



Mémoire de Master

Présenté par :

- AOUINANE Yasmina

En vue de l'obtention du diplôme de Master en Chimie

Spécialité : Chimie des matériaux

Thème :

Analyse des paramètres de la méthode hydrothermale dans la synthèse d'un ciment bélitique à faible impact.

Soutenu le : 28/10/2020

Devant le jury composé de :

Nom & Prénom	Département d'affiliation	Qualité
BENMERAD Belkacem	Chimie	Président
SELLAMI Ferhat	Génie des procédés	Examineur
BOUZIDI Md Amin	Génie civil	Encadreur

2019-2020

Remerciement

Tout d'abord je remercie Allah le tout puissant, de la bonne santé, la volonté et de la patience qu'il m'a donné pour réaliser ce travail.

J'adresse mes remerciements à Monsieur BOUZIDI Md Amin pour m'avoir encadré et conseillé pendant toute la réalisation de ce travail. Son aide appréciable, ses encouragements qui m'ont permis d'avancer dans l'élaboration de ce travail et à qui je témoigne ma profonde reconnaissance.

J'adresse mes vifs remerciements à Monsieur BENMERAD Belkacem de m'avoir fait l'honneur de juger et présider ce travail.

J'exprime mes respectueux remerciements à Monsieur SELLAMI Ferhat qui me fait un grand honneur en acceptant d'examiner ce travail.

Mon profond remerciement à mes chers parents, frères et ma sœur, pour leur soutien et leur confiance en moi, sans oublier mon fiancé ainsi que sa famille, mes amis, et ceux qui ont participé de près ou de loin à la réalisation de ce modeste travail.

Dédicace

Je dédie ce modeste travail :

A Celle qui m'a donné la vie et l'envie de vivre, à celle qui m'a entouré de sa tendresse, à celle qui a attendu avec patience les fruits de sa bonne éducation, à ma très chère mère.

A celui qui es toujours présent dans mon cœur pour moi, à mon adorable

Papa.

Mes très chers frères cherife, wahib, faouzi, chafaa.

A ma sœur sassa et son marie soufian.

A mes chères adorés lala, anir.

A mon fiancée lyes, et la famille Abedarrahemani.

A tout la famille Aouinane.

A toutes mes amis (es) son exception.

A tous ceux qui m'aiment.

A tous ceux que j'aime.

AOUINANE Yasmina

Abréviation

	Formule complète	Formule abrégé	Appellation cimentaire	Appellation chimique
Eau	H ₂ O	H	Eau	Oxidane
Constituent chimique	CaO	C	Chaux	Oxyde de calcium
	SiO ₂	S	Silice	Dioxyde de silicium
	Al ₂ O ₃	A	Alumine	Oxyde d'aluminium
	Fe ₂ O ₃	F	Ferrite	Oxyde de fer
	Na ₂ O, K ₂ O	N, K	Alcalins	Oxyde de sodium, oxyde de potassium
	MgO	M	Magnésie	Oxyde de magnésium
	CaSO ₄ .2H ₂ O	CHS ₂	Gypse	Sulfate de calcium

Abréviation

Carbonate de calcium	Dolomie	Dioxyde de carbone	Dioxyde de titane	Pentoxyde de phosphore	Oxyde de fer	Trioxysde de soufre	Aluminate tricalcique	Alumino-ferrite tétracalcique
Calcaire	Dolomie	Gaz carbonique	/	/	/	/	Céliste	Alumino-ferrite tétracalcique
/	/	/	/	/	/	/	C ₃ A	C ₄ AF
CaCO ₃	CaMg(CO ₃) ₂	CO ₂	TiO ₂	P ₂ O ₅	FeO	SO ₃	3CaO.Al ₂ O ₃	4CaO.Al ₂ O ₃ .Fe ₂ O ₃
Constituent hydraulique								

Abréviation

	Alite	Bélite	Chaux libre	Tobermorite	Aluminate de calcium hydraté	Ettenigite (TSA)	Chaux hydratée (Portlandite)
	C_3S	C_2S	C	CSH	C_3AH_6	$C_3AC_3S_3H_{3.1}$	CH
	$3CaO.SiO_2$	$2CaO.SiO_2$	CaO libre	$3CaO.2SiO_2.3H_2O$	$3CaO.Al_2O_3.6H_2O$	$3CaO.Al_2O_3.3CaSO_4.31H_2O$	$Ca(OH)_2$
	Constituent hydratés						
Silicate tricalcique	Silicate bicalcique	Oxyde de calcium	Silicate de calcium hydraté	/	Trisulfoaluminate de calcium hydraté	Hydroxyde de calcium	

Abréviation

		C_3ACSH_{12}	Monosulfatoaluminate de calcium hydrate	/
--	--	----------------	---	---

D'autre abréviation :

ATG: Analyse thermogravimétrique.

CB : Ciment bélitique.

DRX:Diffraction des rayons X.

DTG : Analyse thermogravimétriques différentiel.

FSC : Facteur de saturation en chaux.

IR: Infra rouge.

MEB : Microscope électronique à balayage.

BET-N2: Surface spécifique.

Liste des figures

✓ Chapitre I

Figure I- 1 : Poudre de ciment courant.....	3
Figure I -2 : Concasseur situé au niveau de la carrière.....	11
Figure I -3: Broyeur.....	12
Figure I -4 : Schéma d'un four rotatif cimentier.....	14
Figure I-5 : Schéma représentatif des étapes de fabrication du ciment.....	15
Figure I-6 : Graine de clinker.....	19
Figure I-7 : Célide (C_3A) +ferrite (C_4AF).....	19
Figure I- 8 : Bélite (C_2S) et alite (C_3S).....	19
Figure I- 9 : Mise en hydratation et jardinage du ciment portland.....	22
Figure I- 10 : Image des cristaux d'ettiringite obtenue en MEB.....	23
Figure I- 11 : Image de Cristaux hexagonaux de (MEB 800x) monosulfoaluminate.....	23

✓ Chapitre II

Figure II-1 : Cycle de transformation de la bélite.....	34
Figure II-2 : Structure cristalline de β - Ca_2SiO	36
Figure II-3 : Cristaux de la bélite sous microscope électronique à balayage.....	37
Figure II-4 : Image de la précipitation des C-S-H et des cristaux de portlandite CH (lamelles agonales) obtenue en MEB $G=x1010$	40
Figure II-5 : Structure multi échelle des C-S-H.....	41

Liste des figures

✓ Chapitre III

Figure III-1 : DRX du mélange hydrothermale.....	50
Figure III-2 : DRX du ciment bélitique obtenu à 1100°C.....	51
Figure III-3 : Essai de réactivité (temps de prise) effectué sur la pâte du ciment bélitique synthétisé.....	52
Figure III-4 : Spectre IR de mélange de chaux /silice, traité hydro thermiquement à 110°C pendant 5h (a) avant calcination, (b) calciné à 600°C et (c) calciné à 700°C.....	53
Figure III-5 : Modèle DRX d'un mélange de chaux /silice traité hydro thermiquement à 110°C pendant 5 h, (a) avant calcination, (b) calciné à 600°C et (c) calciné à 700°C(ou C est calcite, P est la portlandite, G est γ -C ₂ S, B est β -C ₂ S.....	54
Figure III-6 : Modèle DRX d'un mélange la chaux +BaCl ₂ /silice traité hydro thermiquement à 110°C pendant 5 h puis calciné pendant 3 h, à (a) 600°C et (b) 700°C (ou C est la calcite, P est la prtlandite , G est γ -C ₂ S et B est β -C ₂ S.....	55
Figure III-7 : Micrographies MEB d'un mélange de fumée de silice et de chaux traité hydro thermiquement à 110°C pendant (a) 2 h sans BaCl ₂ , (b) 2 h avec BaCl ₂ et (c) 5 h sans BaCl ₂ et (d) 5 h avec BaCl ₂	56
Figure III-8 : Micrographies MEB d'un mélange de fumée de silice et de chaux traité hydro thermiquement à 150°C pendant (a) 2 h sans BaCl ₂ , (b) 2 h avec BaCl ₂ , (c) 5 h sans BaCl ₂ et (d) 5 h avec BaCl ₂	57
Figure III-9 : Micrographies MEB du mélange de fumée de silice et de chaux représenté sur représenté sur la figure III-7 après avoir été calciné à 600°C (droite) ,700°C (gauche).....	58
Figure III-10 : Micrographies MEB du mélange de fumée de silice et de chaux représenté sur représenté sur la figure III-8 après avoir été calciné à 600°C (droite) ,700°C (gauche).....	59
Figure III-11 : Evolution des diagrammes de diffraction des rayons X des cendres volantes de départ après différents traitements hydrothermaux dans l'eau et 1M de solution NaOH.....	60
Figure III-12 : Evolution du spectre IR de départ des cendres volantes après son traitement de NaOH (1M) à 200°C.....	62

Liste des figures

Figure III-13 : Evolution des courbes TG des cendres volantes de départ après son traitement hydrothermal dans l'eau et NaOH à 200°C.....	63
Figure III-14 : Diagramme de diffraction des rayons X des précurseurs de cendres volantes de ciment chauffés à 700°C.....	64
Figure III-15 : Diagramme de diffraction des rayons X des précurseurs de cendres volantes de ciment chauffés à 800°C.....	65
Figure III-16 : Diagramme de diffraction des rayons X des précurseurs de cendres volantes de ciment chauffés à 900°C.....	66
Figure III-17 : Diagramme de diffraction des rayons X des précurseurs de cendres volantes de ciment chauffés à 1000°C.....	67

Liste des tableaux

✓ Chapitre I

Tableaux I-1 : Les 27 produits de la famille des ciments courants.....	8
Tableaux I-2 : Exigences mécaniques et physiques définies en termes de valeurs caractéristiques.....	9
Tableaux I-3 : Notation chimique cimentaire.....	16
Tableau I-4 : Composition approximative de l'oxyde limites du ciment portland.....	17
Tableaux I-5 : Phase cristalline constituant le clinker.....	18
Tableau I-6 : Enthalpie d'hydratation des minéraux purs de clinker.....	21

✓ Chapitre II

Tableaux II-1 : Transformation polymorphique du silicate bicalcique (C ₂ S) en fonction de la température.....	34
Tableaux II-2 : Données cristallographiques des phases du silicate bicalcique (C ₂ S).....	36

✓ Chapitre III

Tableau III-1 : Matières premières des études de W .Mazouzi et Al, M. A. Tantawy et AL, et A. G u e r r e r o et AL.....	45
Tableau III-2 : Composition chimique des matières premières pour l'étude de W .Mazouzi et Al.....	46
Tableau III-3 : Composition chimique des matières premières pour l'étude de M. A. Tantawy et AL.....	46
Tableaux III-4: Composition chimique des matières première pour l'étude de G U E R R E R O et AL.....	46
Tableau III-5 : Mode opératoire des études de W .Mazouzi et Al, M. A. Tantawy et AL, et G u e r r e r o et AL.....	47
Tableau III-6 : Traitement hydrothermal des mélanges cru pour l'étude de M. A. Tantawy et AL.....	49

Liste des tableaux

Tableau III-7 : Traitement hydrothermal des mélanges cru pour l'étude de Guerrero et AL.....	50
--	----

Sommaire :

✓ Introduction général.....	1
✓ Chapitre I : Généralité sur le ciment.	
introduction	3
I -1-définition.	3
I -2-historique.....	4
I -3-constituent de base du ciment.....	5
I -3-1-matière première.....	5
I -3-1-1-calcaire.....	5
I -3-1-2-argile.....	6
I -3-1-3-les éléments argileux calcaire.....	6
I-4-type du ciment.....	7
I -5-méthodes et procédure de fabrication du ciment.	10
I -6- problèmes rencontre lors de fabrication du ciment portland	16
I-7-la chimie du ciment	16
I-7-1- le clinker portland.....	17
I -7-2-composition chimique du clinker portland.....	17
I -7-3-composition minéralogique du clinker portland.....	18
I -7-4-formule de bogue.....	20
I -8-hydratation du ciment portland.....	20
conclusion.....	24

Sommaire :

✓ Chapitre 2 : Généralité sur le ciment bélitique.

Introduction	25
II -1-définition.....	25
II -2-l'intérêt de fabrication de CB	25
II-3-étude de C ₂ S et de la bélite.....	27
II -4-techniques d'obtention de la bélite réactive.....	28
II-4-1-méthode hydrothermale.....	28
II-4-2-méthode sèche	28
II-5-procédures de stabilisation de la bélite réactive	29
II-5-1 : les minéralisateurs stabilisateurs	29
II-5-1-1-principaux minéralisateurs stabilisateurs chimique.....	30
II-5-2-régime de refroidissement de la bélite	32
II-6-1-variétés et transformation polymorphismes de C ₂ S.....	33
II-6-2-étude structurel de la bélite.....	35
II-6-3-étude de la morphologie de la bélite	37
II-7-1-hydratation de la bélite.....	38
II-7-2-hydratation des phases (alpha et beta).....	38
II-8-structure des hydrates C-S-H.....	40
conclusion	42

Sommaire :

✓ Chapitre III : Analyse des paramètres de la méthode hydrothermale.	
Introduction	43
III.1- méthodes de synthèse (procédures de synthèse).....	43
III -2-technique de caractérisations	44
III -3-expérimentations	45
III -3-1-matières premières.	45
III -3-2 -composition chimique des matières premières.....	46
III -4-mode opératoire	47
III -5-résultats et discussions	50
III -6-analyse des résultats.....	68
conclusion	69
✓ Conclusion générale	70

Sommaire :

Introduction générale

Introduction générale

Introduction générale :

Les activités humaines affectent directement la quantité de dioxyde de carbone (CO₂) émis dans l'atmosphère. Ces dernières années, en raison du, développement croissant de l'industrie à l'échelle mondiale, les taux d'émissions sont arrivés à des taux critiques.

La pollution de l'air par les gaz toxiques et l'effet de serre (CO₂, CO, NO_x, SO_x), augmentent à vitesse jamais observée auparavant, les industries chimiques, pétrochimiques et des matériaux représentent l'essentiel de cette pollution en raison de l'utilisation massive de combustibles fossiles pour produire de l'énergie électrique et thermique.

L'industrie du ciment est actuellement l'une des industries les plus polluantes. Elle consomme une grande quantité de chaleur (3100-3600kJ/kg clinker) [1] et produit des quantités massives d'anhydride carbonique qui représente environ 6% de la quantité globale d'émissions de dioxyde de carbone [2], ce qui contribue au réchauffement de l'atmosphère par l'augmentation de l'effet de serre. Le dioxyde de carbone résulte de 3 ressources différentes : la combustion du carburant pour produire de l'énergie thermique qui constitue 34% des émissions, la production de l'énergie électrique qui constitue 12%, et la décarbonation du calcaire qui représente 54% [1].

Dans l'industrie cimentière le clinker matériau noble par excellence, il a été obtenu à partir d'argile et de calcaire à la suite d'un processus industriel complexe, la nature des phases et leurs proportions relatives résultantes dans le clinker sont les éléments essentiels d'une bonne compréhension des propriétés chimiques et mécaniques du ciment.

Pour des raisons écologiques (réduction des émissions de CO₂), le ciment béton à faible teneur en alite a fait l'objet de nombreuses recherches ces dernières années afin de remplacer le clinker portland ordinaire. Pour cela les chercheurs s'appuient actuellement sur différentes méthodes de fabrication de bélite réactive utilisant différents matières premières contenant du CaO ainsi que des minéralisateurs, à basse température et amélioration de son activité hydraulique.

Introduction générale

L'objet de notre projet de fin d'étude est d'analyser les méthodes d'activation du ciment béton à basse température et l'amélioration de sa réaction hydraulique par la méthode hydrothermale en se concentrant notamment sur l'effet d'activateur chimique ainsi que sur les minéralisateurs.

Chapitre I

Chapitre I: généralités sur le ciment

Introduction :

Ce premier chapitre donne un rappel sur les constituants du ciment portland, leurs caractéristiques chimiques ainsi que les principaux mécanismes et phénomènes physicochimiques liés à l'hydratation du ciment.

Grâce à la simplicité de sa technologie, le ciment portland est le matériau le plus utilisé dans le domaine de la construction.

I-1-Définition :

Le ciment est un liant hydraulique, il forme avec de l'eau une pâte plastique permettant de faire prise et qui durcit suite à des réactions et au processus d'hydratation. Cette matière conserve, après durcissement, sa résistance et sa stabilité même sous l'eau. [3]

En d'autres termes, une matière inorganique (solide polyphasé), finement moulue obtenue par cuisson à 1450°C et broyage d'un mélange de calcaire (CaCO_3 80%) et d'argile (silice SiO_2 , 20%). [EN 1971-1]



Figure I- 1 : poudre de ciment courant [1].

I-2- Historique :

Le ciment a d'abord été inventé par les Egyptiens et a été amélioré par les civilisations ultérieures, par l'ajout de chaux à de l'argile. Les Grecs d'Italie le renforcèrent avec des cendres pouzzolaniques (cendres volcaniques de la région de Pouzzoles), et cet usage a été repris et généralisé par les Romains. Jusqu'à l'Époque moderne, le ciment est un liant, souvent une chaux, additionnée à des adjuvants comme les tuiles ou briques concassées, dont l'argile possède des propriétés hydrauliques. La pouzzolane est très utilisée comme adjuvant. Le ciment n'a pris sa signification contemporaine qu'au XIXe siècle, lorsque Louis Vicat identifia le phénomène d'hydraulicité des chaux en 1817, et celle des ciments, qu'il appelait chaux éminemment hydrauliques, ou chaux limites, en 1840.

La recherche sur l'hydraulicité des chaux débuta à la fin du XVIIIe siècle pour aboutir vers 1840, à la fabrication des ciments modernes. Elle concernait les chaux grasses, non hydrauliques, qui ne durcissent pas sous l'eau, les chaux Hydrauliques qui durcissent même sous l'eau, les chaux éminemment hydrauliques (riches en argiles) qui se solidifient très rapidement, et les chaux limites (trop riches en argiles) qui se solidifient très rapidement puis se décomposent, si elles ne sont pas cuites au degré de fusion pâteuse.

En 1796, James Parker découvrit sur l'Île de Sheppey, en Grande Bretagne, le Ciment prompt (une chaux éminemment hydraulique ou ciment naturel à prise rapide, cuit à 900 °C comme les chaux naturelles ordinaires) qu'il baptisa commercialement ciment romain. Ce ciment acquit par la suite, de 1820 à 1920 environ, une grande réputation. Il fut fabriqué dans toute l'Europe et servait à faire des moulages au gabarit, ou à fabriquer des pierres artificielles de ciment moulé. Au début du XIXe siècle, toute l'Europe s'active, la France surtout, pour ne rien devoir aux britanniques ni à la pouzzolane italienne. Et le français Louis Vicat découvrit en 1817 le principe d'hydraulicité des chaux (concernant la proportion d'argile et la température de cuisson) et publia ses travaux sans prendre de brevet. En 1824, le Britannique Joseph Aspdin déposa un brevet pour la fabrication d'une chaux hydraulique à prise rapide qu'il appela commercialement le ciment Portland, car la couleur de son produit ressemblait aux célèbres pierres des carrières de la péninsule de « Portland » situées en Manche. C'est un ciment similaire à ceux que décrit Vicat, encore que son brevet soit imprécis. Mais il fallut attendre 1840, et la découverte des principes d'hydraulicité des ciments lents (dits aujourd'hui ciments Portland) toujours par Louis Vicat (une cuisson à la température de fusion pâteuse

soit 1450 °C qui permet d'obtenir le clinker) pour voir une réelle fabrication de ces ciments modernes, et voir apparaître ensuite une architecture de béton coffré puis de béton armé. La première usine de ciment a été créée par Dupont et Demarle en 1846 à Boulogne-sur-Mer. Le développement n'a pu se faire que grâce à l'apparition de matériel nouveaux, comme le four rotatif et le broyeur à boulets. Les procédés de fabrication se perfectionnèrent sans cesse, et le temps nécessaire à produire une tonne de clinker, constituant de base du ciment, est passé de quarante heures en 1870, à environ trois minutes actuellement. [4]

I -3-Constituants de base du ciment :

I -3-1--Matière première :

Les matières premières nécessaires à la fabrication du ciment sont le calcaire et l'argile à des proportions variées, on peut théoriquement fabriquer du ciment portland à partir des matériaux quelconques renfermant chaux, silice, alumine et fer. En pratique, les possibilités sont beaucoup plus limitées car on est obligé de choisir, pour des raisons évidentes, des matières premières faciles à extraire, traiter, et combiner. On peut utiliser aussi comme appoint des sous-produits d'autres industries tels le laitier de hauts fourneaux ou les cendres des centrales thermiques. On classe habituellement les matières premières naturelles en : [4]

- Calcaire : plus de 80% de CaCO_3 .
- Eléments argilo- calcaires : de 40% à 80% de CaCO_3 .
- Argile : moins de 40% de CaCO_3 .

I -3-1-1-Calcaire:

Le calcaire est généralement extrait de la carrière. Il peut rentrer dans des proportions allant jusqu'à 75 % de la masse totale du mélange cru. [5]

Le calcaire est une roche sédimenteuse produite par des organismes vivants ; par exemple les coquilles. Le calcaire peut se transformer en dolomie ($\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$) après diagenèse. [6]

Le calcaire est formé essentiellement de calcite qui peut contenir plus de 99,9 % de CaCO_3 . La calcite se présente généralement sous forme de cristaux rhomboédriques. La calcite est du carbonate de calcium CaCO_3 cristallin, elle réagit avec l'acide chlorhydrique HCl. Les calcaires peuvent contenir un peu de dolomite, d'aragonite ou de sidérite. Ils renferment parfois un peu de fer sous forme de sulfures (calcaires bleus) ou d'oxydes (calcaires jaunes ou rouges). Les calcaires contiennent souvent des fossiles (débris de coquilles, de squelettes d'organismes coloniaux,...) qui sont liés par un ciment calcaire. [7]

Le calcaire peut être identifié car il peut être dissout par les acides tels que l'acide chlorhydrique en solution ou par l'acide éthanoïque contenu dans le vinaigre ou encore par l'acide tartrique. Il former alors de l'hydroxyde de calcium Ca(OH)_2 et du gaz carbonique CO_2 . [1]

On classe les calcaires comme suit : [1]

a- Calcaire dur :

On attribue ce nom au calcaire contenant un minimum 80 % de CaCO_3 et un maximum de 5 % de MgCO_3 . Les calcaires durs sont imperméables à l'eau.

b- Calcaire mou (craie) :

Le calcaire mou contient un maximum de 90 % en CaCO_3 . Les calcaires mous sont perméables à l'eau, et poreux.

I-3-1-2-Argile :

Le terme argile désigne à la fois un ensemble de minéraux silicatés en feuillets de la famille des phyllosilicates, et la roche qui les contient majoritairement. On définit également les argiles comme des minéraux formant avec de l'eau une pâte plastique, est rarement composée d'un seul minéral. Elle correspond le plus souvent à un mélange de minéraux argileux associés à d'autres minéraux (feldspath, quartz, carbonates etc.) ainsi que des impuretés (oxyde de fer, de titane, oxydes et hydroxydes d'aluminium, matières organiques etc.). Les minéraux argileux sont des phyllosilicates, c'est à dire qu'ils sont constitués par un empilement de feuillets. [8]

I-3-1-3-Les éléments argileux calcaire :

Ils contiennent les éléments principaux nécessaires à la fabrication de ciment mais ils doivent être corrigés par des ajouts de calcaire pour être conformes aux normes. Au titre d'information, le calcaire argileux de pont-du-prêtre contient 71,5 % de carbonate de chaux, et 2 % de magnésie. Certains calcaires argileux renferment naturellement les divers constituants du ciment portland en proportion voulues. Ces « pierres à ciments » sont évidemment très rares. [4]

I -4-Type du ciment : Les ciments peuvent être classés en fonction de leur composition et de leur résistance normale [EN 197-1]

➤ **En fonction de leur composition :**

Les ciments constitués de clinker et des constituants secondaires sont classés en fonction de leur composition, en cinq types principaux par la norme [NF 197-1].

Ils sont numérotés de 1 à 5 en chiffres romains dans leur notation européenne (la notation française est indiquée entre parenthèse) [4]:

-CEM I Ciment Portland (CPA): clinker. - CEM II (A) Ciment Portland compose (CPJ): clinker plus l'un des ajouts.

- CEM III (A, B, C) Ciment de haut fourneau (CHF): clinker plus laitier

- CEM IV (A, B) Ciment pouzzolanique(CPZ) : clinker plus pouzzolane, cendre ou fumée des silices.

- CEM V (A, B) ciment au laitier et au cendre(CLC) : clinker plus laitier et cendre.

Le **Tableau I-1** donne les 27 produits de la famille des ciments courants traités dans la présente partie de l' [EF 197-1]. Ainsi que leurs notations. Ils sont regroupés en cinq types principaux qui sont les suivants :

Tableaux I-1 : les 27 produits de la famille des ciments courants [9].

Principaux types	Notation des 27 produits (types de ciment courant)	Composition (pourcentage en masse) ^{a)}											Constituants secondaires	
		Constituants principaux												
		Clinker	Laitier de haut fourneau	Fumée de silice	Pouzzolanes		Cendres volantes		Schiste calciné	Calcaire				
K	S	D ^{b)}	Naturelle P	Naturelle calcinée Q	Siliceuse V	Calciq W	T	L	LL					
CEM I	Ciment Portland	CEM I	95-100	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	0-5
CEM II	Ciment Portland au laitier	CEM II/A-S	80-94	6-20	—	—	—	—	—	—	—	—	—	0-5
		CEM II/B-S	65-79	21-35	—	—	—	—	—	—	—	—	—	0-5
	Ciment Portland à la fumée de silice	CEM II/A-D	90-94	—	6-10	—	—	—	—	—	—	—	—	0-5
	Ciment Portland à la pouzzolane	CEM II/A-P	80-94	—	—	6-20	—	—	—	—	—	—	—	0-5
		CEM II/B-P	65-79	—	—	21-35	—	—	—	—	—	—	—	0-5
		CEM II/A-Q	80-94	—	—	—	6-20	—	—	—	—	—	—	0-5
		CEM II/B-Q	65-79	—	—	—	21-35	—	—	—	—	—	—	0-5
	Ciment Portland aux cendres volantes	CEM II/A-V	80-94	—	—	—	—	6-20	—	—	—	—	—	0-5
		CEM II/B-V	65-79	—	—	—	—	21-35	—	—	—	—	—	0-5
		CEM II/A-W	80-94	—	—	—	—	—	6-20	—	—	—	—	0-5
		CEM II/B-W	65-79	—	—	—	—	—	21-35	—	—	—	—	0-5
	Ciment Portland au schiste calciné	CEM II/A-T	80-94	—	—	—	—	—	—	6-20	—	—	—	0-5
		CEM II/B-T	65-79	—	—	—	—	—	—	21-35	—	—	—	0-5
	Ciment Portland au calcaire	CEM II/A-L	80-94	—	—	—	—	—	—	—	—	6-20	—	0-5
		CEM II/B-L	65-79	—	—	—	—	—	—	—	—	21-35	—	0-5
		CEM II/A-LL	80-94	—	—	—	—	—	—	—	—	—	6-20	0-5
CEM II/B-LL		65-79	—	—	—	—	—	—	—	—	—	21-35	0-5	
Ciment Portland composé ^{c)}	CEM II/A-M	80-94	← 6-20 →									0-5		
	CEM II/B-M	65-79	← 21-35 →									0-5		
CEM III	Ciment de haut fourneau	CEM III/A	35-64	36-65	—	—	—	—	—	—	—	—	—	0-5
		CEM III/B	20-34	66-80	—	—	—	—	—	—	—	—	—	0-5
		CEM III/C	5-19	81-95	—	—	—	—	—	—	—	—	—	0-5
CEM IV	Ciment pouzzolanique ^{c)}	CEM IV/A	65-89	—	← 11-35 →					—	—	—	0-5	
		CEM IV/B	45-64	—	← 36-55 →					—	—	—	0-5	
CEM V	Ciment composé ^{c)}	CEM V/A	40-64	18-30	—	← 18-30 →		—	—	—	—	—	0-5	
		CEM V/B	20-38	31-50	—	← 31-50 →		—	—	—	—	—	0-5	

a) Les valeurs indiquées se réfèrent à la somme des constituants principaux et secondaires.
b) La proportion de fumées de silice est limitée à 10 %.
c) Dans le cas des ciments Portland composés CEM II/A-M et CEM II/B-M, des ciments pouzzolaniques CEM IV/A et CEM IV/B et des ciments composés CEM V/A et CEM V/B, les constituants principaux, autres que le clinker, doivent être déclarés dans la désignation du ciment (voir un exemple à l'article 8).

➤ **En fonction de leur résistance normale :**

La résistance d'un ciment est la résistance à la compression, déterminée conformément à la norme [EN 196-1] après 28 jours. Elle doit être conforme aux exigences

À chaque classe de résistance courante, correspondent deux classes de résistance à court terme, une classe de résistance à court terme ordinaire, notée N, et une classe de résistance à court terme élevée, notée R. Ces classes sont notées, classe (32,5 ; 42,5 ; 52,5 MPa) de 7 à 28 jours.

Une classe de résistance faible notée L pour le CEM III uniquement (20 à 7 jours [EN 1971-2012]).

Tableaux I-2 : exigences mécaniques et physiques définies en termes de valeurs caractéristiques [EN 196-1].

Classe	Résistance à la compression (MPa)				Début de prise (min)	Stabilité (mm)
	Résistance à court terme		Résistance courante			
	2 jours	7 jours	mini	Maxi		
32,5 N	-	≥ 16,0	≥ 32,5	≤ 52,5	≥ 75	≤ 10
32,5 R	≥ 10,0	-	≥ 32,5	≤ 52,5	≥ 75	≤ 10
42,5 N	≥ 10,0	-	≥ 42,5	≤ 62,5	≥ 60	≤ 10
42,5 R	≥ 20	-	≥ 42,5	≤ 62,5	≥ 60	≤ 10
52,5 N	≥ 20	-	≥ 52,5	-	≥ 45	≤ 10
52,5 R	≥ 30	-	≥ 52,5	-	≥ 45	≤ 10

I-5-Méthodes et procédure de fabrication du ciment :

La fabrication de ciment se réduit schématiquement aux trois opérations suivantes :-
préparation du cru (extraction et concassage, dosage, broyage et homogénéisation plus des oxyde de fer)

-cuisson (à 145°C)

-broyage et conditionnement (refroidissement rapide +gypse, ajouts cimentaires, broyage fine). Comme présenté dans la figure I-2 que nous résumons comme suit : [10]

✓ **Préparation du cru :**

✓ Extraction :

L'extraction consiste pour le calcaire, à abattre la roche à l'explosif, dans des carrières à ciel ouvert, de façon à la fragmenter en blocs qui sont chargés ensuite dans des dumpers pour alimenter des concasseurs.

Alors que l'argile, est exploitée au moyen d'excavateurs ou de roues pelles avant d'être transportée par camions.

✓ Concassage :

Les matériaux extraits des carrières (roches calcaires et argile) présentent des granulométries grossières allant jusqu'au 3mm.

Le concassage, qui est effectué le plus souvent sur les lieux mêmes de l'extraction, a pour but d'en limiter la granulométrie à 50, voire 100 mm au maximum. Les concasseurs utilisés à cette fin peuvent être fixes ou mobiles.



Figure I -2 : concasseur situé au niveau de la carrière [1].

- ✓ Préparation de la matière première (cru):

La matière première du ciment, qui est un mélange de calcaire et d'argile, est appelée « cru » ou « farine ». 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 être réalisée suivant différents procédés : par voie sèche, par voie humide, par voie semi-sèche ou bien par voie semi-humide.

La préparation du cru par voie sèche, est la plus utilisée en France. Elle comporte les phases suivantes :

- ✓ Pré homogénéisation :

Cette phase qui a pour but de réaliser un mélange préliminaire, consiste à déposer les matériaux constitutifs du cru en couches successives, de faible épaisseur, formant le « tas de pré homogénéisation ».

- ✓ Broyage-séchage :

Repris à l'aide d'une roue-pelle, le mélange précédent est envoyé à la station de broyage afin d'être séché et broyé en une poudre de grains inférieurs à 160 microns.



Figure I –3: broyeur [1].

✓ Séparation :

Cette phase consiste à renvoyer au broyeur les particules insuffisamment broyées et à récupérer les fines contenues dans les gaz.

✓ Homogénéisation :

C'est au cours de cette phase que grâce à un brassage pneumatique ou mécanique vigoureux, peut être obtenu un produit parfaitement homogène, de caractéristiques chimiques uniformes, apte à être cuit et donner une bonne qualité du ciment.

✓ **La cuisson :**

Le cru est ensuite cuit dans un four rotatif légèrement incliné dont les dimensions sont de l'ordre de 5m de diamètre et de 80 à 100m de longueur.

Le cru est introduit dans un four pour y être cuit à une température comprise entre 1400 et 1500°C. La cuisson, qui génère des émissions de CO₂, permet la transformation du cru en clinker.

Le cycle du traitement comporte les phases suivantes :

- ✓ Le préchauffage

Qui s'effectue dans un échangeur de chaleur situé à l'amont du four (tour de préchauffage), 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 décomposition 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 (zone de clinkérisation).

A la fin de la cuisson, le clinker se présente sous la forme de granules de la taille d'un pois ou d'une noix.

- ✓ Le 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.

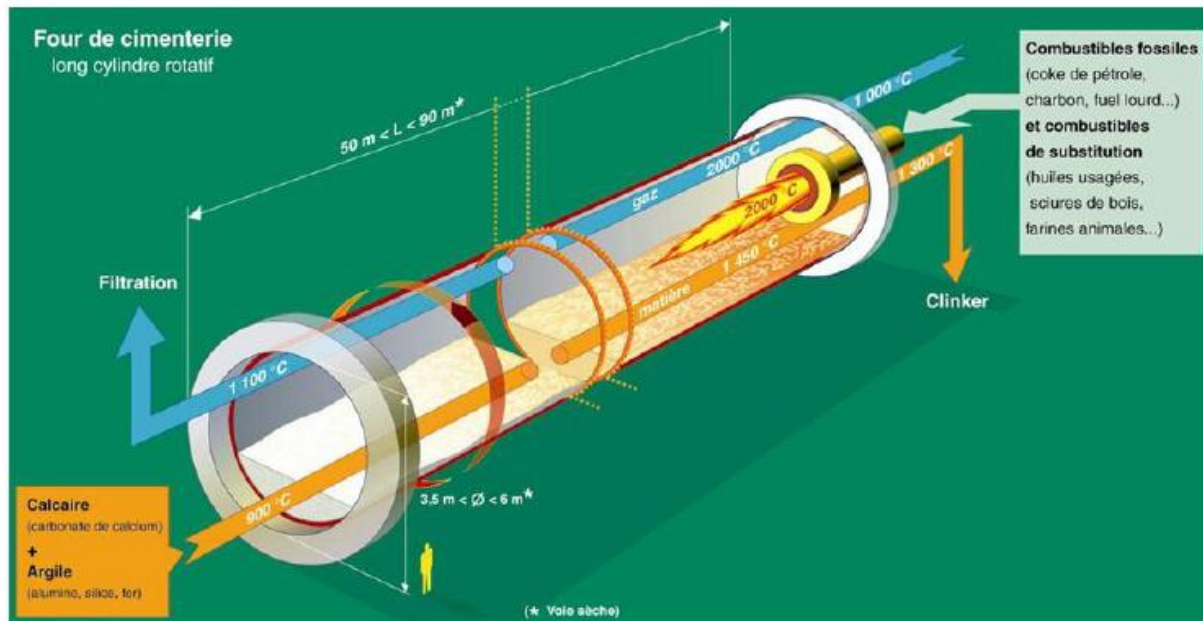


Figure I -4: schéma d'un four rotatif cimentier [9].

✓ Le broyage :

Le broyage 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 de gypse (dont le rôle est de réguler la prise), ainsi qu'à celui des éventuels autres constituants (filler calcaire, laitier, cendres...), ce qui permet d'obtenir les différents types de ciments normalisés.

✓ **Stockage, ensachage et expédition :**

A partir de la sortie du broyeur, le ciment est transporté vers des silos de stockage, pour être soit ensaché (sac de 25 kg ou 35 kg) soit expédié en vrac.

L'ensachage s'effectue dans des sacs en papier kraft à l'aide de machines capables de remplir 2000 à 4000 sacs par heure.

La livraison en vrac est assurée par camions citernes, wagons ou péniches.

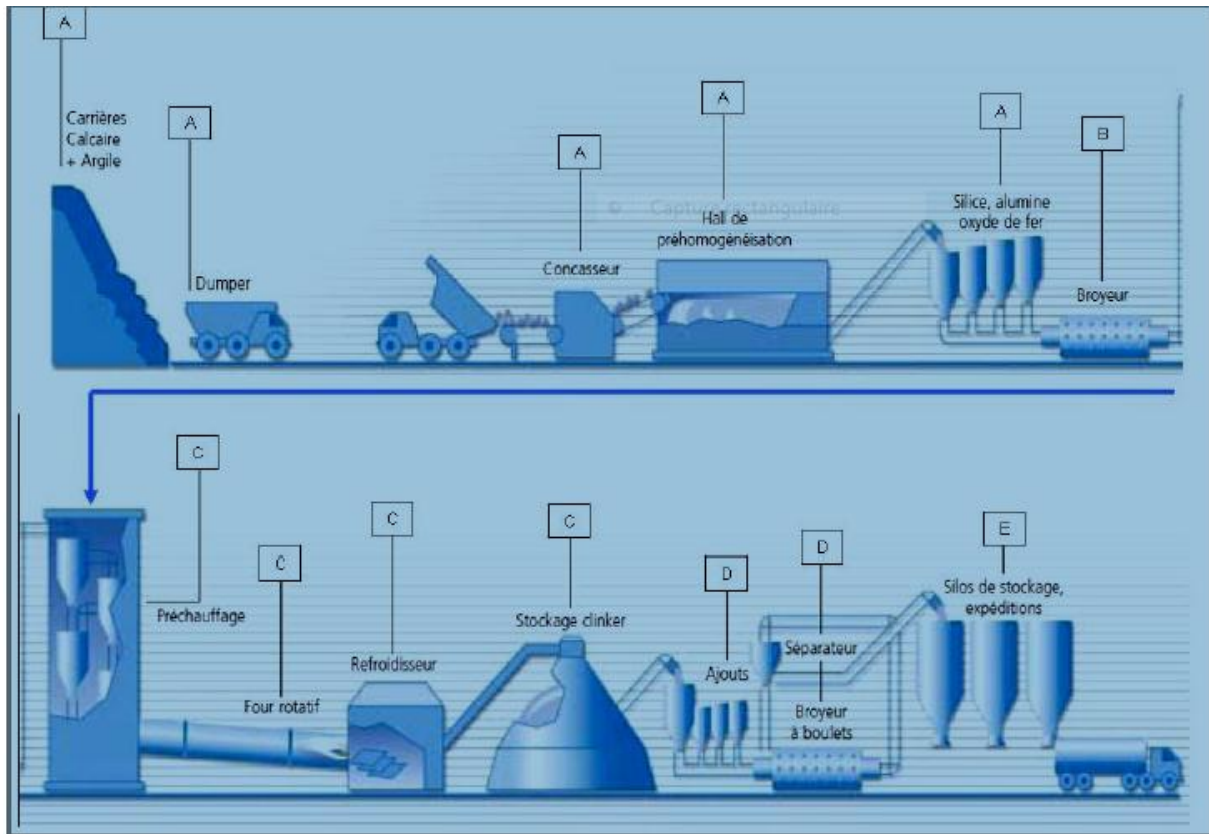


Figure I-5: schéma représentatif des étapes de fabrication du ciment [9].

La préparation du cru au cours de laquelle on réalise le mélange homogène du Calcaire, d'argile de sable et de minerai de fer, peut être réalisée suivant quatre procédés différents : la voie sèche, semi - sèche, semi - humide et humide. [3]

- ✓ Dans la voie sèche, les matières premières broyées et séchées forment le cru ou farine qui a l'aspect d'une poudre fluide. Le cru est ensuite introduit dans le préchauffeur ou le précalcinateur du four.
- ✓ Dans la voie semi-sèche, la farine mélangée à de l'eau forme des granulats qui sont introduits dans un préchauffeur à grilles situé en amont du four ou dans un four long équipé de croisillons.
- ✓ Dans la voie semi-humide, la pâte est d'abord débarrassée de son eau dans des filtres presses. Le gâteau de filtre-pressé est ensuite extrudé sous forme de granulats et introduit dans un préchauffeur à grilles ou directement dans un sécheur pour la fabrication du cru.

- ✓ Dans la voie humide, les matières premières (dont la teneur en humidité est souvent élevée) sont broyées dans l'eau pour former une pâte pouvant être pompée. Elle est ensuite introduite directement dans le four où peut passer auparavant dans un sécheur.

I-6-Problèmes rencontrés lors de fabrication du ciment portland :

Lors de la fabrication du ciment portland plusieurs problèmes rencontrés parmi lesquels on cite les principaux :

✓ L'énergie et l'impact sur l'environnement : [11]

-Cimenteries deux caractéristiques importantes :

1450°C besoin important d'énergie ce qui signifie un coût élevé du ciment (consommation importante de combustible)

Pollution (émission de CO₂)

-combustible : important des combustibles de substitution (recyclage des déchets combustibles), environ 30% des combustibles utilisés.

-émissions des gaz à effet de serre (CO₂), les CO₂ émis par un four de cimentier proviennent des combustibles (1/3) environ 30-40%, et de la décarbonation du calcaire (2/3) dans les éléments crus de ciment environ 60% lors de sa production.

I-7-La chimie du ciment :

Les notations chimiques cimentières communément utilisées dans la chimie du ciment sont regroupées dans le **tableau I-3** représentative des notations chimiques cimentaire. [12]

Tableaux I-3 : notation chimique cimentaire [12].

Composé	Formule chimique	Nomenclature
La chaux	CaO	C
Le dioxyde de carbone	CO ₂	Ĉ
La silice	SiO ₂	S
La ferrite	Fe ₂ O ₃	F
Le trioxyde de soufre	SO ₃	Ŝ
L'alumine	Al ₂ O ₃	A
L'oxyde de fer	FeO	F
Pentaoxyde de phosphore	P ₂ O ₅	P
La magnésie	MgO	M
L'oxyde de sodium	Na ₂ O	N
L'oxyde de potassium	K ₂ O	K
L'eau	H ₂ O	H

I-7-1-Le clinker portland :

Le clinker portland ordinaire est le résultat d'une cuisson à haute température (**1450-1500°C**) d'un mélange de composition bien définie des matières premières : calcaires **80%** et d'argile **20%**, qui sont des produits de carrière [3].

Le clinker de ciment portland est produit en brûlant un mélange de carbonate de calcium (calcaire ou craie) et un aluminosilicate (argile ou schiste) et puis broyer le produit avec environ 5% de gypse pour produire ciment [3].

I-7-2-Composition chimique du clinker portland :

De la composition chimique des matières premières et de leurs proportions dans le mélange, on déduit la nature des éléments chimiques présents dans le ciment portland. Le clinker portland comprend les constituants principaux suivants: CaO, SiO₂, Al₂O₃, Fe₂O₃, qui sont généralement appelés oxyde majeur contient environ 90% du poids du ciment, les 10% restants sont constitués de MgO, K₂O et Na₂O, TiO₂, SO₃, P₂O₅. [12-13]

Ces pourcentages dépendent essentiellement de la composition de la farine crue qui, à son tour, dépend des fractions dosées en matières premières (calcaire, argile,...) et de leurs compositions. Cependant, CaO provient de la décomposition du calcaire par contre, SiO₂, Al₂O₃ et Fe₂O₃ sont des constituants de l'argile [3]. Les autres composés, en faibles teneurs, se trouvent comme impuretés dans la matière première. Il est à noter que la plupart de ces constituants se trouve dans le ciment à l'état lié, mais d'autres peuvent exister même à l'état libre ; on cite ici : la chaux (CaO), l'oxyde de magnésium (MgO) et l'oxyde de soufre (SO₃). [14]

Tableau I-4: composition approximative de l'oxyde limites du ciment portland [13].

Oxydes	Composition poids (%)
CaO	60-67
SiO ₂	17-25
Al ₂ O ₃	3-8
Fe ₂ O ₃	0,5-6,0
MgO	0,1-5,5
K ₂ O + Na ₂ O	0,5-1,3
TiO ₂	0,1-0,4
SO ₃	1-3
P ₂ O ₅	0,1-0,2

I-7-3-Composition minéralogique du clinker portland :

Le clinker est composé principalement de quatre phases cristallines: [13], que l'on résume dans le **tableau I-5**.

Tableaux I-5: phase cristalline constituant le clinker [15].

Nom de la phase cristalline	Proportion dans le clinker	Formulation chimique	Notation des cimentiers
Silicate tricalcique	50-70%	Ca_3SiO_5	C_3S
Silicate bicalcique	5%-25%	Ca_2SiO_4	C_2S
Aluminate tricalcique	2%-12%	$\text{Ca}_3\text{Al}_2\text{O}_6$	C_3A
Alumino-ferrite tétracalcique	3%-5%	$\text{Ca}_4\text{Al}_2\text{FeO}_{10}$	C_4AF

➤ Silicates 80% : on distingue des phases.

Silicate bi calcique(**Bélite**) note C_2S qui est le résultat de la combinaison de CaO et SiO₂, un pourcentage élevé donne beaucoup de C₂S parce qu'il réagit avec tout le CaO, dans ce cas le ciment durcit lentement, sa résistance augmente à long terme. [1]

Silicate tricalcique(**Alite**) note C_3S qui est le résultat de la dissolution partielle du silicate dicalcique (C₂S) et de la chaux, puis précipitation dans la phase liquide d'aluminates. Elle peut aussi se former par diffusion de CaO dans la bélite par réaction solide-solide avec diffusion de Ca²⁺ et O²⁻ à travers la bélite, Selon l'équation suivante : $\text{C}_2\text{S} + \text{C} \rightarrow \text{C}_3\text{S}$. [9]

➤ Aluminate 20% : on distingue des phases.

Aluminate tricalcique (**Célite**) note C_3A est une solution solide caractérisée par une hydratation très rapide, il est responsable de la prise du ciment.

Aluminate ferrite tétra calcique note C_4AF Il est appelé aussi la féélite, Il confère au ciment des résistances faibles et peu précises. On peut dire qu'il est inactif sur le plan hydraulique [4].

Les figures suivantes montrent les formes normales observées sur MEB, de l'alite et de la bélite dans le cas d'une bonne cuisson du clinker : l'alite se présente sous forme pseudo-hexagonale, la bélite sous forme de cristaux arrondis bistrés, dans une phase interstitielle constituée de C_3A et C_4AF [15].



Figure I-6: graine de clinker [15].

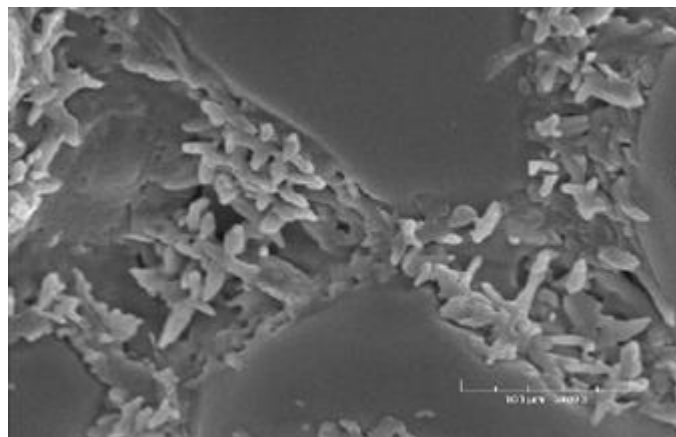
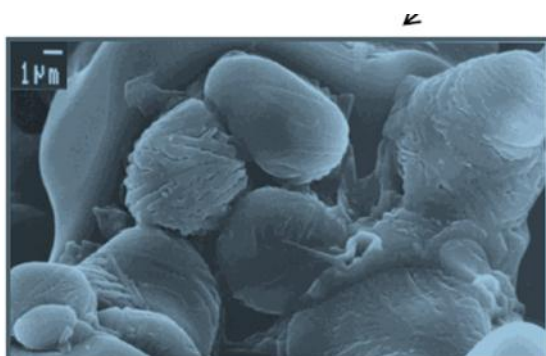
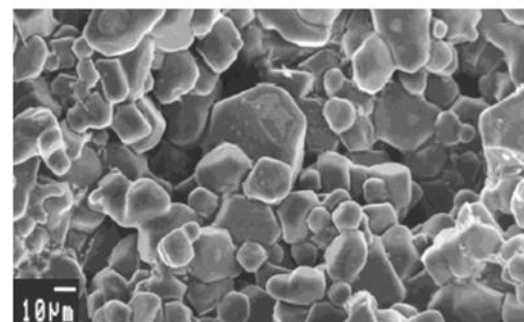


Figure I-7: célite (C_3A) + ferrite (C_4AF) [15].



C_2S (Bélite)



C_3S (Alite)

Figure I-8: belite (C_2S) et alite (C_3S) [15].

I-7-4-Formule de Bogue : [16]

Les formules de Bogue sont utilisées mondialement pour calculer la composition minéralogique d'un clinker ou d'un ciment Portland. La composition de phase quantitative est estimée en utilisant une procédure due à Bogue. Le calcul, sous la forme couramment utilisé en Europe, est comme suit :

- Supposons que les compositions des quatre phases principales sont C_3S , C_2S , C_3A et C_4AF .
- supposons que Fe_2O_3 se présente sous forme C_4AF
- supposons que Al_2O_3 restant se présente comme C_3A
- réduire de la teneur en CaO les montrant attribuable à C_4AF , C_3A et chaux libre, et résoudre deux équations simultanées pour obtenir le contenu de C_3S et C_2S .

Sella conduit aux équations suivantes, dans lesquelles CaO est supposé avoir été corrigé pour la chaux libre :

$$C_3S = 4,0710CaO - 7,6024SiO_2 - 6,7187Al_2O_3 - 1,4297Fe_2O_3$$

$$C_2S = -30710CaO + 8,6024SiO_2 + 5,0683Al_2O_3 + 1,0785Fe_2O_3$$

$$= 2,8675SiO_2 - 0,7544C_3S$$

$$C_3A = 2,6504Al_2O_3 - 1,6920Fe_2O_3$$

$$C_4AF = 3,0432Fe_2O_3$$

I-8- Hydratation du ciment portland :

Le contact du ciment avec l'eau déclenche un mécanisme d'hydratation complexe qui a été étudié pour la première fois par Henri Lechatelier (1887). Pour décrire l'hydratation du ciment, différents travaux ont été publiés concernant des phases pures comme l'alite C_3S , la bélite C_2S , l'aluminate tricalcique C_3A , ou encore la phase allumino-ferrite tétracalcique C_4AF [4]. Les réactions d'hydratation de toutes les phases de ciment Portland se déroulent en même temps et contribuent avec une intensité différente au dégagement de chaleur du ciment. [1]

Tableau I-6 récapitule les valeurs d'enthalpie d'hydratation des minéraux purs de clinker en kJ/Kg et en kJ/mol.

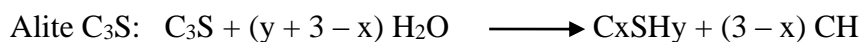
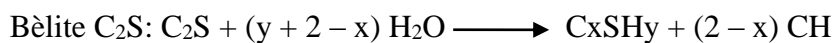
Tableau I-6 : enthalpie d'hydratation des minéraux purs de clinker [12].6.5 *Setting of Portland cement* 271**Table 6.3** Enthalpy of hydration of pure clinker minerals

Starting phase	Reaction product	Enthalpy (of complete) hydration	
		kJ/kg	kJ/mol
C ₃ S (+H)	C-S-H + CH	520	118
β-C ₂ S (+H)	C-S-H + CH	260	45
C ₃ A (+CH + H)	C ₄ AH ₁₉	1160	314
C ₃ A (+H)	C ₃ AH ₆	910	245
C ₃ A (+CSH ₂ + H)	C ₄ ASH ₁₂ (AFm)	1140	309
C ₃ A (+CSH ₂ + H)	C ₆ AS ₃ H ₃₂ (AFt)	1670	452
C ₄ AF (+CH + H)	C ₃ (A,F)H ₆	420	203

Dans ce qui suit, nous décrivons l'hydratation des principales phases constituant le ciment : [4]

- Pour les phases silicates (bélite et l'alite) des sans contacter avec l'eau il se forme un gel note CSH(figure I- 9) peu cristallin qui se comporte comme une membrane semi-perméable[17], l'hydrate plus important appelé silicates de calcium hydraté, elle constitue la colle véritable de ciment d'environ de 80% .Et de l'hydroxyde de calcium appelé par son nom minéral portlandite note CH(**figure I- 9**)environ 20%de structure cristallin non-liant[16], elle provient de la précipitation de l'excès de Ca dans la solution lors de la formation des CSH.[17], qui sont des composés non stœchiométriques. [4]

Les mécanismes d'hydratation du C₃S et C₂S sont relativement similaires suivant les réactions : [2]



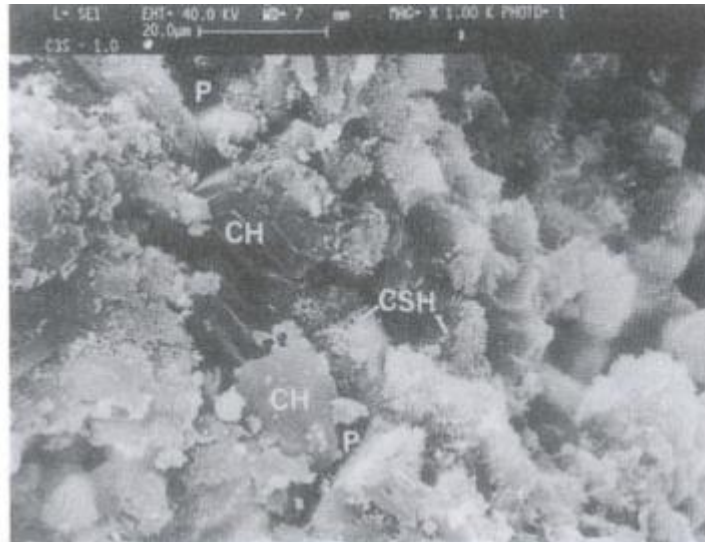
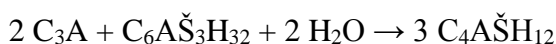
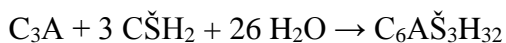


Figure I- 9: mise en hydratation et jardinage du ciment portland [12].

- Pour les phases aluminates (célite et C_4AF) : s'hydratent de manière différente selon que l'on ajoute du gypse ou non. En absence de gypse, l'hydratation de la phase interstitielle conduit à la formation d'hydrates de formule chimique C_3AH_6 (aluminat de calcium hydrate), ce dernier est connu pour être l'un des principaux responsables de la prise rapide du ciment Portland. Afin d'éviter ce phénomène, une quantité suffisante de gypse doit être ajoutée au ciment. Le gypse, qui se dissout très rapidement, réagit ainsi très vite avec les ions calcium et aluminium (Ca^{2+} et Al^{3+}) libérés lors de la dissolution de la phase interstitielle pour former un trisulfoaluminate de calcium hydraté ($C_3ACS_3H_{31}$) appelé étrétringite note (TSA) de notation cimentaire ($C_6A\check{S}_3H_{32}$). Ainsi, l'étrétringite est ultérieurement partiellement transformée en ($C_3A.CS.H_{12}$) monosulfoaluminate de calcium hydraté de notation cimentière ($C_4A\check{S}H_{12}$). Les réactions d'hydratation sont alors les suivantes :

[2-14]



La phase felite (C_4AF) constitue environ 1 à 15% en masse d'un ciment

Portland. Cette phase est en réalité une solution solide. [4] Hydratation du C_4AF est semblable à celle du C_3A mais la vitesse de réaction est plus lente et les hydrates formés contiennent du Fe_2O_3 . Les produits de réactions sont les mêmes que ceux issus du C_3A en substituant aux aluminates des alumino-ferrites. En présence de sulfate de calcium, les phases hydratées sont $C_3(A,F) 3CS.H_{32}$, $C_3(A,F) 3CS.H_{12}$, et $C_3(A,F) H_6$. [14]

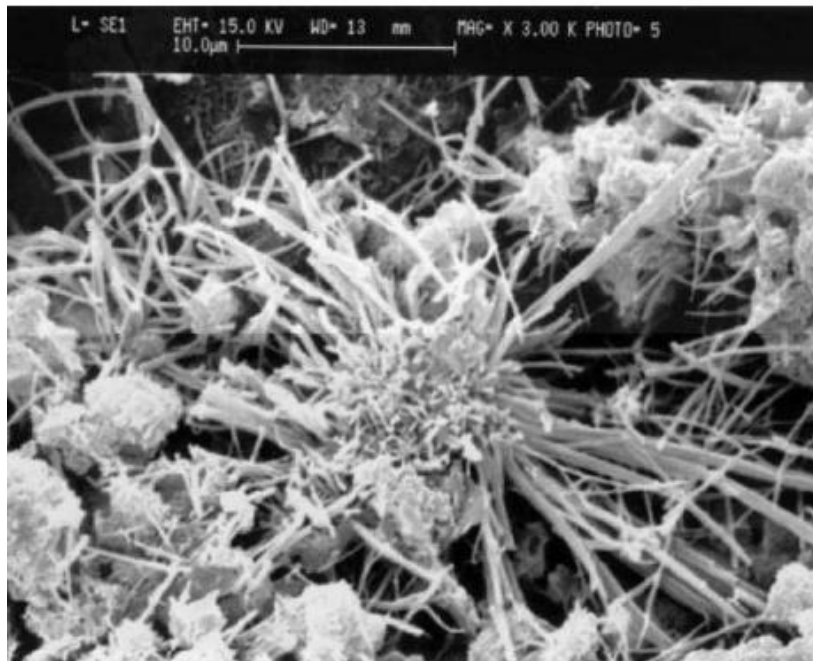


Figure I- 10:image des cristaux d'ettiringite obtenue en MEB [9].

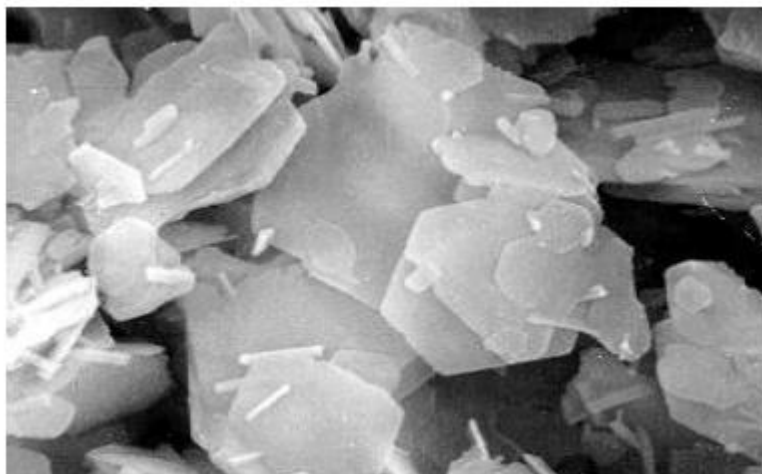


Figure I- 11:image de Cristaux hexagonaux de (MEB 8000 x) monosulfoaluminate [1].

Conclusion :

On peut théoriquement fabriquer du ciment Portland à partir de matériaux renfermant de la chaux, de la silice, d'alumine et du fer. Quel que soit son lieu de fabrication, le ciment Portland possède toujours, à quelques exceptions près, la même composition. Cependant, cette simplicité apparente cache une série de réactions chimiques très complexe que l'on ne sait pas toujours expliquer de façon précise. On peut donc dire que les produits à base de ciment Portland sont le fruit d'une technologie simple et d'une science complexe. Ces connaissances scientifiques ouvrent la porte à la fabrication d'autre type du ciment procédant des caractéristiques spécifique.

Chapitre II

Chapitre II Généralités sur le ciment bélitique

Introduction :

Ce deuxième chapitre donne un rappel sur les constituants du ciment bélitique, leurs caractéristiques chimiques, les principaux mécanismes et phénomènes physicochimiques liés à l'hydratation des phases de ce type de ciment ainsi que leur stabilisation.

II-1-Définition :

La bélite est un minéral industriel important dans la fabrication du ciment portland. Son principal constituant est le silicate bicalcique (solution solide), Ca_2SiO_4 ou C_2S en notation chimiste ciment de composition chimique : 65,12% CaO et 34,88% SiO_2 . [18]

II -2-L'intérêt de fabrication de CB :

La fabrication des ciments riches en bélite présente plusieurs intérêts et avantages par rapport aux ciments ordinaires. Parmi lesquelles on cite : [11]

✓ Economise d'énergie :

La quantité d'énergie théoriquement exigée pour fabriquer les ciments bélitiques est inférieure à celle de l'alite (C_3S), qui est le principal minéral des ciments portland et qui est formé à des températures élevées (environ 1450°C). Les ciments bélitique peuvent être fabriqués à des températures plus basses que le ciment ordinaire, la formation de la bélite ayant lieu à $1200-1300^\circ\text{C}$. Le gain d'énergie résultant de l'utilisation des ciments bélitiques pourrait être d'environ 16% de la quantité d'énergie dépensée pour la production du ciment ordinaire.

✓ Diminution de l'impact environnement du ciment:

L'industrie cimentière à l'échelle mondiale produit environ de 1,4 milliard de tonnes de CO_2 par an, qui représentent environ 8% de la quantité totale de CO_2 émis dans l'atmosphère. Selon R .McCaffrey, la production mondiale du ciment augmente à raison de 3% par an, avec les émissions correspondantes de CO_2 .

Dans la fabrication du ciment ordinaire, la calcination du CaCO_3 pour former CaO est responsable de 54% des émissions de CO_2 , la combustion du carburant donne 34% et l'électricité 12%.

Chapitre II Généralités sur le ciment bélitique

Une moyenne de 0,83 tonne de CO₂ est émise par tonne du produit fini (ciment avec 80% de clinker). La formation de l'alite est accompagnée d'une émission de CO₂ plus importante que celle de la formation de la bélite.

Les émissions de CO₂ peuvent être réduites ou totalement évitées par :

-La fabrication du ciment bélitique au lieu du ciment portland ordinaire, ce qui permet de diminuer le pourcentage du calcaire (donc CaCO₃) dans le mélange cru.

-L'utilisation de calcaire à bas titre de CaCO₃ pour la production du clinker bélitique.

-La substitution du calcaire par d'autres riches en CaO dans la synthèse du clinker bélitique, les sous-produits industriels ont le pouvoir de réduire les émissions de CO₂ et sont principalement employés par l'industrie cimentière à la place d'une partie du clinker dans le ciment

-La diminution de la température de cuisson par la fabrication du ciment bélitique, ce qui permet de réduire la consommation des combustibles fossiles producteurs de CO₂, SO_x et NO_x.

✓ **Durabilité et conservation des matériaux :**

La résistance mécanique à long terme et la durabilité des bétons des ciments bélitique peuvent être plus importantes que celle des ciments ordinaires, du fait de la présence forte de la bélite qui améliore les propriétés hydrauliques à long terme. En outre, la fabrication du ciment à haute teneur en bélite est une manière de conservation des matériaux pour certains pays, du fait qu'elle permet d'utiliser des calcaires à bas titre en carbonate de calcium.

Chapitre II Généralités sur le ciment bélitique

II –3-Etude de C_2S de la bélite :

La bélite est définie comme une solution solide du silicate bicalcique ($2CaO.SiO_2$ ou C_2S) de composition chimique massique : 65,12% CaO et 34,88% SiO_2 . Légèrement modifié par certaines impuretés, cet oxyde (C_2S) mixte constitue la bélite avec des formes variables dans les limites de températures de leur stabilité. [19]

Son pourcentage massique dans le clinker peut varier de 15% à 30%. Les bélites dans le clinker sont des solutions solides de silicate bicalcique. Leurs diagrammes de rayons X sont en général similaires à ceux de la forme β - C_2S , plus rarement à ceux des formes α' - C_2S [15].

La production de ciment est associée à une forte consommation d'énergie et à des émissions de CO_2 . L'industrie du ciment est donc confrontée à des défis pour les réduire. L'une des voies est la fabrication de clinkers à base de silicate bicalcique (C_2S -belite). [15].

Le ciment riche en bélite est un type de ciment alternatif qui a apporté un intérêt scientifique au cours des 20 dernières années. Le ciment bélitique, contrairement au ciment portland ordinaire, contient un pourcentage plus élevé de bélite (les clinkers bélitiques doivent contenir plus de 50% de C_2S), et un pourcentage inférieur d'alite qui sont les formes impures du silicate bicalcique (C_2S) et du silicate tricalcique (C_3S), respectivement.

La différence de stœchiométrie entre l'alite et la bélite entraîne une diminution des émissions de CO_2 due à la demande plus faible de $CaCO_3$ pour la production de ce type du ciment.

Le ciment bélitique ne contribue pas au développement de la résistance mécanique à court terme, car la phase du silicate bicalcique présente une faible réactivité hydraulique. Ses performances mécaniques peuvent s'améliorer à long terme si les conditions de durcissement sont favorables. Les avantages environnementaux et mécaniques susmentionnés des ciments de bélite ont suscité l'intérêt des industriels.

Des ciments purement bélitique ont été déjà produits et utilisés dans des projets de construction tels que le barrage des Trois Gorges, en Chine. [15]

Chapitre II Généralités sur le ciment bélitique

II-4-Techniques d'obtention de la bélite réactive :

Il existe plusieurs méthodes de synthèse des clinkers bélitique dans les plus utilise est la méthode hydrothermal et la méthode sèche. [18]

II-4-1-Méthode hydrothermale :

La méthode hydrothermale a été utilisée pour la synthèse d'un clinker bélitique riche en α' - C_2S seul ou associé au β - C_2S fortement réactif par cuisson à basse température, d'un mélange composé de matière premier source de chaux et de silice, avec un rapport massique environ $CaO/SiO_2 = 1,87$. Cette méthode est divisée en deux étapes séquentielles :

- La première étape consiste à préparer des précurseurs hydratés. Le mélange cru, composé de Matières sources de chaux et de silice, est mis dans une solution basique de KOH ou NaOH puis chauffé à environ $100^\circ C$ sous agitation continue pendant environ 5 heures, et sous pression atmosphérique. La suspension ainsi obtenue est filtrée sous vide puis séchée dans une étuve à environ $105^\circ C$ pendant 2 heures.

A note parfois utilisation de l'eau déminéralise ou bien de l'eau distille au lieu d'une solution basique. [11-8].

- La deuxième étape est la cuisson (calcination) de l'échantillon sec à différentes températures ($900-1100^\circ C$), dans un four à moufle avec une vitesse de chauffe de $10^\circ C/ min$ dans l'intervalle de températures $20-600^\circ C$, puis $5^\circ C/ min$ entre 600 et $1200^\circ C$, suivi d'un refroidissement rapide à l'air. L'échantillon obtenu est broyé à $40\mu m$ avant d'être analyse.

II-4-2-Méthode sèche :

Cette méthode est très connue dans la synthèse des oxydes et matériaux céramiques. C'est la méthode qui est utilisée actuellement à l'échelle industrielle pour la fabrication du clinker. Elle consiste à préparer un mélange sec de matières premières selon le calcul de cru, et effectuer un malaxage de la poudre sèche. On additionnant des minéralisateurs au mélange cru, les mélanges obtenus par la méthode sèche, subissent une opération de cuisson. Chaque mélange cru (6 g) est mis dans un creuset en alumine, puis introduit dans un four à moufle pour cuisson avec une vitesse de chauffe de $10^\circ C/min$. L'échantillon est maintenu à la température de cuisson désirée pendant 30 minutes, puis refroidi rapidement par trempe à l'air libre, et ensuite broyé à 40 microns avant d'être analysé.

Chapitre II Généralités sur le ciment bélitique

II-5-Procédures de stabilisation de la bélite réactive :

A température ambiante, c'est la phase γ -C₂S qui est stable de point de vue thermodynamique. Etant donné que cette variété ne possède pas des propriétés hydrauliques, la stabilisation de β -C₂S, métastable à température ambiante, revêt un grand intérêt pratique. Cette stabilisation peut être obtenue par voie physique ou chimique. La stabilisation des formes actives du silicate bicalcique (α' et β -C₂S), dans les clinkers bélitiques peut être réalisée par un refroidissement très rapide, au minimum 500°C/min, dans la gamme de température 1300–700°C, ou par l'inclusion d'un minéralisateur stabilisateur approprié. [19]

II-5-1 : Les minéralisateurs stabilisateurs : [15]

Les minéralisateurs sont des éléments inorganiques qui boostent le processus de réaction en état solide, en état liquide et dans l'interface solide-liquide .Ils possèdent un impact majeur sur la détermination de l'espace de cuisson, la composition et le taux de formation des constituants du clinker.

Il existe une abondante littérature sur ce domaine de recherche. Malgré cela, il n'est pas facile de tirer des conclusions systématiques en ce qui concerne l'effet d'éléments spécifiques en raison de la diversité des matériaux utilisés et des différentes techniques appliquées comme reconnu précédemment. La force motrice globale de l'utilisation d'agents minéralisateurs est d'améliorer et de contrôler la réactivité des phases de clinkérisation afin d'augmenter l'efficacité du processus de combustion. Par rapport à un clinker de ciment Portland normal, cela conduit souvent à des combinaisons de réactions adéquates des principaux oxydes de clinkérisation à des températures plus basses, ce qui est évidemment bénéfique pour l'environnement.

Les minéralisateurs sont utilisés dans le but de faciliter la clinkérisation du mélange cru, diminuer la température de formation de la phase fondue, baisser la température de clinkérisation(cuisson), préserver l'énergie de production, et améliorer la réactivité de formation de composés de clinker .

Chapitre II Généralités sur le ciment bélitique

Les minéralisateurs doivent satisfaire les conditions suivantes :

- ✓ Etre facilement ajouté au mélange cru.
- ✓ Préserver le four et le processus de cuisson.
- ✓ Augmenter la production et abaisser la consommation du combustible.
- ✓ Ne pas affecter la qualité du ciment.
- ✓ Accélérer la vitesse de réaction chaux - silice.
- ✓ Diminuer le temps et la température de clinkérisation (cuisson).
- ✓ Etre non toxiques.
- ✓ Etre de coût le plus bas.

II-5-1-1-Principaux minéralisateurs stabilisateurs chimique : [19-15]

La stabilisation chimique des formes de température élève de C_2S peut être réalisée à l'aide de nombreux éléments, dont l'effet stabilisant dépend de la nature et de la quantité des additions au mélange.

Comme minéralisateurs stabilisateurs universels des formes de températures élevées, on peut citer les cations : Ba^{2+} , Sr^{2+} , P^{5+} , V^{5+} , B^{3+} , K^+ , Na^+ , Mn^{4+} , Cr^{3+} , soit en liaison avec les anions So^{4+} , SiO_4^{4-} , CO_3^{2-} , ou soit comme oxydes .

Les stabilisateurs chimiques les plus intéressants sont : FeO_3 , Cr_2O_3 , BaO , B_2O_5 , K_2O .

L'effet de ces ions stabilisateurs sur la stabilité chimique de la phase β - C_2S a été largement étudié en utilisant les oxydes B_2O_3 , Na_2O , K_2O , BaO , MnO_2 , Cr_2O_3 .

Il a été également publié que les oxydes MgO , P_2O_5 , K_2O , BaO et SO_3 , favorisent la formation de α' - C_2S en augmentant ses propriétés hydrauliques.

Selon des études récentes, les stabilisateurs chimiques les plus intéressants sont : K_2O , Na_2O , SO_3 , B_2O_3 , Fe_2O_3 , Cr_2O_3 et BaO . Leur efficacité a été montrée par d'autres auteurs

Comme suit :

- Fe_2O_3 avec moins de 1%, bien qu'il rende la phase de bélite relativement moins réactive à court terme, peut être plus efficace à long terme en améliorant la résistance mécanique.
- Cr_2O_3 est efficace jusqu'à 7%, bien que la proportion optimale soit d'environ 5%.
- BaO à 0,5% améliore les propriétés mécaniques du ciment bélitique à faible FSC seulement.
- B_2O_5 à 0,5%, à la même efficacité que 1% de K_2O et, dans certaines circonstances, peut être plus efficace.

Chapitre II Généralités sur le ciment bélitique

Selon l'étude de l'état de l'art, l'effet des stabilisateurs est résumé dans ce qui suit :

✓ Effets d'alcalins : [11]

Dans le ciment bélitique à faible FSC, et en absence de soufre, une grande proportion d'alcalis se trouve incorporée principalement dans la bélite. L'augmentation du taux d'alcalis dans la bélite conduit à la stabilisation des phases de forte réactivité hydrauliques et des variétés de hautes température α et α' . Le refroidissement rapide contribue à l'amélioration d'une telle stabilisation

La relation entre la composition en phases, la vitesse de refroidissement et le taux d'alcalins dans la bélite a été étudiée par certains auteurs. Les résultats de ces études montrent que pour un taux de saturation en chaux de 80%, la stabilité de la phase α correspond à une teneur élevée en alcalis et au refroidissement rapide, par contre, la phase β est stabilisée par un refroidissement à faible vitesse quel que soit le taux d'alcalis. Pour un taux de saturation plus bas (70%), le mode de stabilisation des variétés polymorphes de la bélite ne change pas radicalement, bien que le domaine de stabilité de la phase α' augmente avec la diminution de la vitesse de refroidissement.

✓ Effet des sulfates : [11]

En absence d'alcalis, l'accroissement du taux de SO_3 dans le mélange abaisse la quantité d'alite malgré le refroidissement rapide du clinker, ce qui diminue la résistance mécanique à court terme. Par contre, la résistance à 28 et 90 jours s'améliore. Ainsi, SO_3 dans le clinker dépourvu d'alcalis se présente sous forme de CaSO_4 . Les variétés α et α' ne peuvent pas se former au-delà de 1,5% de SO_3 dans la bélite. En général, le taux optimum de SO_3 est de 0,6-0,8% et a comme conséquences des déformations du réseau cristallin et l'amélioration des propriétés hydrauliques du clinker.

L'effet des sulfates de magnésium, de calcium ou de baryum sur la formation du ciment bélitique est également rapporté par certains chercheurs. L'addition de BaSO_4 au mélange de FSC égal 0,8 et l'extinction du clinker obtenu dans la solution de tri-éthanolamine améliorent les propriétés hydrauliques de ces ciments.

Chapitre II Généralités sur le ciment bélitique

✓ Effet couplé des sulfates et d'alcalins : [11-17]

L'étude de l'effet du mélange d'alcalis et des sulfates sur la formation de la bélite montre que la présence simultanée de K_2O et SO_3 dans le mélange ne permet pas leur incorporation dans le clinker du fait de la formation préférentielle de K_2SO_4 . Par contre, la présence de Na_2O et SO_3 favorise l'incorporation de Na_2O dans les phases de bélite et d'aluminate au détriment de la formation de Na_2SO_4 . Les ciments renfermant 1,3-1,6% de K_2O et 1-1,2% de SO_3 , avec peu de Na_2O (0,04%), présentent des résistances mécaniques relativement meilleures à tout âge jusqu'à 90 jours de durcissement, par comparaison aux autres combinaisons d'incorporation d'alcalis et de sulfates.

II-5-2-Régime de refroidissement de la bélite :

Le refroidissement rapide, ou la trempe, pour la stabilisation chimique des phases réactives de la bélite est recommandé. Dans la pratique, la vitesse de refroidissement entre 1300 et 850°C doit être égale à 1000°C/min ou plus pour stabiliser les formes réactives de la bélite, notamment β -C2S réactif. Les moyens utilisés pour satisfaire un tel refroidissement sont l'air, l'eau, l'azote liquide et le tétrachlorure de carbone, qui ont été essayés par certains auteurs. Ils ont montré que la trempe la plus efficace est celle à l'azote liquide suivis de celle à l'eau. [11]

Chapitre II Généralités sur le ciment bélitique

II -6-1-Variétés et transformation polymorphismes de C_2S :

Des preuves thermiques et radiologiques montrent que C_2S existe à des pressions ordinaires, ce dernier présente Cinque variétés polymorphes de températures de formation, et densités différentes. [16-6]

α - C_2S : hexagonale de densité 2,94.

α'_H - C_2S : orthorhombique de densité 3,11.

α'_L - C_2S : orthorhombique de densité 3,14.

β - C_2S : monoclinique de densité 3,20.

γ - C_2S : orthorhombique de densité 2,94.

α' - C_2S est plus hydraulique que β - C_2S mais une solution solide des ions phosphate inversent cette tendance.[3]

Guinier et Regourd résumant le comportement thermique du polymorphe C_2S . Au chauffage β - C_2S montre les endothermes commençant d'environ $693^\circ C$ et $1450^\circ C$, en raison respectivement des transitions β vers α'_L et α'_H vers α avec γ - C_2S , l'endotherme environ $693^\circ C$, est remplacé par un endotherme large commençant à environ $748^\circ C$ en raison de la transition vers α'_L . [16]

Dans un rapport stœchiométrique de CaO et SiO_2 , le C_2S pur subit 4 transitions lorsqu'il est refroidi de $1450^\circ C$ à $25^\circ C$ dans elles sont réversibles [13], sauf la forme β en γ sous un certaines tailles. [16]

Si un cristal de γ - C_2S est chauffé il se transforme en α'_L - C_2S au lieu de β - C_2S , [18] à des températures pratiquement ordinaires, la phase γ - C_2S est inerte elle n'a aucune capacité de cimentation. [16], cependant elle est chimiquement stable. [19]

Chapitre II Généralités sur le ciment bélitique

Tableaux II-1 : transformation polymorphique du silicate bicalcique (C₂S) en fonction de la température [19].

Température (°C)	Phase de C ₂ S	Réseau cristallin	Densité de la phase
>1425	α	Hexagonal	2,94
1160-1425	α_H	Orthorhombique	3,11
680-1160	α_L	Orthorhombique	3,14
500-680	β	Monoclinique	3,20
< 500	γ	Orthorhombique	2,94

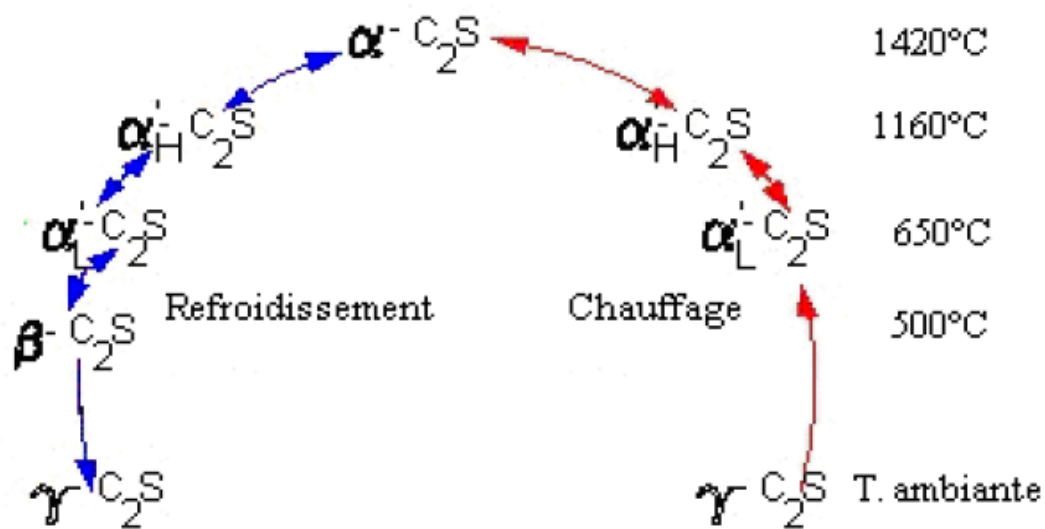


Figure II-1 : cycle de transformation de la bélite[19].

Chapitre II Généralités sur le ciment bélitique

II -6-2-Etude structurel de la bélite :

La phase γ est stable à la température ambiante et elle se cristallise dans un type olivine orthorhombique. La phase β est une phase monoclinique métastable à température ambiante. Les phases orthorhombiques α'_L et α'_H sont stables à des températures supérieures. Le polymorphe α'_L est généralement considéré comme une superstructure de α'_H , dont les paramètres a et c du réseau cristallin sont doublés, ou le paramètre b est triplé. Enfin, la plus haute température des polymorphes est celle la forme α , dont la structure est encore en discussion par les chercheurs.

Le système cristallin et les paramètres de réseau des variétés de C_2S sont donnés dans le **Tableau II-2**. Les cinq formes polymorphisme du silicate bicalcique sont constituées d'empilements sous forme de colonnes formées de prismes trigonaux. Les structures sont illustrées sur une projection bidimensionnelle dans **Figure II-2**. Le prisme trigonal possède six ions calcium Ca^{+2} aux extrémités et un tétraèdre SiO_4^{-4} au centre. Les colonnes des prismes sont liées les unes aux autres en formant des feuillets qui s'arrangent pour former une structure tridimensionnelle.

Dans les phases intermédiaires α'_H , α'_L et β , les feuillets sont en zigzag. La forme plane des feuillets est retrouvée dans la phase γ à basse température mais l'arrangement des feuillets est plus compact. Outre que la forme et l'empilement des feuillets des prismes trigonaux, les phases du silicate bicalcique diffèrent entre elles par les positions des tétraèdres SiO_4^{-4} .

En 1985, Von Lampe et ses collaborateurs ont rapporté pour la première fois une variété β non habituelle, obtenu par un refroidissement extrêmement rapide, qu'ils l'ont désigné par β^* . La même école a établi plus tard que cette variété β^* se distingue de la phase β normale par un décalage des pics dans le spectre DRX avec une variation dans leurs intensités qui se déplace vers une distance inter réticulaire plus élevée. β^*-C_2S a également une transformation réversible vers $\alpha'-C_2S$ entre 390-400°C. Le comportement calorimétrique différentiel entre β et β^* est également différent. [19]

Chapitre II Généralités sur le ciment bélitique

Tableaux II-2: données cristallographiques des phases du silicate bicalcique (C₂S). [19]

Paramètres cristallins	α	α'_H	α'_L	B	γ
	Hexagonal	orthorhombique	orthorhombique	Monoclinique	Orthorhombique
a [Å]	5,532	6,871	20,527	5,502	5,081
b [Å]	5,532	5,601	9,496	6,745	11,224
c [Å]	7,327	9,556	5,590	9,297	6,778
α [°]	90	90	90	90	90
β [°]	90	90	90	94,6	90
γ [°]	120	90	90	90	90

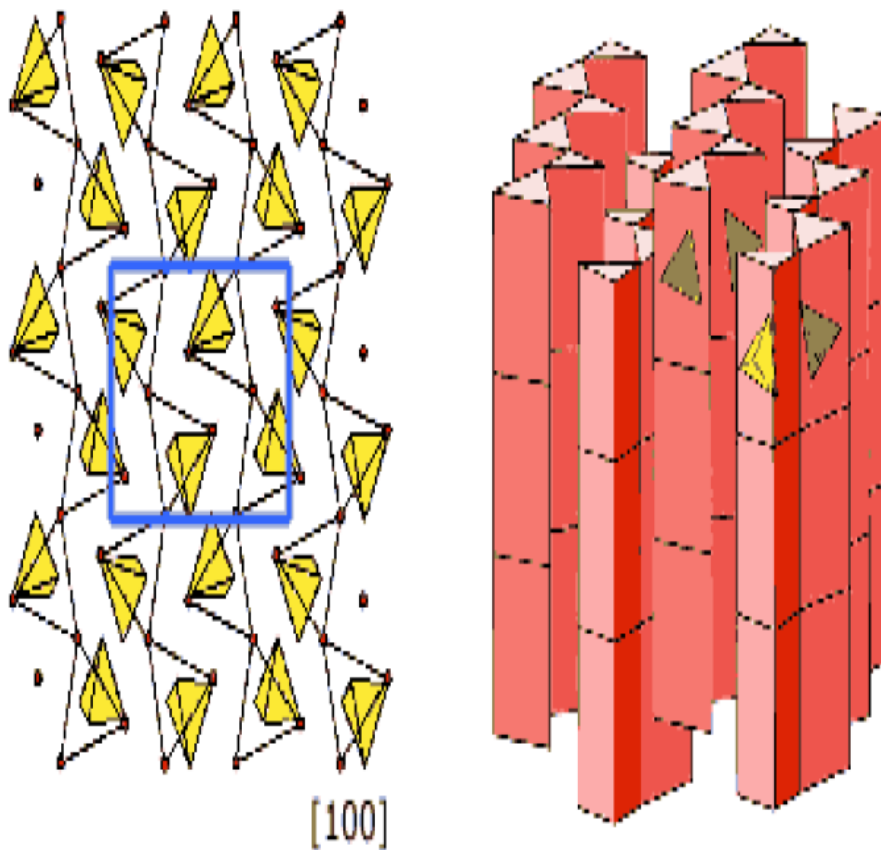


Figure II-2 : structure cristalline de β -Ca₂SiO [19].

Chapitre II Généralités sur le ciment bélitique

II-6-3-Etude morphologie de la bélite :

La forme β que l'on rencontre le plus souvent dans le clinker se présente, sous microscope électronique à balayage, sous forme de cristaux d'aspects variables, souvent arrondis de 300 μm de diamètre, à surface striée ou lisse (**Figure II-3**). Les stries proviennent du passage de la forme α à la forme β .

Basée sur la présence de stries, on distingue différents types : type I à deux formes, type II à une forme et type III sans stries. Dans le type I, les stries indiquent les transitions $\alpha - \alpha'_H$ et $\alpha'_L - \beta$. La transition $\alpha'_H - \alpha'_L$ ne laisse aucune marque d'orientation différente. Dans la bélite de type II, les stries résultent de la transformation $\alpha'_L - \beta$. La bélite formée à basse température ne présente aucune strie. De ces considérations microstructurales, il est évident que les clinkers contiennent souvent plusieurs variétés polymorphes de bélite, dont β est la forme prédominante suivie par les variétés α et α' . [19]

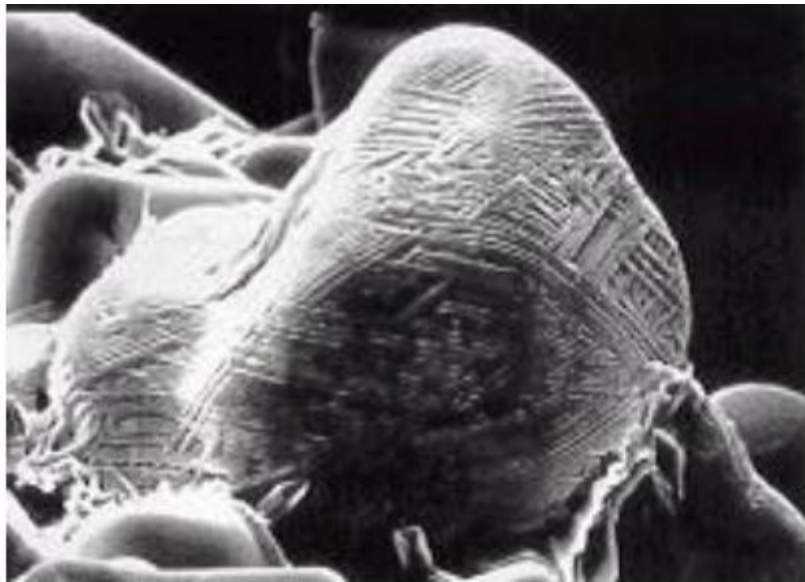


Figure II-3 : cristaux de la bélite sous microscope électronique à balayage [11].

Chapitre II Généralités sur le ciment bélitique

II-7-1-Hydratation de la bélite :

D'une manière simple, la réaction d'hydratation de C_2S peut être représentée comme suit:
 $2C_2S + 4H \longrightarrow C_3S_2H_3 + CH$, [12]¹⁴⁷ $\Delta H = -43$ kJ/moles

Il est bien connu que cette réaction ne décrit pas exactement la stœchiométrie, car l'hydrate du silicate de calcium n'a pas la composition exacte de $C_3S_2H_3$ désigné par C-S-H, il n'est pas cristallin [17], et de composition variable. Par contre, l'hydroxyde de calcium (CH) est cristallin et de composition fixe. L'hydratation de C_2S est caractérisée par minéraux hydratés (C-S-H et CH) qui sont déterminés comme des tobermorite, [17] décrit dans le chapitre précédent (chapitre I), mais avec une hydratation lente et une faible production de CH. [4]

II -7-2-Hydratation des phases α' , α , γ , β - C_2S :

✓ Phases α' , α , γ - C_2S :

La réactivité des variétés des hautes températures, α' et α - C_2S , dépend des impuretés utilisées pour stabiliser leur structure. α - C_2S est moins réactives que la forme β mais beaucoup plus réactives que la forme inactive γ . Tandis que les variétés de α' - C_2S (α'_H et α'_L) sont les plus réactives. Du fait de leur inexistence dans les clinkers industriels, ces variétés n'ont pas connu des études profondes de leurs mécanismes d'hydratation. [19]

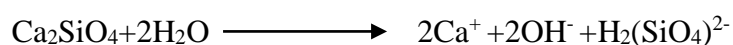
✓ Phase β - C_2S :

L'hydratation de β - C_2S englobe une suite de réactions lentes qui se superposent les unes aux autres. On distingue trois réactions chimiques principales, qui s'amorcent successivement et deviennent simultanées. [19-16]

- . Dissolution des grains de β - C_2S :

Cette première phase commence dès le mouillage des grains de la bélite. La dissolution superficielle des grains crée un milieu fortement basique.

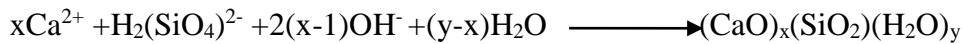
On peut écrire la réaction de dissolution sous la forme :



Chapitre II Généralités sur le ciment bélitique

- Précipitation du gel de C-S-H :

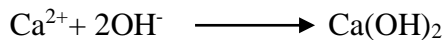
Cette deuxième étape du processus d'hydratation commence juste après la première phase et dure longtemps. En fonction des concentrations des ions hydroxyles, donc du pH, et des ions silicates ($\text{H}_2(\text{SiO}_4)^{2-}$) et ions calcium (Ca^{2+}), provenant de la première étape, on assiste à la nucléation puis à la croissance du gel de C-S-H. Cette précipitation complexe peut s'écrire sous la forme suivante :



- Précipitation de la portlandite ($\text{Ca}(\text{OH})_2$) :

Cette étape commence avec la deuxième phase. La concentration très élevée des ions calcium en solution, supérieure à la solubilité stœchiométrique de la portlandite dans l'eau qui est de 22 mmol/l à 25°C, et le pH élevé (12,4-13,5), conduisent à la précipitation de la portlandite.

Cette précipitation s'écrit sous la forme suivante :



Ces trois étapes principales de l'hydratation de $\beta\text{-C}_2\text{S}$ sont donc, par ordre chronologique:

- La dissolution du $\beta\text{-C}_2\text{S}$ (réaction exothermique)
- La précipitation des C-S-H (réaction endothermique)
- La précipitation de la portlandite (réaction endothermique)

La dissolution des silicates bicalciques anhydres ne sera pratiquement jamais totale dans les pâtes de ciment.

Chapitre II Généralités sur le ciment bélitique

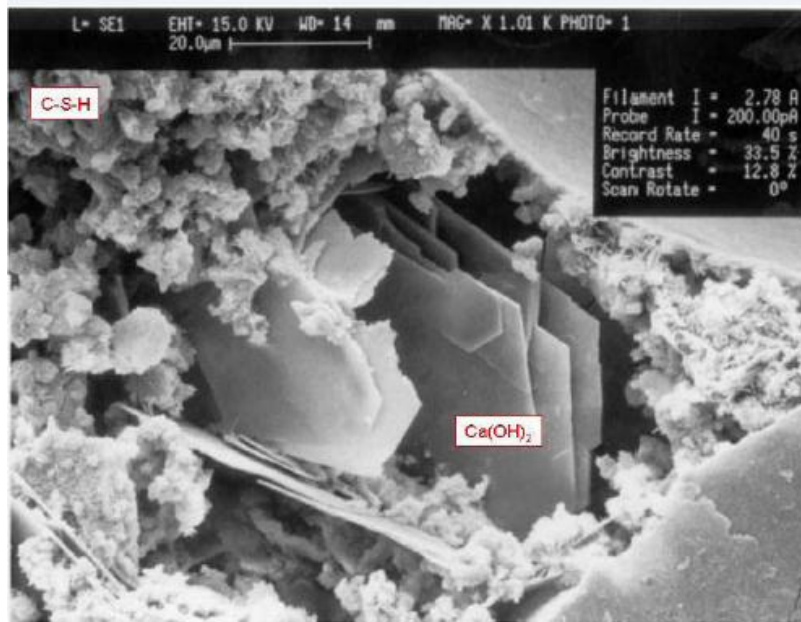


Figure II-4: image de la précipitation des C-S-H et des cristaux de portlandite CH (lamelles agonaes) obtenue en MEB G=x1010. [9]

II-8: Structure des C-S-H :

Les C-S-H sont les constituants principaux de la pâte de ciment durcie. Ces hydrates ont la particularité de présenter une organisation structurale multi-échelle. D'un point de vue macroscopique, il s'agit d'agrégats de particules distribués aléatoirement. Cependant à l'échelle nanométrique, les particules de C-S-H présentent un ordre local.

La structure des C-S-H fait toujours l'objet de nombreuses études. L'un des premiers modèles proposés fut celui de Powers et Brownlyard. Ceux-ci décrivent les C-S-H comme un nano cristal dont la structure se rapproche de la Tobermorite (minéral naturel). Ce modèle tobermorite présentait déjà les C-S-H comme un hydrate à structure lamellaire. La description des C-S-H a été améliorée par Feldman, Sereda et Sierra, qui attribuent aux molécules d'eau un rôle important dans la cohésion des hydrates grâce à la présence de celles-ci dans les espaces inter feuilletés et à la formation de liaisons inter particulaires.

Chapitre II Généralités sur le ciment bélitique

L'évolution de ces modèles et la prise en compte de données expérimentales de plus en plus nombreuses ont permis d'obtenir une description moyenne cohérente de la structure multi-échelle des C-S-H (**figure II-5**) :

- Macroscopiquement ces hydrates sont formés d'agglomérats.
- Les agglomérats sont constitués de particules caractérisées par une faible extension planaire par rapport à leur hauteur. Elles sont alors assimilées à des briques.
- Chaque particule est composée d'un empilement d'un nombre restreint de lamelles (une dizaine de feuillets au maximum dans les conditions de synthèse les plus favorable).
- Chaque lamelle est composée de deux couches de chaînes de silicium en coordinance tétraédrique au milieu desquelles se trouve une couche de calcium en coordinance pseudo-octaédrique.[9]

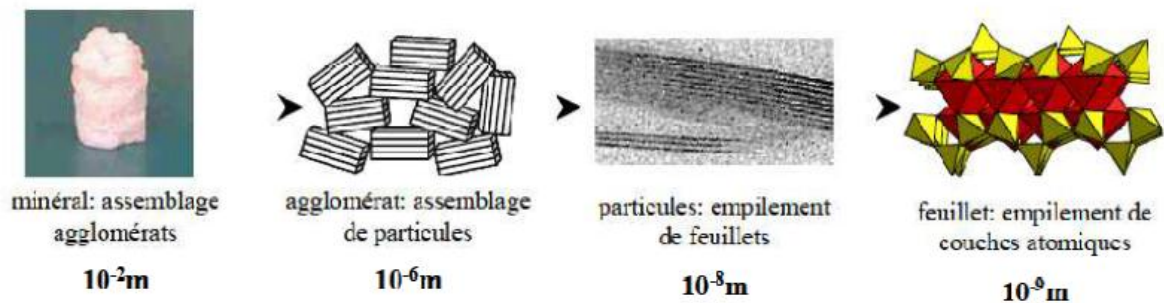


Figure II-5 : structure multi échelle des C-S-H. [9]

Chapitre II Généralités sur le ciment bélitique

Conclusion :

Ce chapitre a été consacré à l'étude des différentes phases de la bélite. Ainsi que leur réactivité qui diffère d'une phase à une autre, selon la structure et la stœchiométrie de chaque Phase.

Les principales méthodes d'obtention et de stabilisation de la bélite ont été étudiées dans ce chapitre, Ces méthodes permettent d'améliorer le processus d'hydratation de la bélite,

Nous avons également étudié les propriétés structurales et morphologiques des produits d'hydratation de la bélite.

Chapitre **III**

Introduction :

Dans ce chapitre on s'intéresse à l'activation des ciments bélitique par la méthode hydrothermale. Plusieurs études publiées ces dernières années ont abordé les possibilités d'améliorer la réactivité hydraulique du ciment bélitique, et les voies d'activation et de stabilisation des formes réactives de ce dernier. Ces procédés concernent l'utilisation de l'activation chimique et des minéralisateurs dans le mélange cru.

Dans ce qui suit nous allons étudier l'effet des différents minéralisateurs trouvés dans la littérature sur la nature des phases stabilisées, et la température de cuisson du ciment bélitique.

III.1-Méthodes de synthèse (procédures de synthèse) :

Il existe différentes procédures de synthèse du ciment bélitique donc on a décrit les principales méthodes dans le chapitre précédent.

Dans ce qui suit nous allons étudier les différentes synthèses du ciment bélitique réalisées par :

W. Mazouzi et Al dans la Synthèse d'un clinker bélitique réactif à partir d'un mélange de déchets industriels article publié le 29 au 31 mai 2011. [20]

M. A. Tantawy et Al dans Low Temperature Synthesis of Béélite Cement Based on Silica Fume and Lime (synthèse à basse température du ciment béélite à base de fume de silice et de chaux), article publié le 29 octobre 2014. [21]

A. Guerrero et Al dans Béélite Cement Clinker from Coal Fly Ash of High Ca Content. Optimization of Synthesis Parameters (clinker de ciment béélite à partir de cendre volante de charbon à haute teneur en Ca. optimisation des paramètres de synthèse), article publié le 5 janvier 2004. [22]

III-2-Technique de caractérisations :

Les différents technique de caractérisation utilise dans les trois études sont :

✓ **Spectroscopie de Fluorescence aux rayons X :**

Cette méthode est destinée à la détermination totale des oxydes du ciment, et la composition chimique des matériaux utilise et le clinker synthétise. [12]

✓ **DRX :**

Cette technique est destinée à la détermination de la composition minéralogique du ciment par rayon X, et formation des phases pendant les différents étapes de la synthèse et pour suivi l'hydratation des pates des ciments ainsi pour estimer leur activités. [13]

✓ **Dosage classique (Méthode glycérine-alcool) / (éthylène-glycol) :**

Analyse chimique par dosage classique utilise pour déterminer le taux de chaux (la chaux libre), et pour extrait cette chaux libre du clinker broyé ou du ciment. [3-23]

✓ **Temps de prise :**

Cette technique est un essai physique permis d'évaluer la réactivité hydraulique des pates du ciment. [24]

✓ **IR :**

Il s'agit d'une méthode essentiellement qualitative, qui permet d'obtenir des informations structurales, ou pour tester la pureté d'une substance. Les différentes fonctions chimiques présentes sur une molécule donnée sont responsables de bandes d'absorption caractéristiques. [25]

✓ **Microscope électronique à balayage MEB :**

Cette technique permis de caractériser les minéraux de ciment obtenue. [24]
Et pour observer la morphologie et la taille de la bélite. [18]

✓ **Analyse Thermogravimétrie ATG :**

Permis de suivre les transformations minéralogiques durant la cuisson des mélanges. [18] Est une technique d'analyse qui consiste en la mesure de la variation de masse d'un échantillon en fonction de la température. [18]

CHAPITRE III Analyse des paramètres de la méthode hydrothermale

✓ Analyse thermogravimétriques différentiel DTG:

Est un type d'analyse thermique dans le quelle le changement de poids du matériau lors du chauffage est tracé en fonction de la température. Cette analyse est utilisé pour simplifier la lecture des pics de thermo gramme poids /température qui se produisent rapprochés [26].

✓ Surface BET –N₂ :

L'adsorption de gaz est une technique d'analyse puissante permettant de déterminer la surface spécifique et la distribution de la taille des pores de matériaux poreux et solides. [27]

III-3-Expérimentations :

III-3-1-Matières premier :

Les matières premiers utilise dans les études précédentes sont donne dans le tableau suivant :

Tableau III-1 : matières premières des études de W .Mazouzi et Al, M. A. Tantawy et AL, et A. G u e r r e r o et AL.

Matière premières	Source de chaux	Source de silice
Etude de W .Mazouzi et Al	poussière de chaux éteinte	boue de forage pétrolier
Etude de M. A. Tantawy et AL	Chaux	Fume de silice
Etude de G u e r r e r o et AL	Cendre volante de charbon à haute teneur en Ca	/

Les trois études ont utilisé des différentes matières premières.

CHAPITRE III Analyse des paramètres de la méthode hydrothermale

III -3-2 -Composition chimique des matières premières :

La composition chimique des matières premières utilise est donnees dans les tableaux suivant :

Tableau III-2 : composition chimique des matières premières pour l'étude de W .Mazouzi et Al.

Matériaux	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	SO ₃	K ₂ O	Na ₂ O	PF
Boue de forage pétrolier	63,53	12,98	4,71	5,75	2,78	0,2	1,57	1,38	6,40
Chaux éteinte	0,73	0,29	0,14	74,40	0,36	0,04	0,03	0,01	23,30

Tableau III-3 : composition chimique des matières premières pour l'étude de M. A. Tantawy et AL.

Matériaux	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	SO ₃	K ₂ O	Na ₂ O	PF
Fume de silice	92.90	1.10	0.82	0.42	0.52	0.00	0.64	1.12	1.56
Chaux	0.26	0,16	0,00	54,59	0,29	0,05	0,11	0,03	43,72

Tableaux III-4: composition chimique des matières première pour l'étude de G u e r r e r o et AL.

Matériaux	LOI	CaO	SiO ₂ (total)	Fe ₂ O ₃	Al ₂ O ₃	MgO	SO ₃	Na ₂ O	K ₂ O	SiO ₂ (réactive)
Cendre volent de charbon à haute teneur en Ca	22.1	37.6	19.4	3.0	11.2	0.94	3.9	0.35	0.83	16.8

On remarque que la composition chimique de tous les matières première utilise dans les différentes études contienne les même oxyde avec des proportions variée est que le pourcentage le plus élevés du ces dernière correspond au dioxyde de silicium(SiO₂) qui prévient de la matière source silice, et l'oxyde de calcium (CaO) qui provient de la matière source chaux qui sont les composants principaux de la bélite.

CHAPITRE III Analyse des paramètres de la méthode hydrothermale

III -4-Mode opératoire :

Dans les études précédentes on suit le même procédé de synthèse qui est hydrothermal calcination décrite dans la page précédente, le tableau suivant résume le mode opératoire des différentes études.

Tableau III-5 : mode opératoire des études de W .Mazouzi et Al, M. A. Tantawy et AL, et Guerrero et AL.

Procédure	Etude de W .Mazouzi et Al,	Etude de M. A. Tantawy et AL	Etude de Guerrero et AL
<u>Mélange cru</u>			
Ration S/S	2	2	2,1
Les ajouts	/	BaCl ₂	/
Température échauffe (°C)	100	110 à 150	100-150-200
Dure de chauffe (heure)	4	2à5	4
Ration S/L	5	5	3
Solution basique (alcalins)	KOH(1M)	Eau distillé	Eau déminéralise – NaOH(1M)
<u>Cuisson</u>			
Température de cuisson (°C)	1100	600 à 700	600-700-800-900-1000

Annotation que les trois études ont suivi la même procédure de synthèse qui est traitement hydrothermal accompagné d'une cuisson, ces études varient aux conditions du traitement en termes de rapport molaire, solution liquide, traitement thermique, et la température de cuisson.

CHAPITRE III Analyse des paramètres de la méthode hydrothermale

Etude de W .Mazouzi et Al:

Préparation du mélange cru par le traitement hydrothermal. Le mélange cru composé de boue de forage et de chaux éteinte avec un rapport molaire $\text{CaO/SiO}_2 = 2$, est mis dans une solution alcaline de KOH (1M), avec un rapport liquide/solide =5. Le mélange liquide obtenu est agité pendant une durée de 4h sous pression atmosphérique et chauffage à 100 °C. La suspension obtenue est filtrée sous vide, puis séchée dans une étuve à 100 °C.

Cuisson du mélange hydrothermal réalise dans un four à moufle à une température de 1100°C, avec une vitesse de chauffage de 10°C/min, suivie d'un refroidissement rapide à l'air.

Etude de M. A. Tantawy et AL :

Eau distillée et du chlorure de baryum de quantité analytique a été utilisé sans purification. Préparation des mélanges cru avec le traitement hydrothermal des fumées de silice et de chaux avec et sans 2% en poids. BaCl_2 a été réalisé comme décrit dans le **tableau III-6**, mélanges de fumées de silice et chaux avec et sans BaCl_2 , en conservant le rapport Ca/Si ou $(\text{Ca}+\text{Ba})/\text{Si}=2$ ont été traités hydro thermiquement à 110 ou 150°C pendant 2 ou 5 heures, des mélange de fumée de silice et chaux et de BaCl_2 ont été ajoutés à eau distillée au rapport liquide /solide =5, chauffé dans un four électrique pour une température appropriée et temps à la fin de processus hydrothermal, le mélange a été retirée dans le four et refroidie. Les produits du traitement hydrothermal a été filtrée lavée avec de l'eau distillée et séchée sous vide. la cuisson a été réalisée par calcination des produits des mélanges cru dans un four électrique à moufle à 600-700°C pendant 3 heure. a la fin du processus de calcination les produits calciné a été refroidi à température ambiante.

CHAPITRE III Analyse des paramètres de la méthode hydrothermale

Tableau III-6 : traitement hydrothermal des mélanges cru pour l'étude de M. A. Tantawy et AL.

Nombre d'expérience	Condition du traitement hydro thermal
1	Chaux, fume de silice traitée à 110°C pendant 2 heures
2	Chaux, fume de silice avec BaCl ₂ traité à 110°C pendant 2 heures
3	Chaux, fume de silice traitée à 110°C pendant 5 heures
4	Chaux, fume de silice avec BaCl ₂ traitée à 110°C pendant 5 heures
5	Chaux, fume de silice traitée à 150°C pendant 2 heures
6	Chaux, fume de silice avec BaCl ₂ traité à 150°C pendant 2 heures
7	Chaux, fume de silice traitée à 150°C pendant 5 heures
8	Chaux, fume de silice avec BaCl ₂ traité à 150°C pendant 5 heures

Etude de Guerrero et AL:

Préparation du mélange cru par le traitement hydrothermal. Le mélange cru composé de cendre volante de charbon à haute teneur en Ca de quantité analytique a été utilisé, est émis dans une solution basique de NaOH(1M) une équivalence a été réalisée dans l'eau déminéralisée à une eau solide comme décrit dans le **tableaux III-7** .en conservant le rapport liquide /solide =3 ce dernier a été activé hydrothermiquement à 100 °C,150°C ,et 200°C pendant 4 heures ,à la fin de processus hydrothermal ,le mélange a été refroidi. Les produits du traitement hydrothermal a été filtrée et séchée.la cuisson a été réalisée par calcination du produit séché de mélange cru dans un four électrique à moufle à 600-700-800-900-1000°C. À la fin du processus de calcination le produit calciné a été refroidi à température ambiante.

CHAPITRE III Analyse des paramètres de la méthode hydrothermale

Tableau III-7 : traitement hydrothermal des mélanges cru pour l'étude de Guerrero et AL.

liquide	Traitement hydrothermal (°C)
NaOH (1M)	100
NaOH(1M)	150
NaOH(1M)	200
Eau déminéralise	100
Eau déminéralise	150
Eau déminéralise	200

III -5-Résultats et discussions :

Etude de W .Mazouzi et Al:

La caractérisation du mélange hydrothermal par DRX (**figure III-1**), montre la présence de silice, de carbonate de calcium, et d'hydroxyde de calcium, qui peuvent donner après cuisson, les minéraux désirés du clinker bélitique. Un début de formation de C-S-H est observé, qui es dû à l'attaque basique de KOH et son effet favorable sur la combinaison entre la portlandite et la silice, ce qui facilite les réactions entre les matières premières pendant la cuisson.

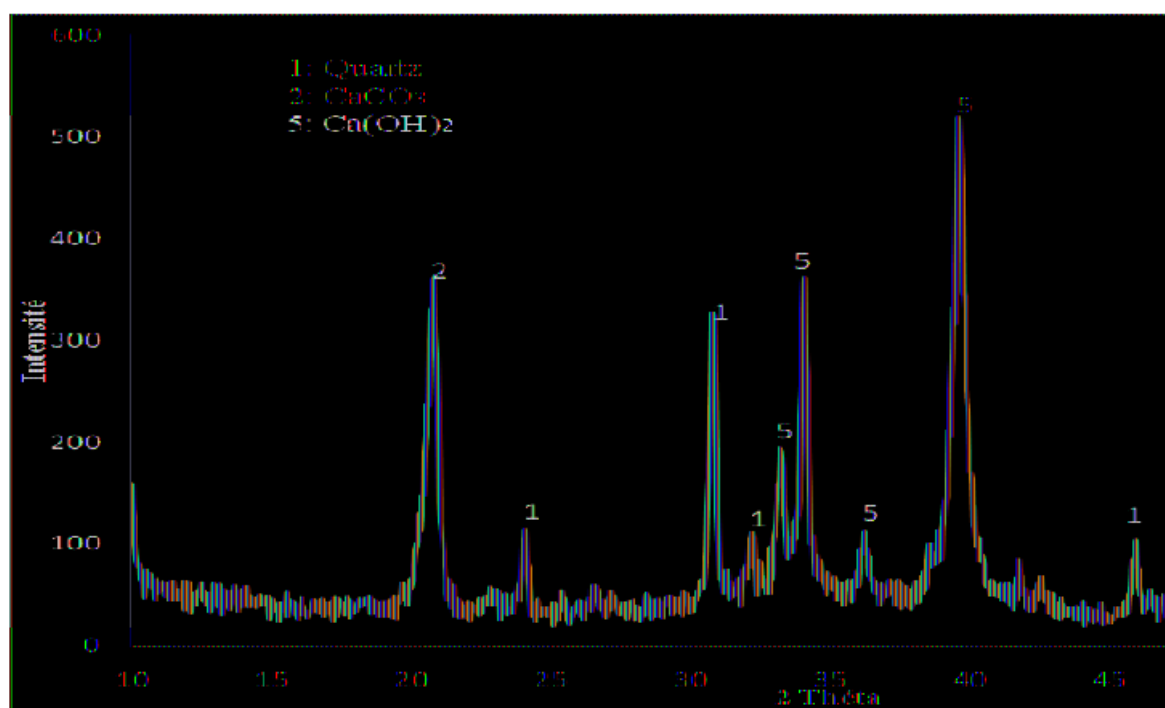


Figure III-1 : DRX du mélange hydrothermale. [20]

CHAPITRE III Analyse des paramètres de la méthode hydrothermale

Après cuisson et refroidissement l'analyse minéralogique par DRX (**figure III-2**), montre que le produit obtenu est un clinker bélitique renfermant les phases réactives de la bélite (α'_L et β -C₂S) et de la chaux libre avec un taux très faible de CaO libre (1,2%), ce qui explique la grande vitesse de combinaison entre CaO et les autres constituants du mélange notamment la silice. Ces caractéristiques seraient à l'origine des propriétés hydrauliques améliorées de ce ciment.

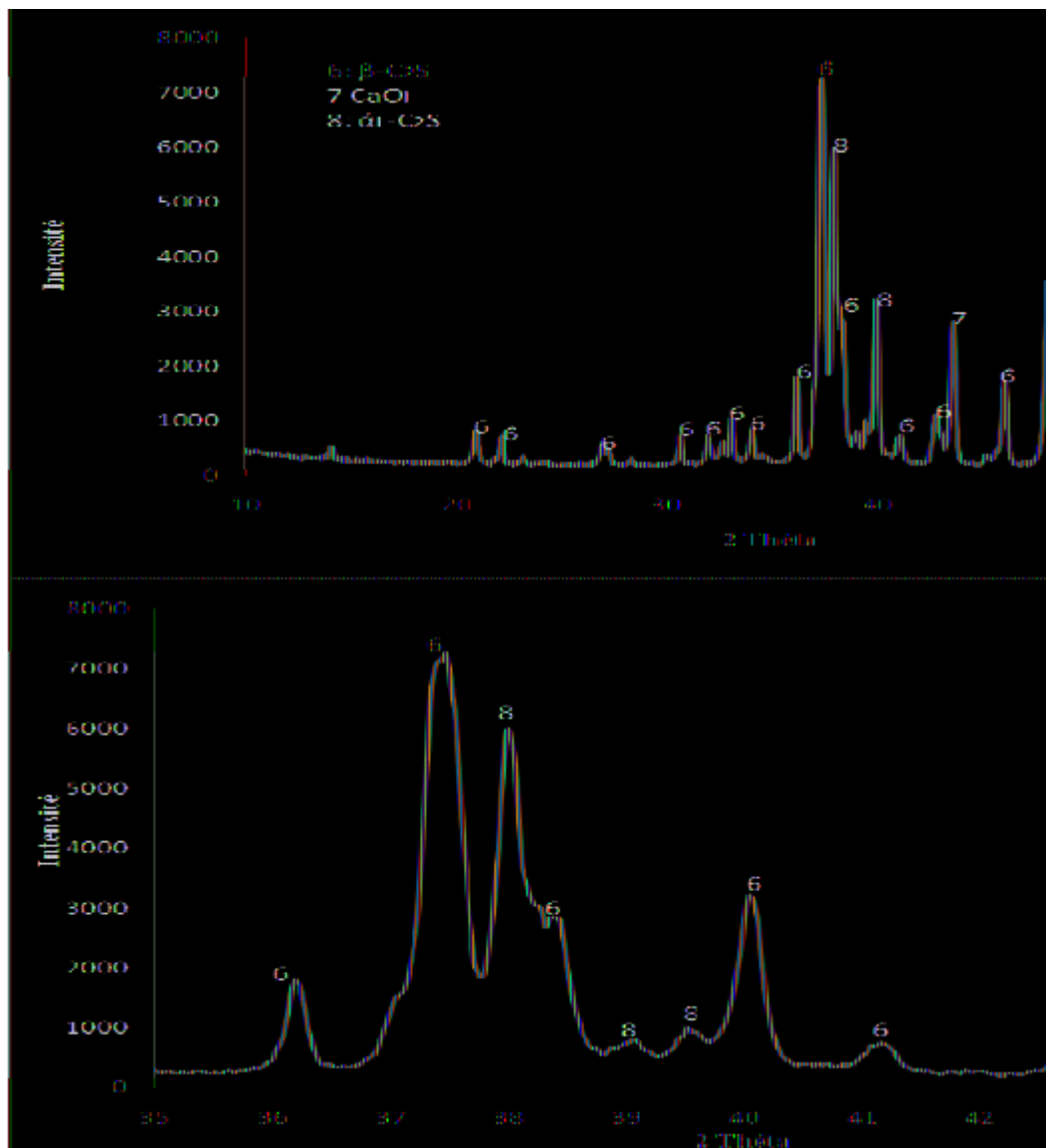


Figure III-2 : DRX du ciment bélitique obtenu à 1100°C. [20]

CHAPITRE III Analyse des paramètres de la méthode hydrothermale

Ce ciment bélitique est caractérisé par une prise assez rapide (**figure III-3**), début de prise à 40 minutes et fin de prise à 100 minutes environ, Cette prisométrie laisse supposer une réactivité hydraulique, Les résultats de DRX de la pâte du ciment bélitique obtenu à 1100°C, après 2, 7 et 28 jours de durcissement formation de C-S-H qui augmente aussi avec l'âge de durcissement et observe cette augmentation montrent l'activité hydraulique de ce ciment.

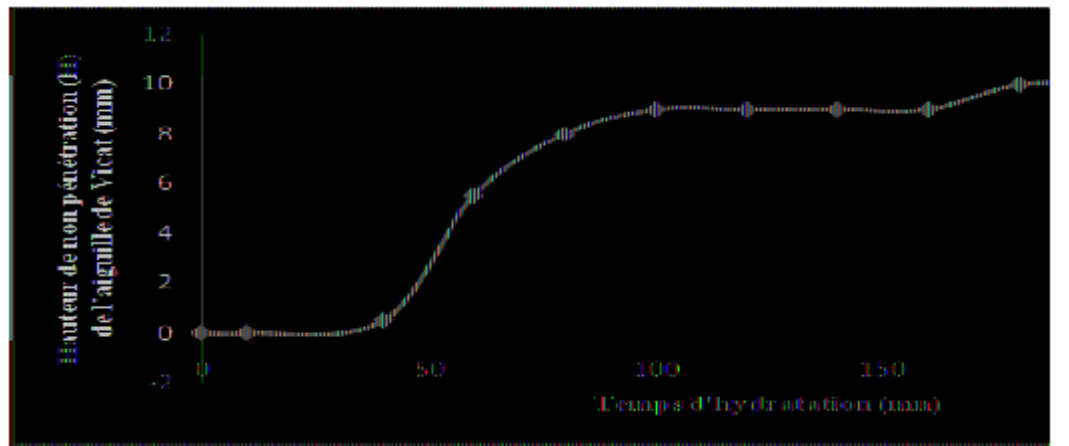


Figure III-3 : essai de réactivité (temps de prise) effectué sur la pâte du ciment bélitique synthétisé. [20]

Etude de M. A. Tantawy et AL :

Les résultats de traite hydro thermiquement à 110 -150°C pendant 2 à 5 heures des mélanges chaux /silice tell que déterminer par spectre IR sont :

Traitement hydro thermal initiale la réaction entre la chaux et la silice réactive conduisant à la formation de silicate de calcium hydrate intermédiaires, silice et la chaux n'ayant pas réagi, la calcite résultant de la carbonations partielle de la chaux non atteinte, l'existence de chaux et de silice n'ayant pas réagi indique que le traitement hydrothermal du mélange chaux /silice ($Ca /Si =2$) à 110°C pendant 2 heure, ne conduit pas la réaction à son terme.

Les résultats IR indique que l'augmentation à la fois de la durée et de la température du traitement hydrothermal, confirmée par la disparition de la chaux et la diminution de la quantité de silice n'ayant pas réagi, de point de vue économique les meilleures conditions (chauffe à 150°C pendant 5 heure).

CHAPITRE III Analyse des paramètres de la méthode hydrothermale

Les résultats de cuisson des mélanges cru tell que détermine par ATG /ADT sont :

Le mélange chaux /silice traité hydro thermiquement à 110°C pendant 5 heure et calciner à 600-700°C pendant 3heures (**figure III-4**), montre que le silicate de calcium hydrate se déshydrate complètement formant α' -C₂S qui se transforme en β -C₂S et /ou γ -C₂S après refroidissement. D'après le spectre IR le C₂S n'apparaît pas clairement dans l'échantillon qui a été calciné à 600°C mais clairement apparaît dans l'échantillon qui a été calciné à 700°C, en général la formation de C₂S a été accompagnée par la libération de chaux ceci confirme les résultats ATG/DTA qui montrent que silicate de calcium hydrate complètement déshydraté formant γ -C₂S à 734°C.

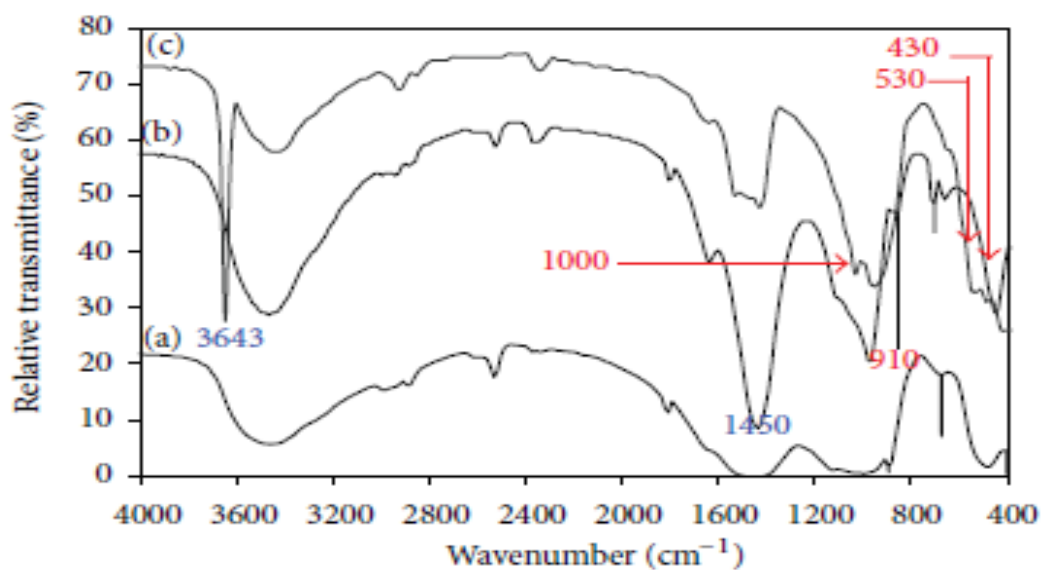


Figure III-4 : spectre IR de mélange de chaux /silice, traité hydro thermiquement à 110°C pendant 5h (a) avant calcination, (b) calciné à 600°C et (c) calciné à 700°C. [21]

CHAPITRE III Analyse des paramètres de la méthode hydrothermale

Le mélange chaux /silice traité hydro thermiquement à 110°C pendant 5 heures calciné à 600-700°C pendant 3 heures silicate de calcium hydrate n'apparaît pas dans l'analyse DRX (**figure III-5**) en raison de sa structure de gel. C₂S n'apparaît pas dans l'échantillon qui a été calciné à 600°C .le mélange de γ -C₂S (grande quantité) et β -C₂S (faible quantité) apparaît dans l'échantillon qui a été calciné à 700°C, cela prouve que β -C₂S n'était pas stabilisé par refroidissement rapide et se transforme en γ -C₂S.

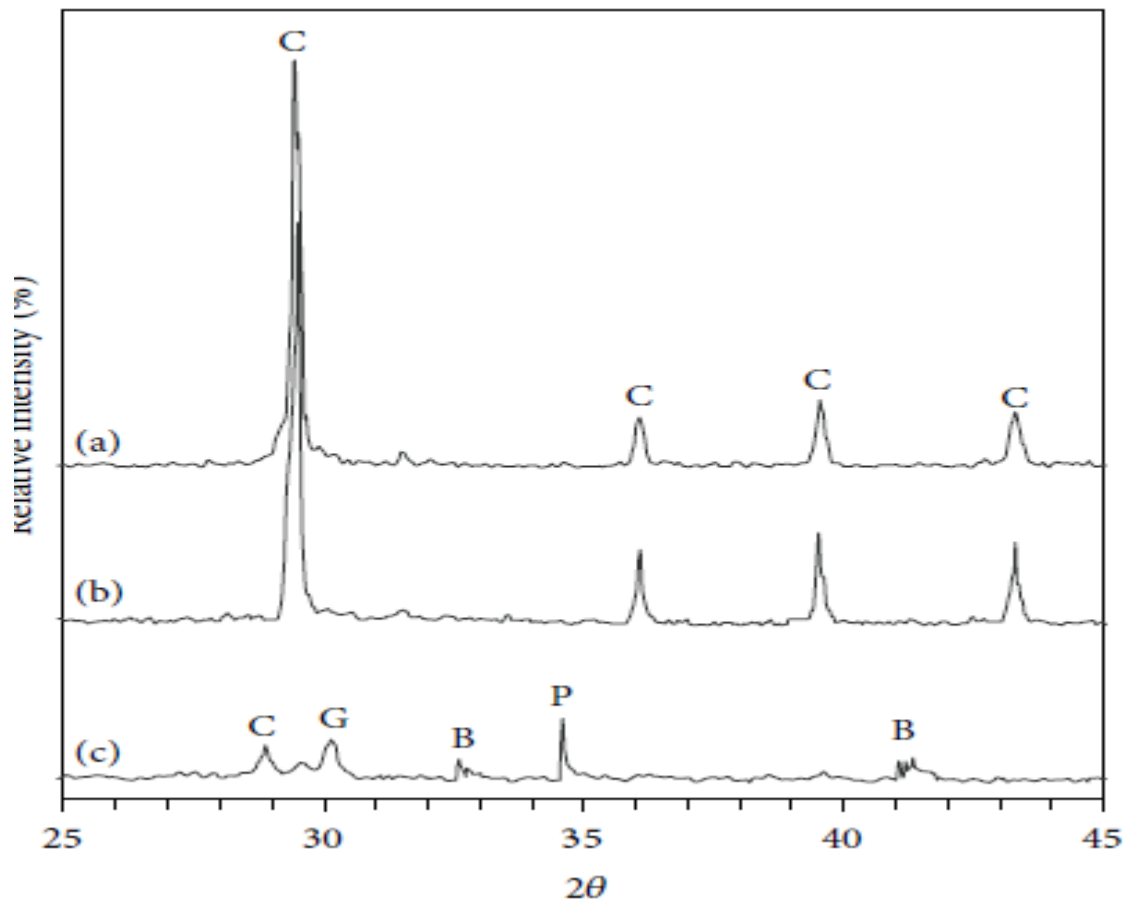


Figure III-5 : modèle DRX d'un mélange de chaux /silice traité hydro thermiquement à 110°C pendant 5 h, (a) avant calcination, (b) calciné à 600°C et (c) calciné à 700°C(ou C est calcite, P est la portlandite, G est γ -C₂S, B est β -C₂S. [21]

CHAPITRE III Analyse des paramètres de la méthode hydrothermale

Le mélange de (BaCl₂+chaux)/silice traité hydro thermiquement à 110°C pendant 5 heure calciné à 600-700°C pendant 3 heures (**figure III-6**), dans ce cas le mélange de β -C₂S (grande quantité) et γ -C₂S (faible quantité) apparait dans l'échantillon qui a été calciné à 700°C cela indique que β -C₂S a été stabilise par des ions Ba²⁺avec des faible transformations en γ -C₂S. En d'autre termes les ions Ba²⁺remplacent atomes de calcium et /ou de silicium et donc il stabilise la structure de la bélite et empêche la transformation de β -C₂S en γ -C₂S.

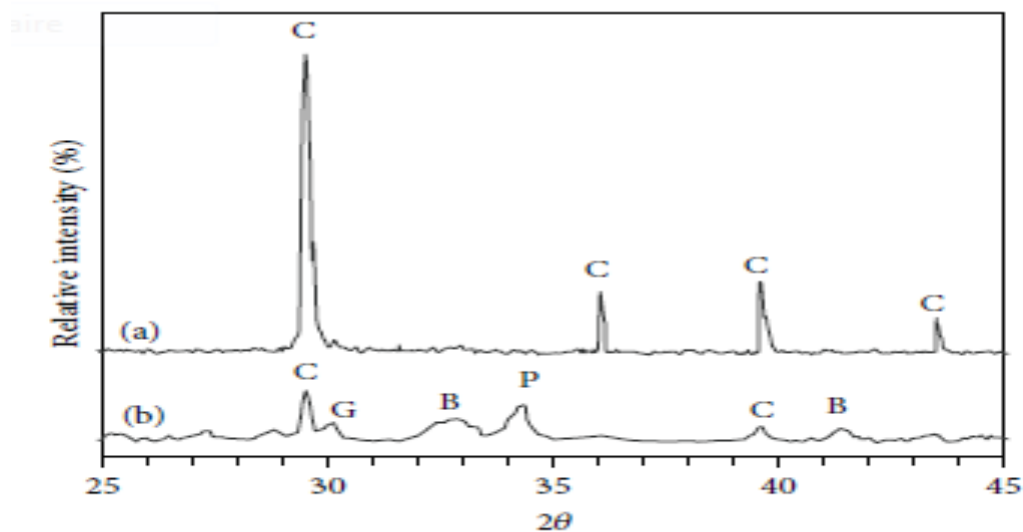


Figure III-6 : modèle DRX d'un mélange la chaux +BaCl₂/silice traité hydro thermiquement à 110°C pendant 5 h puis calciné pendant 3 h, à (a) 600°C et (b) 700°C (ou C est la calcite, P est la prtlandite, G est γ -C₂S et B est β -C₂S. [21]

CHAPITRE III Analyse des paramètres de la méthode hydrothermale

Les analyse de MEB (**figure III-7**) montrent que Le mélange de fumée de silice et de chaux traité hydro thermiquement à 110°C pendant 2heure contiennent peu de silicate de calcium hydrate de faible densité, d'autre part les mélange traités hydro thermiquement à 110°C pendant 5 heures contiennent une plus grand quantité de silicate de calcium hydrate de faible densité, la morphologie de silicate de calcium hydrate change considérablement avec le relèvement de la température du traitement hydrothermal.

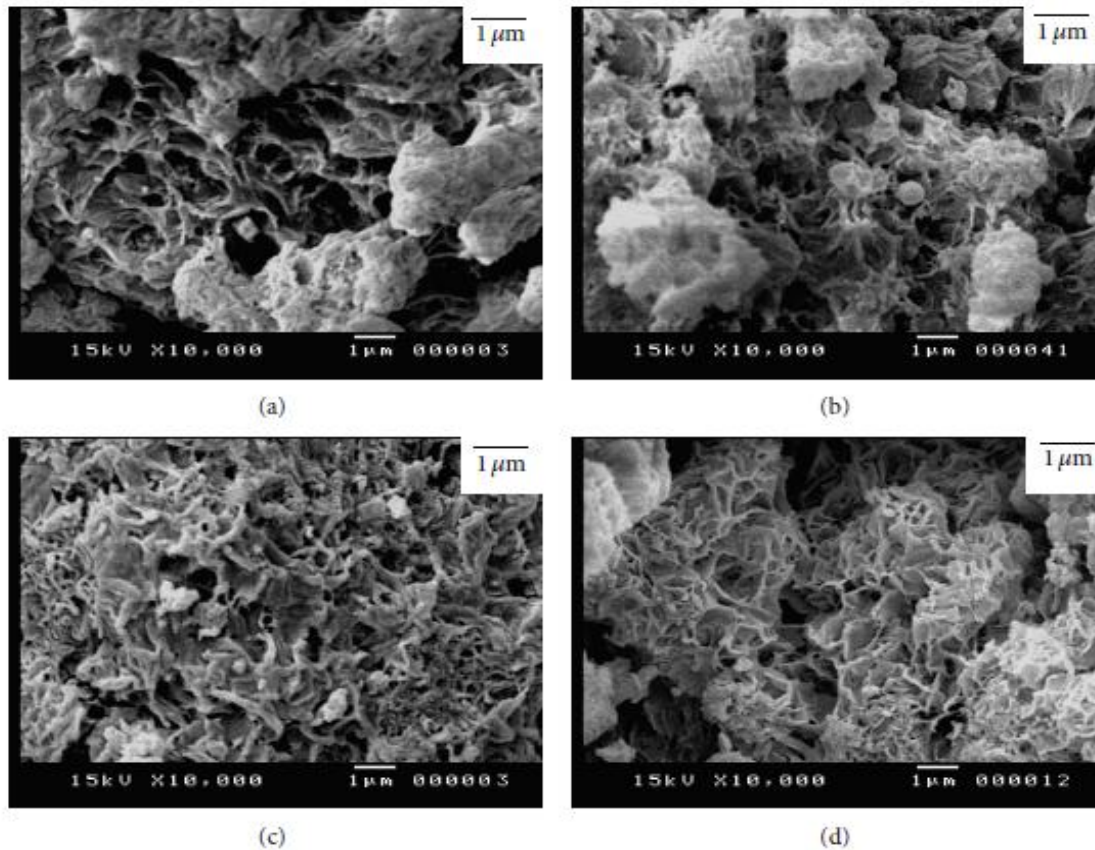


Figure III-7 : micrographies MEB d'un mélange de fumée de silice et de chaux traité hydro thermiquement à 110°C pendant (a) 2 h sans BaCl₂, (b) 2 h avec BaCl₂ et (c) 5 h sans BaCl₂ et (d) 5 h avec BaCl₂. [21]

Les mélanges de fumées de silice et de chaux qui ont été traitées hydrothermiquement à 150°C pendant 2-5 heures avec /sans BaCl₂ (**figure III-8**), l'addition contient grande quantité de silicate de calcium hydrate de courte fibreuse de haute densité.

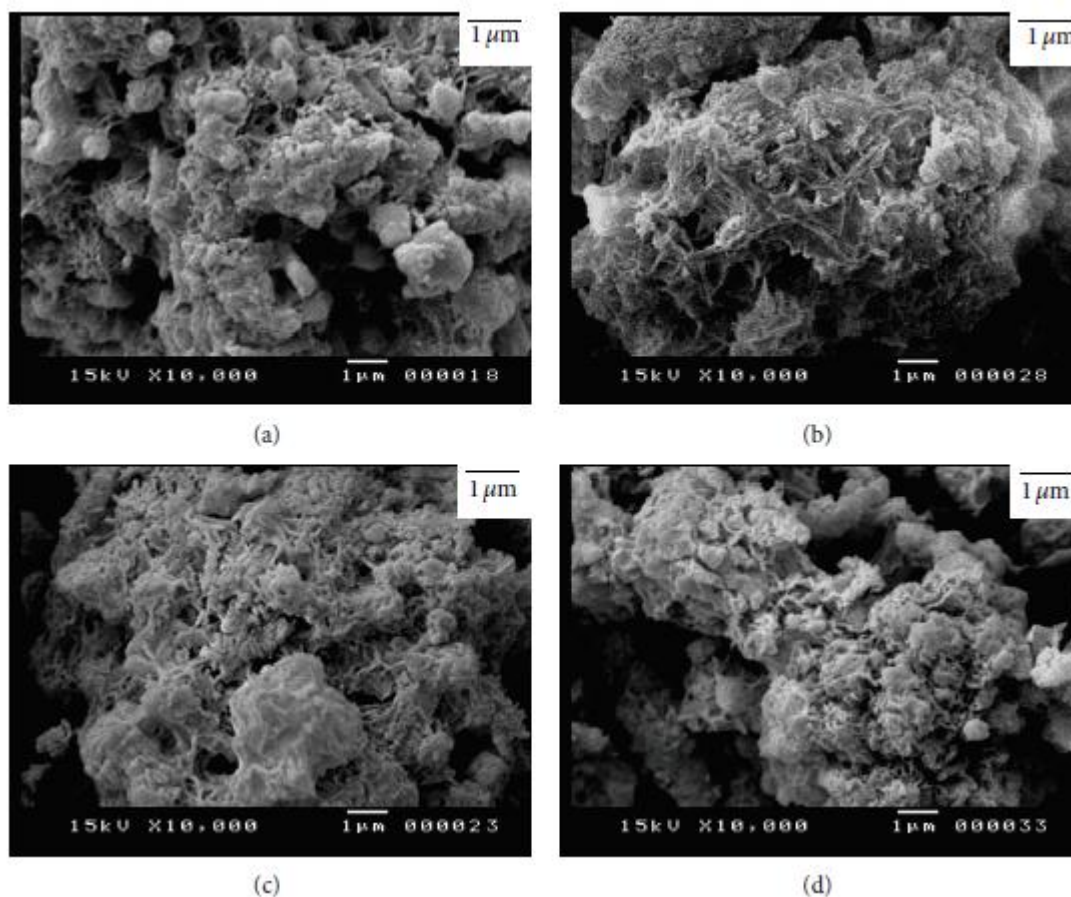


Figure III-8 : micrographies MEB d'un mélange de fumée de silice et de chaux traité hydrothermiquement à 150°C pendant (a) 2 h sans BaCl₂, (b) 2 h avec BaCl₂, (c) 5 h sans BaCl₂ et (d) 5 h avec BaCl₂. [21]

Les mélanges de fumées de silice et de chaux par voie hydrothermal traité à 110°C pendant 2-5 heures après avoir été calciné à 600-700°C (**figure III-9**), selon les résultats ATG/ADT, les mélanges qui ont été calciné à 600°C contiennent du silicate calcium partiellement déshydraté de morphologie semblable au verre. Sur d'autre part des mélanges de fumée de silice et de chaux qui étaient calcinés à 700°C contiennent de fins cristaux de β-C₂S, la quantité de ses cristaux fins nettement augmenté en cas de mélange de fumée de silice et de chaux avec BaCl₂ cela confirme les résultats d'ATG/ADT.

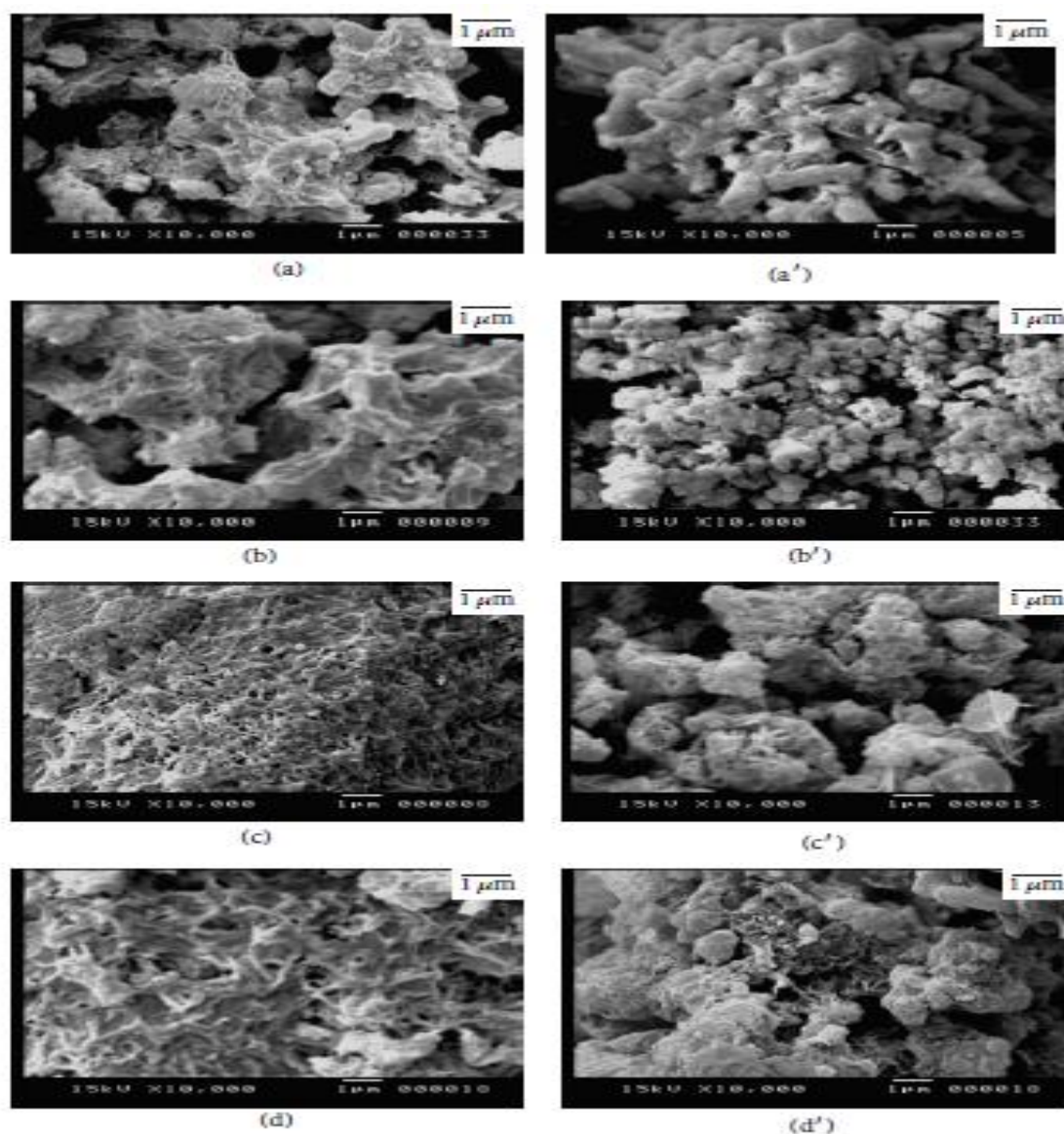


Figure III-9 : micrographies MEB du mélange de fumée de silice et de chaux représenté sur la figure III-7 après avoir été calciné à 600°C (droite) ,700°C (gauche). [21]

D'après les résultats de MEB des mélanges de fumée de silice et de chaux traitées hydrothermiquement à 150°C pendant 2-5 heures (**figure III-10**), après avoir été calciné à 600°C contiennent encore de silicate de calcium partiellement déshydraté de morphologie semblable au verre.

La quantité de fins cristaux β -C₂S formé dans les mélanges qui ont été calcinés à 700°C n'est pas affectée par l'élévation de la température du traitement hydrothermal même en présence de BaCl₂.

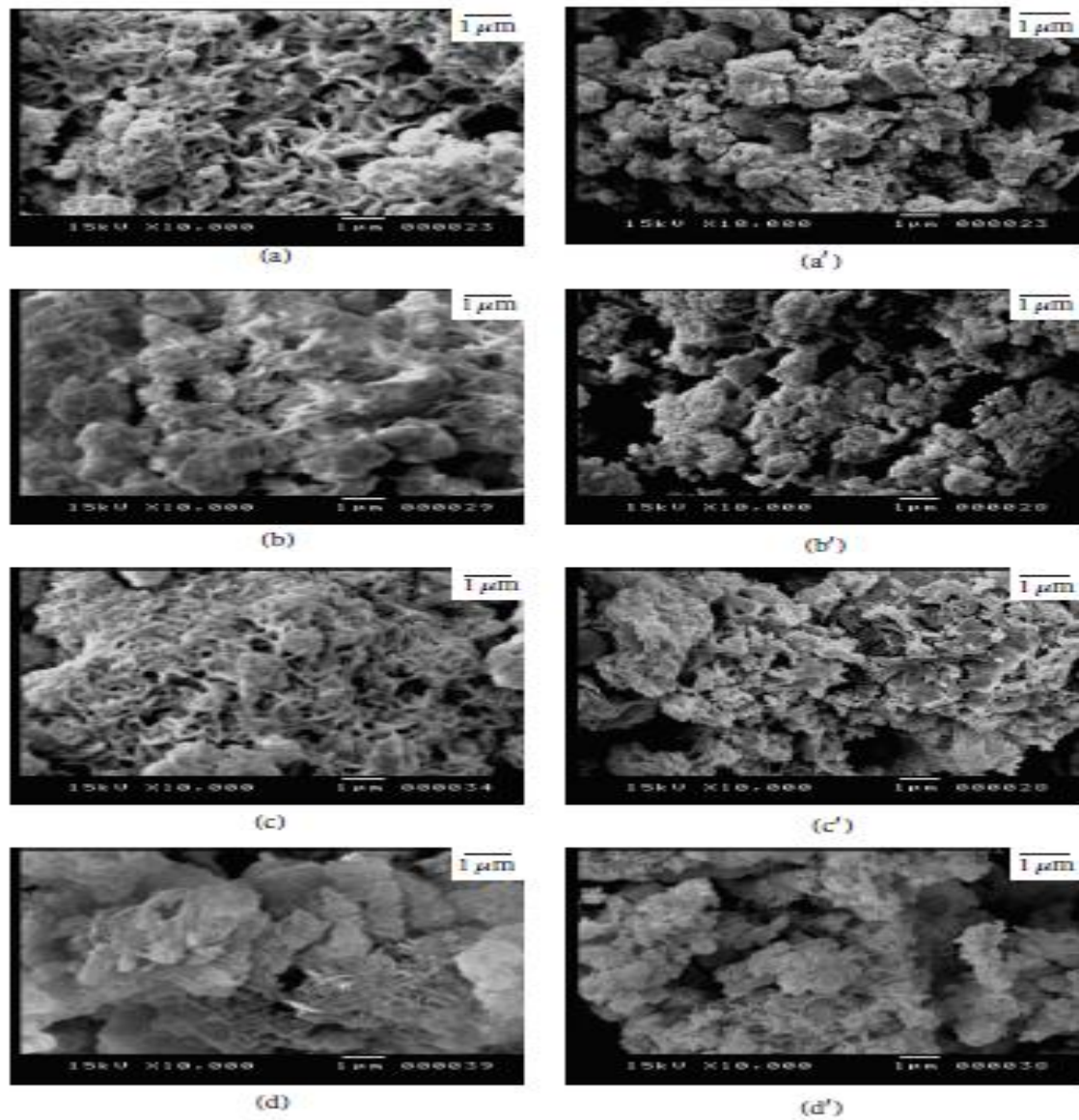


Figure III-10 : micrographies MEB du mélange de fumée de silice et de chaux représenté sur la figure III-8 après avoir été calciné à 600°C (droite) ,700°C (gauche). [21]

Etude de Guerrero et AL:

Résultats du Traitement hydrothermal des cendres volantes :

La modification des cendres volantes de départ suite au traitement hydrothermal dans l'eau et le NaOH peuvent être vu dans la (**figure III-11**).

d'après les résultats de diffraction des rayons X, les principaux composés cristallins de départ les cendre sont les suivants : calcite (CaCO_3), ettringite ($\text{Ca}_6\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3(\text{OH})_{12} \cdot 26\text{H}_2\text{O}$), aluminat de monosulfocalcium hydrate ($\text{Ca}_4\text{Al}_2(\text{SO}_4)\text{O}_6 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$), gypse ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$), et quartz (SiO_2). bien que le rapport molaire $\text{CaO} / \text{SiO}_2$ des cendre volant soit de 2,1.

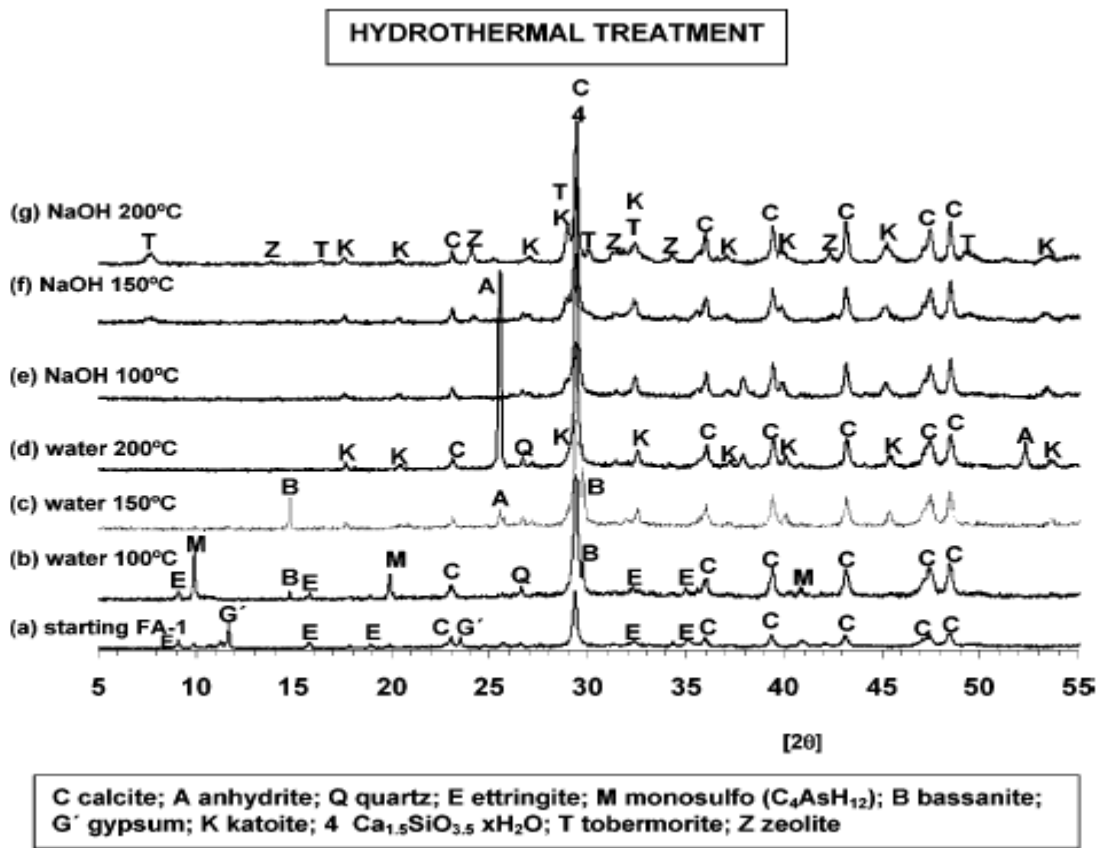


Figure III-11 : évolution des diagrammes de diffraction des rayons X des cendres volantes de départ après différents traitements hydrothermaux dans l'eau et 1M de solution NaOH. [22]

CHAPITRE III Analyse des paramètres de la méthode hydrothermale

18% de CaO était carbonaté probablement dû à la météorisation lors d'une exposition ambiante à l'extérieure de la station thermique, la teneur en CaCO₃ était de 32,1% (selon analyse thermogravimétrique dans l'échantillon précieusement sèche à température ambiante), cela signifie que 18% du CaO du CaCO₃ sera probablement pas réactive pendant le traitement hydrothermal, en raison du fait que la calcite est un composé stable. Une voie possible pour éviter ce fait pourrait être de chauffer préalablement les cendre volante pour décomposer la calcite et obtenir de la chaux libre réactive.

Lorsque les cendre volante sont traitées hydrothermiquement dans de l'eau déminéralisée à 100°C (**figure III-11(b)**), gypse transformé en basanite et la quantité d'aluminate de monosulfocalcium augment probablement en raison de la formation de gel CSH, à 150°C (**figure III-11 (c)**), la quantité de basanite a augmenté avec la disparition de l'ettringite et l'aluminate de monosulfocalcium l'anhydrite insoluble avec la katoite commence à apparaître à 200°C (**figure III-11 (d)**), basanite déshydraté conduisant à la formation massive de l'anhydrite susmentionné.

Dans le cas du traitement hydrothermal en solution NaOH(1M), la différence principale est l'absence de composés sulfates cristallin et la formation de tobermorite d'aluminium qui commence à être détecté à 150°C (figure III-10 (f)). Et sodalite de type zéolite qui est formée à 200°C (**figure III-11 (g)**), cette différence a été confirmées par IR.

CHAPITRE III Analyse des paramètres de la méthode hydrothermale

Dans le cas de cendre volante non traitées (**figure III-12(a)**) la vibration du groupe OH produit les bandes centrée à 3678 et 3633 cm^{-1} la vibration de l'eau du réseau à 3450 cm^{-1} et 1660 cm^{-1} .

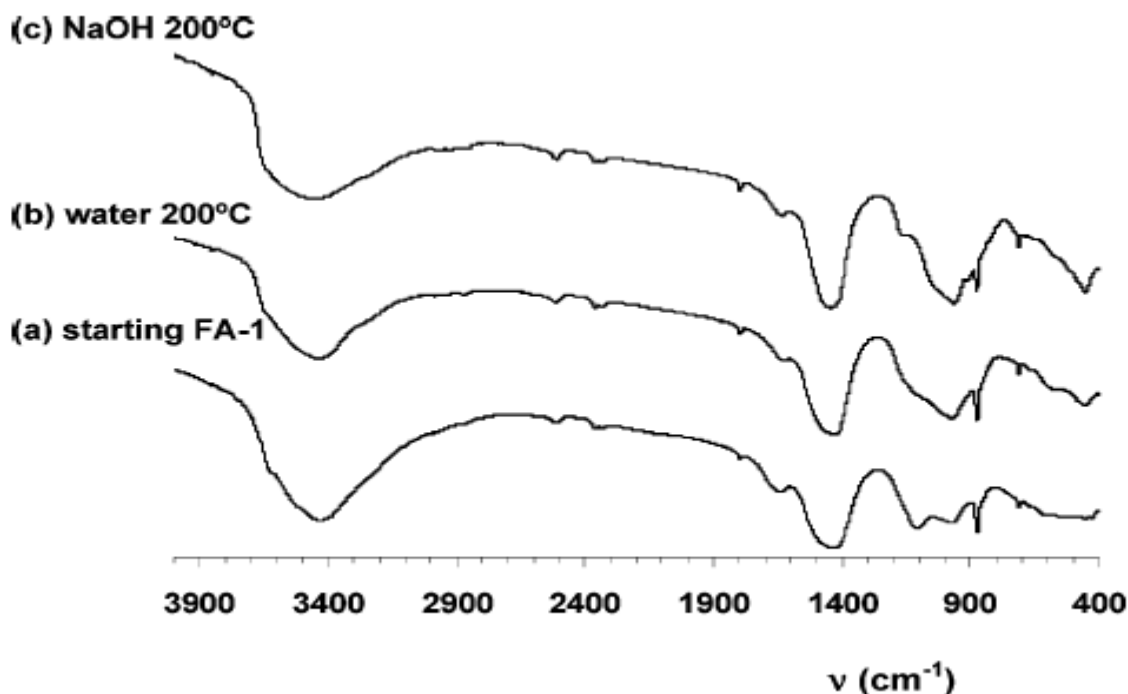


Figure III-12 : évolution du spectre IR de départ des cendres volantes après son traitement de NaOH (1M) à 200°C. [22]

Groupe $[\text{CO}_3]^{2-}$ produit les bandes centrée à 1450 cm^{-1} et 877 cm^{-1} , la bande apparaissant à 1130 cm^{-1} est due à la vibration du groupe $[\text{SO}_4]^{2-}$, et la bande à 990 cm^{-1} est due à la vibration des groupe $[\text{SiO}_4]^{4-}$ et $[\text{AlO}_4]^{5-}$, après traitement hydrothermal dans l'eau à 200°C (**figure III-12(b)**), le changement principale se produit dans la bande à 1130 cm^{-1} qui se transforme, alors que l'intensité de la bande à 990 cm^{-1} augmentait (probablement par l'apport de gel CSH). Lorsque le traitement hydrothermal est en NaOH à 200°C (**figure III-12(c)**), l'intensité de la bande $[\text{SO}_4]^{2-}$ à 1130 cm^{-1} fortement diminue alors que l'intensité de la bande à 990 cm^{-1} attribuée à la vibration des groupes $[\text{SiO}_4]^{4-}$ et $[\text{AlO}_4]^{5-}$, de la zéolite tobermorite et de la katoite.

CHAPITRE III Analyse des paramètres de la méthode hydrothermale

La calcite augment est restée quel que soit les conditions de traitement à l'hydrothermal, la teneur en calcite était détermine par analyse thermogravimétrique à partir de la perte de poids produite entre 500°C et 1000°C et la teneur en eau combinée de celle produite entre 25°C et 500°C (figure III-13).

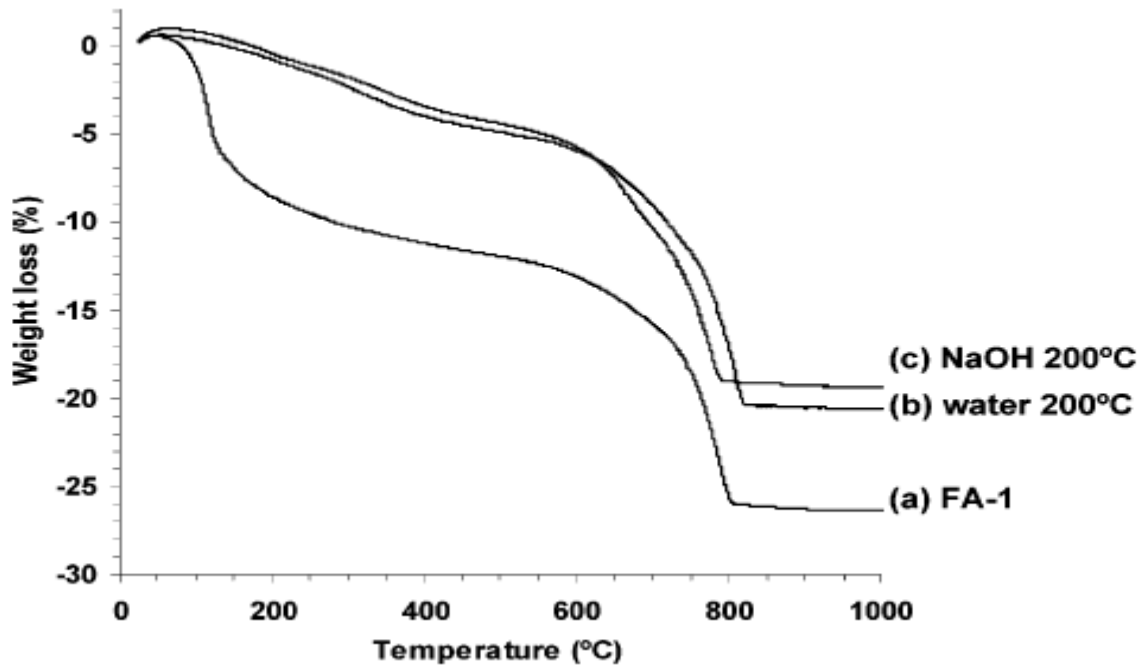


Figure III-13 : évolution des courbes TG des cendres volantes de départ après son traitement hydrothermal dans l'eau et NaOH à 200°C. [22]

CHAPITRE III Analyse des paramètres de la méthode hydrothermale

Résultats de la cuisson :

A 700°C (**figure III-14**) : dans toutes les conditions les phases hydratées ont disparu, à cette température un halo amorphe est apparu, qui pourrait correspondre à certaines des variétés Ca_2SiO_4 , probablement $\alpha'_L\text{-C}_2\text{S}$. L'intensité de la réflexion anhydre augmentait avec la température d'activation hydrothermale. Dans le traitement des échantillons au NaOH aucun anhydrite n'est apparu le halo amorphe a diminué (**figure III-14(d-f)**), et la zéolite déshydraté est détectée à 150-200°C (**figure III-14(e-f)**).

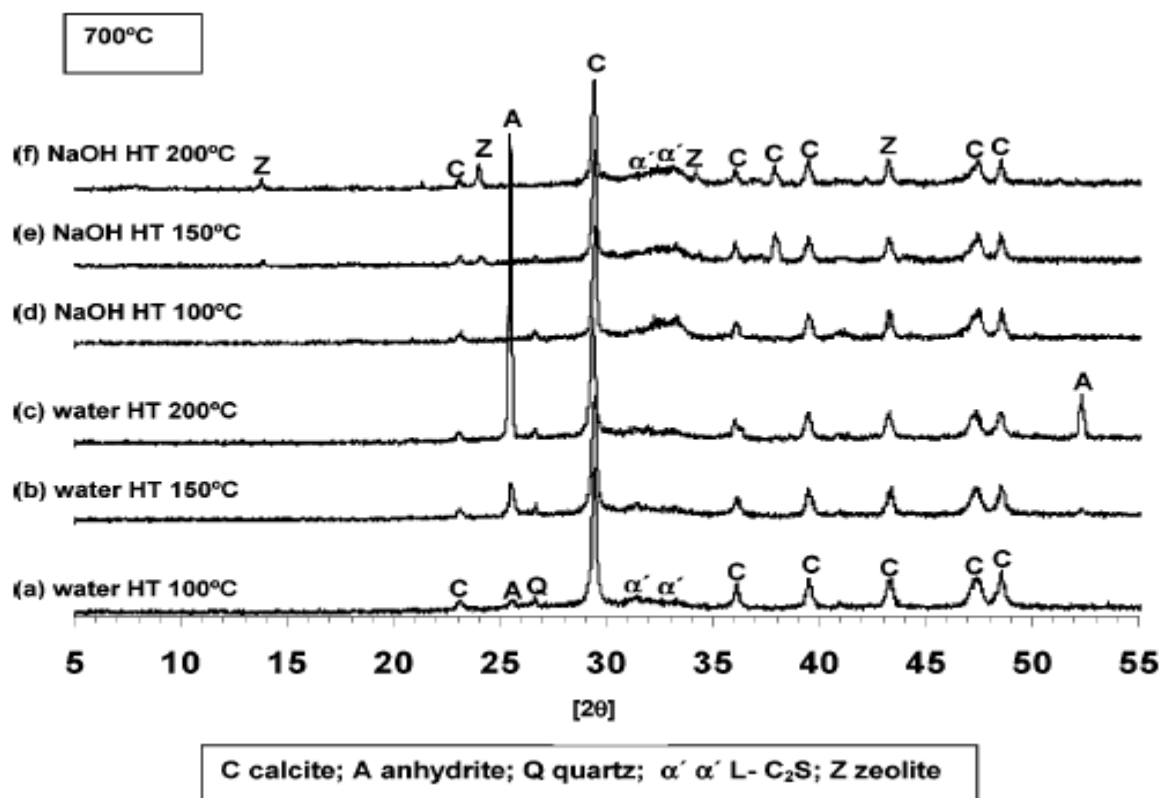


Figure III-14 : diagramme de diffraction des rayons X des précurseurs de cendres volantes de ciment chauffés à 700°C. [22]

CHAPITRE III Analyse des paramètres de la méthode hydrothermale

A 800°C (figure III-15) : à cette température α' -L-C₂S de la variété bélite se forme et commence à apparaître sous forme de chaux (CaO) issue de la décomposition de calcite, l'anhydrite est restée non chargée dans le cas du traitement hydrothermal à NaOH (figure III-15(d-f)). L'intensité de la réflexion α' -L-C₂S est plus élevée par rapport à un échantillon équivalent traité dans l'eau alors que la réflexion de la calcite est plus faible dans les deux cas, la température optimale du traitement hydrothermal semblent être de 200°C ou le maximum de α' -L-C₂S et le minimum de calcite et de chaux sont obtenus. L'intensité maximal de α' -L-C₂S est éteinte pour l'échantillon hydrothermal traité à NaOH à 200°C qui est environ qui est fois supérieure à celle obtenue lorsque le traitement hydrothermal est dans l'eau à 200°C. Ce fait se reflète dans la résistance mécanique à la compression correspondant.

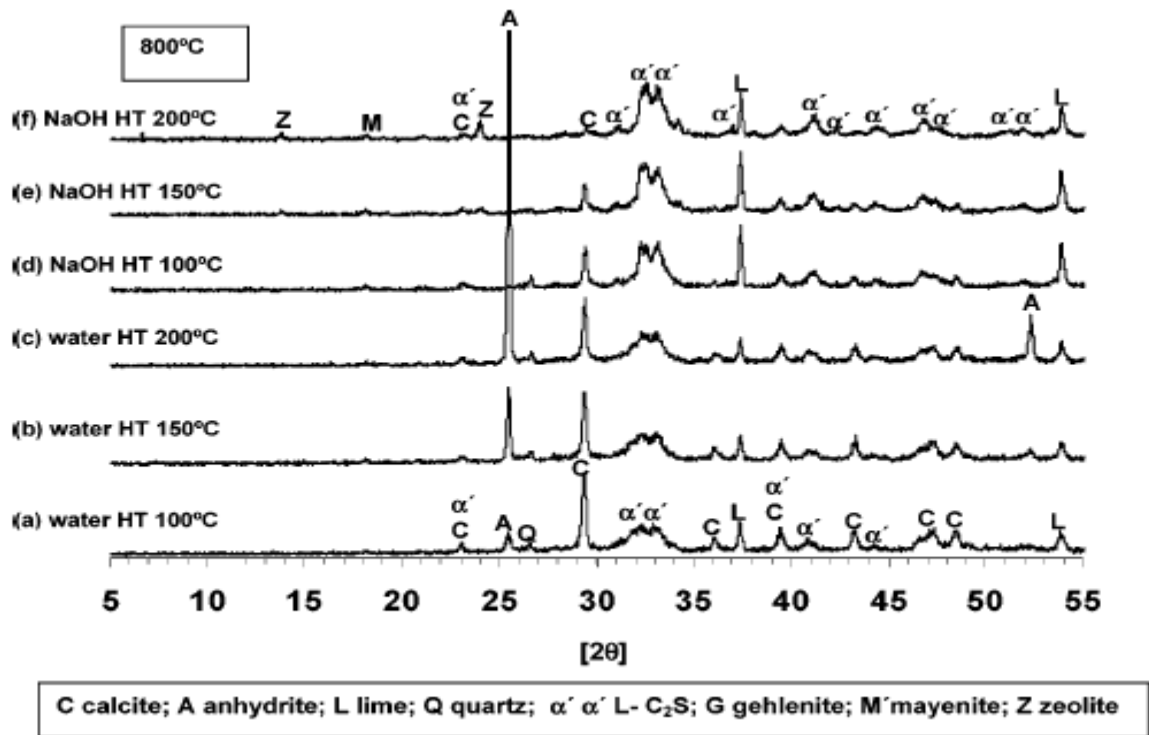


Figure III-15 : diagramme de diffraction des rayons X des précurseurs de cendres volantes de ciment chauffés à 800°C. [22]

CHAPITRE III Analyse des paramètres de la méthode hydrothermale

A 900°C (figure III-16): le principale changement observe à cette température est la formation de gehlenite, ainsi que des traces β -C₂S, de mayénite ont également été détecté .la calcite a disparu et l'intensité de la réflexion de la chaux à augmenter.

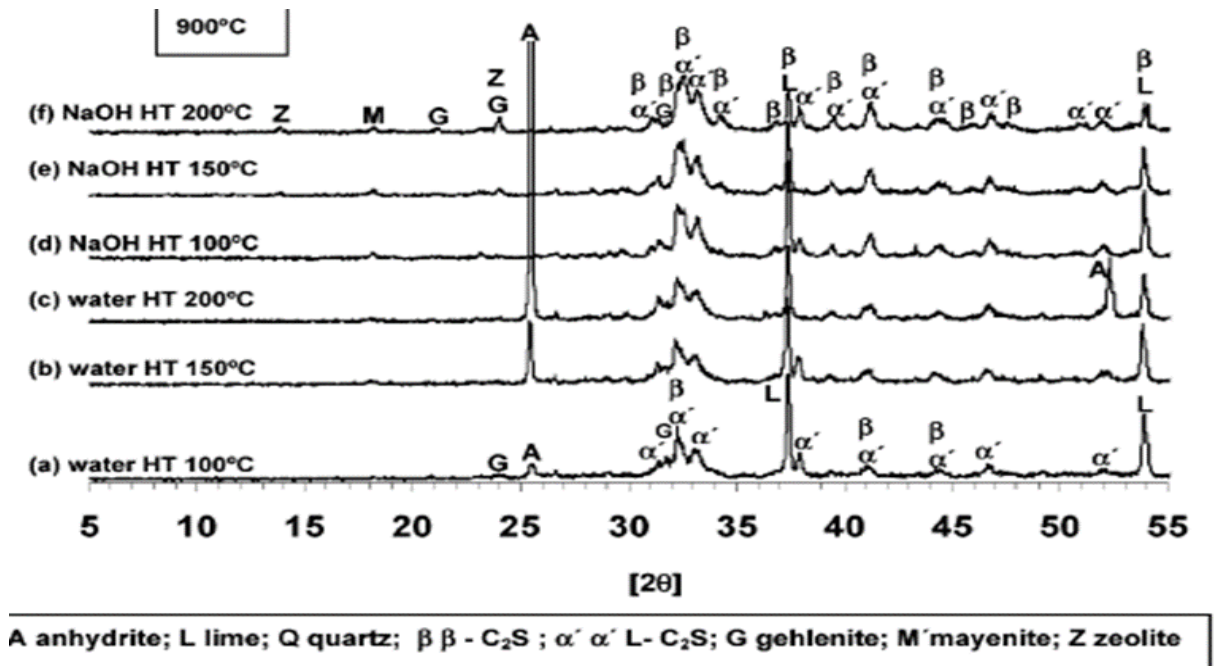


Figure III-16 : diagramme de diffraction des rayons X des précurseurs de cendres volantes de ciment chauffés à 900°C. [22]

A 1000°C (figure III-17): l'intensité de la gehlénite et du β -C₂S à augmente avec l'apparition de CaAl₂O₄. L'évolution semi-quantitative avec la température de chauffe des phases cristallines détectées à partir de la DRX. bien que la quantité la plus élevée de variété bélite soit atteinte à 900°C, néanmoins la teneur en chaux est le maximum pour l'échantillon traite dans l'eau ,en outre une quantité considérable de gehlenite est forme .la chaux libre et la gehenite ne sont pas souhaitables car la gehlenitea une faible activité hydraulique et la chaux peut produire une expansion pendant l'hydratation .par conséquent nous avons conclu que la température de chauffage de 800°C est l'optimum pour obtenir le clinker de ciment bélite optimal.

CHAPITRE III Analyse des paramètres de la méthode hydrothermale

La surface BET diminuait à mesure que la température de chauffage augmentait en raison du frittage des particules. Le clinker de ciment bélite optimal synthétisé à 800°C, à une surface de 10m/g et 12m/g pour un traitement hydrothermal antérieure dans l'eau et NaOH. Respectivement ces valeurs élevées ont une contribution important à la réactivité respective avec l'eau.

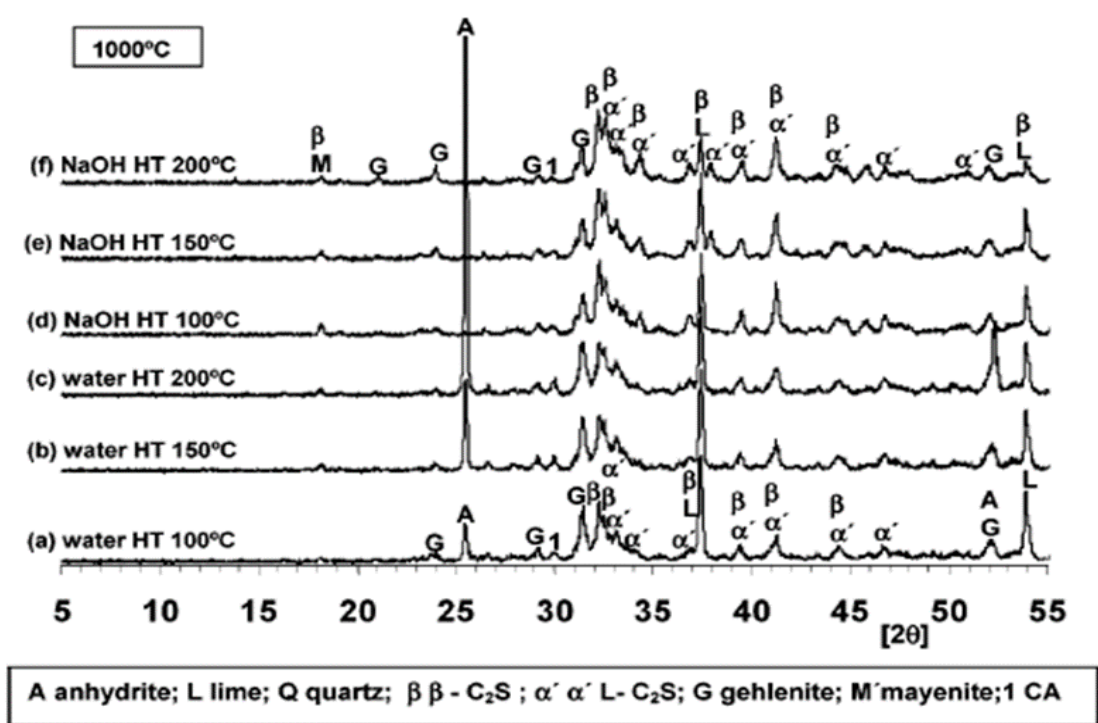


Figure III-17 : diagramme de diffraction des rayons X des précurseurs de cendres volantes de ciment chauffés à 1000°C. [22]

III -6-Analyse des résultats :

On trouve que le principal produit obtenu après cuisson des mélanges cru des études précédentes et les forme réactive (α' et β -C₂S) de la bélite, qui ce produit à des différents températures de cuisson.

L'analyse des résultats des études précédent décrit, ont permet d'établir que la nature de la matière première à vais influencer faiblement sur la nature des phases stabilise.

L'augmentation de la température et du temps de traitement hydrothermale ont permis de diminuer la température de cuisson nécessaire à la formation des phases (α' et β -C₂S) de la bélite réactif, l'utilisation de minéralisateur aux niveaux de traitement hydrothermal à montre que le NaOH plus efficace que le KOH.

Selon les résultats des études de W. Mazouzi et Al, A. Guerrero et AL, l'attaque basique de solution alcalin aider à facilite les réactions de départ.

On peut dire selon le résultat d'étude de M. A. Tantawy et AL que l'incorporation des ions étrange dans le mélange cru tel que Ba²⁺ conduit à la stabilisation de la forme β -C₂S est empêcher sa transformation en γ -C₂S, qui stabilise la structure de la bélite.

Conclusion :

De l'analyse des articles précédents on peut conclure que la méthode hydrothermale permet les stabilisations des phases réactives de la bélite.

L'utilisation des minéralisateurs a permis la diminution des températures de calcination

Les différents minéralisateurs utilisés ont eu des effets comparables sur les phases stabilisées et différentes sur la température de calcination.

Conclusion
générale

Conclusion générale

Ce travail s'est concentré sur l'analyse des paramètres de la méthode hydrothermale pour la synthèse du ciment bélitique.

Au terme de cette analyse assez riche j'ai pu tirer les conclusions suivantes :

- Le ciment est le matériau de noble utilise dans la construction, il est fabriqué à partir d'un mélange de chaux et d'argile qu'il appelé ciment portland. Les produits à base de ciment Portland sont le fruit d'une technologie simple et d'une science complexe.
- L'augmentation de la quantité de la bélite dans le ciment conduit à une nette réduction de la température d'obtention de ce dernier, et principalement à la réduction des émissions de CO₂.
- Le traitement hydrothermale joue un rôle important dans la stabilisation des phases réactive (α_L , β -C2S) du ciment bélitique, est influé sur la température de cuisson, de même pour l'addition des ajouts chimiques.

Références bibliographiques

Références bibliographiques

- [1] S. Belmenaouar, recherche Bibliographique Sur La Valorisation De Métakaolin dans les matériaux de construction, Université Mohamed Boudiaf - M'sila, année 2015/2016.pages 1, 18, 25, 27, 30, 34,38.
- [2] M. Renault, Calcination des déchets industriels : synthèse de ciment et stabilisation/solidification des résidus de combustion .thèse doctorat, université d'Artois, année 2017. Pages 40,41.
- [3] G. C. Bye,portland Cement: Composition, Production and Properties, thomas telford. Pages 1,5,12,15,30,31,32,33,38,40,54.
- [4] A. Benguedouar, Synthèse et caractérisation de silicates de calcium hydrates (C.S.H) hybrides, Mémoire Magister en chimie, Université Mohamed Boudiaf-M'sila, année 2013. Pages 15, 16, 17, 18, 22, 34, 35, 36, 37,38.
- [5] C. CHRISTOPHE, L'industrie du ciment ; Données générales, Ecole thématique : matériaux cimentaires, Holcim, 21 au 24 septembre 2008. Pages 17,69.
- [6] C. Laurent, Synthèse de la formation géologique du parc national du Mercantour, juin 2000. Pages 7, 15,12.
- [7] A. Sidi Aïssa, L. SidiYakoub, Optimisation du taux des incuits pour la fabrication de ciment CPj CEM I A/42,5. Diplôme d'ingénieur, Université Abou-BakrBelkaïd, année 2007/2008. Pages 4.
- [8] N. Bouzidi. Influence des impuretés des kaolins sur les propriétés des produits de cuisson, thèse doctorat université de Bejaia, année 2012. Pages 18.
- [9] C. Guérandel,Etude de la qualité du piégeage des matières organiques par la matrice cimentaire vis-à-vis de la lixiviation,l'Université Paul Verlaine – Metz,thèsedoctorat, année 2009. Pages 13, 15, 24, 26, 27, 35.
- [10]<https://www.toutsurlebeton.fr/le-ba-ba-du-beton/le-ciment-composition-et-fabrication/>

Références bibliographiques

- [11] W. Mazouzi, étude des propriétés minéralogiques et physico-mécaniques d'un ciment bélitique fortement réactif obtenu à basse température par la méthode hydrothermale, diplôme magister, université des sciences et de la technologie d'Oran – Mohamed Boudiaf, année 2011. pages 2, 15, 21, 22, 29, 30.
- [12] Lea's Chemistry of Cement and Concrete. [Peter Hewlett](#) Elsevier, Pages 105, 133, 134, 135, 154, 256, 271.
- [13] Portland Cement Paste and Concrete. [Itzhak Soroka](#) Macmillan International Higher Education, 10 nov. Pages 2, 3, 4, 9, 24, 25, 32.
- [14] N. Maanane, Effet de l'activation chimique et mécanique sur les ciments fabriqués en Algérie, aux moyens de plan d'expérience, Mémoire Master Académique. Année 2017/2018. Pages 21, 23.
- [15] S. Bouregaya, Synthèse d'un ciment alitique à moindre impact environnemental à partir de vase de barrage et utilisant le sulfate de zinc comme minéralisateur, université de Toulouse, université de Mohamed Boudiaf USTO-ORAN, thèse doctorat année e 2018. Pages 26, 27, 31, 32, 40, 43.
- [16] H.F.W. Taylor, Emeritus Professor of Inorganic Chemistry. Cement chemistry 2nd edition. First published 1990 by Academic Press Thomas Telford edition published 1997. Pages 32, 37, 47, 74, 70, 125, 173.
- [17] W. Kurdowski. Cement and Concrete Chemistry, Springer Science & Business, 24 avr. 2014. Pages 109, 137, 140, 142, 152.
- [18] M. Abdellah, synthèse et caractérisation d'un ciment bélitique riche en α_1 -C₂S et de haute réactivité hydraulique, mémoire de magister, université des sciences et de la technologie d'Oran Mohamed Boudiaf, année 2009/2010. Pages 29, 56, 57, 59, 60.
- [19] w. Mazouzi, synthèse d'un nouveau ciment bélitique fortement réactif à partir de mélanges de déchets industriels et étude de ses propriétés hydrauliques, thèse doctorat, université des sciences et de la technologie d'Oran Mohamed Boudiaf, année 2016. Pages 29, 30, 31, 32, 33, 34, 35, 37, 42, 43, 44.

Références bibliographiques

- [20] W. Mazouzi, L.Kacimi, M. Cyr, C. Pierre, Synthèse d'un clinker bélitique réactif à partir d'un mélange de déchets industriels, réalisé en collaboration avec le Laboratoire Matériaux et Durabilité des Construction (LMDC), INSA- Toulouse- France, Rencontres Universitaires de Génie Civil. Tlemcen, 29 au 31 Mai 2011.
- [21] M. A. Tantawy, M. R. Shatat, A. M. El-Roudi, M. A. Taher, and M. Abd-El-Hamed , Low Temperature Synthesis of Bélite Cement Based on Silica Fume and Lime, Published 29 October 2014 , Hindawi Publishing Corporation International Scholarly Research Notices Volume 2014, Article ID 873215, 10 pages.
- [22] A. Guerrero, S. Gon. Campillo, A nd a. Moragues, Bélite Cement Clinker from Coal Fly Ash of High Ca Content. Optimization of Synthesis Parameters. 2004 American Chemical Society, Published on Web 05/01/2004.
- [23] L. Kacimi, A. Simon-Masseron, S. Salem, A.Ghomari, Z.Derriche, Synthesis of bélite cement clinker of high hydraulic reactivity, Accepted 14 February 2009, Cement and Concrete Research journal homepage: <http://ees.elsevier.com/CEMCON/default.asp>. Page 2.
- [24] W.Mazouzi, K. Larbi , C.Martin et C. Pierre , Etude de la réactivité hydraulique d'un ciment bélitique synthétisé à basse température par la méthode sèche en utilisant un minéralisateur, Université USTO, Laboratoire des Eco-matériaux Fonctionnels et nanostructures, Oran, Algérie Université INSA-UPS, Laboratoire LMDC, Toulouse, France, published by EDP Sciences, 2014. Page 2.
- [25] <http://www.snv.jussieu.fr/bmedia/lafont/spectro/C2.html>
- [26] N. Karak, vegetable oil-based polymer composites. Elsevier, 2012.
- [27] <https://eag.com/fr/techniques/phys-chem/bet-bjh/>

Références bibliographiques

D'autre référence :

[EN 196-1] : norme européenne. Détermination des résistances mécaniques du ciment. 2006

[EN 1971-1] : norme européenne. Décrit les ciments courant, ainsi que leur composition, leur spécifications et leur critère de conformité.2012

- ❖ Henri Lechatelier : est un chimiste français, il est connu entre autres pour le principe des équilibres chimique dit (principe de le chatelier).

Références bibliographiques
