralogiques du clinker [17].

Chimique position	SiO_2	Fe_2O_3	Al_2O_3	CaO	SO_4
Contenu %	3 – 13	3 – 13	30 – 38	38 – 45	8 – 15

Tableau I.5. Les compositions chimiques du clinker [17].

I.2.5. Structure de sulfo-aluminate de calcium

La structure stœchiométrique de sulfoaluminate de calcium ou yeelimite ($Ca_4Al_6O_{12}SO_4$), peut être décrite comme une sodalite (Sodalites de composition générale $M_4 [T_6O_{12}] X$) où $M = Ca$, $T = Al$, et $X = SO_4$, et cristallise comme une structure de tectoaluminosilicate sodalite. Cette structure a d'abord été analysée par la diffraction des rayons X sur poudre, Saal-feld et Depp Meier ont signalé les paramètres atomiques d'une structure cristalline cubique avec un groupe spatial $I\bar{4}3m$ et $a=9.195\text{Å}$. En 1995, Calos et al. a publié une structure cristalline orthorhombique, le groupe spatial $Pcc2$, qui a été révisée en 2013. Récemment, la structure cristalline désordonnée de la yeelimite stœchiométrique cubique à 800°C a été étudiée de façon satisfaisante dans le groupe spatial $I\bar{4}3m$ en utilisant un modèle à atomes divisés. La yeelimite stœchiométrique à température ambiante a une structure orthorhombique $Pcc2$ [18].

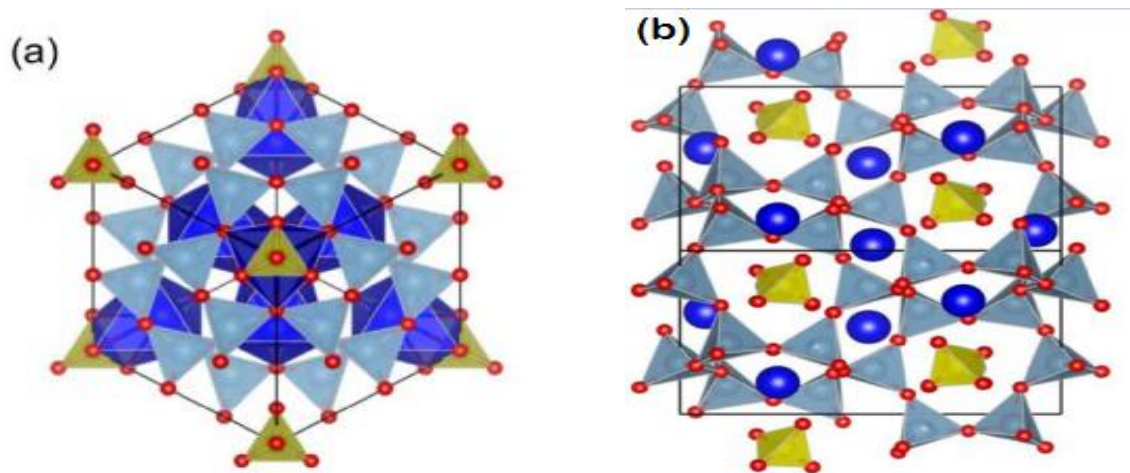


Figure I.2. La structure cristalline de l'yeelimite: (a) cubique $I\bar{4}3m$; (b) orthorhombique $Pcc2$ [19].

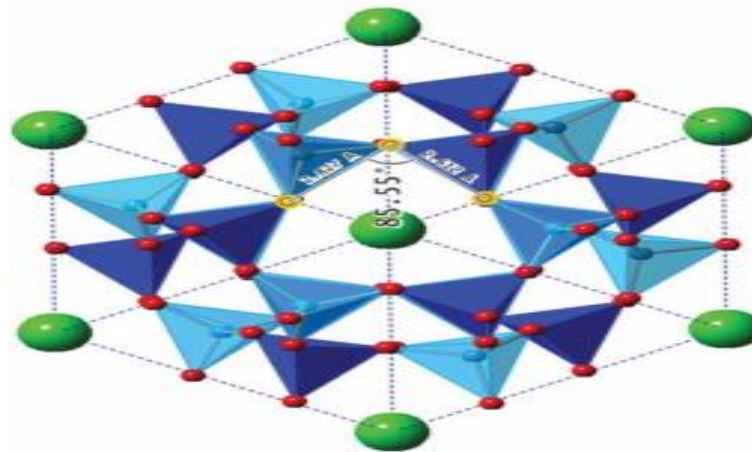
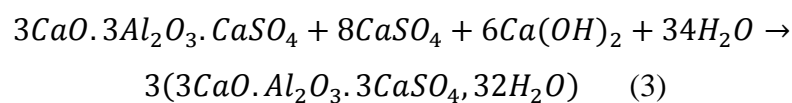
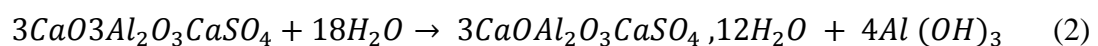


Figure I.3. La structure cristalline de la sodalite [20].

I.2.6. Hydratation de sulfo-aluminate de calcium

Lorsque le CSA est mélangé avec l'eau, le produit d'hydratation est le monosulfate et l'hydroxyde d'aluminium, voir l'équation (2). En présence d'ions de calcium et d'ions de sulfate, la yeelimite réagit pour donner de l'ettringite selon l'équation (3). Lorsque le gypse est épuisé, la formation de monosulfate devient dominante, représentée par les équations suivant [13] [21] :



Il est connu que lorsque le rapport molaire $CaSO_4, 2H_2O$ / yeelimite est supérieur à 2.0, seul (2) a lieu. Cependant, certains auteurs affirment qu'il se forme un mélange de phases AFt et AFm. La cinétique de l'hydratation de la yeelimite dépend du rapport eau / yeelimite, de la solubilité de la source de sulfate supplémentaire et du polymorphisme de la yeelimite [16].

✓ Périodes d'hydratation

Le modèle calorimétrique d'hydratation montre clairement cinq périodes différentes :

1. Période initiale: Mouillage et dissolution rapide d'une petite quantité de ciment.
2. Induction ou ralentissement: également appelé période d'activité à faible chaleur.
3. Accélération: Accélération de la dissolution de yeelimite.
4. Période d'hydratation principale comprenant une phase de décélération thermique.
5. Le ralentissement de la réaction, dissolution continue des phases mais avec transformation, cristallisation et croissance des hydrates [14].

I.2.7. Ciment CSA Caractéristiques

Une résistance mécanique élevée, une stabilité dimensionnelle et une durabilité sont les performances les plus importantes des matériaux à base de ciment [22]. Les CSA présentent en effet plusieurs avantages par rapport au ciment Portland [23]:

- ✓ Un durcissement rapide et une résistance très élevée.
- ✓ Une bonne résistance mécanique à long terme.
- ✓ Des propriétés expansives ou non.
- ✓ Une faible alcalinité.
- ✓ Une faible perméabilité.
- ✓ Une bonne durabilité en environne agressif, en milieu marin ou en milieu sulfaténotamment.

I.2.8. Application de sulfo-aluminate de calcium

Le ciment CSA a été utilisé dans plusieurs domaines de la construction et du génie civil, notamment:

- ✓ Développement de béton à haute résistance initiale: 40 MPa, 6 h après sa préparation, et supérieur à 55 MPa après 24 h.
- ✓ Conception d'une chape autonivelante a frisé limité, lorsqu'elle n'est pas liée à son support.

- ✓ Conception d'un mortier de finition autonivelant présentant les propriétés suivantes: temps d'ouvrabilité supérieur à 30 min, prise en 75 min, et faible retrait au séchage (<250 $\mu\text{m}/\text{m}$).
- ✓ Des composites de ciment renforcé de fibres de verre (GFRC) qui peuvent être démoulés 4 h après la coulée et présentent une ductilité et une durabilité élevées après vieillissement dans différentes conditions de vieillissement [24].

I.3. Le phosphate naturel

- ❖ La source naturelle de phosphate existe à 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 [25].

I.3.1. Définition

L'apatite, de formule générale $M_{10}(YO_4)6(X_2)$, constitue un important groupe de minéraux (17 selon Fleischer [1987]). Elle est présente dans les roches d'origine sédimentaire. Plus rarement, elle apparaît en tant que minéral essentiel, formant ainsi des roches où elle apparaît fortement concentrée (phosphorites, apatites). Différentes variétés sont connues parmi lesquelles la fluorapatite (la plus courante), la carbonate-hydroxyapatite, la carbonate-fluorapatite ou encore l'hydroxyapatite [26].

I.3.2. Aperçu sur le phosphate

Le phosphate de **Djebel El-Onk** est constitué de trois couches [25] :

1. La couche inférieure (basale) de phosphate (6m) et est symbolisé par PBM14, pauvre en P_2O_5 et très riche en dolomite.
2. La couche (principale) de phosphate (16m) et est symbolisé par PBM13, riche en P_2O_5 et pauvre en dolomite.
3. La couche supérieure (sommitale) de phosphate (7m) et est symbolisé par PBM12, pauvre en P_2O_5 et très riche en dolomite.

Les résultats de l'analyse aux échantillons par diffraction des rayons X et pour les trois couches comme indiqué dans le tableau suivant :

Couches	Oxydes principaux	Oxydes secondaires
La couche supérieure	Dolomite $CaMg(CO_3)_2$	Quartz SiO_2
	Carbonate hydroxyapatite $Ca_5(PO_4, CO_3)_3(OH)$	
	Fluorapatite $Ca_5(PO_4)_3F$	Calcite $CaCO_3$
La couche principale	Carbonate hydroxyapatite	Quartz
	Dolomite	Calcite
La couche inférieure	Carbonate hydroxyapatite	Quartz
	Carbonate fluorapatite $Ca_5(PO_4, CO_3)_3(F)$	
	Dolomite	Calcite

Tableau I.6. Les composants principaux du phosphate dans Djebel El-Onk [25].

Références bibliographiques

- [1] Ghosh, S. N. (Ed.). (2003). *Advances in cement technology: chemistry, manufacture and testing*. Crc Press.
- [2] Bouchenafa, O. (2019). *Mécanosynthèse et matériaux de construction: optimisation et application pour la clinkérisation et la géopolymérisation*. Thèse de doctorat. Université Paris-Est.
- [3] Béton, C. I. M., & du Béton. (2005). *Les constituants des betons et des mortiers*. Tome 1. Ecole Française.
- [4] Govin, A. (2004). *Aspects physico-chimiques de l'interaction bois-ciment. Modification de l'hydratation du ciment par le bois*. Thèse de doctorat. Université Jean-Monnet-Saint-Étienne.
- [5] Hadj Sadok, A. (2011). *Chapitre II, Le ciment Portland*. Département de Génie Civil, Université de Saad Dahleb, Blida, Algérie.
- [6] Bouhidel, M. (2009). *Application d'analyse du cycle de vie (ACV) pour un développement durable: cas des cimenteries Algériennes*. Thèse de magister. Université de Batna.
- [7] Pliskin, L. (1993). *La Fabrication du ciment: ciments français*. Eyrolles.
- [8] Schumacher, G., & Juniper, L. (2013). *Coal utilisation in the cement and concrete industries*. In *The Coal Handbook: Towards Cleaner Production* (pp. 387-426). Woodhead Publishing.
- [9] Chabi, S., Mezghiche, B., & Guettala, H. (2004). *Etude de l'influence des additions minérales actives sur le comportement mécanique des ciments et mortiers*. *Courrier du Savoir*, 5, 03-08.
- [10] Pokkuluri, K. (1998). *Effect of admixtures, chlorides, and moisture on dielectric properties of Portland cement concrete in the low microwave frequency range*. Mémoire de Master. Virginia Tech.
- [11] Dreux, G. (1990). *Nouveau guide du béton*. Eyrolles.
- [12] Nigri, G. (2018). *Nouvelle élaboration d'un liant hydraulique*. Thèse de doctorat. Université de Guelma.

- [13] Hargis, C. W., Telesca, A., & Monteiro, P. J. (2014). Calcium sulfoaluminate (Ye'elimité) hydration in the presence of gypsum, calcite, and vaterite. *Cement and Concrete Research*, 65, 15-20.
- [14] Haha, M. B., Winnefeld, F., & Pisch, A. (2019). Advances in understanding ye'elimité-rich cements. *Cement and Concrete Research*, 123, 105778.
- [15] Michel, M. (2008). Accélération de ciment au laitier par du ciment sulfo-alumineux. Thèse de doctorat. Lyon, INSA.
- [16] Mokra, J., Kulisek, K., Gazdic, D., & Fridrichova, M. (2016). Long-term observation of yeelimité clinker hydration in environment of saturated water vapour. *Procedia Engineering*, 151, 94-99.
- [17] Zhang, L. (2000). Microstructure and performance of calcium sulfoaluminate cements. Thèse de doctorat. Université de Aberdeen.
- [18] Cuesta, A., De la Torre, A. G., Losilla, E. R., Santacruz, I., & Aranda, M. A. (2014). Pseudocubic crystal structure and phase transition in doped ye'elimité. *Crystal growth & design*, 14(10), 5158-5163.
- [19] Cuesta, A., De la Torre, A. G., Losilla, E. R., Peterson, V. K., Rejmak, P., Ayuela, A., ... & Aranda, M. A. (2013). Structure, atomistic simulations, and phase transition of stoichiometric yeelimité. *Chemistry of Materials*, 25(9), 1680-1687.
- [20] Lee, S., Xu, H., Xu, H., Jacobs, R., & Morgan, D. (2019). Valleyite: A new magnetic mineral with the sodalite-type structure. *American Mineralogist: Journal of Earth and Planetary Materials*, 104(9), 1238-1245.
- [21] Hargis, C. W., Kirchheim, A. P., Monteiro, P. J., & Gartner, E. M. (2013). Early age hydration of calcium sulfoaluminate (synthetic ye'elimité, C4A3S) in the presence of gypsum and varying amounts of calcium hydroxide. *Cement and Concrete Research*, 48, 105-115.
- [22] Aranda, M. A. G., & De la Torre, A. G. (2013). Sulfoaluminate cement. In *Eco-efficient concrete* (pp. 488-522). Woodhead Publishing.
- [23] Berger, S. (2009). Etude des potentialités des ciments sulfo-alumineux bélitiques pour le conditionnement du zinc De l'hydratation à la durabilité. Thèse de doctorat. Université Lille 1 Sciences et Technologies.

[24] Péra, J., & Ambroise, J. (2004). New applications of calcium sulfoaluminate cement. *Cement and concrete research*, 34(4), 671-676.

[25] Ben Abdeslam, N. (2001). Influence de la composition chimique et minéralogique de phosphate noir de djebel Onk (Tébessa-Algérie) sur le procédé de traitement. Mémoire de Magister, Université A. Mira, Bejaia, Algérie.

[26] 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. Université Jean-Monnet-Saint-Étienne.



CHAPTER II

Les méthodes expérimentales

Et

Appareils utilisés



II.1. Les matières premières utilisées

Dans notre étude, nous avons utilisé quatre poudres comme matières premières comprenant trois matériaux locaux sont : la fluorapatite, le gypse et le sable. En plus d'un matériau non local est la bauxite.

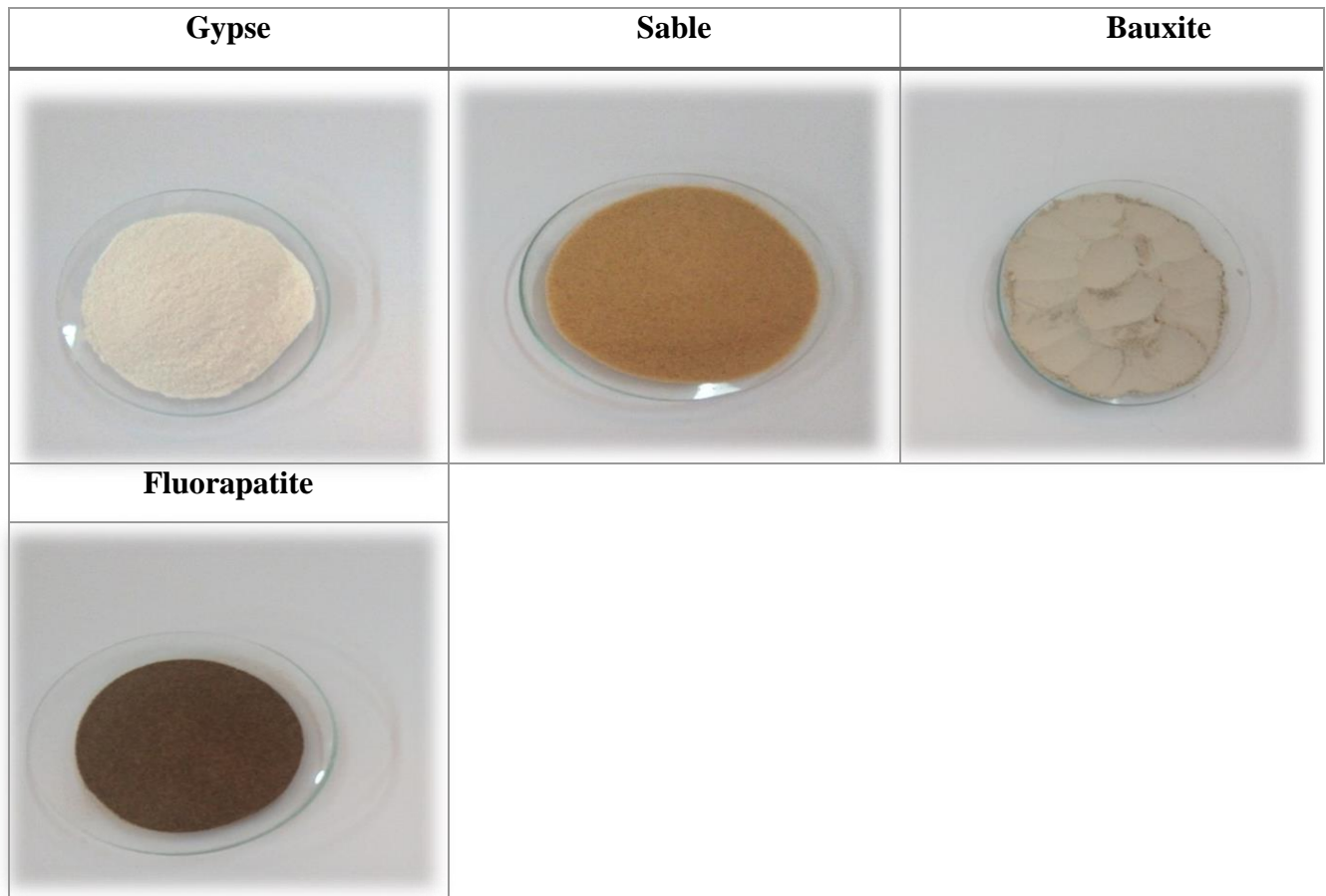


Figure II.1. Les matières premières utilisées.

II.1.1. Le gypse ($CaSO_4 \cdot 2H_2O$)

❖ L'origine de gypse utilisé dans ce travail de recherche provient du **Boussaâda**.

Le sulfate de calcium se présente dans la nature sous forme de gypse. Il est constitué en majeure partie de sulfate de calcium hydraté ($CaSO_4 \cdot 2H_2O$). Il ajoute en quantités limitées pendant la fabrication du ciment pour faciliter le broyage, il est utilisé comme inhibiteurs de fixation (le début de durcissement) [1].

II.1.1.1. Structure du gypse

La structure cristalline du gypse ($CaSO_4 \cdot 2H_2O$) a fait l'objet de plusieurs études de raffinement depuis qu'elle a été déterminée pour la première fois à partir de données radiographiques bidimensionnelles par Wooster (1936). La structure a été affinée à partir des données

neutroniques bidimensionnelles d'Atoji & Rundle (1958) et des données radiographiques tridimensionnelles de Cole & Lancucki (1974). La structure cristalline du gypse ($CaSO_4 \cdot 2H_2O$), a été affinée à $R_w = 0,023$ et $R = 0,036$ pour 610 intensités de diffraction neutronique collectées à température ambiante avec $a = 5,679 \text{ \AA}$, $b = 15,202 \text{ \AA}$, $c = 6,522 \text{ \AA}$, $\beta = 118,43^\circ$, et groupe d'espace $I2/a$, $Z = 4$, $V = 495,2 \text{ \AA}^3$, $d_c = 2,3 \text{ g cm}^{-3}$ [2].

II.1.1.2. Propriétés du gypse

Le gypse a les caractéristiques en font toujours à l'avant-garde des matériaux de base utilisés dans la construction. Il est caractérisé par : Résistance au feu, absorption acoustique et isolation, isolation thermique et sa couleur blanche lui permet de se mélanger à toutes les couleurs de peinture [3].

II.1.2. Le sable (SiO_2)

Le sable est défini comme un matériau granulaire résultant de la dissociation naturelle des roches à la surface de la terre, avec des grains dont le diamètre varie de 0,0625 à 2 mm. Le principal constituant minéral du sable est le quartz (SiO_2) [4]. Il influe considérablement sur la qualité du béton. Il remplit avec le ciment et l'eau tous les espaces entre les grains de gravier pour ne laissez pas l'air passer, parce que les propriétés mécaniques du béton diminuent avec la présence d'air entre les joints des grains [5]. L'utilisation de ce sable est élargie à la production du plâtre, céramique ainsi que le ciment [6].

II.1.2.1. Structure du sable

De tous les polymorphes de silice, Le quartz est l'un des minéraux les plus abondants de la croûte terrestre (12%wt.). La silice existe dans de nombreux polymorphes différents: α et β -quartz, α et β -cristobalite, coésite et stishovite. La phase de silice la plus stable aux conditions ambiantes est le α -quartz [7]. La structure cristalline du α -quartz, a été affinée à : $a = b = 4,9134 \text{ \AA}$, $c = 5,4052 \text{ \AA}$ et $V = 113,01 \text{ \AA}^3$, et groupe d'espace $P3_221$, $Z = 3$ par Cohen & Summer (1958) [8].

II.1.3. La fluorapatite ($Ca_{10}(PO_4)_6F_2$)

- ❖ L'origine de fluorapatite utilisé dans notre recherche provient du **Djebel El-Onk, Tébessa**, dans l'est de l'Algérie.

La fluorapatite ($Ca_5(PO_4)_3F$), mais il est généralement écrit ($Ca_{10}(PO_4)_6F_2$) pour indiquer que la cellule unitaire du cristal est constituée de deux molécules. C'est le composé le plus dur (5 selon l'échelle de dureté minérale de Mohs), le plus stable et le moins soluble de tous les orthophosphates de calcium. Peut-être, de telles propriétés de FAp sont liées à la position

spécifique des ions F^- dans le centre de triangles Ca (2) de la structure cristalline [9]. D'un point de vue structurel, la fluorapatite est souvent considérée comme un modèle cristallin pour d'autres apatites et elle est considérée comme un réseau apatitique de référence. C'est l'une des toutes premières structures d'apatite à avoir été résolue. Il a été étudié à fond depuis les années 1930. FAp est formé une morphologie fractale inhabituelle en forme d'haltère, une structure hiérarchique pour FAp a été proposée [10].

II.1.3.1. Structure de fluorapatite

La fluorapatite se présente naturellement comme un minéral et est facilement préparée par synthèse. La structure de la fluorapatite naturelle a été décrite par Naray-Szaboet, Beevers et McIntyre (figure II.2). Plusieurs travaux ont montré que la structure de l'apatite est dérivée de la formulation de fluorapatite $Ca_{10}(PO_4)_6F_2$ [9]. En général, FAp cristallise dans le système hexagonal (groupe d'espace P63/m, ses paramètres de la maille sont : $a = b = 9.367\text{\AA}$ et $c = 6.884\text{\AA}$).

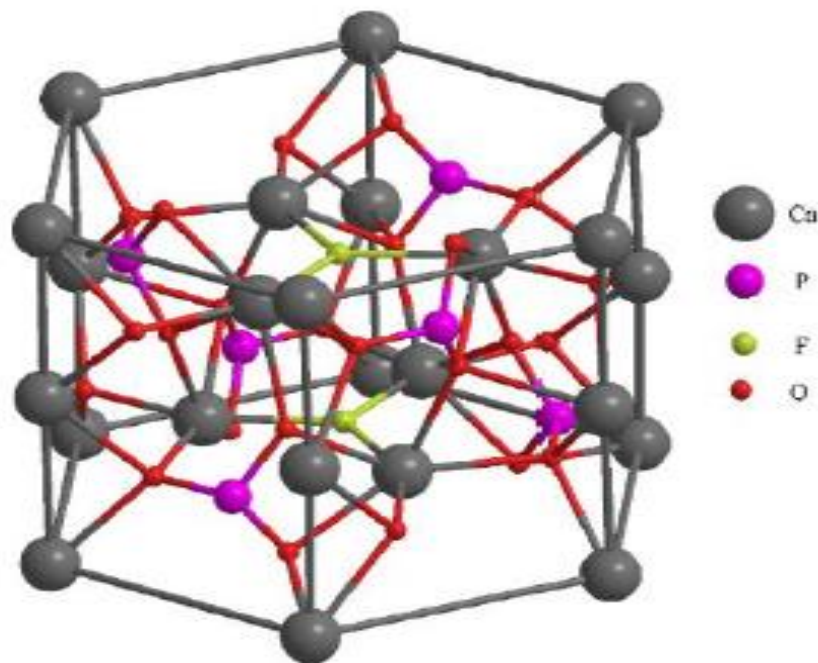


Figure II.2. Structure du FAp [11].

II.1.3.2. Propriétés physiques et chimique du fluorapatite

La fluorapatite contient 39,68% de calcium en poids, 18,45% de phosphore et 3,77% de fluor. Le rapport atomique Ca/P est de 1,67. Les différentes propriétés chimiques et physiques de la fluorapatite sont présentées dans le tableau (II.1) :

Formule chimique	$Ca_{10}(PO_4)_6F_2$
Structure cristalline	Hexagonal, P63/m
La densité	3.19 g.cm^{-1}
Module d'Young	120 GPa
la pression	94 GPa
Énergie de formation	-13.545 kJ/mol
Point de fusion	1644°C
Constante diélectrique	9.5 – 10.4
Conductivité thermique	0,02w/cm.K
Dilatation thermique	$8.5 - 10 * 10^{-6} K^{-1}$

Tableau II.1. Les différentes propriétés de la fluorapatite [11].

II.1.4. La bauxite

La bauxite est un mélange d'oxyde d'aluminium hydraté en présence de l'oxyde de fer (Fe_2O_3), la silice (SiO_2) et le dioxyde de titane (TiO_2) comme impuretés. La bauxite est le nom du minerai qui est la principale source d'alumine; la bauxite contient de gibbsite, $\gamma - Al(OH)_3$, qui est la phase stable du $Al(OH)_3$ aux conditions ambiantes de température et de pression. Elle résulte de la dégradation et l'érosion des roches alumineuses souvent, dans des conditions tropicales. Plus de 95% des mines de bauxite sont transformés en alumine. La production mondiale est environ de 50 Mt/an. La quantité majeure de l'alumine (90%) est utilisée pour la production de l'aluminium, le reste est utilisé pour des applications non-métalliques comme le domaine des céramiques [12].

II.2. Préparation des échantillons

Nous avons préparé quatre mélanges à partir de matières premières suivantes : FAp, Bauxite et Gypse avec des proportions différentes (0%, 2.1%, 3.88% et 5.42% en poids) de sable. Elle a nommé par (M01, M02, M03 et M04) respectivement avec les étapes suivantes:

1. Premier mélange : nous avons mélangé les trois matières suivantes : FAp, Bauxite et Gypse avec des proportions : 43.2, 44.5 et 22.1%, respectivement.
2. Deuxième mélange : nous avons ajouté 2.1% de sable au mélange suivant : [FAp (46.67%), Bauxite (40.76%) et Gypse (20.24%)].

3. Troisième mélange : nous avons mélangé la FAp, la Bauxite et le Gypse avec des proportions (49.62%, 37.61% et 18.68%) en poids respectivement, puis nous avons ajouté 3.88% du sable.
4. Quatrième mélange : nous avons ajouté 5.42% de sable au mélange suivant : [FAp (52.13%), Bauxite (34.91%) et Gypse (17.33%)].

Le procédé de broyage a été effectué dans une jarre de zirconium en présence d'eau distillée (100 ml pour 100g) pour améliorer la réaction et l'homogénéité du mélange. La masse de la poudre est 1/10 de la masse des billes de zirconium dont les diamètres varient de 4 mm à 5 mm. Après le processus de broyage pendant deux heures à une vitesse de rotation de 700 tr / min, le mélange est séché dans une étuve à une température de 120°C pendant 24 heures. Enfin, la poudre est tamisée en utilisant un tamis d'ouverture 160µm.



Figure II.3. Broyage par Attrition.



Figure II.4. Dés-agglomération de la poudre.

II.3. Élaboration des échantillons

Les échantillons préparés ont été pressés dans un moule en acier traité en utilisant un appareil de type pression hydrostatique. La valeur de la masse applicable peut aller jusqu'à 15 tonnes. Nous avons appliqué une masse de 1,3 tonne pour obtenir une pression de 100 MPa.



Figure II.5. Appareil de pression hydrostatique.

II.4. Frittage des échantillons

Les échantillons préparés ont été frittés à différentes températures de 1200° à 1500°C pendant deux heures avec une vitesse de 10°C/min, en utilisant un four électrique programmable (figure II.6). Il permet de contrôler à la fois la température de frittage et le temps de maintien, ainsi que la vitesse de chauffage et de refroidissement.



Figure II.6. Four électrique (T° Max : 1750°C).

II.5. Diffraction des rayons X

La technique de diffraction des rayons X est une technique d'analyse non destructive qui donne des informations sur la structure cristalline, la composition chimique et les propriétés physiques des matériaux. Cette technique repose sur le paquet de commande de l'intensité de diffusion des rayons X tombant sur l'échantillon en fonction de l'angle d'incidence et de diffusion, et la polarisation et la longueur d'onde ou de puissance.

Un faisceau de rayons X monochromatique et parallèle qui frappe un cristal est diffracté dans une direction donnée par chacune des familles des plans réticulaires à chaque fois que la condition ou loi de Bragg est réalisée :

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

λ : Longueur d'onde du faisceau de rayons X.

d : Distance de deux plans réticulaires.

θ : Angle d'incidence des rayons X.

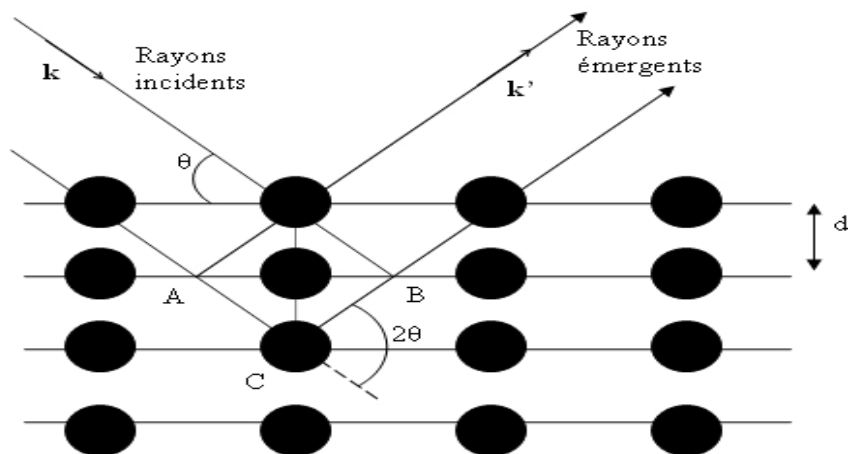


Figure II.7. Réflexion des rayons X par une famille de plans réticulaires espacés d'une distance d.

Les diagrammes de DRX ont été obtenus via un diffractomètre de rayons X de type X'PERT PRO PANalytical (40kv, 30mA) 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.8. Appareil de diffraction des rayons X, Type de X'PERT PRO PANalytical.

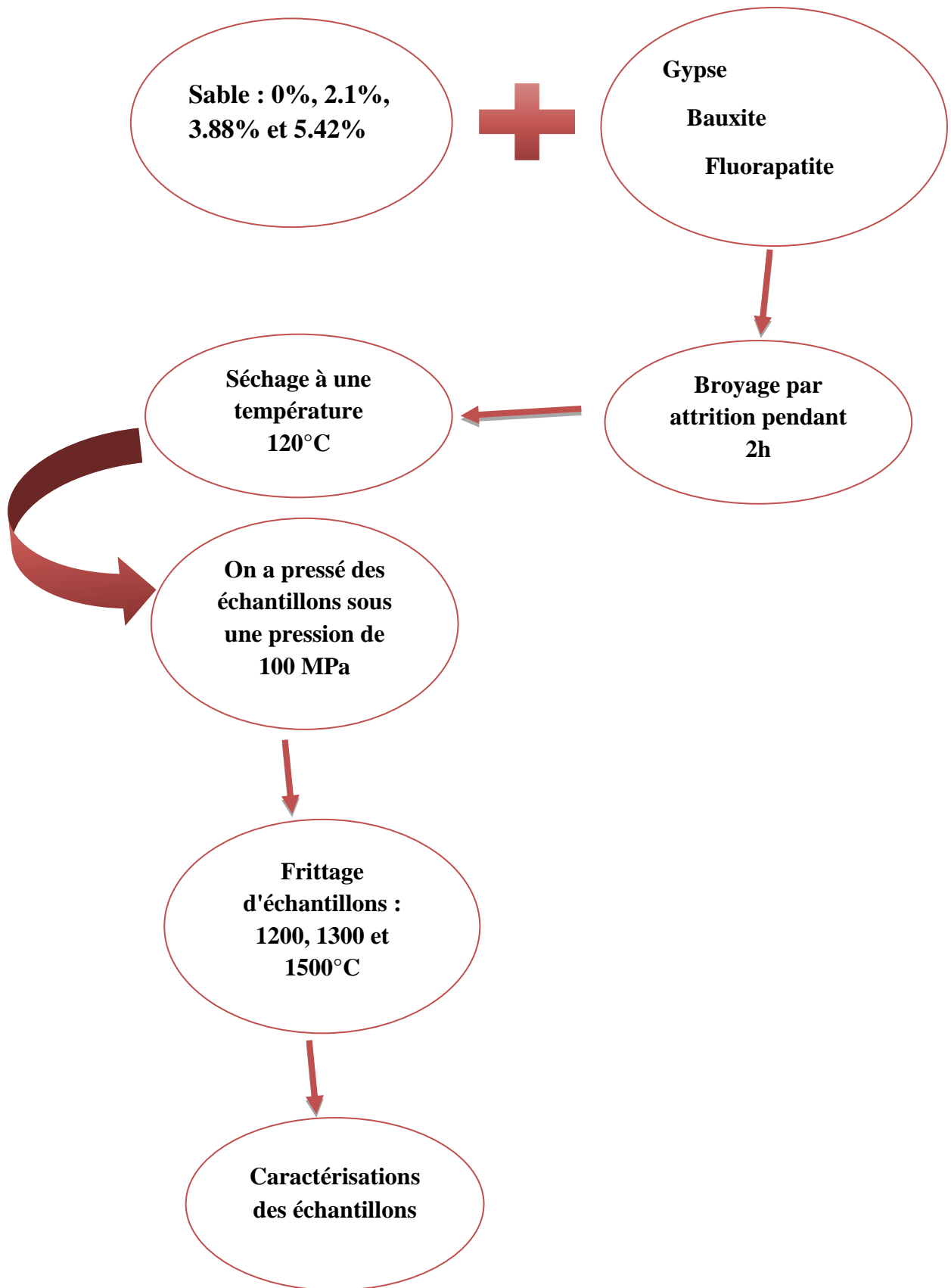


Schéma général de préparation des échantillons

Références bibliographiques

- [1] Dodson, V. H. (2013). Concrete admixtures. Springer Science & Business Media.
- [2] Pedersen, B. F., & Semmingsen, D. (1982). Neutron diffraction refinement of the structure of gypsum, $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Acta Crystallographica Section B: Structural Crystallography and Crystal Chemistry, 38(4), 1074-1077.
- [3] بن نوي، خ. (2014). دراسة تحليلية لجبس محلي بوسعادة. مذكرة ماستر. جامعة مسيلة محمد بوضياف
- [4] Meftah, N., & Mahboub, M. S. (2020). Spectroscopic Characterizations of Sand Dunes Minerals of El-Oued (Northeast Algerian Sahara) by FTIR, XRF and XRD Analyses. Silicon, 12(1), 147-153.
- [5] Paillère, A. M. (Ed.). (1994). Application of admixtures in concrete (Vol. 10). CRC Press.
- [6] Chikouche, M. A. (2016). Optimisation des ajouts à base d'argiles vaseuses et leurs effets sur les propriétés des matériaux cimentaires. Thèse de doctorat. Université de M'sila.
- [7] Anbalagan, G., Prabakaran, A. R., & Gunasekaran, S. (2010). Spectroscopic characterization of Indian standard sand. Journal of applied spectroscopy, 77(1), 86-94.
- [8] Le Page, Y. V. O. N., & Donnay, G. (1976). Refinement of the crystal structure of low-quartz. Acta Crystallographica Section B: Structural Crystallography and Crystal Chemistry, 32(8), 2456-2459.
- [9] Sudarsanan, K., Mackie, P. E., & Young, R. A. (1972). Comparison of synthetic and mineral fluorapatite, $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{F}$, in crystallographic detail. Materials Research Bulletin, 7(11), 1331-1337.
- [10] Elliott, J. C. (2013). Structure and chemistry of the apatites and other calcium orthophosphates. Elsevier.
- [11] بوقاعة، س. (2019). دراسة تأثير اضافات الاكاسيد على مركبات فليورواپاتيت الومين. مذكرة ماستر. جامعة مسيلة محمد بوضياف.
- [12] Donaldson, D., & Raahauge, B. (Eds.). (2017). Essential Readings in Light Metals, Volume 1, Alumina and Bauxite. Springer.



CHAPTER III

Résultats Et Discussion



III. Introduction

Ce chapitre présente les résultats de notre travail, et est divisé en deux parties. La première partie rapporte l'analyse quantitative et qualitative des matières premières utilisées, tandis que la deuxième partie présente l'analyse structurale par diffraction des rayons X (DRX) des mélanges produits.

III.1. Analyse quantitative des matières premières par XRF

Dans cette étude, nous avons utilisé comme poudre de départ le phosphate naturel (Fluorapatite), la bauxite, le gypse et le sable. Les compositions chimiques des poudres déterminées par XRF sont données dans le tableau (III.1). Le phosphate naturel utilisé était principalement composé d'oxyde de calcium (CaO) et de pentoxyde de phosphore (P_2O_5). D'autre part, la bauxite, le gypse et le sable sont composés principalement d'alumine (Al_2O_3), d'oxyde de calcium (CaO) et trioxyde de soufre (SO_3), et silice (SiO_2), respectivement.

Eléments	phosphate naturel (%wt.)	Gypse (%wt.)
Al_2O_3	0.87	0.96
SiO_2	1.79	2.55
Na_2O	1.13	-
CaO	59.9	42
P_2O_5	28.2	0.09
Fe_2O_3	0.45	0.42
F	3.65	-
SO_3	2.55	50.7
K_2O	0.14	-
MgO	0.89	3.08

Tableau III.1: Analyse par XRF des matières premières.

III.2. Analyse qualitative des matières premières par DRX

Les diffractogrammes de diffraction des rayons X des matières premières utilisé dans cette étude sont représentés sur les figures (III.1-4).

La figure (III.1), montre que la poudre de phosphate naturel est constituée essentiellement de la fluorapatite comme phase major et du carbonate fluorapatite ou francolite comme phase mineure. Il contient également très peu la dolomite et de quartz.

La figure (III.2) présente les spectres de DRX de bauxite, nous avons remarqué qu'il contient de l'alumine comme phase majeur. D'autre part, la mullite existe comme phase mineure et une très petite proportion de titanate d'aluminium.

Les deux spectres de DRX liés au gypse et sable contient une seule phase de gypse et de quartz et cela est représenté dans la figure (III.3) et (III.4), respectivement.

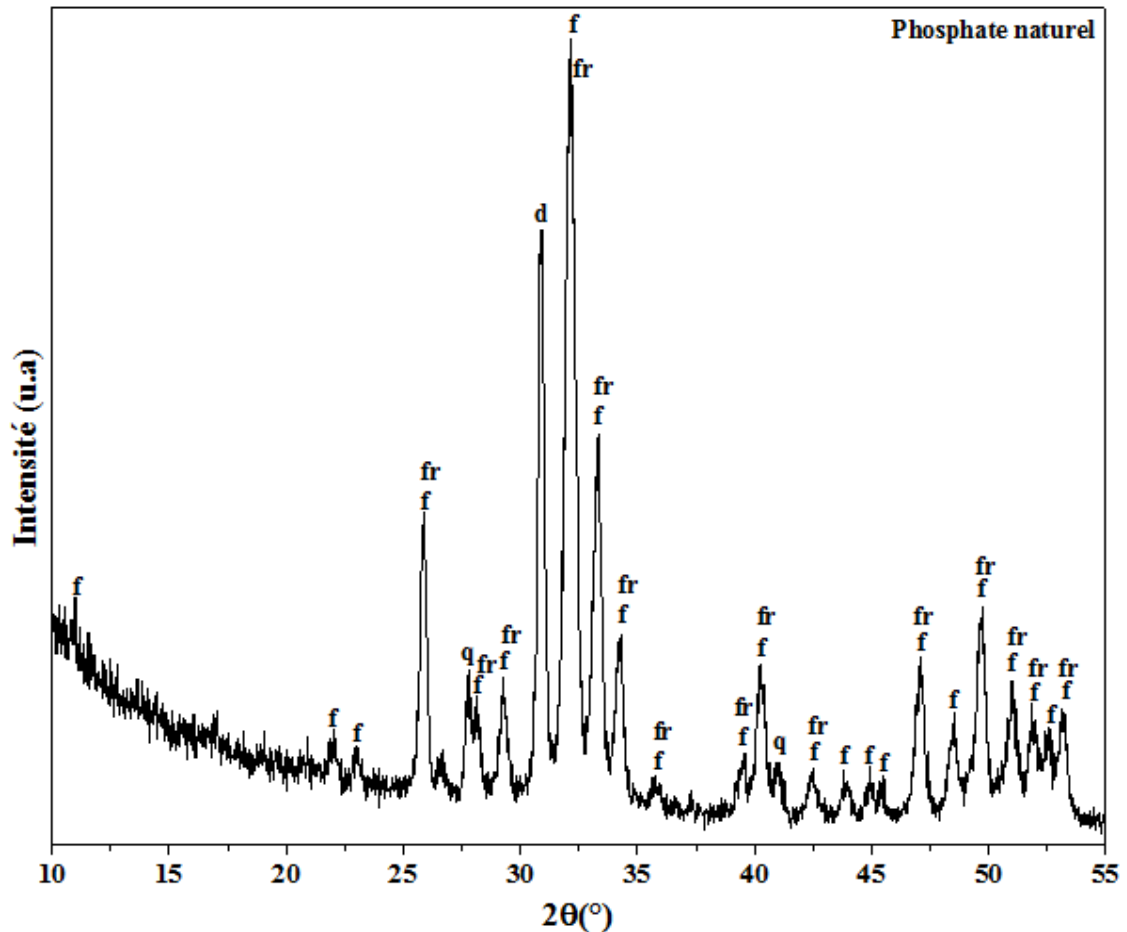


Figure III.1. Spectre de DRX de la poudre de phosphate naturel : (f) : fluorapatite, (fr) : francolite, (q) : quartz et (d) : dolomite.

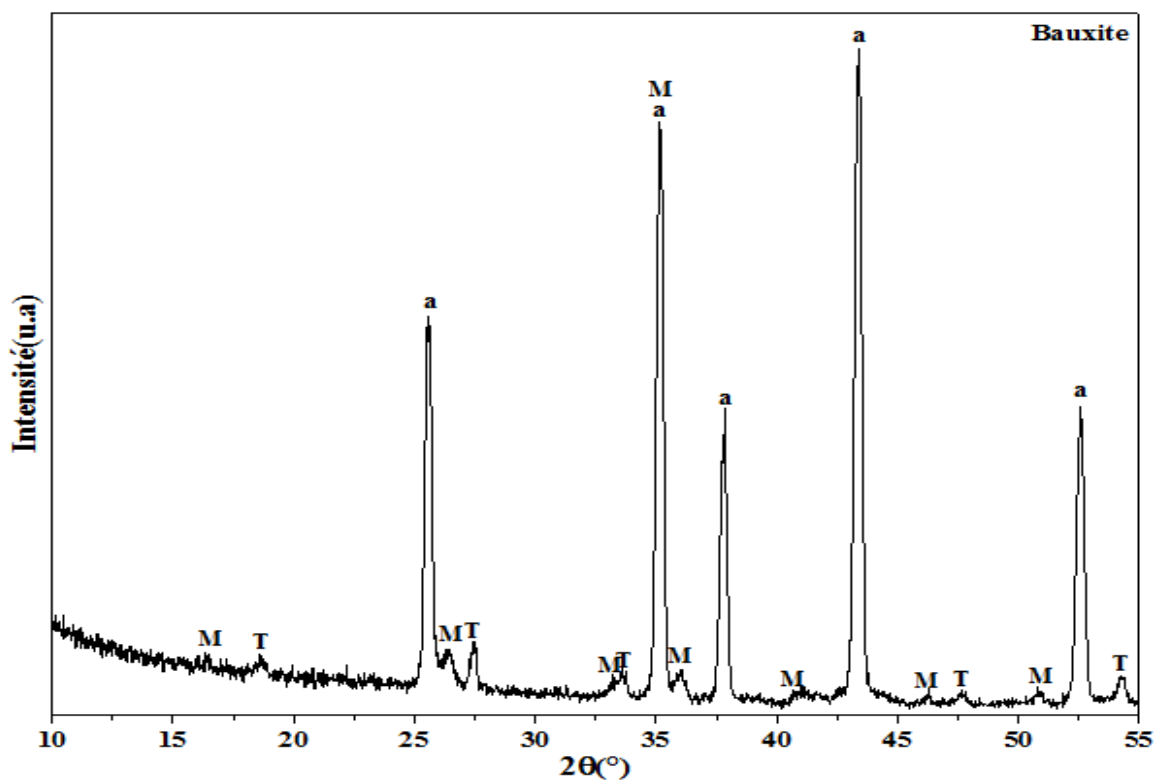


Figure III.2. Spectre de DRX de la poudre de bauxite : (a) : Alumine, (M) : Mullite et (T) : titanate d'aluminium.

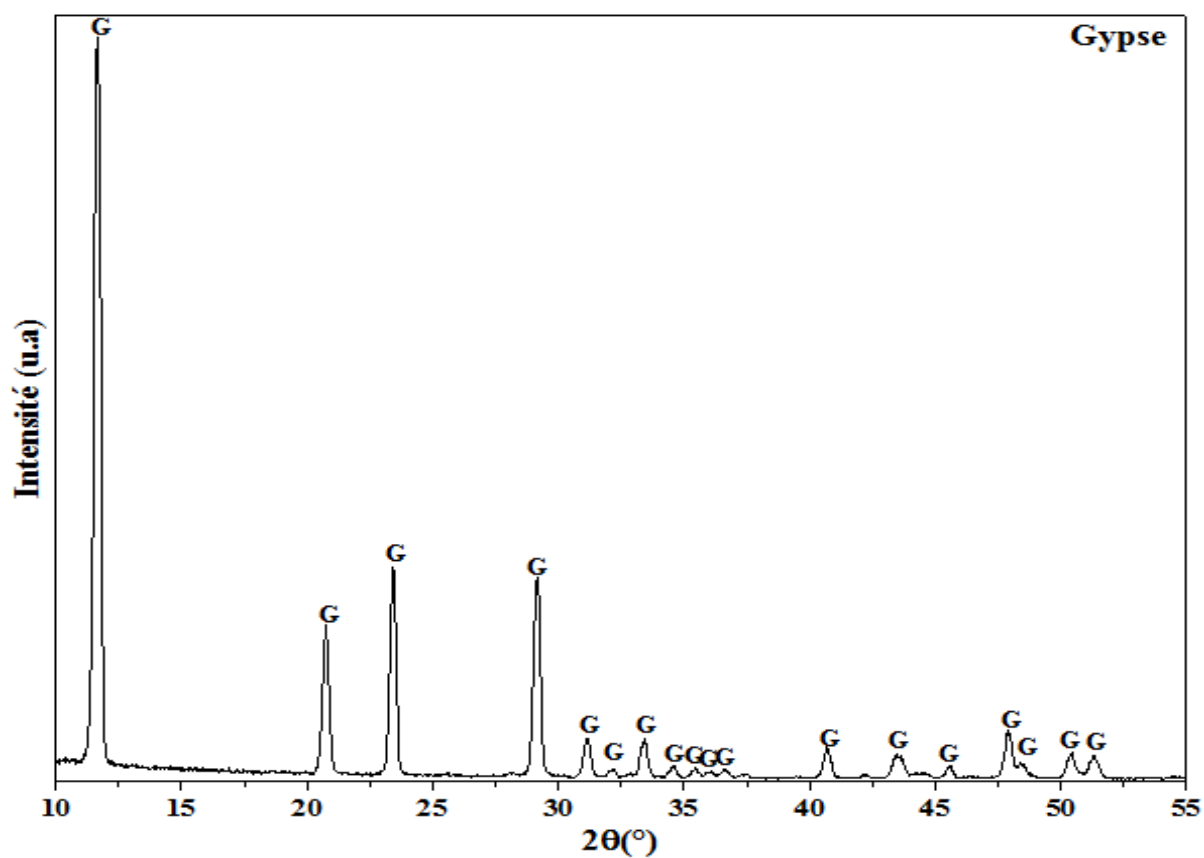


Figure III.3. Spectre de DRX de gypse : (G) : gypse.

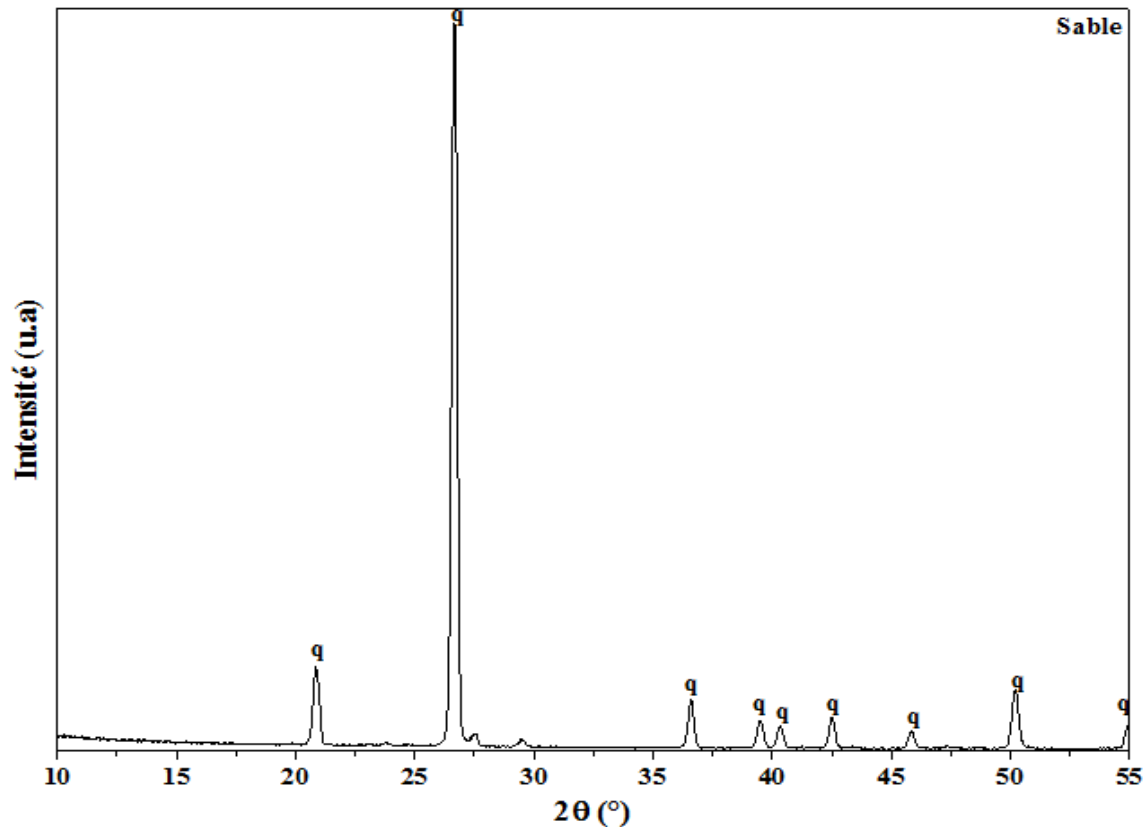


Figure III.4. Spectre de DRX de la poudre de sable : (q) : quartz.

III.3. Analyse par diffraction des rayons X

Nous avons traité les quatre mélanges (M01, M02, M03 et M04) thermiquement à différentes températures : 1200, 1300 et 1500°C pendant deux heures. Ensuite, nous avons analysé les échantillons préparés en utilisant un diffractomètre.

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

La figure (III.5) représente les spectres de DRX des mélanges avant frittage. En général, toutes les poudres contiennent des phases similaires aux phases trouvées dans les matières premières. En d'autres termes, les résultats montrent que le broyage n'a pas affecté significativement les phases existantes dans les mélanges. Mais, il existe une nouvelle phase la bassanite dans certains mélanges en petites proportions parce que le gypse est influencé par la température de séchage. La bassanite est formée à partir de gypse à des températures de 45°C à 200°C en raison de la perte de 1,5 mole H_2O par unité [1].

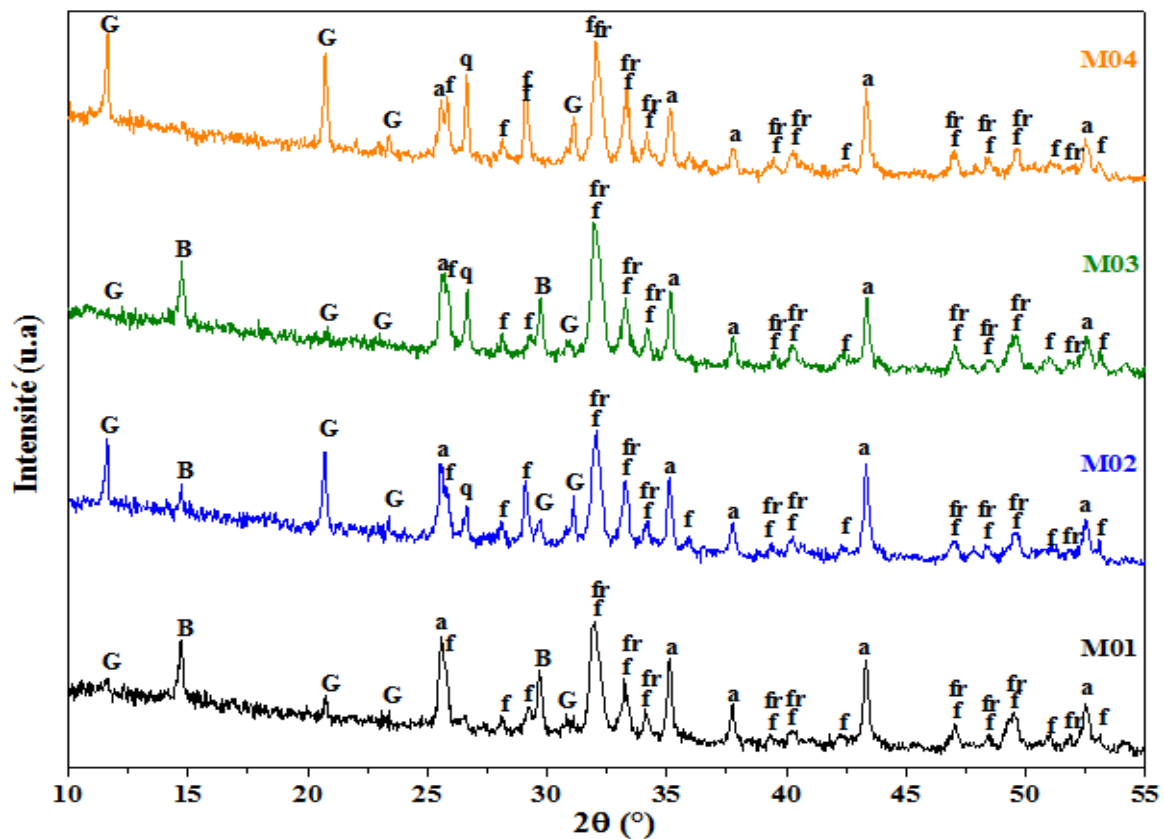


Figure III.5. Spectre de DRX des mélanges avant frittage : (f) fluorapatite, (fr) francolite, (G) gypse, (a) alumine, (q) quartz et (B) bassanite.

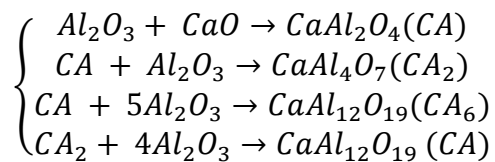
III.3.2. Etude analytique par DRX des mélanges après frittage

III.3.2.1. Étude des échantillons de mélange 01

L'analyse DRX du mélange M01 (0%) traité à différentes températures est illustrée dans la figure (III.6).

À **1200 °C** : Nous avons remarqué 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 calcite (CaO), l'alumine et (SO_3) phase. La formation de yeelimite était le résultat de la réaction de l'alumine avec l'oxyde de calcium CaO et l'oxyde de soufre SO_3 . L'oxyde de calcium est résultat de la dissociation partielle de la fluorapatite.

À **1300 °C** : Nous avons remarqué la présence des deux phases la fluorapatite et yeelimite, avec une petite proportion de gehlénite résultant de la réaction de SiO_2 , CaO et Al_2O_3 . On constate aussi l'apparition des pics de diffraction correspondent à une nouvelle phase de hibonite, qui s'est formée selon les équations suivantes [2]:



À **1500°C** : nous avons observé une augmentation de l'intensité des pics de diffraction correspondent à la phase de yeelimite qui due à la dissociation de la gehlénite (la gehlénite est responsable à la formation de la yeelimite). On remarque l'émergence d'une nouvelle phase de berlinite, cette phase est résultante à l'interaction entre PO_4^{3-} et Al^{3+} , selon l'équation suivante [3] :

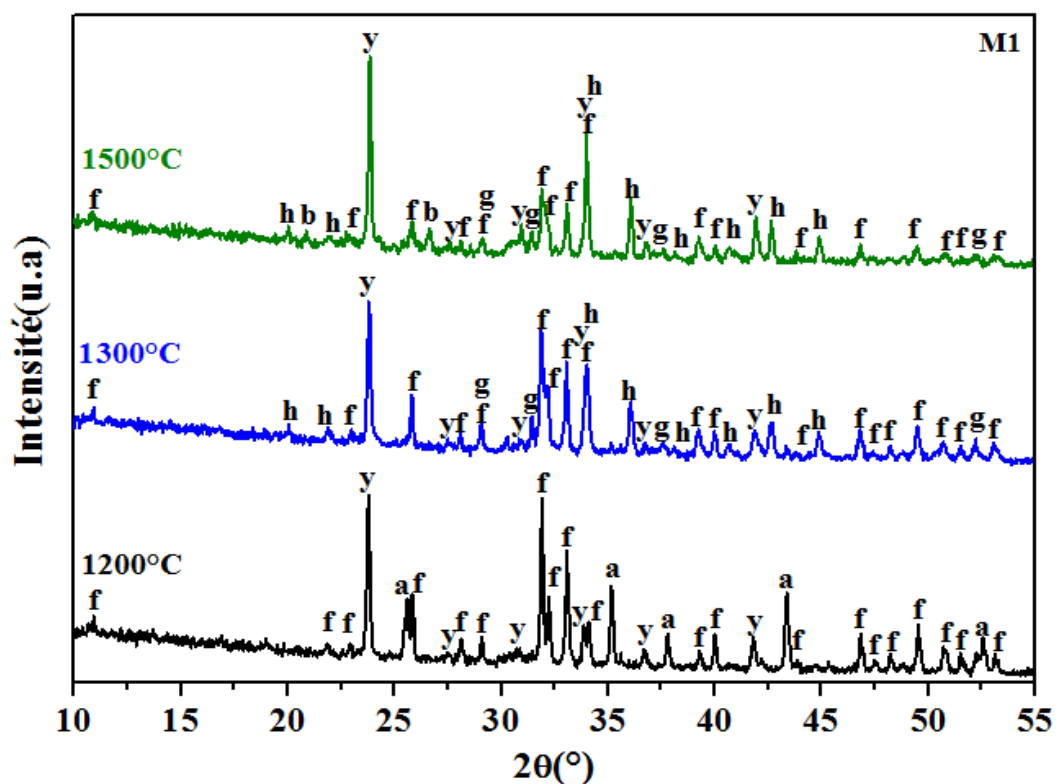
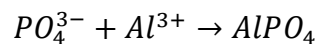


Figure III.6. Spectres de DRX de mélange M01 (0%) traités à différentes températures : (f) fluorapatite, (a) alumine, (g) gehlénite, (h) hibonite, (y) yeelimite et (b) berlinite.

III.3.2.2. Étude des échantillons de mélange 02

L'analyse DRX du mélange M02 (2.1%) traité à différentes températures est illustrée dans la figure (III.7).

À **1200 °C**: nous avons remarqué la présence des pics de diffraction correspondent aux phases suivantes : fluorapatite, alumine et yeelimite. A partir de **1300°C**, on remarque une forte diminution des pics de diffraction de la phase de yeelimite, nous avons observé une

augmentation des pics de diffraction de la phase de gehlénite due à l'influence de la silice ($SiO_2 = 2,1\%$) présent dans le mélange M02. On a constaté que pour les pourcentages Al_2O_3/SiO_2 inférieure ou égale à 2 - 2,9 %, la quantité de gehlénite est beaucoup plus la quantité de yeelimite à 1300°C [4].

Avec l'augmentation de la température à 1500°C, nous avons noté la présence des mêmes phases précédentes, avec un accroissement d'intensité des pics de diffraction correspondent à la phase de yeelimite qui provient à la dissociation de la gehlénite. Nous avons remarqué aussi la formation de la phase $\beta - TCP$ issues de la dissociation partielle du fluorapatite.

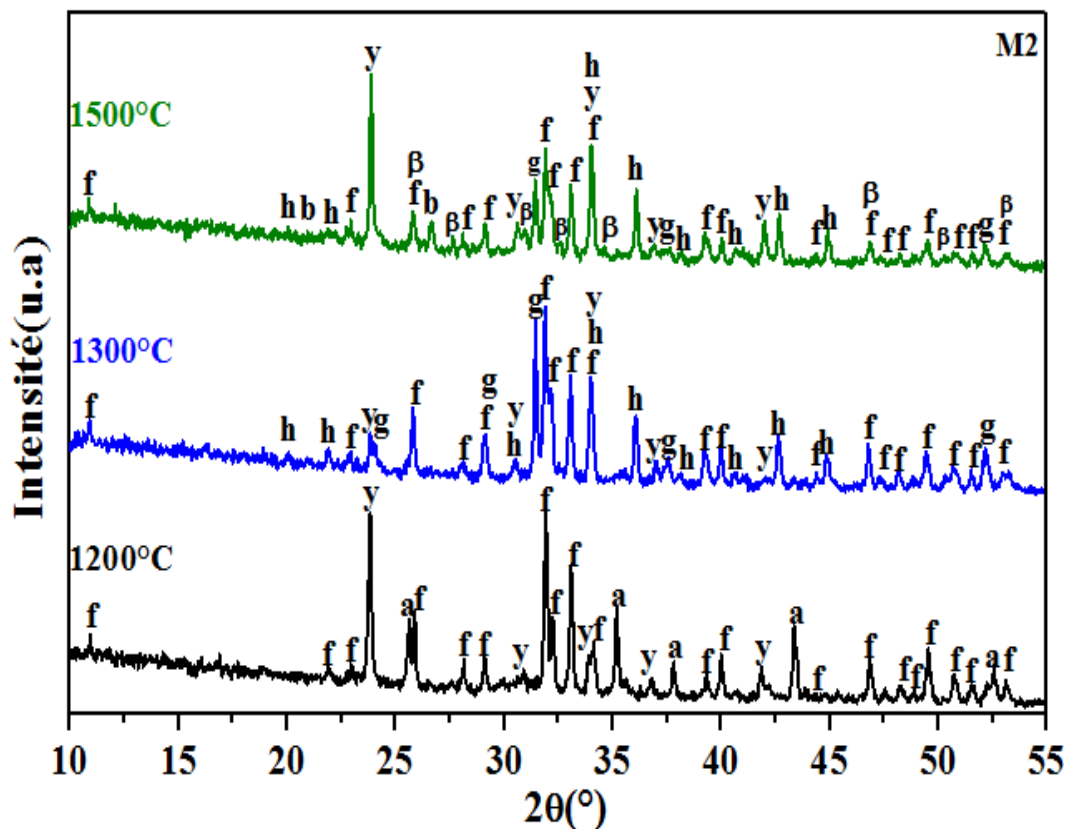
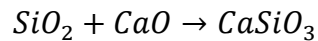


Figure III.7. Spectres de DRX des M02 (2.1%) traité à différentes températures : (f) fluorapatite, (a) alumine, (g) gehlénite, (h) hibonite, (β) $\beta - TCP$, (y) yeelimite et (b) berlinite.

III.3.2.3. Étude des échantillons de mélange 03

À 1200 °C: nous avons observé la formation une nouvelle phase différente des phases qu'ont été mentionnées précédemment à cette température. Cette phase est appelée la wollastonite qui est le résultat d'addition de sable (SiO_2) et de son interaction avec le CaO présent dans le gypse. Cette phase a été formée selon l'équation suivante [5] :



À **1300 °C** : on constate la présence des pics de diffraction correspondent aux phases suivantes : la fluorapatite et la hibonite. La formation de la gehlénite à cette température était responsable de la diminution de l'intensité de yeelimite ($\text{C}_4\text{A}_3\text{S}$), qui est le résultat de l'addition de la silice ($\text{SiO}_2 = 3.88\%$) dans le mélange M03. La quantité de yeelimite atteindre son maximum pour des valeurs de $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$ autour de 4,5%. Un taux maximal et optimal pour produire des ciments (CSA) avec des matières premières naturelles, permettant d'améliorer ses performances en termes de résistance mécanique [4].

À **1500 °C** : nous avons noté la présence des phases : $\beta - \text{TCP}$, berlinite, fluorapatite et hibonite avec une augmentation de l'intensité des pics de diffraction correspondent de la phase yeelimite.

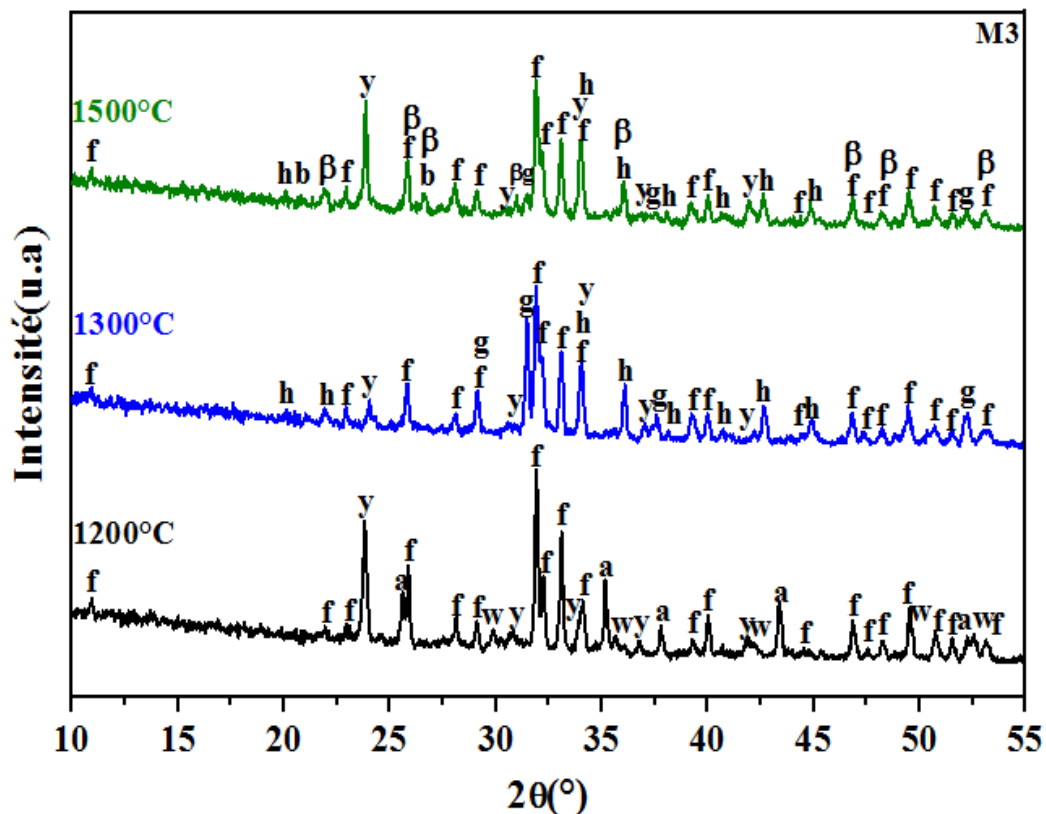


Figure III.8. Spectres de DRX de mélange M03 (3.88%) traité à différentes températures : (f) fluorapatite, (a) alumine, (g) gehlénite, (h) hibonite, (β) $\beta - \text{TCP}$, (w) wollastonite, (y) yeelimite et (b) berlinite.

III.3.2.4. Étude des échantillons de mélange 04

À **1200 °C** : nous avons remarqué la présence des pics de diffraction reviennent aux phases suivantes : la fluorapatite, l'alumine, la yeelimite et la wollastonite.

À **1300 °C** : nous avons remarqué la présence des pics de diffraction correspondent aux phases de fluorapatite et hibonite. L'augmentation de l'intensité des pics de diffraction de la phase yeelinite due à la dissociation totale de la phase gehlénite. On a également constaté la formation de deux phases: $\beta - TCP$ et la berlinite.

À **1500 °C** : nous avons remarqué la présence des pics de diffraction reviennent aux phases suivantes : la berlinite, l'hibonite et yeelinite, avec une diminution des pics de diffraction de la fluorapatite traduit par la formation de $\beta - TCP$ au cours du frittage. Les réactions associées à la dissociation de la fluorapatite est donnée par les équations suivantes [6] :

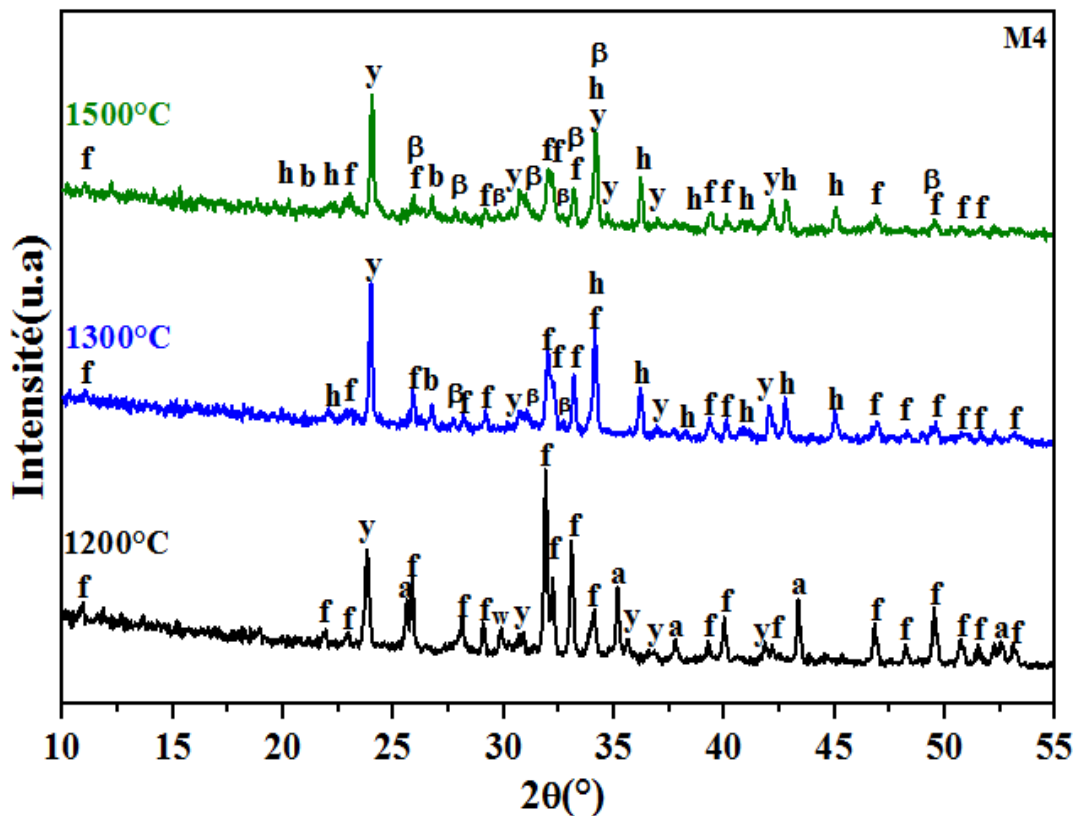
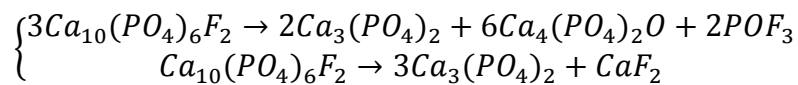


Figure III.9. Spectres de DRX de mélange M04 (5.42%) traité à différentes températures : (f) fluorapatite, (a) alumine, (h) hibonite, (β) $\beta - TCP$, (w) wollastonite, (y) yeelinite et (b) berlinite.

Références bibliographiques

- [1] Seufert, S., Hesse, C., Goetz-Neunhoeffler, F., & Neubauer, J. (2009). Discrimination of bassanite and anhydrite III dehydrated from gypsum at different temperatures. *Zeitschrift für Kristallographie Supplements*, 30, 447-452.
- [2] Smyth, J. (1997). *Mineral Structure and Property Data TiO₂ Group*. University of Colorado. USA.
- [3] Huang, Y., Qian, J., Lu, L., Zhang, W., Wang, S., Wang, W., & Cheng, X. (2020). Phosphogypsum as a component of calcium sulfoaluminate cement: Hazardous elements immobilization, radioactivity and performances. *Journal of Cleaner Production*, 248, 119287.
- [4] Berrio, A., Rodriguez, C., & Tobón, J. I. (2018). Effect of Al₂O₃/SiO₂ ratio on ye'elimite production on CSA cement. *Construction and Building Materials*, 168, 512-521.
- [5] Yan, Z., Wang, Z., Liu, H., Tu, Y., Yang, W., Zeng, H., & Qiu, J. (2015). Decomposition and solid reactions of calcium sulfate doped with SiO₂, Fe₂O₃ and Al₂O₃. *Journal of analytical and applied pyrolysis*, 113, 491-498.
- [6] 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.

Conclusion

Dans ce travail, nous avons étudié l'effet des additifs sur les propriétés de yeelimite élaborée à partir des matériaux locaux et sa capacité à améliorer les propriétés physiques des échantillons. Nous avons utilisé dans cette étude la technique de diffraction des rayons X avec un programme (High Score) pour déterminer les phases formées après les traitements thermiques. Nous avons constaté que les phosphates naturels, le gypse et la bauxite sont principalement composés de fluorapatite, de gypse et d'alumine, respectivement.

Les résultats obtenus donnent la possibilité de développer et de fabriquer un ciment à base de sulfo-aluminate de calcium (yeelimite) à partir des matériaux locaux. Nous avons remarqué un effet bénéfique de silice (SiO_2) aux mélanges. L'addition de sable a conduit à la formation de la phase gehlénite plus la phase majoritaire de yeelimite dans les mélanges 2 et 3 à partir de la température 1300°C . Plus le pourcentage d'addition de (SiO_2) augmente à 4.88% dans les mélanges, nous avons constaté une nette augmentation de la formation de la phase yeelimite (le cas de mélange 4).

Annexe pour le chapitre III

Nom	Formule chimique	Référence code #PDF
Fluorapatite	$Ca_5(PO_4)_3F$	015-0876
Francolite	$Ca_5FO_{12}P_3$	002-0833
Dolomite	$CaMg(CO_3)_2$	011-0078
Quartz	SiO_2	083-0541
Alumine	Al_2O_3	042-1468
Mullite	$Al_6Si_2O_{13}$	015-0776
Titanate d'aluminium	Al_2O_5Ti	081-0030
Gypse	$CaSO_4, 2H_2O$	074-1433
Bassanite	$CaSO_4, 0.5H_2O$	014-0453
Yeelimite	$4CaO.3Al_2O_3.SO_4$	016-0440
Gehlénite	$Ca_2Al_2SiO_7$	035-0755
Hibonite	$CaAl_{12}O_{19}$	038-0470
Berlinite	$AlPO_4$	076-0228
β - TCP	$Ca_3(PO_4)_2$	009-0169
Wollastonite	$Ca_6Si_6O_{18}$	96-900-5778

Résumé

L'objectif de ce travail est d'étudier l'effet des additifs sur les propriétés de yeelimite élaborée à partir des matériaux locaux tels que: le phosphate naturel, le gypse, la bauxite et le sable. Au début, nous avons analysé les matières premières en utilisant un appareil de diffraction des rayons X. Les différents échantillons ont été préparés en modifiant le pourcentage d'addition de sable avec des proportions différentes (0, 2.1, 3.88, 5.42% wt.). Les mélanges ont été traités à différentes températures (1200, 1300 et 1500°C), Nous avons caractérisé les différentes phases formées à l'aide d'un appareil de diffraction des rayons X, avec un programme High Score. Les résultats obtenus montrent la formation de plusieurs phases, telles que: yeelimite, $\beta - TCP$, le fluorapatite, berlenite et l'hibonite. Ainsi que les phases de gehlenite et wollastonite (qui contiennent du SiO_2). Le ciment à base de CSA peut être utilisé dans la construction, de produits composites en fibre de verre et de tuyaux en ciment...etc.

Mots clés : Yeelimite, Matériaux locaux, ciment à base de CSA, SiO_2 .

Abstract

The objective of this work is to study the effect of additives on the properties of yeelimite produced from local materials such as: natural phosphate, gypsum, bauxite and sand. At the beginning, we analyzed the raw materials using an X-ray diffraction device. The different samples were prepared by changing the percentage addition of sand with different proportions (0, 2.1, 3.88, 5.42% wt.). The mixtures were treated at different temperatures (1200, 1300 and 1500°C). We characterized the different phases formed using an X-ray diffraction device, with a High Score program. The obtained results showed the formation of several phases, such as: yeelimite, β -TCP, fluorapatite, berlenite and hibonite. As well as the gehlenite and wollastonite phases (which contain SiO_2). CSA based cement can be used in construction, fiberglass composites and cement pipes ... etc.

Keywords: Yeelimite, Local materials, CSA cement, SiO_2

المخلص

الهدف من هذا العمل هو دراسة تأثير الاضافات في خواص اليبليميت المحضر من مواد محلية متمثلة في الفوسفات الطبيعي، الجبس، البوكسيت و الرمل. قمنا في البداية بتحليل المواد الاولية بواسطة جهاز حيود الاشعة السينية. تم تحضير عينات مختلفة بتغيير نسبة اضافة الرمل بنسب مختلفة و هي على التوالي: (0, 2.1, 3.88, 5.42 wt%). تمت معالجة الخلائط بدرجات حرارة مختلفة (1200.1300.1500°C) و تميزت بتحديد الاطوار المتشكلة. تم استخدام في هذا العمل جهاز انعراج الاشعة السينية. بالاستعانة ببرنامج هاي سكور بينت النتائج المتحصل عليها تشكل العديد من الاطوار المختلفة مثل: اليبليميت، $\beta - TCP$ ، الفلوراباتيت، البرلنيت و الهيبونيت. كما تشكل ايضا الغيلينيت و الفولاستونيت (التي تحتوي على SiO_2). يمكن استخدام إسمنت سلفوألومينات الكالسيوم في البناء وفي مركبات الألياف الزجاجية و أنابيب الأسمنت، إلخ.

الكلمات المفتاحية : اليبليميت، المواد المحلية، إسمنت سلفوألومينات كالسيوم، SiO_2 .