Mécanosynthèse et matériaux de construction : Optimisation et application pour la clinkérisation et la géopolymérisation

Thèse de Doctorat de l'Université Paris-Est

École doctorale Sciences, Ingénierie et Environnement

Spécialité : Sciences des matériaux

Thèse soutenue par : Othmane BOUCHENAFA

Soutenance : 22 Juillet 2019

Composition du jury :

M. CYR Martin - INSA/ Université Paul Sabatier Toulouse III- Président du jury.

M. EL-KEDIM Omar- Université de Technologie Belfort-Montbéliard– Rapporteur.

M. AMIRI Ouali - Université de Nantes – Rapporteur.

M. LECOMTE André- Université de Lorraine- Examinateur.

Mme. MANSOUTRE Sandrine- École française du béton – Examinateur.

M. HAMZAOUI Rabah – ESTP Paris - Université Paris-Est – Directeur de Thèse

M. BENNABI Abdelkrim – ESTP Paris - Université Paris-Est - Co-Encadrant

M. COLIN Johan - ESTP Paris- Université Paris-Est- Co-Encadrant.

Je dédicace ce travail

À ma femme qui m’a toujours soutenu

À mes parents qui m’ont toujours encouragé

À ma famille qui a toujours été là pour moi

Remerciements

Ces travaux de recherche ont été réalisés au sein du laboratoire de matériaux de la chaire de l'ingénierie des bétons (IDB) de l'institut de recherche en constructibilité (IRC).

Je tiens d'abord à remercier les membres du jury pour m'avoir fait l'honneur de juger mon travail.

Je remercie Mr EL-KEDIM Omar Professeur au FEMTO-St de l'Université de Technologie Belfort-Montbéliard et Mr AMIRI Ouali Professeur de l'Université de Nantes, qui m'ont fait l'honneur d'évalué mon rapport de thèse et pour les suggestions faites en tant que rapporteurs pour l'amélioration du manuscrit.

Je souhaite aussi remercier Mr CYR Martin Professeur de INSA/Université Paul Sabatier Toulouse III, Mme MONSOUTRE Sandrine Directeur de l'École française du béton et Mr LECOMTE André Professeur de Université de Lorraine, qui m'ont fait l'honneur d'avoir accepté de faire partie des membres du jury.

Je remercie encore mon directeur de thèse et mentor Mr HAMZAOUI Rabah, pour la confiance qu'il me fait depuis mon stage de Master II, pour sa disponibilité, ces conseils et son écoute et nos discussions parfois animées qui ont contribué grandement à la réussite de ces travaux. Tes paroles, tes conseils et ton application ont contribué à forger le chercheur que je suis maintenant et pour ça je serais à jamais reconnaissant.

Je souhaite remercier aussi mes deux encadrants : Mr BENNABI Abdelkrim et Mr COLIN Johan pour leur travail et leurs nombreux conseils qui ont contribué à la réussite de ce travail.

Je souhaite remercier chaleureusement tous les membres de l'IRC pour la bonne humeur qui m'ont montré lors de mes années de travail. Je souhaite particulièrement à remercie BEN MAAOUIA Oumeima, DEMBLANS Claire, ELANDALOUSSI Radja, AHMED HUSSEINI Baba Hassen, ZERZOURI Maroua, vous êtes comme des membres de ma famille et grâce à vous j'ai eu beaucoup de bons moments.

Je souhaite de remercier ma famille pour l'aide et le soutien qu'ils m'ont montré au jour le jour, particulièrement ma femme qui m'a supporté dans les bons et moins bons moments, je remercie mes parents qui ont tout fait pour moi et particulièrement encouragé à faire une thèse de doctorat.

Résumé

Les matériaux de construction constituent un besoin indispensable pour les êtres humains. Le béton est, après l'eau, le matériau le plus utilisé dans le monde et la production de ciment est en perpétuelle augmentation du fait de l'accroissement de la population mondiale. En 2010 la production annuelle de ciment a atteint les 3,3 milliards de tonnes, une progression de +6,9% a été constatée en 2015 pour une production de ciment qui a atteint 4,6 milliards de tonnes.

Des études menées sur l'impact environnemental du procédé de fabrication du clinker ont révélé que pour une production d'une tonne de clinker, une quantité de l'ordre de 0,7 à 0,8 tonne de CO_2 est rejetée dans l'atmosphère, soit une émission annuelle de 2,8 milliards de tonnes de CO_2. Ces rejets de gaz à effet de serre sont responsables de 5% des émissions mondiales. Afin de réduire cet impact, des solutions ont déjà été proposées telles que l'utilisation de combustibles alternatifs pour la fabrication du clinker, la substitution partielle du ciment par des coproduits industriels ou le captage et stockage du carbone.

Cette thèse s'inscrit dans une volonté de réduire l'impact carbone dans la fabrication des matériaux de construction et cela par l'introduction du procédé de mécanosynthèse dans le processus de production du clinker et du ciment ainsi que des géopolymères.

Le travail de thèse a été divisé en 3 grandes parties :

La première concerne l'optimisation du procédé de mécanosynthèse par l'ajout d'agents de contrôle (process control agents) « PCA ». L'utilisation de ces agents pour le broyage de cendres volantes et de laitiers de hauts fourneaux a permis de réduire la durée du broyage à 15 minutes, alors que sans PCA un broyage de 1h est nécessaire, voire 3h pour un broyage optimal. Les pâtes cimentaires pour lesquelles nous avons substitué jusqu'à 50% de clinker par des coproduits industriels activés par mécanosynthèse avec des PCA (nous avons utilisé de l'alcool et l'eau) ont montré des performances mécaniques supérieures à celles préparées avec 100% de ciment Portland.
Les pâtes cimentaires préparées avec une substitution de 50% de laitier broyé 15 min + 4% d'alcool ont montré une amélioration des performances mécaniques (compression) de + 10%, + 15% et + 40% par rapport à une pâte de ciment référence respectivement pour 7, 28 et 90 jours.

La deuxième partie vise à proposer un procédé de clinkérisation par mécanosynthèse indirecte. Dans cette partie nous avons utilisé dans un premier temps du calcaire et de l'argile (produits classiques pour la fabrication du clinker) pour la production d'un clinker équivalent. Pour atteindre notre objectif nous avons utilisé la mécanosynthèse indirecte qui consiste à coupler une activation mécanique de courte durée et un traitement thermique ne dépassant pas les 900°C. Cette technique

nous a permis de produire les composés indispensables au clinker, l'alite C_3S (Ca_3SiO_5), la belite β-C_2S (Ca_2SiO_4) et les aluminates C_3A.

La dernière partie avait pour but d'utiliser le procédé de mécanosynthèse directe pour la production d'une poudre géopolymère prête à l'emploi seulement par addition d'eau. Ce procédé consiste à mélanger des aluminosilicates tels que des laitiers, des cendres volantes ou du métakaolin avec des activateurs chimiques par broyage pour l'obtention d'un produit géopolymère final.

Des formulations de pâtes géopolymères ont été faites et des résultats encourageants en termes de résistance à la compression ont été obtenus.

Mot clés : Clinker, Ciment, Clinkérisation, mécanosynthèse, activation mécanique, géopolymères, coproduits.

Abstract

Construction materials are an essential need for humans. After Water, concrete is the most widely used material in the world and cement production is constantly increasing due to the increase in the world population. In 2010, the annual cement production reached 3.3 billion tonnes. An increase of +6.9% was recorded in 2015 for a production that reached 4.6 billion tonnes.

Studies conducted on the environmental impact of the clinker manufacturing process have revealed that for a production of one tonne of clinker, a quantity of 0.7 to 0.8 tonnes of CO_2 is released into the atmosphere or an annual emission of 2.8 billion tonnes of CO_2. These greenhouse gas emissions are responsible for 5% of global emissions. In order to reduce this impact, solutions already proposed such as the use of alternative fuels for clinker manufacture, the partial substitution of cement by industrial co-products or carbon capture and storage.

This thesis is part of a desire to reduce the carbon impact in the manufacture of construction materials by introducing the mechanosynthesis process into the production process of clinker and cement as well as geopolymers.

The thesis work has been divided into 3 main parts:

The first part concerns the mechanosynthesis process optimization by adding process control agents (PCAs). The use of these agents for the grinding of fly ash and blast furnace slag has reduced the milling time to 15 minutes, whereas without PCA, 1 hour milling time is required, or even 3 hours for optimal milling. Cement pastes which we have substituted up to 50% clinker with industrial co-products activated by mechanosynthesis with PCAs (we have used alcohol and water) have shown higher mechanical performance than those prepared with 100% Portland cement.

Cement pastes prepared with a substitution of 50% milled slag 15 min + 4% alcohol has shown an improvement in mechanical performance (compression) of + 10%, + 15% and + 40% compared to a reference cement paste for 7, 28 and 90 days respectively.

The second part aims to propose a clinkerization process by indirect mechanosynthesis. We have used limestone and clay (traditional products for clinker manufacturing) to produce an equivalent clinker. To achieve our objective, we have used indirect mechanosynthesis, which consists of coupling a mechanical activation with short milling time and a heat treatment not exceeding 900°C. This technique has allowed us to produce the essential compounds of clinker, C_3S alite (Ca_3SiO_5), β-C_2S belite (Ca_2SiO_4) and C_3A aluminates.

The last part is focused on the direct mechanosynthesis process used for the production of a ready-to-use geopolymer powder only by adding water. This process consists of mixing

aluminosilicates such as slag, fly ash or metakaolin with chemical activators by grinding to obtain a final geopolymer product.

Geopolymer paste formulations have been made and encouraging results in terms of compressive strength have been obtained.

Keywords: Clinker, Cement, Clinkerisation, Mechanosynthesis, mechanical activation, Geopolymer, Coproduits

Table des matières

Introduction générale.....1

Chapitre I : État des connaissances

1. Nanomatériaux 4

1.1. Définitions 4

1.2. Toxicité et risque des nanomatériaux.....7

2. Mécanosynthèse 8

2.1. Définition.....8

2.2. Différents broyeurs utilisés.....9

2.3. Différents procédés de mécanosynthèse 10

2.4. Principe de la mécanosynthèse 11

2.5.1. État des connaissances sur l'utilisation des additions minérales.....13

2.5.2 L'Activation de coproduits par broyage 17

2.6 Optimisation du procédé de mécanosynthèse.....18

3 Généralités sur les ciments.....34

3.1. Définitions 34

3.2. Fabrication du ciment 35

3.3. Les modes de fabrication du ciment 38

3.4. Composition en phases des ciments Portland.....39

3.4.1 Silicate dicalcique (C_2S).....39

3.4.2. Silicate tricalcique (C_3S) 40

3.4.3 Aluminates 41

3.4.4 Ferrites....43
3.5. Hydratation des ciments....44
3.5.1. Définitions....44
3.5.2. Cinétique d'hydratation des silicates....45
3.5.3. Cinétique d'hydratation des aluminates....46
3.6 Réaction pouzzolanique....48

4. Géopolymerisation....50
4.1. Contexte historique des géopolymères....50
4.2. Définitions....51
4.3. Mécanisme de la géopolymérisation....52
4.4. Paramètres de la géopolymérisation....54
4.4.1 Matières premières....54
4.4.2. Activateurs chimiques....54
4.4.3. Formulation....55
4.5. Utilisation de connaissances sur les géopolymères....56
4.5.1. Utilisation de matières premières non modifiées....567
4.5.2. Influence de la finesse des coproduits industriels sur la géopolymérisation....60
5 Conclusions partielles....63

Chapitre II- Matériaux & méthodes

1. Matériaux....65
1.1. Cendres volantes....65
1.2. Laitier de haut fourneaux (LHF)....66
1.3. Laitier cristallisé....66
1.4. Calcaire....68
1.5. Argiles....68
1.5.1. Kaolinite....68

1.5.2. Métakaolin 69
1.6. Clinker conventionnel 69
1.7. Additifs chimiques 70
1.7.1. Alcool 70
1.7.2. Hydroxyde de sodium 70
1.7.3. Métasilicate de sodium 71
2. Méthodes expérimentales 71
2.1. Matériels et méthodes d'élaboration / confection 71
2.1.1. Broyeur planétaire 71
2.1.2. Four électrique 73
2.2. Procédé de préparation 73
2.2.1. Mécanosynthèse directe 73
2.2.2. Mécanosynthèse indirecte 74
2.2.3. Confection des pâtes cimentaires et mortiers 75
2.3. Méthodes de caractérisation physico-chimique 76
2.3.1. Diffraction des Rayons-X 76
2.3.2. Fluorescence des rayons X 77
2.3.3. Spectroscopie Infrarouge à transformée de fourrier 77
2.3.4. Granulométrie laser 78
2.3.5. Microscope électronique à balayage 80
2.3.6. Analyse thermogravimétrique (ATG) 80
2.3.7. Mesure de la surface spécifique 81
2.3.8. Essais mécaniques 83

Chapitre III- Optimisation de la mécanosynthèse (Activation des coproduits)

1. Optimisation de la mécanosynthèse par ajout de PCA 86

1.1. Analyses des résultats de caractérisation des poudres 86

1.1.1. Différents diffractogrammes des CV et des LHF broyés à 15 minutes pour différents pourcentages de PCA (Alcool et eau) 86

1.1.2. Évolution des spectres FTIR des CV et des LHF broyés à 15 minutes pour différents pourcentages de PCA (Alcool et eau 91

1.1.3. Évolution de la distribution granulométrique des particules de CV et LHF en fonction du broyage 96

1.1.4. Évolution de la surface spécifique des particules en fonction du broyage..... 100

1.1.5. Evolution de la morphologie des particules de cendres volantes et de laitier en fonction du broyage 103

1.2. Analyses des résultats des mélanges de pâtes cimentaires 107

1.2.1 Évolution des performances mécaniques (résistance à la compression)..... 107

1.2.2 Analyse de la structure des pâtes cimentaires 112

1.2.3 Analyse de la structure des pâtes par thermogravimétrie..... 116

2. Effet des conditions de broyage (ratio et temps du broyage) d'un mélange binaire sur la structure du produit fini. 120

2.1 Effet du Ratio Billes/poudre sur la structure d'un mélange binaire (Calcaire/kaolinite)……..……122

2.2 Effet du temps de broyage sur la structure d'un mélange binaire Calcaire/Argile « K et MK»……125

2.3 Utilisation de mélange binaire dans la formulation de pâtes cimentaires 130

3. Conclusions partielles 136

Chapitre IV- Clinkerisation par mécanosynthèse

1. Clinkerisation par mécanosynthèse indirecte d'un mélange de calcaire /argile..... 138

1.1. Effet du traitement thermique sur le mélange..... 138

1.2. Analyses des résultats des clinkers équivalents..... 140

1.3. Analyses des résultats des ciments équivalents..... 145

1.4. Analyses Spectroscopie Infrarouge..... 146

1.5. Détermination de la surface spécifique des ciments équivalents par perméabilité Blaine et BET..... 148

2. Procédé de mécanosynthèse indirecte sur des mélanges laitiers/argile..... 149

3. Conclusions partielles..... 150

Chapitre V- Géopolymerisation par mécanosynthèse

1. Géopolymères produits à base de métasilicates de soude et d'hydroxyde de soude.... 151

1.1. Produits géopolymères élaboré par mécanosynthèse..... 151

1.2. Liants géopolymères..... 154

1.3. Géopolymères produits à base de bicarbonate et d'hydroxyde de soude..... 163

2. Conclusions partielles..... 164

Conclusions et perspectives..... 165

Références bibliographiques..... 168

Annexes..... 184

Listes des figures

Figure 1. 1 Des nanotechnologies aux nanomatériaux et aux nanodispositifs 4
Figure 1.2. Des nano-objets et des nanostructurés 5
Figure 1.3. Exemples de nano-objets : nano TiO2, nano CeO2, nano SiO2, nanotube de carbone 6
Figure 1. 4. Types des nanostructurés selon la norme ISO/NP TS 80004-4 7
Figure 1.5. : Schéma montrant l'effet de la mécanosynthèse sur les particules et les grains. 8
Figure 1 6. Différents types de broyeurs 10
Figure 1.7. Schéma du principe de broyage à haute énergie – Alternance entre déformation plastique, fracture et collage 12
Figure 1.8. Évolution des tailles de particules d'une poudre de Ni-Ti en fonction du temps de broyage 12
Figure 1.9 Gains de résistance à la compression simple pour des mortiers préparés avec différents taux de substitution de ciment par des cendres volantes 14
Figure 1.10. Évolution de la résistance à la compression en fonction du taux de substitution par du laitier 15
Figure 1.11. Les paramètres influençant la mécanosynthèse 18
Figure 1.12. (A) Diffractogrammes, (B) Distribution granulométrique et (C) Classes/tailles de particules en fonction du temps de broyage. 19
Figure 1.13. Gain en résistance à la compression pour les pâtes de ciment modifiées avec des cendres volantes broyées 20
Figure 1.14. (A) Diffractogrammes, (B) Distribution granulométrique et (C) surface spécifique du laitier d'El-Hadjar en fonction de la durée de broyage 22
Figure 1.15. Gains en résistance à la compression pour des pâtes de ciment modifiées avec du laitier broyé. 23
Figure 1.16. Diffractogrammes (A) et de la distribution granulométrique des particules (B) en fonction du temps de broyage. 24
Figure 1.17. Évolution des performances mécaniques des pâtes Ciment-LHF broyés par rapport à une pâte de référence (±0,5 MPa) 26
Figure 1.18. (A) Diffractogrammes, (B) Distribution granulométrique et (C) Classes/tailles de particules en fonction du temps de broyage 27
Figure 1.19. Évolution des performances mécaniques en fonction du taux de substitution et du temps de broyage pour des mortiers (±0,5 MPa) 28
Figure 1.20. Évolution du D50 et la surface spécifique pour du calcaire broyé avec différents PCA à l'aide d'un broyeur vibratoire 31

Figure 1.21. Apparition des produits de la clinkérisation 36
Figure 1.22. Les différents modes de fabrication du ciment 39
Figure 1.23. Polymorphes de silicate de calcium en fonction de la température 40
Figure 1.24. Le système $CaO-Al_2O_3$ modifié par la présence de petites quantités de H_2O et O_2 42
Figure 1.25. Représentation du système $CaO-Al_2O_3-Fe_2O_3$. 43
Figure 1.26. Évolution de la chaleur d'hydratation en fonction du temps 46
Figure 1.27.Représentation des différents sialates présents dans la structure d'un géopolymères..52
Figure 1.28. (à gauche) Mécanisme réactionnel de la géopolymérisation proposé par Duxson et al. (à droite) Schéma des processus de réaction impliqués dans la géopolymérisation 53
Figure 1.29. Diagramme de contours remplis de CS qui montre l'effet des rapports R_2O/Al_2O_3, SiO_2/Al_2O_3, Na_2O/K_2O et H_2O/R_2O sur CS. Les contours sont exprimés en MPa 56
Figure 1. 30. Résistance à la compression (a) et à la flexion (b) en MPa pour les cendres activées par les alcalis par rapport aux rapports molaires Na_2O/Al_2O_3 et SiO_2/Al_2O_3. 57
Figure 1. 31. Effet de l'addition de LHF sur la résistance à la compression par rapport au temps d'hydratation à 27 °C (à gauche), pour une hydratation de 27°C pendant 48h suivie de 4h à 60°C (à droite) 58
Figure 1.32. Contours de résistance à la compression pour les polymères d'aluminosilicate. Le premier contour est de 15 MPa et l'intervalle de contour est de 15 MPa 60
Figure 1.33. Évolution de la résistance à la compression d'un géopolymère en fonction de la surface spécifique des CV utilisés 61

Figure 2. 1 Cendres volantes brutes 65
Figure 2.2. Laitier de haut fourneau granulé. 66
Figure 2. 3. Laitier de haut fourneau moulu. 66
Figure 2.4. Laitier cristallisé. 67
Figure 2.5. Calcaire moulu 68
Figure 2.6. Kaolinite moulue. 68
Figure 2. 7. Métakaolin 69
Figure 2. 8. Nodule de clinker 69
Figure 2. 9 Ethanol 70
Figure 2.10. Hydroxyde de sodium 70
Figure 2. 11. Métasilicate de soude. 71
Figure 2.12. Broyeur planétaire PM 400 (A gauche) et son intérieur (à droite) 72
Figure 2.13. Schéma de fonctionnement du broyeur et du mouvement à l'intérieur des jarres 72

Listes des figures

Figure 2.14. Fours électriques 73
Figure 2. 15. Remplissage des jarres et résultats après broyage 74
Figure 2.16. Étapes de préparations des pâtes et mortiers 76
Figure 2.17. Diffractogramme à rayons X « BRUKER D2 Phaser » 76
Figure 2. 18. Spectromètre a fluorescence X « BRUKER S2 Ranger » 77
Figure 2. 19. Spectromètre FTIR Smart ITR Nicolet iS10 78
Figure 2. 20. Schéma du banc optique des granulomètre de BECKMAN COULTER 79
Figure 2.21. Granulomètre laser LS 13 320 XR 79
Figure 2. 22. Microscope électronique à balayage « Hitachi S-3400n » 80
Figure 2. 23. Appareil de thermogravimétrie METTLER-TOLEDO 80
Figure 2.24. Appareillage pour la détermination de Surface Spécifique. Appareil de dégazage (à gauche) et l'analyseur (à droite) 82
Figure 2. 25. Appareil Blaine 83
Figure 2. 26. Presse mécanique 84

Figure 3.1. Diffractogrammes des cendres volantes broyées 15 minutes pour différents poucentages de PCA (0%- 4%,Alcool) 87
Figure 3.2. Diffractogrammes des cendres volantes broyées 15 minutes pour différents pourcentages de PCA (0%- 4%,Eau) 88
Figure 3.3.Diffractogrammes des laitiers de hauts fourneaux broyées 15 minutes pour différents pourcentages de PCA (0%- 4% Alcool) 90
Figure 3.4. Diffractogrammes des laitiers de hauts fourneaux broyées 15 minutes pour différents pourcentages de PCA (0%- 4% Eau) 90
Figure 3. 5. Différents spectres IR des cendres volantes non broyé et broyé à 15 minutes utilisant différents taux de PCA (Alcool 1% à 4%) 92
Figure 3.6. Différents spectres IR des cendres volantes non broyé et broyé à 15 minutes utilisant différents taux de PCA (Eau 1% à 4%) 93
Figure 3.7. Différents spectres IR des laitiers de hauts fourneaux non broyé et broyé à 15 minutes utilisant différents taux de PCA (Alcool 1% à 4%) 94
Figure 3.8. Différents spectres IR des laitiers de hauts fourneaux non broyé et broyé à 15 minutes utilisant différents taux de PCA (Eau 1% à 4%) 95
Figure 3.9. Différentes distributions granulométriques des cendres volantes broyés avec différents taux de PCA (alcool) allant de 0 à 4% 96

Figure 3.10. Différentes distributions granulométriques des laitiers de hauts fourneaux broyés avec différents taux de PCA (alcool) allant de 0 à 4%. 98
Figure 3.11. Différentes distributions granulométriques des laitiers de hauts fourneaux broyés avec différents taux de PCA (eau) allant de 0 à 4%. 99
Figure 3.12. Les surfaces spécifiques BET des cendres volantes non broyé et broyés en utilisant différents taux de PCA allant de 0 à 4% 100
Figure 3.13 Les surfaces spécifiques BET des Laitiers hauts fourneaux non broyé et broyés en utilisant différents taux de PCA allant de 0 à 4% 102
Figure 3.14. Morphologie des différentes cendres volantes brutes (CVB), des CV broyé 15min sans et avec 1% d'alcool (CV15'M/ CV15'M+ 1%Al). 104
Figure 3.15. Morphologie des différents laitiers de hauts fourneau références (LHF réf), des LHF broyé 15min sans et avec 4% d'alcool (LHF15'M/ LHF15'M+ 4%Al). 106
Figure 3.16. Gain de la résistance à la compression des pâtes (CEMI / CV) broyés avec Al par rapport à une pâte cimentaire de référence (±0,6 MPa). 107
Figure 3.17. Gain de la résistance à la compression des pâtes (CEMI/ CV) broyés avec Eau par rapport à une pâte cimentaire de référence (±0,5 MPa) 109
Figure 3.18. Gain de la résistance à la compression des pâtes (CEMI / LHF) broyés avec de l'alcool par rapport à une pâte cimentaire de référence (±0,5 MPa) 111
Figure 3.19. Gain de la résistance à la compression des pâtes (CEMI/ LHF) broyés avec de l'eau par rapport à une pâte cimentaire de référence (±0,5 MPa) 112
Figure 3.20. Les diffractogrammes des pâtes (50 CEM/50 CV) non broyé et broyé 15 min sans Al et avec 1 et 4% d'alcool à 90 jours de cure 114
Figure 3.21 Les diffractogrammes des pâtes (50 CEM/50 LHF) non broyé et broyé 15 min sans Al et avec 1 et 4% d'alcool à 90 jours de cure. 115
Figure 3.22. Courbes DTG des pâtes de ciment modifiées avec des CV brute, CV broyés avec 0, 1 et 4% d'alcool pour 15min. 117
Figure 3.23. Courbes DTG des pâtes de ciment modifiées avec des LHF brute, CV broyés avec 0, 1 et 4% d'alcool pour 15min. 118
Figure 3.24. Diffractogramme du calcaire brut 120
Figure 3.25. Diffractogramme de la kaolinite brute 121
Figure 3.26. Diffractogramme de la métakaolin brut. 121
Figure 3.27. Différents diffractogrammes de mélange binaire (calcaire/kaolinite) broyé avec des RBP différents. 123
Figure 3.28. Zoom sur le pic de calcite 2θ= 29,42° de la figure 3.32. 124

Listes des figures

Figure 3.29. Les diffractogrammes de mélange Calcaire / kaolinite broyé à différentes durées de broyage (5-60 min)..... 126
Figure 3. 30. Les diffractogrammes de mélange Calcaire / kaolinite broyé à différentes durées de broyage (1-20 heures)..... 127
Figure 3. 31. Zoom sur le pic de calcite 2θ= 29,5° de la figure 3.29. 127
Figure 3. 32. Diffractogrammes de mélange calcaire/kaolinite en fonction de la durée de broyage et avec et sans PCA 128
figure 3.33. Les diffractogrammes de mélange Calcaire / métakaolin broyé à différentes durées de broyage. 129
Figure 3.34. Evolution de la résistance à la compression des mélanges de pâtes 50% CEMI / 50% mélange binaire (Calcaire/ Kaolinite) et (Calcaire / métakaolin) (±0,5 MPa) 132
Figure 3.35. Evolution de la résistance à la compression des mélanges de pâtes 50% % mélange binaire CV/Kaolinite et CV/ métakaolin (±0,5 MPa)..... 134
Figure 3.36. Evolution de la résistance des mélanges de pâtes 50% CEM / 50% « LHF/ Kaolinite » et « LHF/ métakaolin » (±0,5 MPa). 135

Figure 4.1. Les diffractogrammes d'un mélange « calcaire/kaolinite » en fonction de la température de chauffe utilisée..... 139
Figure 4.2. Diffractogrammes des 2 clinkers équivalents produits par mécanosynthèse indirecte et d'un clinker conventionnel. 143
Figure 4.3. Les diffractogrammes des clinkers équivalents en fonction du broyage effectué (5, 10 ou 15 min de broyage avec ou sans PCA). 144
Figure 4.4. Les diffractogrammes des 2 ciments equivalents produits et d'un ciment I conventionnel. 145
Figure 4.5. Spectre infrarouge des clinkers équivalents et d'un clinker conventionnel. 147
Figure 5.1. Diffractogrammes des différentes poudres géopolymères à base de cendres volantes produites par mécanosynthèse (Na_2SiO_3+NaOH). 152
Figure 5.2. Diffractogramme et photo de la pâte obtenue après broyage (CV+ Na_2SiO_3+NaOH) pendant 15min 153
Figure 5.3.Diffractogrammes des différentes poudres géopolymères à base de laitier produits par mécanosynthèse (MS+NaOH)..... 154

Figure 5.4. Photos des préparations de pâtes géopolymères. (à gauche) à base de CV, (à droite) à base de laitier. 155
Figure 5.5. Diffractogrammes des différentes pâtes géopolymères (7 jours de cure) à base de Cendres volantes produites par mécanosynthèse (MS+NaOH) 157
Figure 5.6. Spectre FTIR des différentes pâtes de CV géopolymères produites par mécanosynthèse (7 jours de cure)..... 158
Figure 5.7.Diffractogrammes des différentes pâtes géopolymères (7 jours de cure) à base de laitier produit par mécanosynthèse (MS+NaOH) 161
Figure 5.8.Spectre FTIR des différentes pâtes de CV géopolymères produites par mécanosynthèse (7 jours de cure)..... 162

Listes des tableaux

Tableau 2.1. Composition chimique des cendres volantes 65
Tableau 2.2. Composition chimique du laitier granulé des hauts fourneaux 66
Tableau 2.3. Composition chimique du laitier moulu des hauts fourneaux 67
Tableau 2.4. Composition chimique du laitier cristallin 67
Tableau 2. 5 Composition chimique du calcaire 68
Tableau 2.6. Composition chimique de la kaolinite 68
Tableau 2. 7. Composition chimique de la metakaolin 69
Tableau 2. 8. Composition chimique du clinker conventionnel 69

Tableau 3. 1 Affectation des pics IR à des poudres de cendres volantes 92
Tableau 3. 2 Affectation des pics IR pour les laitiers brutes et broyées 95
Tableau 3. 3. Les valeurs des tailles de particules de CV D (10), D (50) et D (90) en fonction du broyage avec différents taux de PCA allant de 0 à 4% wt. 97
Tableau 3. 4. Les valeurs des tailles de particules de LHF D (10), D (50) et D (90) en fonction du broyage avec de l'alcool 98
Tableau 3.5. Les valeurs des tailles de particules de LHF D (10), D (50) et D (90) en fonction du broyage avec de l'eau 99
Tableau 3.6. Perte de masse Δm (H_2O) et teneur en portlandite C (%) et pour différentes formulations de mélanges cendres volantes / ciment à 90 jours. 119
Tableau 3.7. Perte de masse Δm (H_2O) et teneur en portlandite C (%) et pour différentes formulations de laitier / ciment à 90 jours 119

Tableau 4.1. Affectation des pics FTIR de clinkers 147
Tableau 4. 2. Les SSp des ciments A et B mesuré par la BET et par la méthode de Blaine 148

Tableau 5.1. Résultats des résistances à la flexion et à la compression des pâtes à base de CV à 7 et 28 jours de cure (P : pâtes, MGP : géopolymerisation par mécanosynthèse) 156
Tableau 5. 2. Affectation des pics trouvés dans les pâtes de CV géopolymères par la FTIR. ... 159
Tableau 5. 3. Résultats de résistance à la flexion et à la compression des pâtes à base de laitier à 7 et à 28 jours de cure 159
Tableau 5. 4.Affectation des pics trouvés dans les pâtes de laitiers 162

Listes des Abréviations

Symboles	Définitions	Dimension
A	Al_2O_3	
ATG	Analyse thermogravimétrique	
BET	Brunauer, Emmett et Teller	
Bic	Bicarbonates de sodium	
C	CaO	
CV	Cendres volantes	
DRX	Diffraction des rayons X	
E/C	Ratio masse de l'Eau/ Masse de Ciment	
FTIR	Fourier Transform InfraRed spectroscopy (spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier	
HR	Humidité relative	%
LC	Laitier cristallin	
LHF	Laitier de haut fourneau	
LHFB	Laitier de haut fourneau broyé	
LHFG	Laitier de haut fourneau granulé	
M2A	Mechanically activated annealing	
MA	Mechanical alloying	
dMA	Double mechanical alloying	
MEB	Microscope électronique à balayage	
MG	Mechanical grinding	
MK	Métakaolinite	
MM	Mechanical Milling	
NaSi	Métasilicate de soude	
RBP	Ratio massique bille/poudre	
RC	Résistance à la compression	MPa
RPM	Rotation per minute	Tr/min
S	SiO_2	
SSp	Surface Spécifique	m^2/g
TT	Traitement thermique	
Wt%	Pourcentage massique	%

Introduction générale

L'humanité a un besoin de matériaux de construction qui ne cesse d'augmenter. Une augmentation exponentielle de la population dans certaines régions du monde a créé une demande très importante d'habitations et d'infrastructures.

Afin de subvenir à ce besoin croissant en matériaux de construction, la production du ciment qui est un des matériaux les plus utilisés dans le domaine de la construction ne cesse de croître. En 2015 la production de ciment a atteint 4,1 milliards de tonnes avec une progression annuelle de 6,9 % depuis 2010 avec 3,3 milliards de tonnes de ciment produites.

Cependant, ce besoin de ciment a un impact important sur notre environnement, la production de ciment est responsable de 5 % des émissions globales de CO_2 dans l'atmosphère.

Des efforts ont permis de réduire les émissions de gaz carbonique issu de la production de clinker. Pour 1 tonne de clinker produit, 1 tonne de CO_2 était rejetée. Maintenant le rejet est généralement de 0,7 à 0,8 tonne/tonne de clinker produit.

Mais afin de répondre à l'appel de la communauté mondiale par rapport à l'impact de l'activité humaine sur le réchauffement climatique, il est nécessaire de faire encore plus d'effort. Cette thèse a pour but d'introduire un procédé de broyage à très haute énergie dans le procédé de fabrication de clinker et de ciment.

La substitution de clinker par des coproduits a fait l'objet de beaucoup d'études. L'objectif est d'utiliser moins de clinker., ce qui a un effet direct sur la réduction des émissions de gaz à effet de serre. Néanmoins, la réduction du clinker dans les ciments peut provoquer la réduction des performances mécaniques. Pour remédier à cette perte de performances mécaniques, plusieurs études ont été proposées pour l'activation de ces produits tels que l'alcali activation, la calcination et le broyage. Nous avons aussi participé à ces études par l'utilisation d'un broyage à très haute énergie optimisée afin d'activer des coproduits et de produire des pâtes cimentaires aussi résistantes que des pâtes cimentaires produites avec du ciment Portland.

Une étude sur l'optimisation de processus de broyage a été effectué. Nous avons aussi élaboré un clinker équivalent (il a les même composés qu'un clinker conventionnel C_2S, C_3S, C_3A.…) en couplant une activation mécanique et un traitement thermique de moins de 900 °C.

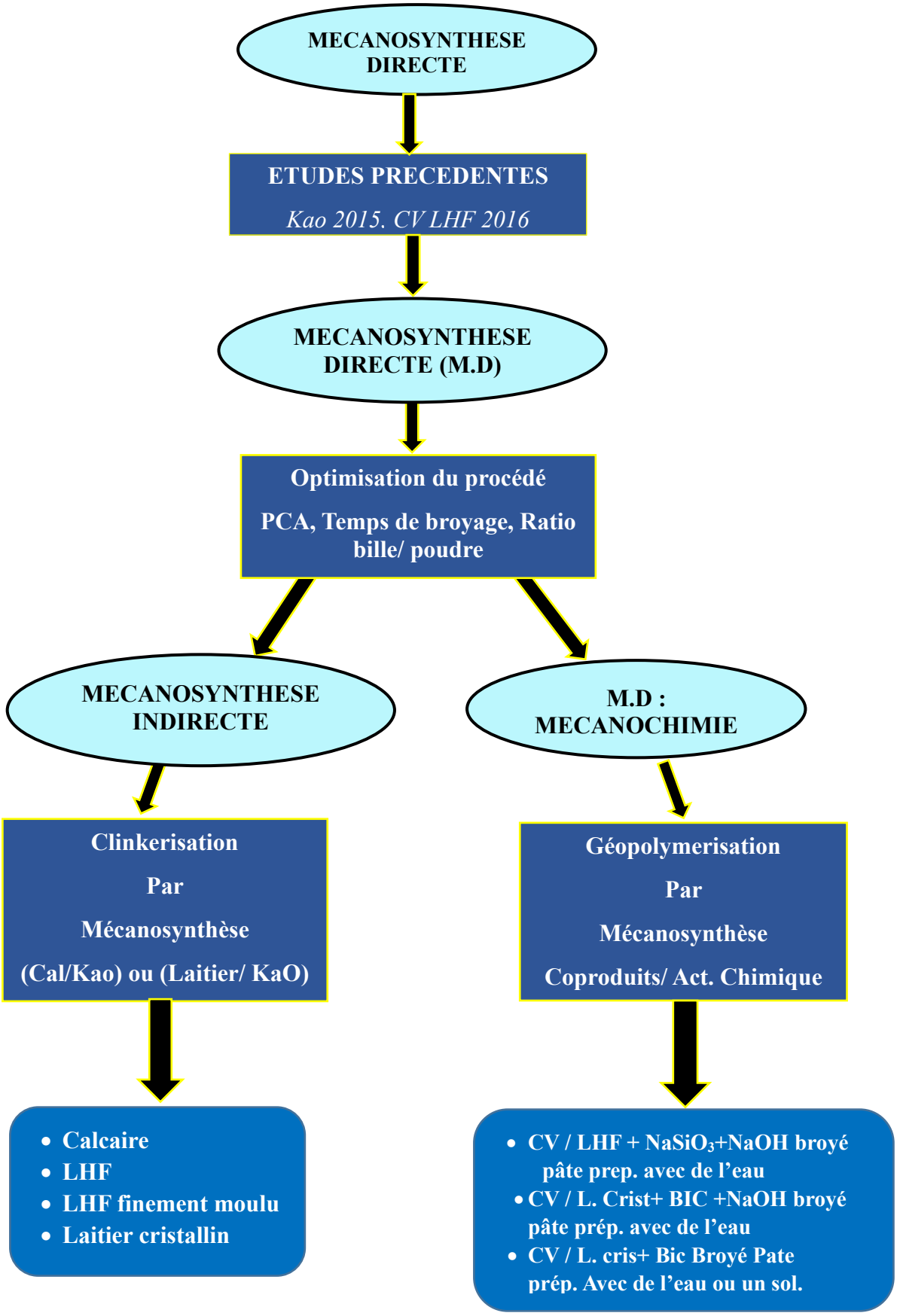
Nous avons aussi proposé l'utilisation de ce procédé de mécanosynthèse directe pour la production de géopolymères qui sont des liants hydrauliques produits par mélange de matériaux aluminosilicates et d'activateurs chimiques (alcalins), mais ces liants sont beaucoup moins utilisés à cause de la lourdeur du procédé de formulation et du peu d'informations que l'on a sur leur durabilité. Le procédé que nous avons utilisé a pour but de produire une poudre géopolymère prête à l'emploi qui n'aura besoin que d'eau afin de produire une liant géopolymère.

Afin de mener à bien cette étude, un travail expérimental assez important a été réalisé, en utilisant différentes matières premières (calcaire, argile, métakaolin) et coproduits industriels (cendres volantes, laitier), nous avons produit différents matériaux qui ont été caractérisés par différentes méthodes d'analyses structurales et microstructurales.

Ce mémoire de thèse qui commence par une introduction générale et se termine par une conclusion générale se divise en 5 chapitres :

- Dans le 1er chapitre un état des connaissances étendues sera fait sur tout ce qui a une relation avec la mécanosynthèse (broyage à haute énergie), sur l'activation des coproduits et leur addition dans les ciments, la chimie des ciments et aussi sur les géopolymères et leur utilisation.
- Dans le second chapitre, nous avons présenté les matériaux et les protocoles d'essais utilisés lors de la campagne expérimentale, ainsi que les méthodes d'analyses expérimentales de caractérisation physicochimique.
- Dans le chapitre trois, nous avons présenté les résultats des essais expérimentaux sur l'optimisation du processus de broyage et l'effet des coproduits activés par la mécanosynthèse sur les pâtes cimentaires substituées.
- Dans le chapitre quatre, nous avons présenté les résultats des essais expérimentaux sur le procédé de clinkérisation par mécanosynthèse. La caractérisation des produits de ce procédé a été faite par différentes méthodes d'analyses physico-chimiques.
- Le chapitre cinq présente les résultats des essais expérimentaux sur la production de géopolymères par mécanosynthèse.

Déroulement de la thèse



CHAPITRE I

ETAT

DES

CONNAISSANCES

1. Nanomatériaux

1.1.Définitions

En 1959, le physicien Richard FEYNMAN a introduit le concept de la nanotechnologie dans son discours intitulé « There's plenty of room at the bottom », envisageant la manipulation de la matière à l'échelle des molécules et les atomes comme des objets macroscopiques. Ensuite, le terme de « nanotechnologie » a été prononcé la première fois en 1974 par Norio TANIGUSHI professeur à l'université des sciences de Tokyo et popularisé par le chercheur Kim Eric DREXLER de MIT, USA. La nanotechnologie prend son envol dès les années 1980, notamment avec l'invention de deux instruments de microscopie optique permettant d'observer et d'interagir avec la matière à l'échelle atomique ou subatomique : le microscope à effet tunnel (STM) en 1981 et le microscope à force atomique (AFM) deux ans après par les chercheurs IBM Gerd BINNIG et Heinrich ROHRER, qui reçurent le prix Nobel de physique en 1986. En se basant sur les différentes définitions, on peut conclure que la nanotechnologie désigne la manipulation et le contrôle de la matière et des procédés à l'échelle nanométrique, pour exploiter les phénomènes et propriétés liés à cette dimension, distincts de ceux d'atomes individuels, de molécules ou de matériaux macroscopiques [1–6]. Au sein des nanotechnologies, les nanomatériaux occupent une place centrale (voir Figure 1.1).

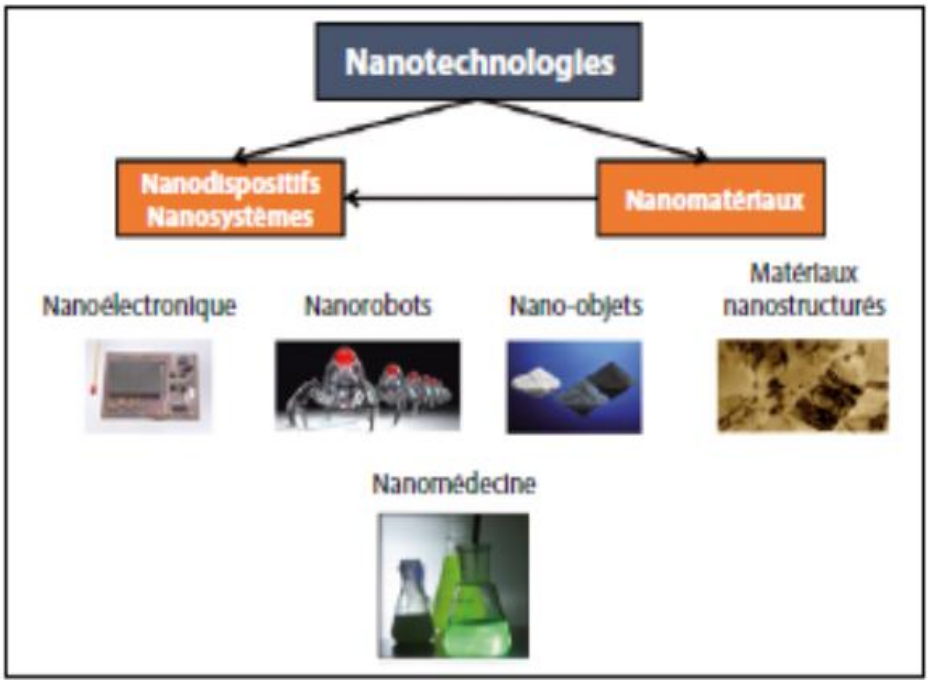


Figure 1. 1 Des nanotechnologies aux nanomatériaux et aux nanodispositifs [2]

Selon les différentes définitions trouvées pour les nanomatériaux, on peut faire sortir une définition synthèse de tout ce qui a été proposé [1–9] : Les nanomatériaux (naturel, non intentionnels et manufacturés) sont des matériaux dont au moins une des dimensions externes est à l'échelle nanométrique (nano-objets), ou possèdent une structure interne, ou une surface structurée à l'échelle nanométrique (matériaux nanostructurés). Ces nanomatériaux présentent une ou plusieurs propriétés (physiques, chimiques, biologiques, etc.) exceptionnelles voire uniques. Il est indispensable de distinguer entre les nanomatériaux naturels et non intentionnels de ceux qui sont manufacturés. Les nanomatériaux naturels sont causés par un phénomène naturel tel que les nanoparticules ou agrégats nanométriques provenant du cosmos, des volcans, des incendies de forêts, de phénomènes d'érosions, de certains minéraux comme les argiles ou de la dégradation des squelettes d'animaux. Les nanomatériaux non intentionnels sont présents en quantités beaucoup plus importantes dans notre environnement que les nanomatériaux manufacturés. Leur production est liée à l'activité humaine. Ils sont générés par l'usure, par l'usinage, par les frottements de matériaux communs, ou par la combustion (chauffage, transport, incinération…). Ils sont le plus souvent particules ultrafines et qui entrent dans les polluants atmosphériques, sont également des nano-objets pouvant présenter des risques potentiels pour la santé et l'environnement identiques, voire largement supérieurs, à ceux des nanomatériaux manufacturés.

On peut classer les nanomatériaux en deux grandes catégories : les nano-objets et les nanostructurés (voir Figure 1.2).

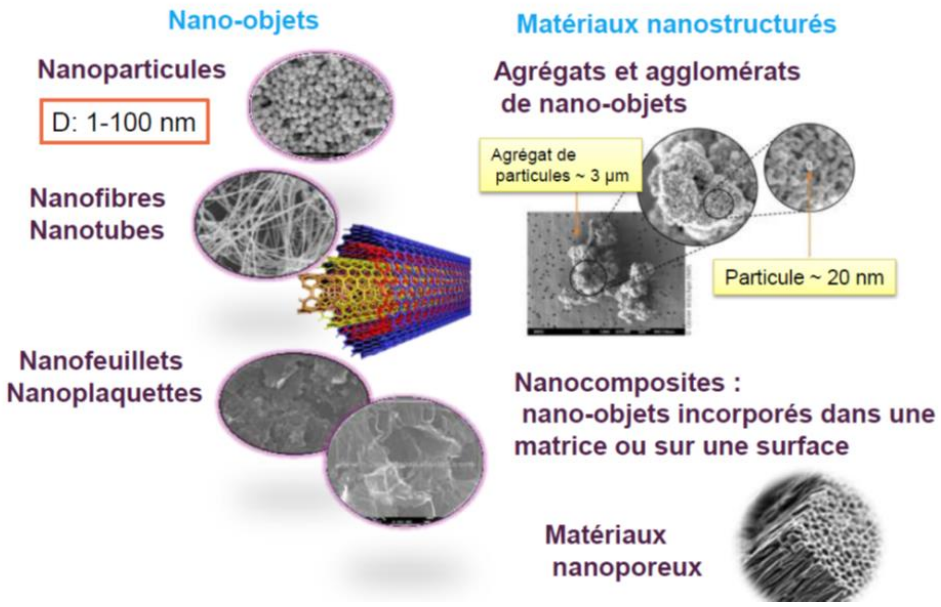


Figure 1.2. Des nano-objets et des nanostructurés (source université de Bordeaux)

1) Nano-objets

Un matériau est considéré comme nano-objet, lorsqu'au minimum une de ces ses trois dimensions est à l'échelle nanométrique. Parmi ces nano-objets on distingue 3 catégories :

- Les nanoparticules, qui désignent des nano-objets dont les trois dimensions externes se situent à l'échelle nanométrique.

- Les nanofibres, nanotubes, nanofilaments ou nanobâtonnets, qui se rapportent à des nano-objets dont deux dimensions externes sont à l'échelle nanométrique.

- Les nanofeuillets, nanoplats ou nanoplaquettes, qui définissent des nano-objets dont une seule dimension externe se situe à l'échelle nanométrique.

Les nano-objets peuvent être trouvés sous différentes formes : poudres, suspensions liquides ou de gels. Il est à noter que les nano-objets sous forme d'agrégats ou d'agglomérats dont la taille est sensiblement supérieure à 100 nm sont considérés comme des matériaux nanostructurés (Figure 1.3).

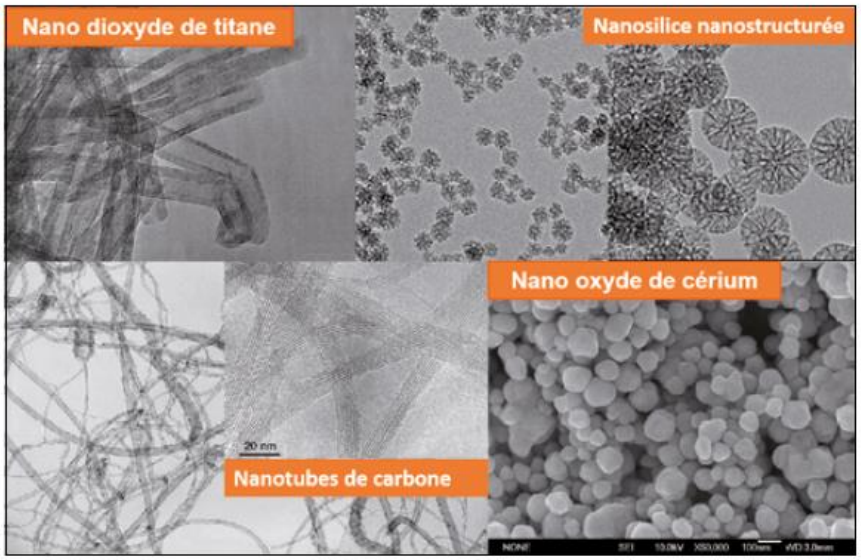


Figure 1. 3. Exemples de nano-objets : nano TiO2, nano CeO2, nano SiO2, nanotube de carbone [2]

2) Matériaux nanostructurés

Des matériaux qui possèdent une structure interne ou de surface à l'échelle nanométrique. Parmi ces matériaux il est possible de distinguer plusieurs types selon la norme ISO/NP TS 80004-4 [7] (Figure 1.4). Aussi on peut distinguer les matériaux nanostructurés en deux catégories (surface et volume) et qui rentrent dans les différents types proposés par la norme [8]:

Matériaux nanostructurés en surface : constituent les éléments de revêtements de surface à l'échelle nanométrique. Les procédés de fabrication de ces revêtements de surface s'appuient sur des principes de dépôt physique (PVD, faisceau d'électrons, ablation laser…) ou chimique (CVD, épitaxie, sol-gel).

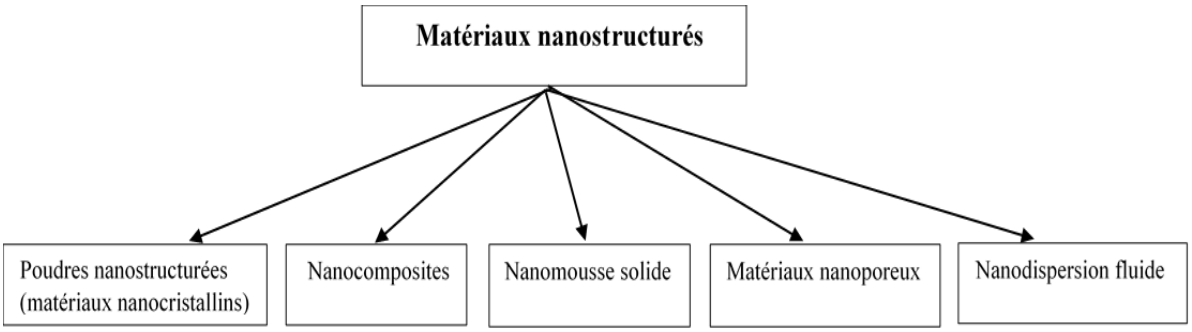


Figure 1. 4. Types des nanostructurés selon la norme ISO/NP TS 80004-4 [7]

Matériaux nanostructurés en volume : Concernent les éléments de matériaux massifs (agglomérat ou agrégat de nano-objet) qui, par leur structure intrinsèque nanométrique (porosité, microstructure, réseau nanocristallin) bénéficient de propriétés physiques particulières comme dans le cas de l'élaboration des nanostructurés par mécanosynthèse.

1.2. Toxicité et risque des nanomatériaux

Les nanomatériaux manufacturés dont la taille se mesure en nanomètre peuvent présenter ou conférer aux matériaux dans lesquels ils sont incorporés des propriétés physiques, chimiques ou biologiques spécifiques et parfois exceptionnelles. Mais pour les travailleurs industriels qui produisent ou utilisent ces nanomatériaux, la question de leur éventuelle nocivité, notamment par inhalation. L'appareil respiratoire constitue la voie majeure de pénétration des nanomatériaux dans l'organisme humain. Lorsqu'ils pénètrent dans le système respiratoire, soit ils sont rejetés (exhalés) ou soit ils se déposent dans les différentes régions du poumon. Les particules de diamètre compris entre 10 et 100 nm se déposent ainsi majoritairement dans les poumons profonds (au niveau des alvéoles pulmonaires), dans une proportion nettement supérieure à celle des particules micrométriques. Les objets plus petits, quant à eux, se déposent principalement dans les voies aériennes supérieures et dans une moindre mesure, dans la région trachéobronchique [10–13]. Néanmoins, dans le cas des matériaux nanostructurés sous forme de poudres avec des tailles de particules micrométriques comportent moins de risques et peuvent être classés dans les microparticules.

2. Mécanosynthèse

2.1.Définition

Depuis quelques décennies, le broyage a évolué d'une technique basique qui consiste à réduire la taille des particules permettant l'obtention de poudres homogènes, en une technique produisant des matériaux améliorés ou des nouvelles phases [14]

La mécanosynthèse est une technique de broyage à très haute énergie (high energy milling) qui consiste en une technique de traitement de poudre à l'état solide. Ce procédé nous permet d'obtenir des phases cristallines ou nanocristallines métastables et aussi de transformer des phases cristallines en phases amorphes. Les matériaux nanocristallins obtenus par mécanosynthèse ont fait l'objet de nombreuses recherches au cours des deux dernières décennies et leur compréhension a considérablement progressé, en particulier ces dernières années. Comme leur nom l'indique, il s'agit de polycristaux monophasés ou multiphasés avec une granulométrie à l'échelle nanométrique (1 – 100 nm), de sorte qu'environ la moitié du matériau en volume est constituée de joints de grains ou d'interphases [15–18]. Cette technique permet de mélanger et de combiner des solides allant de l'échelle micrométrique d'une particule de poudre, tandis que les cristallites (grains qui constituent la particule) sont réduites à une taille nanométrique, ce qui permet d'obtenir des matériaux nanostructurés (voir Figure 1.5) [14]

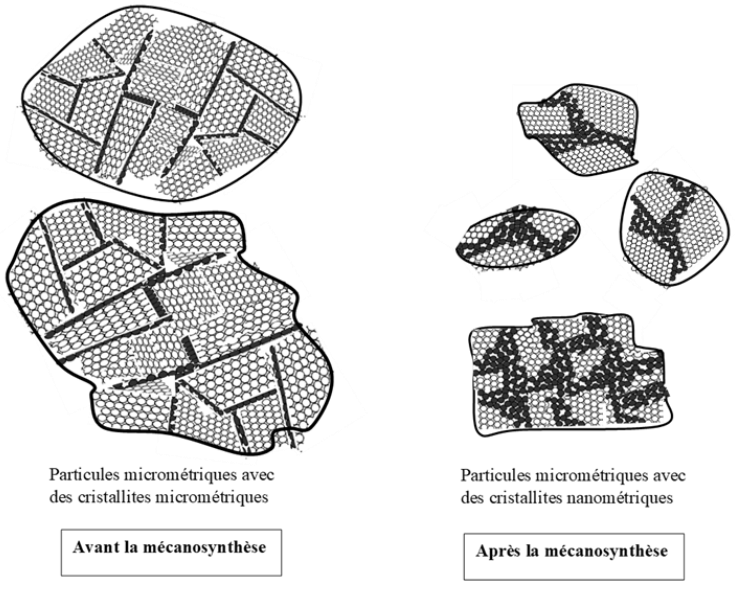


Figure 1.5. : Schéma montrant l'effet de la mécanosynthèse sur les particules et les grains.

2.2.Différents broyeurs utilisés

Il existe différents types de broyeurs qui peuvent être utilisés pour faire un broyage classique ou à très haute énergie. Nous avons choisi d'énumérer les plus communément utilisés [19,20] :

a) *Broyeur Attriteur ou à Friction*

L'Attriteur a été le premier broyeur utilisé par Benjamin [20] pour obtenir des alliages mécaniques par broyage. Dans ce type de broyeur, les billes sont activées par des palettes liées à un arbre central vertical tournant, la capacité des attriteurs utilisés dans le domaine de la mécanosynthèse varie entre 10kg à 50 kg, la vitesse de rotation de l'arbre vertical central atteint 250 tr/min (voir Figure 1.6 a).

b) *Broyeur Horizontal*

Dans ce type de broyeur, la poudre et les billes (ou des barreaux) sont placées dans un cylindre de diamètre supérieur à un mètre. Le broyeur horizontal permet de traiter une grande quantité de poudre de l'ordre d'une tonne. Cependant, il est bien plus adapté à la production industrielle qu'en recherche et développement. Le cylindre tourne autour de son axe horizontal. Les effets combinés de la force centrifuge induite par cette rotation et de la gravité entraînent la montée et la descente des billes (barreaux) sur les particules de poudre. Pour effectuer un broyage à très haute énergie avec un broyeur horizontal, il faut augmenter la durée de broyage. Une étude sur ce sujet, menée en 1993 par Yamada et Koch [21] ont montré que 20 minutes de broyage avec un broyeur vibrant SPEX étaient équivalentes à 20 heures de broyage avec un attriteur (à faible énergie de broyage) et à quelques jours avec un broyeur horizontal (voir Figure 1.6 b).

c) *Broyeur à vibration ou vibratoire (vibratory mill)*

Le broyeur vibratoire est constitué d'un bol soumis à un mouvement de vibration à très haute fréquence. Parmi ces types de broyeurs, on peut distinguer ceux qui ont un seul axe de vibration et qui contiennent en général une seule bille de broyage, et ceux qui vibrent à haute fréquence selon les 3 axes. Il existe plusieurs modèles commercialisés comme Fritsch (pulvérisette 0 ou pulverisette 23), Spex 8000 M Shaker mill (voir Figure 1.6 d1,2).

d) *Broyeur planétaire*

Le broyeur planétaire doit son nom au mouvement planétaire de ses jarres. Les jarres, dans lesquelles on met les billes sont fixées sur des supports tournants, lesquels sont montés sur un plateau tournant. Les jarres de rayon r tournent avec une vitesse angulaire α, le plateau de

rayon R tourne avec une vitesse angulaire Ω. Dans ce type de broyeur, la vitesse angulaire du plateau est opposée à celle des jarres. Pour le broyeur planétaire, il existe 2 modes de broyage : par mode choc (impact) et par mode friction[22]. Dans le mode par friction, la poudre est piégée entre billes-parois ou billes-billes qui exercent sur elle des forces tangentielles et des forces normales, induisant une réduction de la friction progressive de la surface de ses grains. Pour le mode par choc, les grains entrent en collision avec la paroi dont la cinétique est élevée et subit une fragmentation (voir Figure 1.6 c).

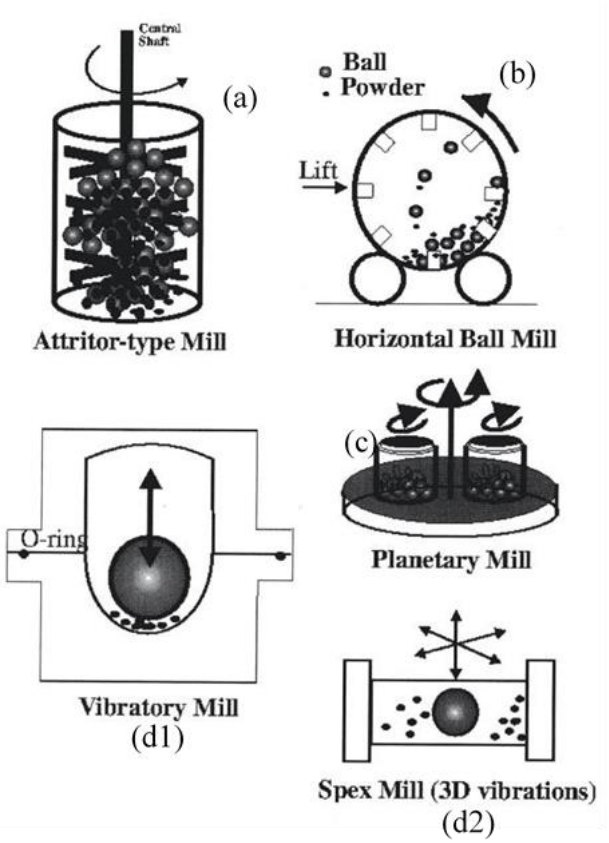


Figure 1 6. Différents types de broyeurs [23]

2.3.Différents procédés de mécanosynthèse

La mécanosynthèse a été utilisée la première fois dans les années 60, par John Benjamin [24] pour produire des superalliages à base de nickel et de fer par dispersion d'oxyde renforcée (oxide dispersion strengthened (ODS)) pour une application dans le domaine de l'aérospatial [24], Ce procédé appelé procédé de première génération [19]. Par la suite le procédé de la mécanosynthèse s'est développé et amélioré avec le temps. On peut distinguer trois procédés de mécanosynthèse [19] (Annexe A, pour plus de détails) :

- Mécanosynthèse directe : elle consiste à faire de l'activation mécanique d'une ou plusieurs poudres pour une durée déterminée (courte ou longue durée) jusqu'à l'obtention de produit fini. Le procédé ODS fait partie de la mécanosynthèse directe.

- Mécanosynthèse indirecte : une technique fait coupler entre l'activation mécanique (en générale en courte durée) et un autre procédé.

- Mécanochimie : La mécanochimie concerne tout procédé utilise le broyage afin d'initier des réactions chimiques. La mécanochimie peut être considérée comme procédé de mécanosynthèse directe ou de mécanosynthèse indirecte.

2.4.Principe de la mécanosynthèse

La technique de mécanosynthèse consiste à mettre du 'solides –solides' (en générale sous forme de poudre), 'solides-liquides' ou 'solides –gaz', et les outils de broyage (billes ou tiges d'acier ou de tungstène) dans un récipient en acier (ou autres) inoxydable scellé (le scellage peut être effectué sous différents milieux gazeux : air, argon, etc.) et broyé pendant une durée déterminée. Lors du broyage, les particules de poudre peuvent être piégées entre 2 billes ou entre une bille et les parois d'une jarre, et grâce à l'énergie apportée par le broyeur, les particules sont soudées entre elles, fracturées et ressoudées à plusieurs reprises (Figure 1.7) [18]. Dans le cas d'un mélange de 2 ou plusieurs produits, lors du broyage, ces dernières vont se mélanger et se lier entre elles pour produire un produit fini sous forme d'une poudre.

Ce processus peut être divisé en 3 étapes : dans la première étape, les particules se réarrangent et se rempilent, les particules glissent les unes sur les autres avec un minimum de déformation et de fractures, ce qui induit à une réduction de la taille des particules ainsi la modification de leurs formes.
Dans la seconde étape, des déformations élastiques et plastiques sont appliquées sur les particules. Durant cette phase, le phénomène de collage (soudage à froid) est le plus observé, ce qui a pour effet d'augmenter la taille des particules de poudre à cause de leur agglomération. Il est à noter que dans le processus de la mécanosynthèse la température peut atteindre entre 60°C jusqu'à 300 °C en fonction des matériaux broyés[19,25,26]. Néanmoins le collage ou le soudage est appelé « soudage à froid » ne pourra pas dépasser les 1000 °C, c'est pour cela, on ne peut pas parler d'un soudage à chaud.

Dans la dernière étape, les particules sont fracturées, ce qui entraîne une déformation supplémentaire et/ou une fragmentation des particules, ce qui a pour conséquence de réduire la taille des particules.

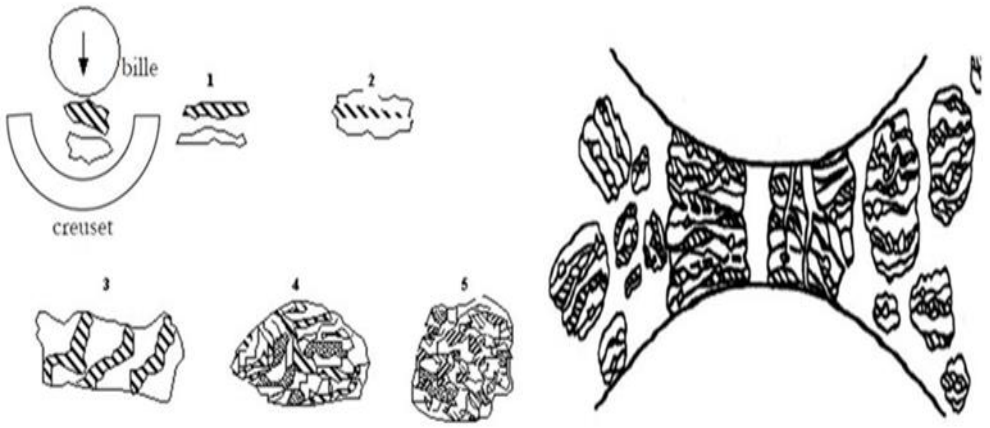


Figure 1. 7. Schéma du principe de broyage à haute énergie – Alternance entre déformation plastique, fracture et collage [23]

Lorsque le broyage s'effectue sur une durée prolongée, on observe un équilibre entre les 2 phénomènes de soudage à froid et de fracturation des particules, ce qui a pour effet de stabiliser la taille des particules (voir Figure 1.8) [27].

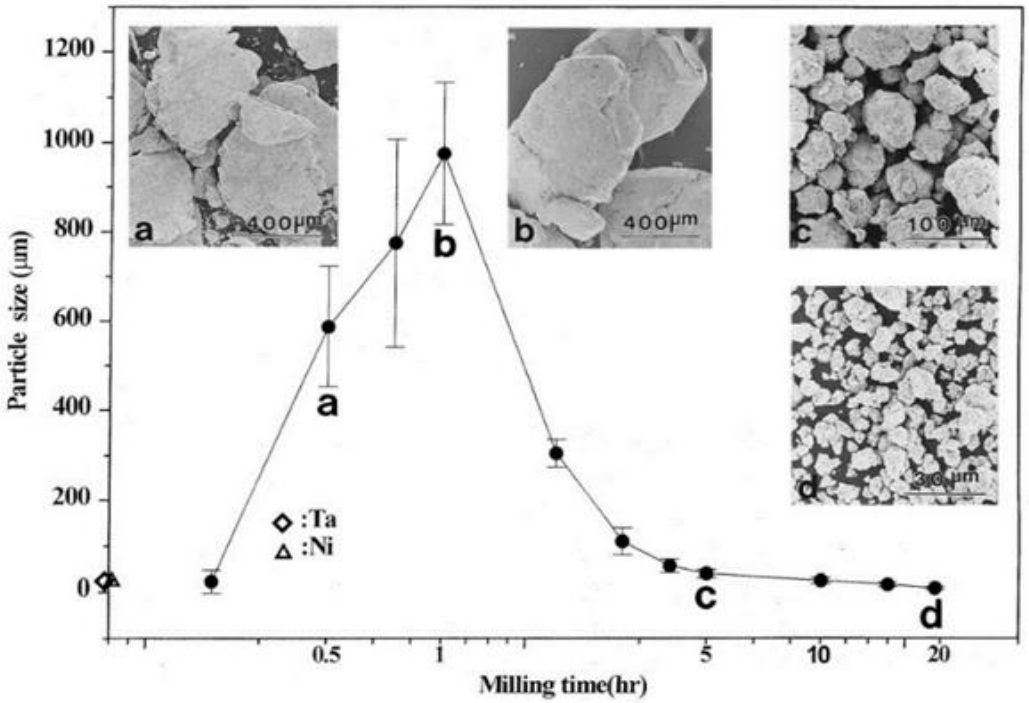


Figure 1. 8. Évolution des tailles de particules d'une poudre de Ni-Ti en fonction du temps de broyage [27]

2.5. Mécanosynthèse pour les matériaux de construction (les additions minérales)

Les principaux facteurs déterminant la résistance d'un béton sont la quantité de ciment utilisée et le rapport eau/ciment. En pratique, il est nécessaire de faire un compromis entre le besoin de maniabilité à l'état frais et la résistance et la durabilité à l'état durci, ainsi que le coût de production. L'addition de coproduits industriels dans les procédés de fabrication des ciments est très répandue. Les additions minérales (supplementary cementing materials) sont utilisées dans les mélanges de béton pour réduire la teneur en ciment, améliorer l'ouvrabilité, augmenter la résistance et améliorer la durabilité par le biais d'une activité hydraulique ou pouzzolanique.

L'utilisation de ces coproduits industriels dans le ciment/béton évite non seulement leur mise en décharge, mais peut parfois améliorer des propriétés du béton à l'état frais et/ou durci [28].

2.5.1. État des connaissances sur l'utilisation des additions minérales

a) *Cendres volantes (CV)*

L'utilisation de cendres volantes (CV) dans la formulation de pâtes cimentaires à un effet sur les propriétés rhéologiques de la pâte. Il a été constaté que la demande en eau était réduite et que l'ouvrabilité à l'état frais était meilleure comparée à celle d'une pâte avec ou sans addition de CV.

L'addition de cendres volantes peut aussi influencer le développement des résistances à long terme dû à l'activité pouzzolanique. Les paramètres qui influencent le plus ce développement sont : les propriétés des cendres volantes, leur composition chimique, leur distribution granulométrique, leur réactivité , la température et les conditions de cure [29].

Mais il est constaté que lors de ces ajouts, la quantité de cendres volantes a aussi un impact sur les performances mécaniques. Par exemple, dans l'étude de Payà & al.[30,31] où des cendres volantes ont été utilisées en substitution d'une partie allant de 15 à 60 % en masse du ciment, on retrouve les résultats indiqués sur la figure1.9

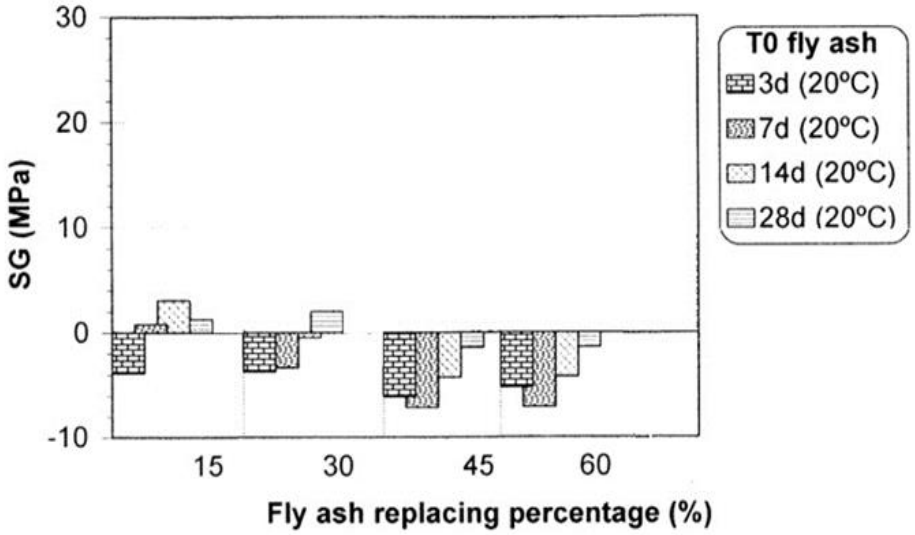


Figure 1.9 Gains de résistance à la compression simple pour des mortiers préparés avec différents taux de substitution de ciment par des cendres volantes[31]

La résistance à la compression simple de mortiers préparés à différents taux de substitution du ciment par des cendres volantes a été comparée à celle des mortiers de référence confectionnés avec 100% de ciment. Il a été observé que les mortiers préparés à plus de 45% de substitution, quelle que soit la durée de cure, avaient une résistance toujours inférieure à celle des mortiers de référence. Pour une substitution de 30 %, ce n'est qu'à partir de 28 jours de cure qu'une petite amélioration est observée. Ce gain en performance mécanique peut-être expliqué par les effets latents des réactions pouzzolaniques des cendres volantes (ça peut prendre plus de 28 jours) et qui ont pour but de produire des C-S-H secondaires qui complète le C-S-H produit par les réactions d'hydrations du ciment. Par contre pour 15 % de substitution, la performance mécanique des mortiers est meilleure que pour les mortiers de référence. L'augmentation est due à la présence plus importante de portlandite dans les mortiers préparés avec 15 % de CV que dans ceux préparés avec 30 % CV, ce qui a pour effet de produire plus de C-S-H secondaire grâce aux réactions pouzzolaniques.

b) Laitier

Le développement de la résistance à la compression du béton de laitier dépend principalement du type, de la finesse, de l'indice d'activité et des proportions du laitier utilisé dans les mélanges de béton. Le rapport eau/matériaux à base de ciment et le type de ciment utilisé sont d'autres facteurs qui affectent les performances du laitier dans le béton.

En général, le développement de la résistance du béton incorporant des laitiers est lent. Entre 1 et 5 jours par rapport à celui du béton témoin. Entre 7 et 28 jours, la résistance est proche de

celle du béton témoin, et au-delà de 60 jours voire 90 jours , la résistance du béton au laitier peut dépasser la résistance du béton témoin [29].

Kourounis & al.[32] ont utilisé du laitier d'aciérie pour substituer une partie du ciment dans un mortier. Trois différents taux de substitution ont été appliqués (15%, 30% et 45 %) et des essais de compression simple ont été effectués à différents temps de cure (1, 7, 28, et 90 jours). Les valeurs de résistance obtenues ont été comparées à celles des mortiers de référence à base de CEM-I.

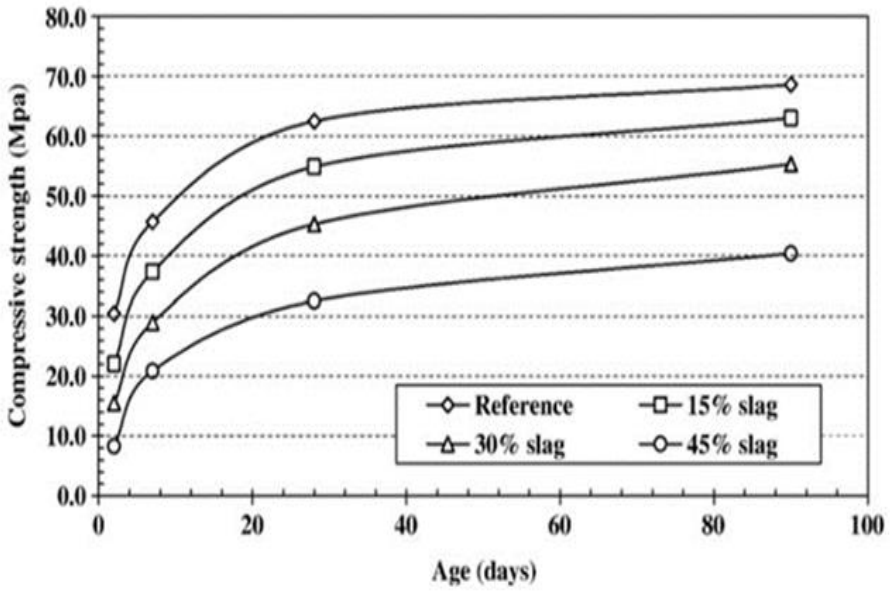


Figure 1. 10. Évolution de la résistance à la compression en fonction du taux de substitution par du laitier [32]

Les résultats obtenus ont montré que la substitution de ciment par du laitier d'aciérie a entrainé la réduction des performances mécaniques des mortiers. Pour une substitution de 15 %, les résistances à la compression simple représentaient 70 à 90 % de celles des mortiers à base de CEM-I. En ce qui concerne les mortiers avec 45 % de laitier, la baisse des performances était encore plus flagrante et les performances des mortiers étaient entre 30 à 60 % des performances des mortiers à base de CEM-I.

c) *Argile*

Les argiles peuvent être considérés comme matériau d'addition minérale après avoir subi des traitements thermiques. La calcination du kaolin aboutit au métakaolin, considéré comme un produit pouzzolanique. Plusieurs chercheurs ont travaillé sur le traitement thermique ou la calcination de kaolin/kaolinite afin de formuler de nouveaux produits à base de métakaolin

ou de métakaolinite destinés à des applications typiques telles que la substitution d'une part non négligeable du ciment pour la production de mortiers ou de bétons.

Par exemple Tironi & al. [33] ont utilisé dans leur étude différents types d'argiles. Ces argiles ont été calcinées à 700 °C où l'activation thermique a permis la transformation de la kaolinite en une phase réactive amorphe (métakaolinite). Afin de déterminer l'effet de la substitution d'une partie du ciment par ces argiles activées sur les performances des mortiers, les auteurs ont utilisé un taux de substitution de 30 %. Ils ont comparé les valeurs de résistance à la compression obtenues avec celles d'un mortier de référence (100 % ciment) à différentes durées de cure (7, 28 et 90 jours).
À 7 jours de cure, seule l'argile activée A2 (contenant 76 % de kaolinite) a amélioré la résistance à la compression des mortiers (+1,6 MPa). Pour une durée de cure plus longue (28 jours), les argiles A2 et A3 (contenant 65 % de kaolinite) ont montré une amélioration respectivement de +10,6 MPa et 2,8 MPa. Et en ce qui concerne la résistance à 90 jours, l'amélioration des performances a été constatée pour la plupart des argiles, notamment pour l'argile A2 qui a donné le meilleur résultat (+16,6 MPa).

Fernandez & al [34] ont calciné différents minéraux argileux tels que la kaolinite, l'illite et la montmorillonite entre 600 °C et 800 °C et les ont substitués au ciment Portland dans le mortier à un taux de 30 %. Les auteurs ont découvert que la substitution du ciment avec de la kaolinite calcinée entraînait une augmentation considérable de la résistance mécanique à partir de 7 jours par rapport au mortier de référence. Ils ont expliqué cette augmentation par le caractère pouzzolanique de l'argile calcinée combiné à la présence de portlandite (CH) afin de former des C–S–H supplémentaires, remplissant davantage d'espace et augmentant ainsi les propriétés mécaniques.

Morsy & al. [35] ont utilisé un nanokaolin (NK) constitué majoritairement de kaolin, de quartz et d'illite, qui a été calciné à 750 °C. Le traitement thermique de la kaolinite brute a entraîné la disparition de sa structure cristalline et le développement d'une structure amorphe. Ce nanokaolin calciné a été utilisé dans la préparation de mortiers. Les proportions de substitution n'ont pas dépassé les 15 %. L'effet de la substitution d'une partie du ciment par du nanokaolin calciné a été évalué par des essais de compression simple sur les mortiers. À 28 jours de cure, la résistance à la compression des mortiers à 5 % de NK calciné a montré les meilleurs résultats avec une amélioration de (+5,75 MPa). Les autres mortiers préparés à 10 et 15 % de NK calciné ont aussi montré de légères améliorations.

Afin d'améliorer les performances des matériaux confectionnés avec l'addition de coproduits industriels, beaucoup de solutions ont été proposées telles que des broyages conventionnels, de l'alcali-activation et la mécanosynthèse. Dans cette section de l'état de l'art, nous allons surtout nous focaliser sur l'utilisation du broyage (classique et à haute énergie) pour l'activation de ces coproduits.

2.5.2 L'Activation de coproduits par broyage

a) Cendres volantes

Tan & al. [36] ont réalisé une étude dans laquelle ils ont utilisé des cendres volantes finement broyées. Ils n'ont pas donné d'indications précises sur le type de broyeur à billes utilisé. La seule information concernait la finesse des CV broyées (finesse Blaine 6021 cm^2/g). Ces cendres volantes broyées ont été utilisées dans la fabrication de béton, et la quantité de ciment substitué était de 20 %. Les valeurs obtenues pour la résistance à la compression étaient supérieures à celles du béton de référence, fabriqué avec 100 % de ciment (+18,7 MPa à 28 j de cure et + 7,3 MPa à 90 jours de cure). Quant à la résistance au jeune âge (1 et 3 jours), les auteurs ont noté une diminution : -1,7 et -2,4 MPa respectivement par rapport à la résistance du béton de référence. Les derniers résultats au jeune âge montrent que le broyage fait par Tan & al. [36]'n'a pas été suffisant pour activer efficacement les CV.

b) Laitier

Wan & al. [37] ont utilisé différents broyeurs pour le laitier de haut fourneau (LHF) : un broyeur à billes de taille industrielle (A), un broyeur vibratoire de laboratoire (B) et un broyeur à jet d'air (C). Sur la base des résultats obtenus, diverses observations ont été faites. Il a été remarqué qu'en fonction du broyeur utilisé, l'efficacité du broyage n'est pas la même. Avec un broyeur vibrant (B), il y a eu plus de production de particules fines (<3 µm et 3-5µm), mais il a été constaté la formation de 1,58 % de particules plus grossières (40-60 µm) totalement absentes avec l'utilisation d'un broyeur à jet d'air (B).

Dans cette même étude, pour connaître l'impact du broyage sur les performances de mortiers préparés avec une addition de laitiers, les auteurs ont substitué 50 % de ciment par du laitier broyé et ont comparé les résultats d'essais mécaniques à différents temps de cure avec ceux d'un mortier de référence (100 % de ciment). Les résultats d'essais mécaniques ont montré que, quel que soit le laitier broyé utilisé, il n'y a pas eu d'amélioration des performances mécaniques à 7 jours. Par contre à 28 jours de cure, ils ont remarqué une augmentation de la résistance à la

compression : + 0,9 MPa avec le broyeur (A), + 4,1 MPa avec le broyeur (C) et + 8,7 MPa avec le broyeur (B). Ces résultats montrent que la meilleure activation du laitier a été obtenue avec un broyeur vibratoire, permettant ainsi de renforcer le mortier par la production de particules fines contribuant à l'amélioration de ses performances mécaniques.

Dans la continuité de l'étude de Tan & al. [36] qui porte sur du laitier finement broyé, là aussi les auteurs n'ont pas donné d'indications précises sur le type de broyeur à billes utilisé, la seule information concernait la finesse des laitiers broyés (finesse Blaine 5923 cm²/g) que l'on incorpore dans la fabrication des bétons. La quantité de ciment substitué était de 20 %. Les résultats des essais mécaniques (compression) de ces bétons ont montré que, même au jeune âge (3 jours de cure), l'ajout de laitier broyé a apporté une amélioration des performances (+ 3,6 MPa). Une augmentation de la résistance a également été observée pour 28 et 90 jours de cure comparativement à celles du béton de référence pour les mêmes temps de cure (+19,3 et +8,5 MPa respectivement).

2.6 Optimisation du procédé de mécanosynthèse

Il y'a différents paramètres qui affectent l'efficacité du broyage à haute énergie, et cette efficacité a une influence sur l'activation des poudres broyées. Les paramètres du broyage sont résumés dans la figure 1.11.

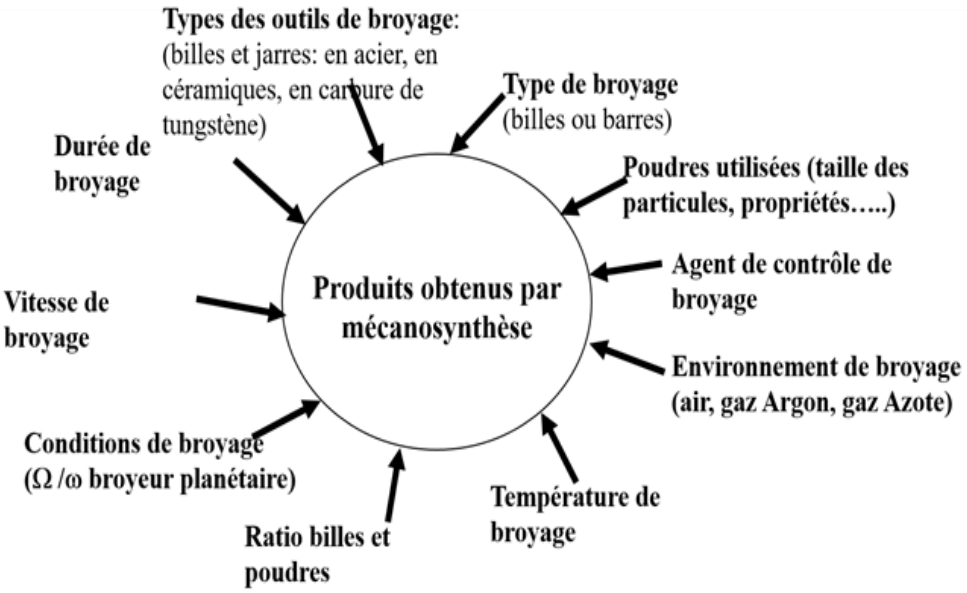


Figure 1. 11. Les paramètres influençant la mécanosynthèse [14,18]

2.6.1 Temps de broyage

Ce paramètre est l'un des plus importants pour le broyage des poudres, car il a une influence sur les performances du broyeur. Si le temps de broyage est mal choisi, on pourrait par exemple favoriser les phénomènes de soudage à froid, donc si on désire avoir une finesse optimale des poudres, il faut arriver au stade où le taux de fracturation des particules et le soudage à froid sont similaires.

Hamzaoui & al.[38] ont étudié l'effet de la durée de broyage sur les cendres volantes, les autres paramètres de broyage (Ratio bille/poudre, masse de la poudre, vitesse de broyage….etc) étaient inchangés. Le broyeur planétaire a été utilisé pour cette étude, le temps de broyage étudié était de 1 h à 9h.

Lors de cette étude, nous avons observé l'amorphisation complète de la magnétite pour 1 heure de broyage. Et nous avons aussi remarqué un élargissement des pics avec faible intensité qui est le résultat de la réduction de la taille des cristallites et formation de quartz et de mullite nanocristallins. (Figure 1.12 A). Plus de précisions sur l'évolution de la taille des cristallites et des paramètres de mailles de la mullite et du quartz peuvent être trouvées dans l'article. [38]

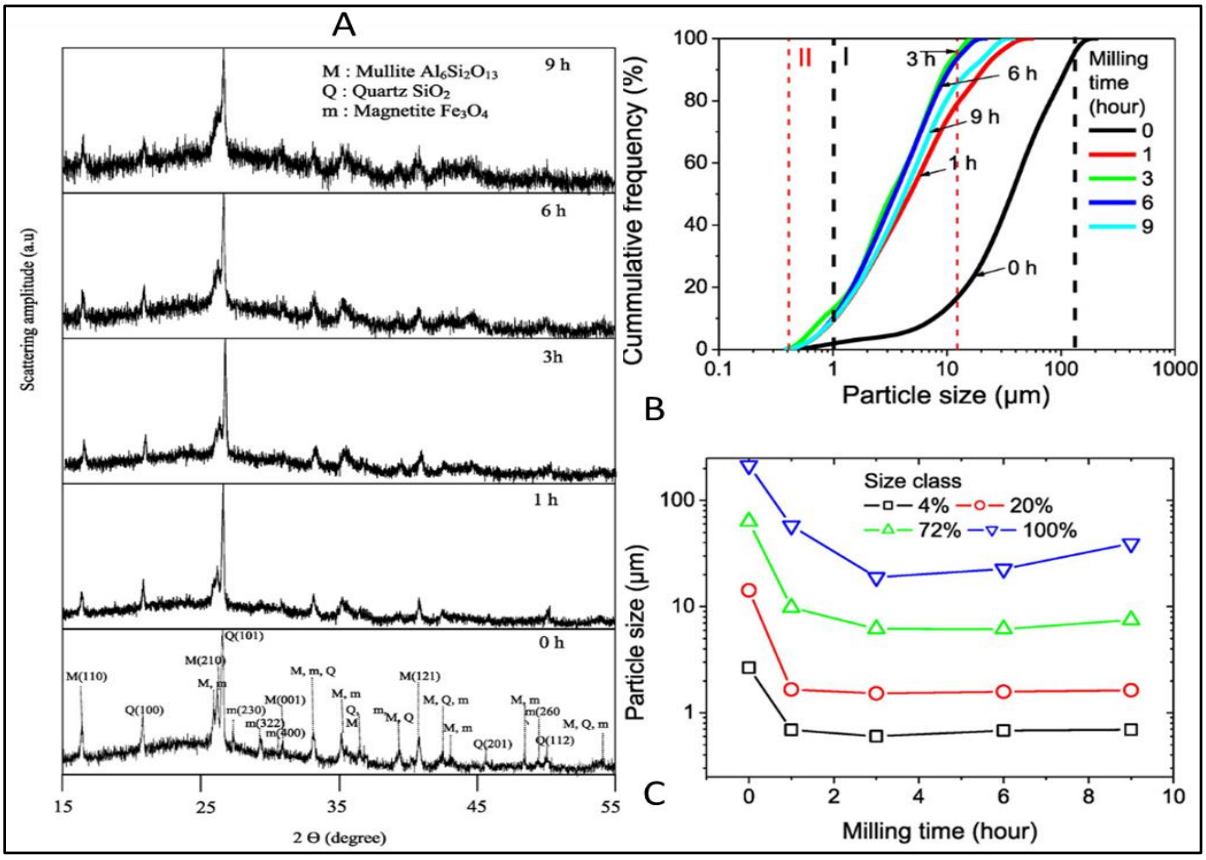


Figure 1. 12. (A) Diffractogrammes, (B) Distribution granulométrique et (C) Classes/tailles de particules en fonction du temps de broyage [38].

Pour les cendres volantes broyées (figure 1.12 B), l'analyse granulométrique met en évidence un glissement de la courbe granulométrique vers des classes de petite taille pour le temps de broyage intermédiaire (3 h de broyage). Le processus est inversé au-delà de cette période et l'agglomération (soudage à froid) est un mécanisme unique responsable de l'élargissement de la distribution granulométrique. Les résultats d'autres analyses telles que les photos MEB, BET et FTIR sont disponibles dans l'article publié en 2016 [38]. En générale, dans les broyages, lorsque on arrive à une durée optimale, on obtient un état stationnaire se traduisant par un équilibre entre le soudage et la fracturation et qui permet l'élaboration d'un produit fini homogène. Si on dépasse cette durée optimale, on va créer l'effet inverse qui se traduit dans la majorité des cas par une agglomération de particules favorisant ainsi le soudage sur la fracturation [18,39]. Les résultats d'autres analyses telles que les photos MEB, BET et FTIR sont disponibles dans l'article publié en 2016 [38]

Afin d'appréhender l'efficacité du broyage subit par les cendres volantes, les auteurs ont préparé des pâtes cimentaires avec du CEM-I et du CEM-II à différents taux de substitution (15, 30 et 50 % de CV broyés ajoutés).

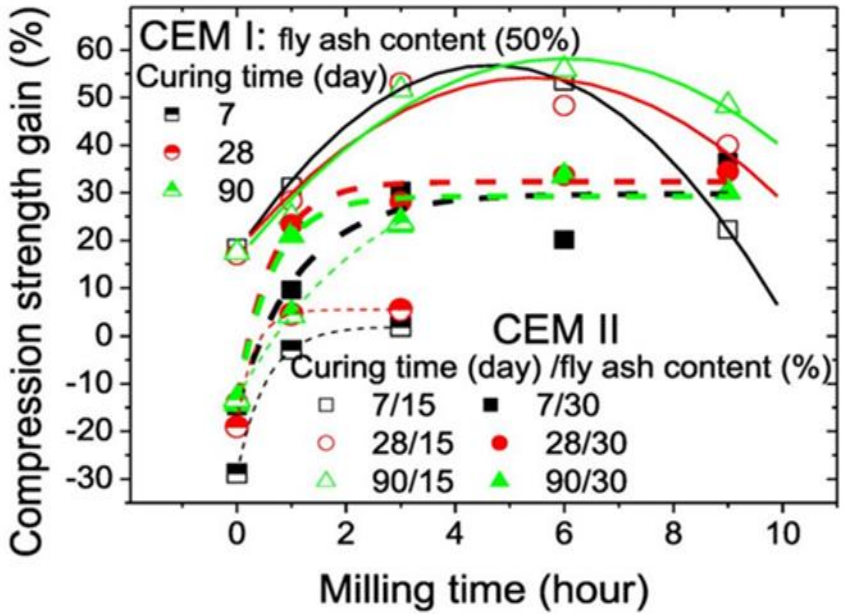


Figure 1. 13. Gain en résistance à la compression pour les pâtes de ciment modifiées avec des cendres volantes broyées[38]

Pour les pâtes préparées avec un mélange de CV et de ciment CEM I, trois cas ont été étudiés : dans le cas de CV non broyées, il a été constaté une perte en résistance à la compression en comparaison a une pâte de référence 100% CEM-I, quelle que soit la durée de cure. Une amélioration des résultats mécaniques a été observée pour les pâtes cimentaires préparées avec

les CV broyées pendant 1 h à partir de 28 jours de cure. Le meilleur résultat en termes de résistance à la compression simple (RC) a été obtenu avec les CV broyées pendant 3 h, avec un gain de +23,9 % (70 MPa).

Lors de l'utilisation de ces CV avec du CEM II, la substitution avec 15 % de CV non broyées montre un gain de RC de + 20% par rapport à la pâte référence pour les 3 durées de cure (7, 28 et 90 jours). Cependant, lors de l'ajout de CV broyées, l'amélioration des performances mécaniques était plus importante que dans le cas de la substitution avec des CV non broyées. Avec 6 heures de broyage, les valeurs obtenues pour RC étaient plus importantes (60 MPA, ce qui représente un gain de +56 % à 90 jours). Ces valeurs sont légèrement inférieures à celles obtenues avec 3 h de broyage. Par contre avec 9 h de broyage, les valeurs de RC sont restées plus élevées que celles obtenues avec les CV non broyées, mais elles étaient plus faibles que pour les CV3H et CV6H.
Pour la substitution avec 30 % de CV à la préparation de pâtes à base de CEM II, la même tendance qu'avec 15 % de substitution de CV broyé a été observée. Avec les CV6H, les meilleurs résultats ont été observés avec un gain de 20 % pour 7jours et 30 % (pour 28 et 90 jours).

Dans l'étude de Payà & al.[40], un broyeur à billes a été utilisé pour le broyage des cendres volantes. Des durées de broyage allant de 10 min à 1 h ont été choisies. L'analyse granulométrique des poudres broyées a pu montrer qu'une durée de broyage de 1h représentait un optimum permettant d'obtenir le meilleur taux de production de particules fines < 5 µm, sans montrer d'agglomération de particules.

Poursuivant leurs travaux, Payà & al. [30,31], en plus de l'ajout de CV non broyées pour la préparation de mortiers, les auteurs ont aussi fabriqué des mortiers avec des CV broyées pendant 60 min. Les taux de substitution étudiés étaient de 15 à 60 %. Pour les résistances à la compression à très court terme (3jours) les résultats obtenus ont montré que quel que soit le taux de substitution, la résistance des mortiers préparés avec du CV broyé était toujours inférieure à celle du mortier de référence. Pour 7 jours de cure, les mortiers préparés avec moins de 30 % de CV broyées avaient une résistance supérieure, surtout les mortiers préparés avec 15 % de CV broyés (+3 MPa). Pour 28 jours de cure, peu importe le taux de substitution utilisé, des améliorations ont été enregistrées dans tous les cas. La meilleure amélioration a été observée avec 30 % de CV broyées.

A 90 jours de temps de cure et avec un taux de substitution inférieur à 30 %, les mortiers ont montré de meilleurs résultats. Pour un taux de substitution de 60%, la résistance à la compression simple chute pour atteindre une valeur inférieure à 50 MPa.

Le broyage du laitier par mécanosynthèse a fait l'objet de plusieurs études. Bouaziz & al. [41] par exemple, ont étudié l'effet de la mécanosynthèse sur le laitier d'El-Hajar (Algérie). L'étude est assez similaire à celle réalisée par Hamzaoui & al.[38] en 2016 (même broyeur planétaire, même RBP et les durées de broyage étaient aussi similaires (de 1 h à 9 h). Cette étude a été comparée à celle réalisée avec du laitier broyé pendant 10 h avec un broyage conventionnel.

L'analyse des diffractogrammes des laitiers broyés pour différentes durées de broyage (figure 1.14.A) a montré l'amorphisation des différents pics de vatérite trouvé dans le laitier de référence et le décalage de 3° de la bande diffuse (halo) qui se situe entre les valeurs de 20° et 40° de 2θ qui est caractéristique de la structure vitreuse du LHF en raison de la présence de fractions vitreuses (amorphes). Ce décalage est dû à l'introduction de microdéformations provoqué par l'énergie de broyage.

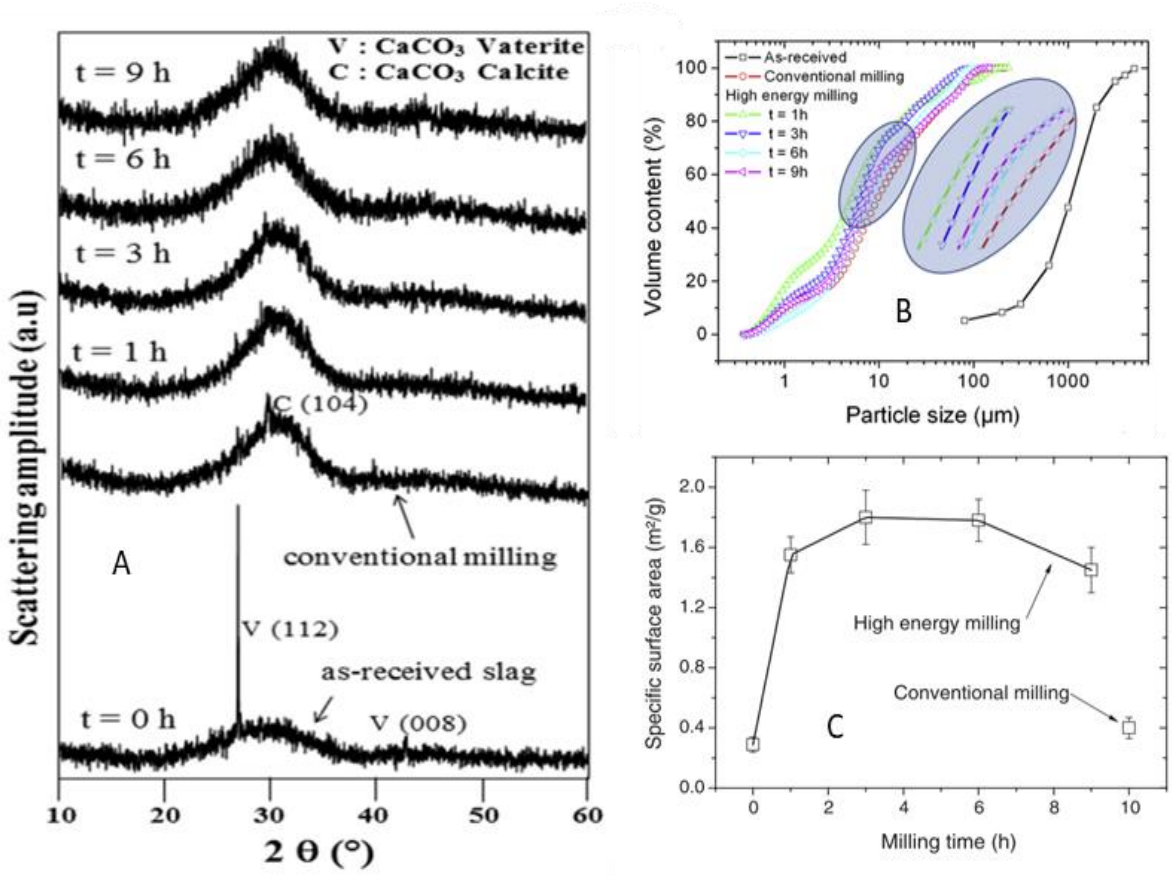


Figure 1.14. (A) Diffractogrammes, (B) Distribution granulométrique et (C) surface spécifique du laitier d'El-Hadjar en fonction de la durée de broyage [41].

Les analyses de distribution granulométrique et de la surface spécifique (figure 1.14 B, C) ont montré que la durée optimale de broyage était de 3 h pour le laitier. Pour cette durée, la présence de particules grossières était minimale et la surface spécifique la plus élevée (1,8 m²/g). Avec ces observations, on peut dire que pour 3 h le phénomène de soudage à froid est limité.
En dépassant cette durée, la taille des particules de laitier tendait à augmenter du fait de l'agglomération des particules. Concernant le produit obtenu avec 10 heures de broyage conventionnel de laitier, les résultats ont été moins bons que ceux obtenus avec un broyage à haute énergie. Avec le broyage conventionnel, il y a une quantité plus importante de particules grossières et la surface spécifique des poudres est très faible (0,4 m²/g) comparée à celle du laitier broyé par mécanosynthèse.

Les différents laitiers broyés produits ont été utilisés pour la fabrication de pâtes cimentaires (figure 1.15), avec un taux de substitution de ciment de 45 % et des durées de cure choisies de 7, 28 et 120 jours.

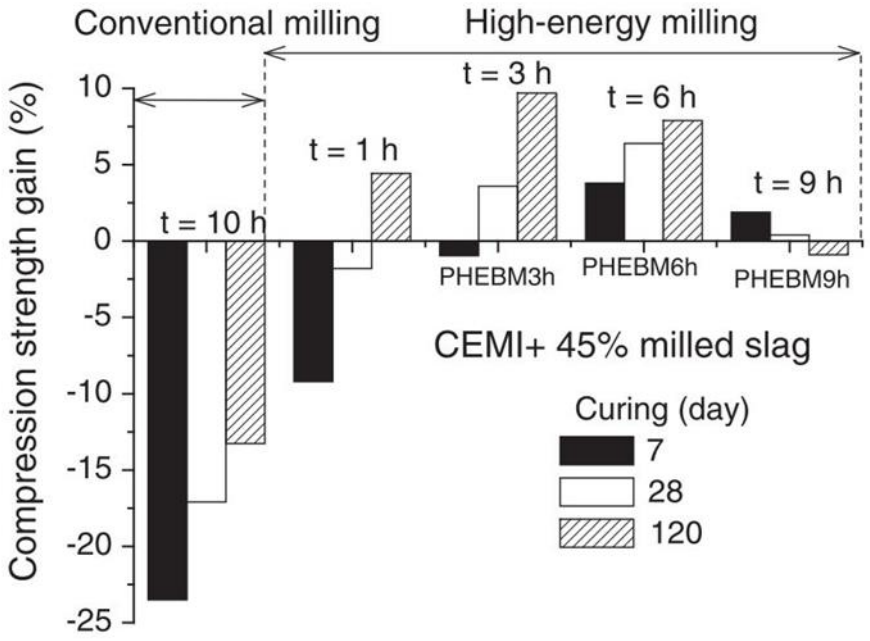


Figure 1. 15. Gains en résistance à la compression pour des pâtes de ciment modifiées avec du laitier broyé.[41]

L'analyse des performances mécaniques a montré que la substitution de 45 % de ciment par du laitier obtenu par broyage classique de 10 h nuisait clairement aux performances mécaniques. Une perte significative de la résistance à la compression a été enregistrée (-23 % ; -17 % et -13 %) pour les 3 durées de cure. Ces pertes de performances montrent qu'un broyage classique de 10h n'a pas permis d'activer efficacement le laitier.

Par contre pour les pâtes produites avec du laitier broyé par mécanosynthèse, des améliorations de performance ont été enregistrées. L'optimum a été obtenu dans le cas des mélanges de pâtes produites avec du laitier broyé pendant 3 h, soit +10 % à 120 jours de cure. Cependant l'utilisation de ce laitier n'a pas permis une amélioration des performances à court terme (7 jours). Par contre les pâtes produites avec le laitier broyé pendant 6 h ont montré une bonne amélioration même à court terme (+ 2,5 %) à 7 jours et aussi à plus long terme (+5,5 % et +7,5 %) respectivement à 28 et 120 jours. Ces améliorations de performances montrent que l'activation mécanique par mécanosynthèse a réussi à activer efficacement le laitier, ce qui a activé les réactions pouzzolaniques qui favorise la production de gels C-S-H.

Dans une étude effectuée en 2015, sur le broyage à haute énergie du laitier de haut fourneau (Eiffage). L'évolution des diffractogrammes et celle des distributions granulométriques du laitier broyé par mécanosynthèse sont montrées à la figure 1.16.A. Nous observons une amorphisation partielle des pics d'aragonite qui étaient présents dans le laitier brut à partir de 1 h de broyage, ainsi qu'une amorphisation complète de l'aragonite à 6 h de broyage. Et pour la large bande diffuse (le halo) qui se situe entre les valeurs de 20° et 40° de 2θ qui est caractéristique de la structure vitreuse du LHF en raison de la présence de fractions vitreuses (amorphes), un décalage de cette bande a été observé.

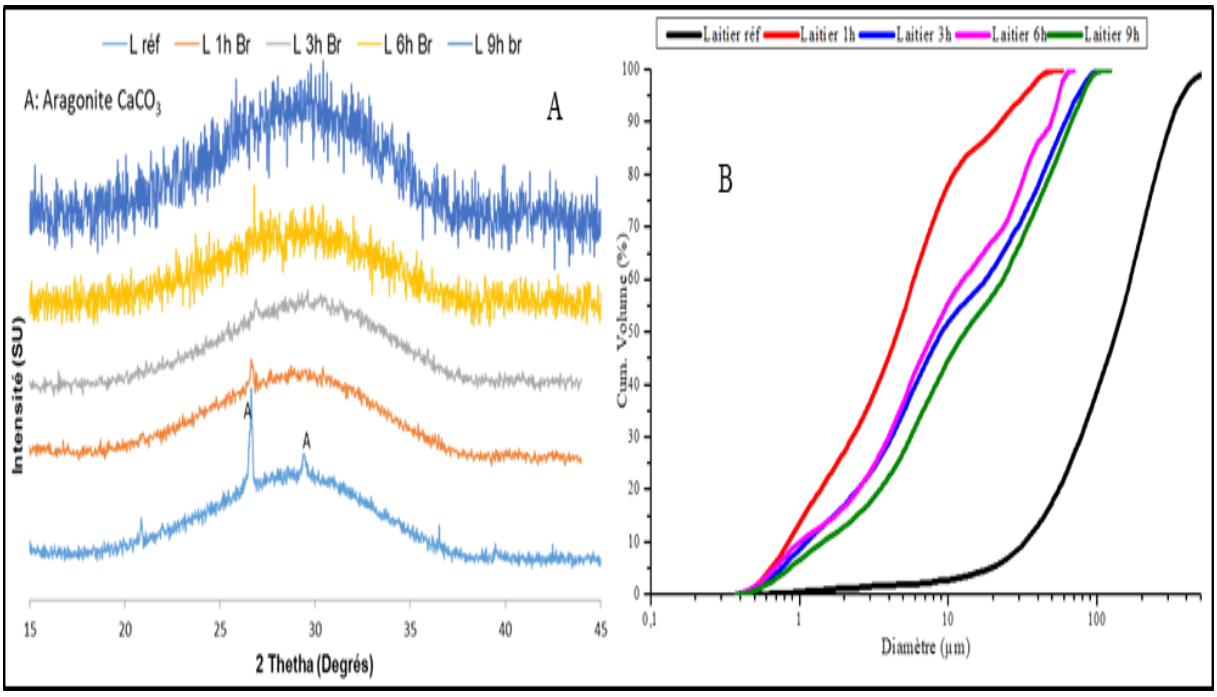


Figure 1. 16. Diffractogrammes (A) et de la distribution granulométrique des particules (B) en fonction du temps de broyage.

En ce qui concerne l'évolution de la distribution granulométrique du laitier en fonction du temps de broyage, nous observons un décalage des courbes granulométriques vers les tailles

de particules les plus petites, le plus grand décalage étant obtenu pour 1 h de broyage (courbe rouge) sur la figure 1.16.B. Ce décalage diminue ensuite au fur et à mesure que le temps de broyage augmente, ce qui est dû au phénomène d'agglomération (soudage à froid) des particules.

La figure 1.17 montre les résultats d'essais de résistance à la compression simple de pâtes cimentaires préparées à base de CEMI et CEMII en substituant une partie de ces ciments avec 15, 30 et 50 % avec du laitier broyé.

Concernant les pâtes constituées de 50 % de CEM-I et 50 % de laitiers activés mécaniquement. Nous observons que l'utilisation de laitier non broyé a un impact négatif sur les performances mécaniques par rapport à une pâte de ciment de référence (100% CEM I) pour les 3 durées de cure (7, 28 et 90 jours), par contre cet impact tend à diminuer en fonction du temps, au point qu'à 90 jours de cure les RC sont assez proches de celle de la pâte de référence (- 1,6%). La même observation est faite lors de l'utilisation de la même quantité de laitier avec un CEM-II. Cette augmentation de la résidence à la compression peut être due l'effet pouzzolanique latent des laitiers.

Avec 50 % de laitier broyé substitué au CEM-I pour la fabrication de pâte cimentaire, les pâtes produites avec le laitier broyé pendant 3 h ont montré les meilleurs résultats avec une amélioration de +23,9 % (70 MPa) et +35 % (76 MPa) pour 28 et 90 jours de cure.

Pour les pâtes cimentaires produites à base de CEM-II et de laitier activé mécaniquement, nous avons observés que les améliorations des performances mécaniques été assez significatif même avec les 50 % de substitution, pour l'utilisation de laitier broyé pendant 1 h les améliorations été de +34,75 % (36,72 MPa), +66,26 % (56,33 MPa) et +64,66 % (69,75 MPa) respectivement à 7, 28 et 90 Jours. Les meilleures améliorations ont été observées avec l'utilisation de 15 % de laitier broyé pendant 3 h correspondant à un gain de résistance de 27,52 % (34,75 MPa), 85,39 % (62,81 MPa), et 98,99 % (84,29 MPa) respectivement à 7, 28 et 90 jours.

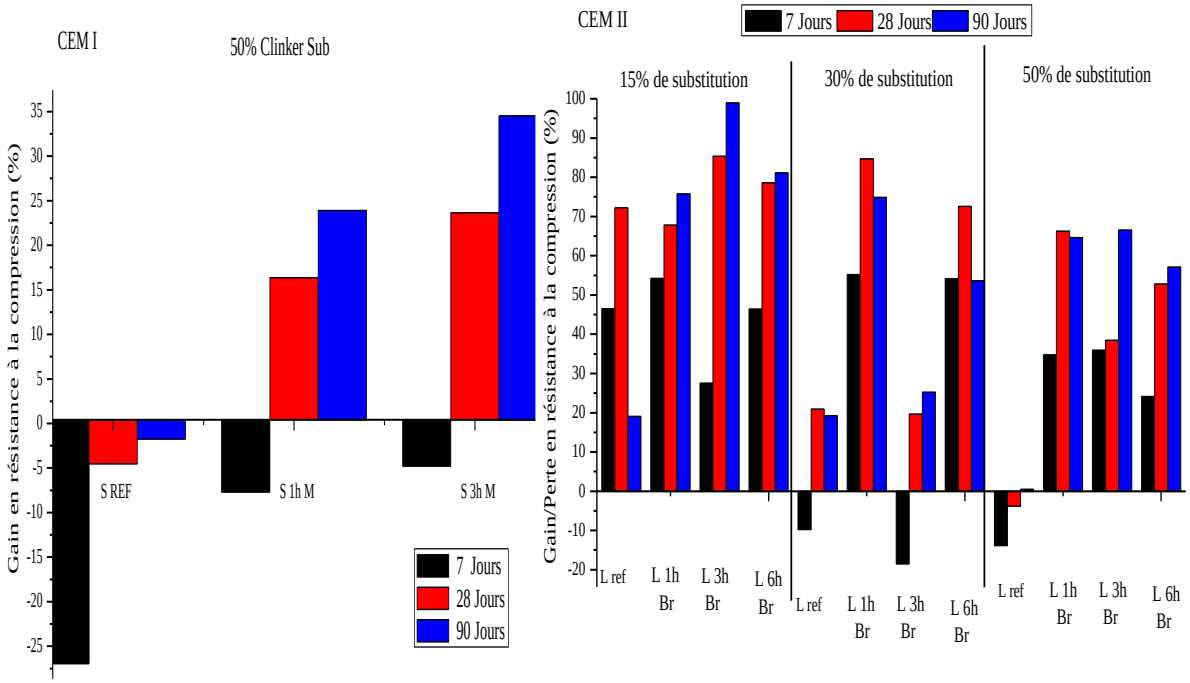


Figure 1. 17. Évolution des performances mécaniques des pâtes Ciment-LHF broyés par rapport à une pâte de référence (±0,5 MPa)

Une étude sur l'activation mécanique d'une argile Proclay® a été faite par Hamzaoui & al. [42]. L'argile utilisée lors de cette étude contenait de la kaolinite et du quartz. Afin de l'activer, un broyage à haute énergie a été utilisé. Les paramètres de broyage étaient les mêmes que dans les études faites pour les cendres volantes [38] et le laitier [41] à part pour le ratio bille/ poudre (RBP) qui était de 3,07.

Après 3 h de broyage, une structure, composée de kaolinite amorphe et de quartz nanocristallin, est obtenue. Le diagramme DRX (figure 1.18.A) des échantillons obtenus par broyage à haute énergie pendant plus de 3 h est similaire à celui d'une métakaolinite obtenue par calcination thermique. Les auteurs ont conclu que d'un point de vue structurel, le broyage à billes à un effet linéaire sur les paramètres de réseau alors qu'il affecte de manière non linéaire la taille des cristaux et la déformation du réseau.

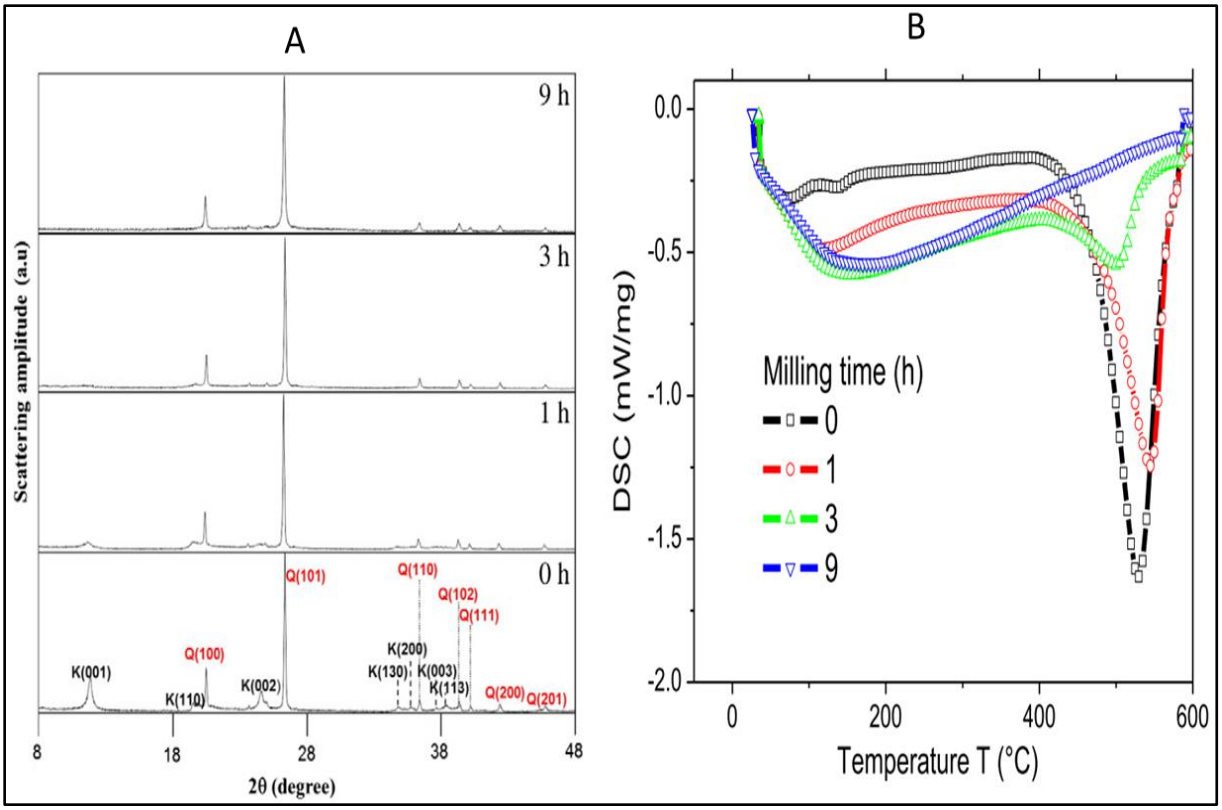


Figure 1. 18. (A) Diffractogrammes, (B) Distribution granulométrique et (C) Classes/tailles de particules en fonction du temps de broyage [38]

L'analyse du comportement thermique a été effectué par DSC (figure 1.18.B). Et les auteurs ont observé que le pic que l'on trouve entre 480 et 569 °C pour la kaolinite brute avait tendance à perdre en intensité et se décalait vers les températures les plus faibles avec l'augmentation du temps de broyage, jusqu'à disparaitre pour 9 h de broyage.

En ce qui concerne la granulométrie des poudres de kaolinite broyée obtenues par la mécanosynthèse, ce sont les poudres à 9 h de broyage qui ont montré le moins de particules grossières, ce qui implique donc une faible présence du phénomène de soudage à froid.

Les poudres de kaolinite broyées de 1 à 9h ont été utilisées en substitution du ciment pour la préparation de mortiers à base de CEM-I et CEM-II [43], avec différents taux de substitutions allant de 5 à 45 % (figure 1.19).

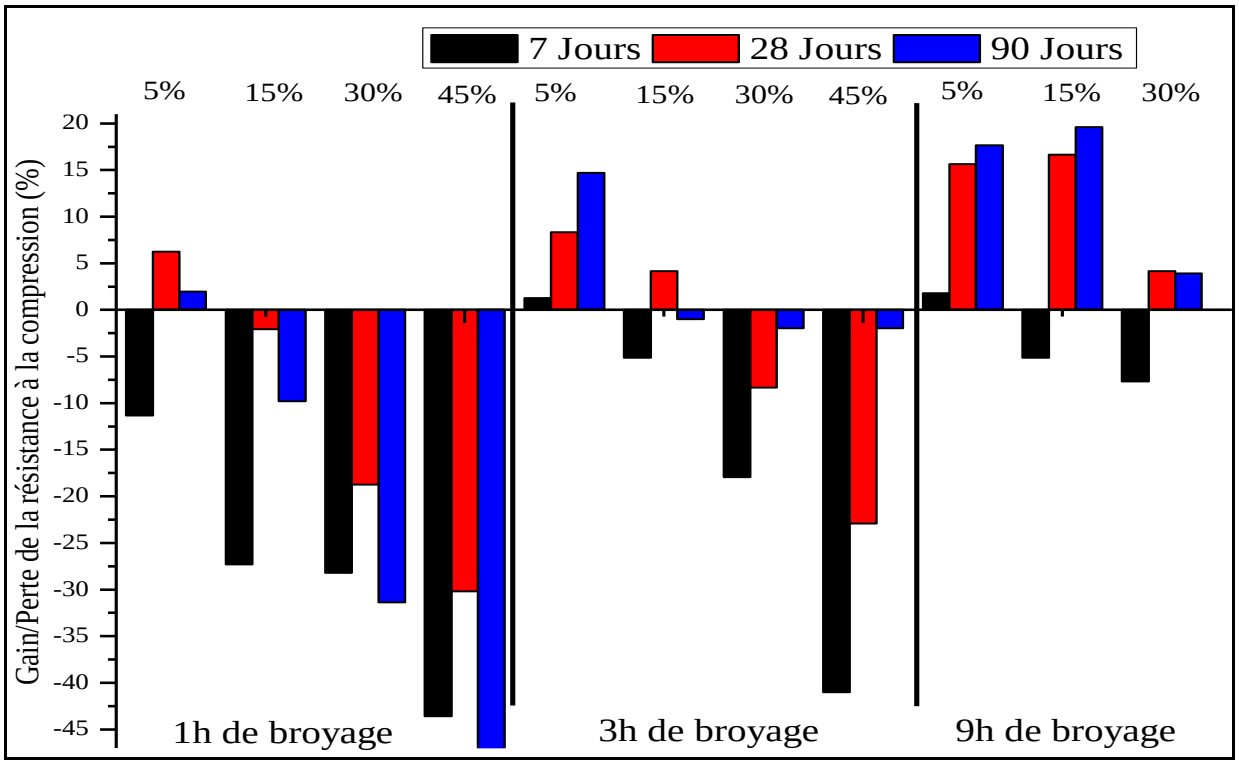


Figure 1. 19. Évolution des performances mécaniques en fonction du taux de substitution et du temps de broyage pour des mortiers (±0,5 MPa)

Les résultats d'essais de compression à 7 et 28 jours ont montré que pour les mortiers à base de CEM-I l'utilisation de la kaolinite broyée a permis d'améliorer les performances mécaniques des mortiers (CEM-I/kaolin broyé) pour un taux de substitution qui ne dépasse pas les 15 % comme constaté par l'étude de Morsy & al.[35]. Cependant la substitution de 30% de ciment par la kaolinite broyée pendant 9 h a donné de bons résultats pour 28 jours de cure. Ce qui peut être observé également à partir de ces résultats, c'est que le broyage de kaolinite pendant 1 h n'a pas été suffisant pour activer efficacement la kaolinite.

L'utilisation de la kaolinite broyée dans la préparation de mortier à base de CEM-II [43] a montré des résultats assez similaires à ceux trouvés avec les mortiers à base de CEM-I. Quel que soit le temps d'activation de la kaolinite, la substitution de 45 % de ciment est nuisible pour les performances du mortier. Quant aux autres taux de substitutions utilisés, des améliorations dans les performances sont notées à 28 jours sauf pour la substitution de 30 % avec de la kaolinite broyée pendant 1 h qui a subi une légère diminution (– 2 MPa). La substitution de 5 et 15 % de ciment par de la kaolinite broyée pendant 3 heures et 9 heures est bénéfique à court terme (7 jours). Ces quatre poudres ont amélioré les performances des mortiers.

2.6.2. Ratio massique bille / poudre (RBP)

Le RBP est un paramètre qui permet de renseigner sur les différents taux de remplissage des récipients de broyage par les éléments à broyer et par les moyens utilisé pour le broyage (billes ou palettes) $RBP = \frac{Masse\ des\ billes\ utilisées}{Masse\ des\ poudres\ introduites}$ Plus le rapport de la masse de poudre introduite par rapport à la masse des billes dans la jarre est grand, plus le nombre de collisions par unité de temps augmente, ce qui a pour effet d'accroître l'énergie apportée à la poudre [25]. Le RBP a aussi un impact sur le temps de broyage : pour un RBP élevé, le temps de broyage nécessaire est réduit.

Kumar & al. [44] qui ont utilisé un broyeur vibratoire pour le broyage de cendres volantes de classe F, le RBP de 30 et pour des temps de broyage de 30 à 120 min. Dans leur étude, les auteurs ont trouvé que 90 min de broyage des CV ont la distribution granulométrique la plus faible, ce qui montre une réduction des tailles de particules la plus importante. Poursuivant leur étude les auteurs ont utilisé le même type de cendres volantes et les mêmes durées de broyage et le RBP de 35 [45]. Les auteurs ont trouvé que l'optimum broyage à été atteint à 60 min dans cette configuration.

2.6.3. Les agents de contrôle du broyage

Lors du broyage par mécanosynthèse, le phénomène de soudage à froid joue un grand rôle, si ce phénomène est trop présent, il va freiner par exemple la formation des alliages.
L'utilisation de PCA (Process Control Agents) permet de réduire les phénomènes de soudage à froid (cold welding). Les PCA, qui sont des lubrifiants ou surfactants ajoutés lors du broyage, peuvent être utilisés sous forme solide, liquide ou gazeuse. Les PCA utilisés sont principalement, mais pas nécessairement, des composés organiques, qui agissent comme des agents de surface qui s'adsorbent sur la surface des particules de poudre, ce qui a pour effet de minimiser le soudage à froid des particules et ainsi réduire l'agglomération des particules [18].

Les agents de surface adsorbés sur la surface des particules abaissent la tension superficielle du matériau solide. L'énergie nécessaire au processus physique de réduction de taille, E, est donnée par : $E = \gamma . \Delta S$

avec γ l'énergie de tension de surface spécifique et ΔS la surface spécifique. Lorsque les énergies de tension de surface spécifique sont réduites, le temps de broyage nécessaire pour arriver à une distribution de taille de particules particulière peut être réduit.

Les PCA les plus cités dans la littérature sont l'acide stérique, l'hexane, le méthanol, l'éthanol, etc. (voir table annexe A). Généralement, la quantité de PCA utilisée ne dépasse pas 5 % de la masse de la poudre [14,18,46], cependant lorsque l'on utilise de l'eau ou de l'éthanol comme PCA, il est possible d'utiliser des quantités plus importantes, allant jusqu'à 50 % [47,48].

Il faut savoir qu'il n'existe pas de PCA universel. La quantité de PCA optimale à utiliser dépend :

1) des caractéristiques de soudage à froid des particules de poudre,

2) de la stabilité chimique et thermique du PCA,

3) de la quantité de poudre et du milieu de broyage utilisé.

La taille des particules de poudre a tendance à augmenter si la quantité de PCA par rapport à celle de la poudre est inférieure à une valeur critique, alors qu'au-dessus de cette valeur, la taille des particules tend à diminuer.

Dans l'étude de Miko & al. [49], différents agents de mouture (PCA) (Acide stérique et essence de pétrole) ont été utilisés ainsi que différentes atmosphères de broyage (air, argon) pour le broyage d'un alliage métallique (Ti-Cu-Ni-Zr-Co) pendant 1 h. Diverses observations ont été faites dans cette étude. L'utilisation de l'argon pour le broyage de cet alliage a montré moins d'efficacité que lors d'un broyage sous air. Il a été démontré que la production de particules fines a été moins importante, la quantité et la taille des particules grossières étaient plus importantes et le rendement était également inférieur (36 % de perte en masse) lors d'un broyage sous argon. Cependant l'utilisation de l'argon a montré moins de contamination en Fe due aux billes en acier inoxydable utilisées lors du broyage (2,79 % de Fe sous air contre 2,22 % de Fe sous argon).
Les meilleurs résultats ont été obtenus avec l'ajout de PCA pendant le broyage et surtout avec l'utilisation d'acide stérique et d'argon où le rendement obtenu a été le meilleur : 4 % de perte en masse, une production importante de particules fines et également une contamination très faible en Fe (0,77 % de Fe). Il a été noté que l'utilisation d'essence de pétrole était la méthode la plus efficace pour diminuer la contamination en Fe (0,57 % de Fe).

Przwara & al.[50] ont utilisé différents agents de mouture de différentes natures (amines, glycols, alcool et acide carboxylique) pour le broyage humide de calcaire calcitique à l'aide d'un broyeur vibratoire. Les paramètres utilisés (temps, vitesse, RBP, etc.) étaient les mêmes lors de tous les broyages. Les paramètres qui ont subi des variations ont été le type et la quantité de PCA (figure 1.20).

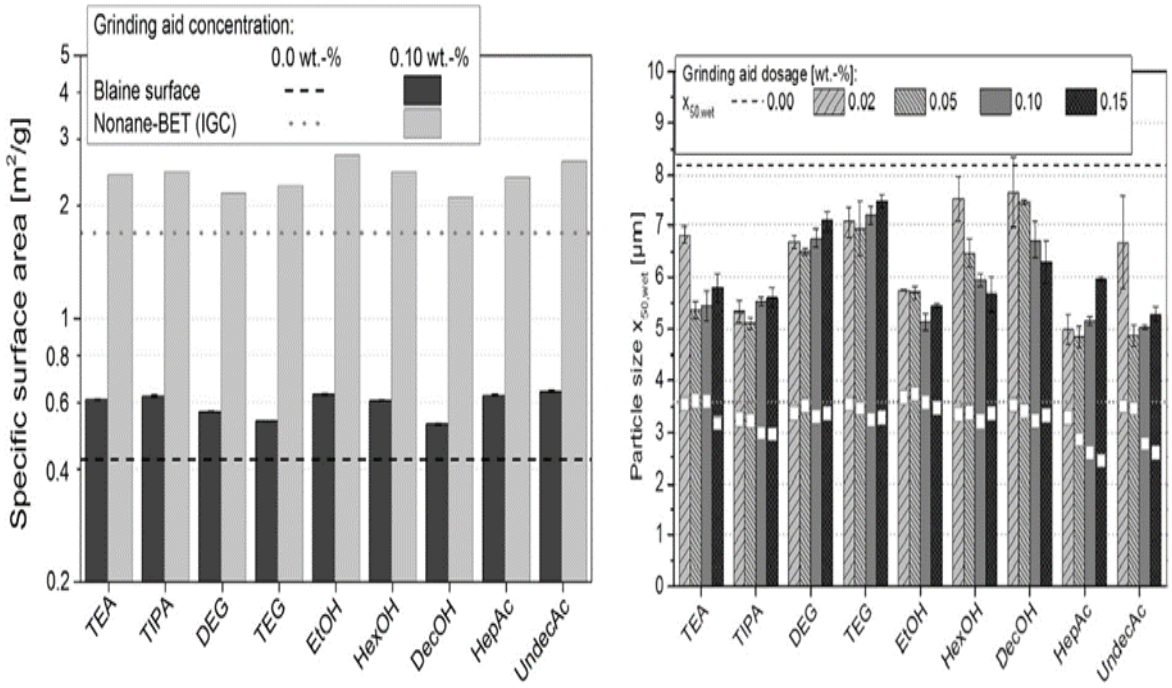


Figure 1.20. Évolution du D50 et la surface spécifique pour du calcaire broyé avec différents PCA à l'aide d'un broyeur vibratoire [50]

La première observation faite par les auteurs est que peu importe la quantité de PCA utilisé pour le broyage du calcaire, leur utilisation a permis de réduire de manière efficace les tailles de particules de calcaire lors du broyage. Il a été montré que tous les D_{50} des produits broyés avec PCA étaient inférieurs au D_{50} du produit broyé sans PCA. La surface spécifique des produits broyés était plus importante avec que sans PCA.

En fonction du type et de la quantité de PCA utilisé, les valeurs de D_{50} et de la surface spécifique varient. L'analyse granulométrique des produits a montré que l'éthanol (EtOH), l'acide n-Heptanoique (HepAc) et l'acide n-Undecanoique (UndecAc) étaient les plus efficaces. La fraction massique la plus optimale était de 0,1 % EtOH, car elle permet d'obtenir un D50 parmi les plus faibles et une surface spécifique supérieure qu'avec un broyage à sec et qui est la plus importante (2,7 m²/g BET, 0,64 m²/g Blaine).

Dans l'étude de Zhao & al. [51], les auteurs ont broyé des cendres volantes à l'aide d'un broyeur à billes et un mélange de triéthanolamine (un composé chimique organique qui

est une amine tertiaire et un trialcool) et d'éthylène glycol (ou éthane-1,2-diol composé chimique de la famille des glycols) a été utilisé comme agent de broyage (PCA).
Les autres paramètres de broyage étaient : une vitesse de 48 rpm, un RBP de 20, une quantité de PCA ajouté de 0,05 % (pourcentage massique) et un temps de broyage de 60 min. Les auteurs ont comparé les résultats de broyages avec et sans PCA et ont trouvé que l'addition de 0,05 % de PCA permet de produire des cendres volantes avec une surface spécifique plus importante de l'ordre de 850 m²/kg au lieu de 700 m²/kg pour un broyage sans PCA. L'analyse de la granulométrie montre que pour le broyage avec ajout de PCA, la production des 3 plus petites classes de particules (< 3 µm, 3 – 8 µm et 8 — 16 µm) était plus importante et la production de particules grossières > 65 µm était la plus faible. Ces résultats montrent que l'addition du PCA pour le broyage des cendres volantes favorise la production de particules fines et réduit le phénomène de soudage à froid.

Pour étudier l'effet de la substitution d'une partie du ciment par les CV broyées avec ou sans PCA, des mortiers ont été préparés avec différents taux de substitution allant de 10 à 50 %. Les mortiers préparés ont été conservés pendant 3 et 28 jours à une température de 20 °C et 95 % d'HR. Le suivi des résistances à la compression à 3 jours des mortiers préparés avec des CV broyées sans PCA montre une dégradation des performances, et plus la quantité de CV ajoutés est grande plus la dégradation est grande aussi. Cependant une addition de 10 % de CV broyées avec du PCA a amélioré la résistance à la compression (+2 MPa). Par contre, une utilisation plus importante de CV broyées avec PCA a elle aussi réduit les performances mécaniques des mortiers par rapport aux performances d'un mortier de référence.
Une utilisation de plus de 10 % de CV broyées avec ou sans PCA réduit les performances des mortiers à 28 jours. Une utilisation de 10 % de CV broyées avec PCA montre une amélioration de RC (+ 1MPa). Dans le cas de CV broyées sans PCA, aucun changement n'a été observé. On constate, à travers cette étude, que l'activation des cendres volantes n'a pas été aussi efficace que celle démontrée dans les études précédentes avec le broyage des cendres volantes[30,31,38] . Cette faible efficacité est peut-être due à la faible vitesse de broyage.

Li & al. [48] ont étudié la faisabilité d'un broyage humide de laitier de haut fourneau (GGBFS) pour la fabrication de béton. Les temps de broyage étaient de 20 min, 40 min et 60 min. Le PCA utilisé dans cette étude était de l'eau. Les paramètres de broyage étaient : ratio eau/poudre de 0,5, RBP de 4 et vitesse de broyage de 400 RPM. L'analyse granulométrique des boues de laitiers ultrafines a montré que l'utilisation de l'eau pour le broyage humide du laitier a permis d'obtenir des particules supérieures à 30 µm (pour 20 et 40 minutes de broyage) et

10 µm (pour un broyage de 60 minutes) et a permis d'éviter l'agglomération des particules. Cette dernière constatation a été aussi faite après analyse des clichés obtenus avec un MEB, où il a été constaté une réduction de la taille des particules et une absence d'agglomération.
Ces boues de laitiers ultrafines ont été utilisées pour remplacer le ciment Portland avec différents pourcentages (20 %, 35 % et 50 %) dans la fabrication de bétons. Les performances mécaniques des bétons modifiés produits ont été comparées aux performances d'un béton de référence produit avec du ciment Portland. Les auteurs ont conclu que le broyage humide a une bonne influence sur la réactivité du laitier. Ils ont constaté une accélération du développement de la résistance à la compression dès le plus jeune âge du béton. Le meilleur développement a été constaté pour le laitier broyé pendant 60 min, et les résistances étaient proches de celle du béton de référence. Ce développement de résistance plus important avec les laitiers broyés pendant 60 min est dû à une meilleure activation des laitiers permise par les réactions pouzzolaniques.
Cependant, par rapport au béton de référence, il n'y a pas d'amélioration de la résistance à la compression, ce qui permet de dire que la configuration utilisée par les auteurs n'est pas assez performante pour activer plus efficacement le laitier.

Plusieurs études citées dans la section précédente [30,31,36,37,40–42,44,45,52] montrent que l'activation mécanique des coproduits industriels est possible. Toutes ces études ont montré que la durée de broyage est toujours excessive, dépassant souvent 1 h de broyage à très haute énergie avec l'utilisation d'un broyeur de laboratoire à hautes performances (vibrant ou planétaire) pour arriver à un broyage optimal. Le problème est que si l'on désire effectuer un broyage à très haute énergie avec un broyeur commercial (horizontal), cette durée est plus importante et peut atteindre 24 heures de broyage [14,21]. C'est pour cela qu'il est nécessaire de trouver des solutions d'optimisation des processus de broyage permettant de réduire le temps nécessaire pour atteindre les performances du broyage comme pour un broyage à haute énergie.

Afin d'optimiser le processus de broyage, on peut faire varier différents paramètres tels que le Ratio billes / poudre RBP, l'utilisation d'agents de mouture (process control agents), la quantité de poudres broyées, etc.

3 Généralités sur les ciments

Le ciment est le matériau le plus important dans la fabrication des bétons et des mortiers. C'est lui qui permet de lier tous les composés tels que le sable et les granulats. Son utilisation remonte aux Égyptiens qui dans l'antiquité, comme les Chinois ou les Mayas, édifiaient leurs constructions en utilisant des mortiers à base de chaux, obtenue par cuisson de roches calcaires : c'est la base du ciment artificiel fabriqué encore aujourd'hui. Au fil des siècles, le ciment s'est perfectionné. Les Romains utilisaient de la chaux, renforcée par des cendres volcaniques (pouzzolane) pour fabriquer leur mortier, qui était alors capable de prendre sous l'eau.

3.1. Définitions

a) Le ciment

Liant hydraulique, c'est-à-dire matériau minéral finement moulu qui gâché avec de l'eau, forme une pâte qui fait prise et durcit par suite de réactions et de processus d'hydratation et qui, après durcissement, conserve sa résistance et sa stabilité même sous l'eau. Le ciment conforme à la norme NF EN 197-1 [53], appelé ciment CEM, mélangé avec des granulats et gâché avec de l'eau de façon appropriée, doit être capable de produire un mortier ou un béton qui conserve son ouvrabilité pendant un temps suffisamment long et doit, après des périodes déterminées, atteindre des niveaux de résistance prescrits et aussi présenter une stabilité de volume à long terme.

Le ciment Portland ordinaire est le produit que l'on obtient en réduisant en poudre le clinker auquel on ajoute de sulfate de calcium (gypse/plâtre) ainsi que divers produits d'addition au choix du fabricant[53]. Pour produire les différents types de ciment que l'on connaît (CEM I-CEM V). On y ajoute au clinker « d'autres ajouts ou coproduits industriels. « Voir annexe B ».

b) Le clinker

Un matériau hydraulique qui doit être constitué d'au moins deux tiers en masse de silicates de calcium ($3CaO \cdot SiO_2$ et $2CaO \cdot SiO_2$), la partie restante étant constituée de phases contenant de l'aluminium et du fer, ainsi que d'autres composants. Le rapport massique $(CaO)/(SiO_2)$ ne doit pas être inférieur à 2,0. La teneur en oxyde de magnésium (MgO) ne doit pas dépasser 5,0 % en masse. Ce matériau est obtenu par calcination d'un mélange fixé avec précision de matières premières (farine crue) contenant des éléments couramment exprimés en

oxydes CaO, SiO_2, Al_2O_3, Fe_2O_3 et de petites quantités d'autres matières. La farine crue ou la pâte, est finement divisée et intimement mélangée, et donc homogène. [53]

Le clinker Portland incorporé dans un ciment Portland résistant aux sulfates (CEM I) et dans des ciments pouzzolaniques résistant aux sulfates (CEM IV) doit satisfaire aux exigences complémentaires portant sur la teneur en aluminate tricalcique (C_3A). La teneur en aluminate tricalcique du clinker doit être calculée à l'aide de l'équation suivante[54] :

$$C_3A = 2{,}65\ A - 1{,}69\ F$$

A : % m d'oxyde d'aluminium (Al_2O_3) ; F : % m d'oxyde de fer (III) (Fe_2O_3).

Tableau 1. 1 Notation cimentière des différents oxydes

	Oxydes majeurs				Oxydes mineurs							
Éléments	CaO	SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	SO_3	MgO	Na_2O	K_2O	TiO_2	CO_2	P_2O_5	H_2O
Notation	C	S	A	F	Ṡ	M	N	K	T	Ċ	P	H

3.2. Fabrication du ciment

Le ciment Portland est fabriqué à partir d'un cru obtenu en mélangeant et en broyant du calcaire (80 %) et des minéraux riches en silice et en alumine (argile ou kaolin) (20 %). Ce mélange est ensuite calciné à 1450° C pour obtenir le clinker qui sera finement broyé et mélangé à une source de sulfate (gypses ou anhydrites) et d'éventuels minéraux pour constituer le ciment. [55]

Les étapes de fabrication de ciment peuvent être divisées en 4 grandes étapes :

i. <u>La préparation du cru</u>

Lors de ce broyage, il est possible d'ajouter des oxydes tels que la bauxite ou des laitiers de hauts fourneaux qui peuvent pallier le manque d'alumine ou d'oxyde de fer, permettant de corriger la composition chimique du cru.

Tableau 1. 2. Composition générale du cru.

Composant du cru	Proportion
Carbonate de calcium ($CaCO_3$)	77 à 83 %
Silice (SiO_2)	13 à 14 %
Alumine (Al_2O_3)	2 à 10 %
Oxyde de fer (Fe_2O_3)	1,5 à 5 %

ii. Cuisson : juste après l'étape de broyage le cru passe par 2 étapes de cuisson

1 Précalcination

Le cru passe par un échangeur de chaleur dont lequel circulent en sens inverse les gaz très chauds qui s'échappent du four jusqu'à arriver à l'entrée du four. Le cru peut être chauffé jusqu'à 800 °C, ce qui initie la décarbonatation.

2 Calcination

Le cru rentre dans un four rotatif, horizontal et légèrement incliné d'une longueur allant de 60 à 90 m et d'un diamètre de 4 à 5 m. Le cru, en entrant dans le four achève sa décarbonatation et déclenche l'étape de clinkérisation (vers 1450°).

Juste à la sortie du four, des granulats incandescents sont refroidis brusquement, et c'est à ce moment-là que le clinker est obtenu.

Lors du processus de cuisson, diverses réactions physico-chimiques ont lieu afin de produire les différents constituants du clinker [54].

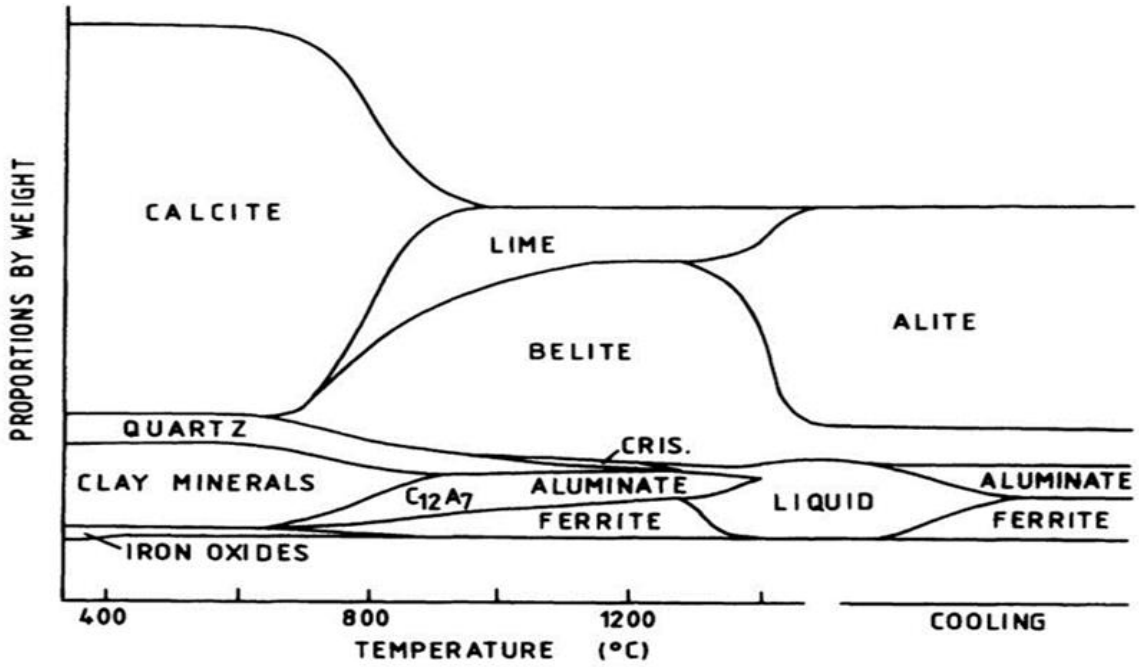


Figure 1. 21. Apparition des produits de la clinkérisation [54]

➔ Entre 100 ° et 550 ° C : Évaporation de l'eau libre et déshydroxylation des matières argileuses

- AS_4H (pyrophyllite) → α-Al_2O_3 + 4SiO_2 (quartz) + H_2 Eq. 1.1
- AS_2H_2 (kaolinite) → α-Al_2O_3 + 2SiO_2 (quartz) + 2H_2O Eq. 1.2
- 2FeO • OH (goethite) → α-Fe_2O_3 + H_2O Eq. 1.3

➔ Entre 700 et 1000 °C :

1. Décarbonatation du calcium (carbonates de calcium)

- $CaCO_3$ (calcite) → $CaO + CO_2$ Eq. 1.4

La décarbonatation peut être considérée comme complète.

2. Début de la formation des aluminates et des ferrites
3. Début de formation du silicate bicalcique (bélite C_2S) vers les 800 °C

- $2CaO + SiO_2$ (quartz) → β-C_2S Eq. 1.5

➔ Entre 1250 et 1450 °C : Formation de l'alite (C_3S) à partir de la chaux libre et de la bélite (C_2S)

- $3CaO + SiO_2$ (quartz) -> C_3S Eq. 1.6

➔ Refroidissement : les phases d'aluminates et de ferrites qui sont sous forme liquide se solidifient

- $3CaO + \alpha$-Al_2O_3 → C_3A Eq. 1.7
- $4CaO + \alpha$-Al_2O_3 + a-Fe_2O_3 → C_4AF Eq. 1.8
- $6CaO + 2\alpha$ — Al_2O_3 + a-Fe_2O_3 → C_6A_2F Eq. 1.9

Les paramètres qui vont intervenir le plus sur la composition finale du clinker sont la nature des matières premières, la température du procédé de clinkérisation et le mode de refroidissement.

Tableau 1. 3. Composition du clinker

Composant	Alite (silicate tricalcique)	Bélite (silicate bicalcique)	Aluminate tricalcique	Aluminoferrite tétracalcique	Chaux libre
Formule	Ca_3SiO_5	Ca_2SiO_4	$Ca_3Al_2O_6$	$Ca_4Al_2Fe_2O_{10}$	CaO
min — Max	45-79,7 %	5,7- 29,8 %	1,1 - 14,9 %	2,0 - 16,5 %	0,6 - 2,8 %

iii. Broyage et additions

a. Addition

Lors de cette étape, une petite quantité de gypse ou de plâtre est ajoutée (3 à 5 %) au clinker afin de réguler la prise du ciment (CEM I). Il est possible aussi de rajouter d'autres additions minérales naturelles ou industrielles telles que : laitier de haut fourneau, cendres volantes, fillers calcaires... etc. (CEM II-V).

b. Broyage

Le mélange (clinker/additions minérales) est ensuite broyé pour obtenir une poudre très fine et homogène « le ciment »

3.3. Les modes de fabrication du ciment

Le ciment peut être fabriqué selon 2 méthodes « la méthode humide » et « la méthode sèche » [56].

A. Méthode humide

La fabrication du ciment avec cette méthode est parmi les plus anciennes, la plus simple, mais aussi la plus énergivore. Avec ce procédé le mélange de calcaire et d'argile est broyé et malaxé avec une grande quantité d'eau pour produire une pâte liquide (28 à 42 % d'eau). Cette pâte est par la suite stockée et malaxée continuellement et peut être aussi corrigée chimiquement.

Une fois cette pâte homogénéisée, elle est introduite dans le four rotatif à 2000 °C, ce procédé consomme beaucoup de combustible pour évaporer l'eau excédentaire ; c'est la raison pour laquelle on lui préfère d'autres méthodes de fabrication.

Une variante semi-humide existe aussi. Dans ce procédé, avant d'être introduite dans le four, la pâte est débarrassée d'une partie de son eau grâce à des filtres-presses.

B. Méthode sèche

Cette technique est la plus utilisée de nos jours. Avec cette méthode, le cru est séché et finement broyé pour obtenir une poudre fine « farine ». Une variante de cette méthode est la voie « semi-sèche », où la farine est transformée en granules par humidification avant d'être mise dans le four.

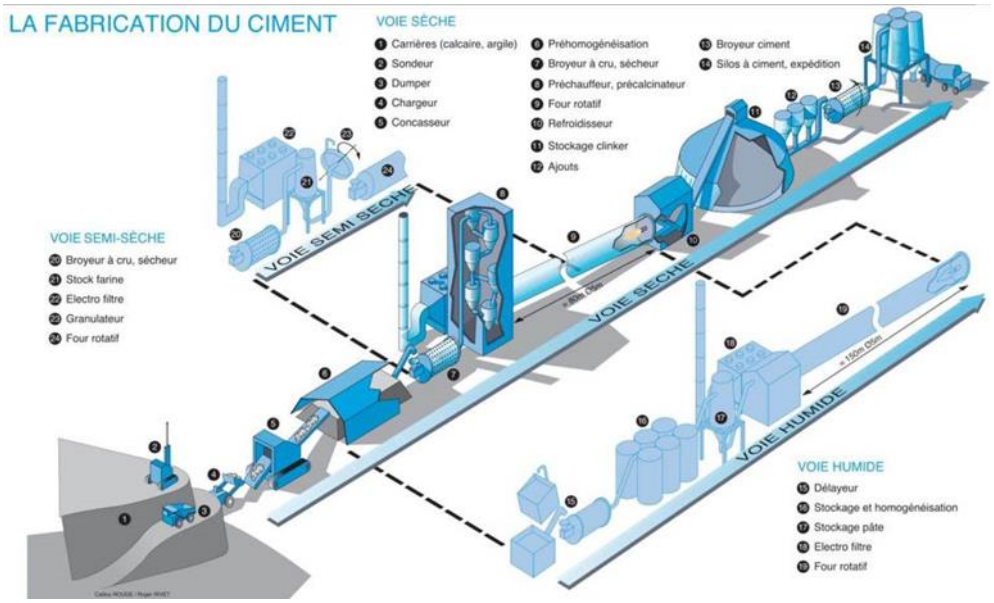


Figure 1.22. Les différents modes de fabrication du ciment [Source :CIMBETON]

3.4. Composition en phases des ciments Portland

Lors de la clinkérisation du mélange calcaire/ agile, différentes phases sont produites telles que l'alite (C_3S), bélite (C_2S), aluminate tricalcique (C_3A), alumino-ferrite tétracalcique C_4AF.

Les 2 composés qui sont l'alite et la bélite sont les composés les plus importants dans le clinker. Ce sont ces deux composés hydrauliques qui vont permettre de conduire aux performances mécaniques des liants lorsqu'ils rentrent en contact avec l'eau.
Ces 2 composés sont produits par de réactions complexes qui sont régies par des paramètres tels que la température de cuisson, le refroidissement et la nature du matériau de départ. Le changement d'un paramètre change le produit d'arrivée. Ce type de réactions est appelé « polymorphisme ».

3.4.1 Silicate dicalcique (C_2S)

Le C_2S est l'un des composants majeurs du clinker de ciment Portland et représente entre 15 et 30 % de sa masse. Le C_2S subit plusieurs changements dans la structure cristalline et donne lieu à plusieurs polymorphes, qui ont des domaines de stabilité dépendant des températures de cuisson et/ou de refroidissement. Dans les clinkers, les formes α- C_2S et β-C_2S peuvent être trouvées. Les différentes transformations de la forme silicate dicalcique ont été illustrées dans la figure 1.17.

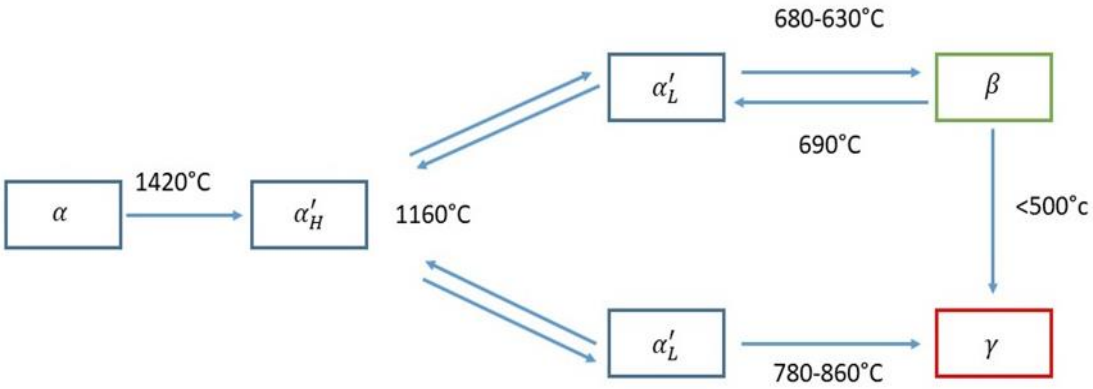


Figure 1. 23. Polymorphes de silicate de calcium en fonction de la température [54]

On sait que la bélite existe dans six polymorphes cristallins. Le polymorphe présent à de très hautes températures est le α-C_2S qui se transforme en α'_H- polymorphe à 1425 °C et qui est stable jusqu'à 1160 °C en se transformant en α'_L- C_2S. Ce dernier est remplacé par la forme β à environ 650 ° C. Les polymorphes de la famille α et de la forme β ont une structure cristalline presque identique. Une fois le refroidissement avancé, la forme β se transforme en γ qui est stable à la température ambiante et c'est le seul polymorphe ayant une structure clairement distincte[57]. Il est nécessaire de faire attention à ce que le refroidissement soit plus rapide et efficace possible pour éviter la transition. B → γ (vers 525 °C), car la forme β est la plus adéquate pour le clinker.

Il a été constaté que la phase β-C_2S était thermodynamiquement stable à une température de 25 °C, mais il est nécessaire qu'elle soit en présence d'impureté telle que B_2O_3, MgO et P_4O_{10}. Ce qui fait de la bélite une forme impure de silicate dicalcique[54–56].

3.4.2. Silicate tricalcique (C_3S)

Le silicate tricalcique (C_3S) a une structure de nésosilicate avec des tétraèdres [SiO_4] isolés reliés par des polyèdres Ca–O. En raison de l'importance de l'alite, de nombreux travaux de recherche ont été effectués sur la structure cristalline de C_3S au cours des 80 dernières années. Le C_3S présente un polymorphisme complexe dépendant de la température ou des impuretés [56].

En raison de la structure complexe et de la difficulté de préparer un monocristal de C_3S, il est difficile d'obtenir des informations sur la structure cristalline de polymorphes individuels. L'analyse de la structure cristalline de C_3S a été principalement basée sur la XRD sur poudre,

la DTA et la microscopie optique. Seules trois structures polymorphes (R, M3 et T1) de C_3S ont été déterminées en synthétisant des monocristaux[54].

Afin de réaliser une analyse quantitative précise de la phase de Rietveld (QXRD), plusieurs études de la dernière décennie se sont concentrées sur la structure cristalline de l'alite. Divers modèles sont disponibles pour les polymorphes T1, T2, T3, M1, M3 et R. Cependant, il n'existe toujours pas de modèle structurel pour le polymorphe M2. Différents modèles sont disponibles pour les polymorphes normalement présents dans le clinker, peu d'études ont été menées sur la structure cristalline de l'alite au cours des cinq dernières années [57–59].

$$T1 \rightarrow T2 \rightarrow T3 \rightarrow M1 \rightarrow M2 \rightarrow M3 \rightarrow R$$

$$620°\ C \rightarrow 920°C \rightarrow 980°C \rightarrow 990°\ C \rightarrow 1060°\ C \rightarrow 1070\ °C$$

T = triclinique ; M= Monoclinique ; R= Rhomboédrique

La formation de C_3S est principalement une réaction de dissolution partielle de la bélite et de la chaux, suivie d'une précipitation dans la phase d'aluminates. Cette réaction dure généralement de 10 à 15 minutes, mais peut durer moins longtemps si la finesse des matières premières est plus élevée [60]. L'alite peut également être formée par diffusion de CaO dans la bélite, par réaction solide.

Cette phase est importante, car c'est elle en partie qui confère les caractéristiques de résistance mécanique du ciment par la suite, en s'hydratant avec de l'eau et en générant la plupart des phases faiblement cristallisées : les gels C-S-H qui seront à l'origine de la propriété de liaison du ciment.

3.4.3 Aluminates

Contrairement aux silicates de calcium, les aluminates sont sous forme liquide à la température de clinkérisation. Il a été constaté que pour l'addition de Al_2O_3 à de la CaO, la température de cuisson pour la production du clinker est réduite, ce qui est économiquement et énergétiquement bénéfique[54]. Le système binaire CaO-Al_2O_3 contient cinq phases stables ; C_3A, CA, $C_{12}A_7$, CA_2 et CA_6.

Les phases CA et $C_{12}A_7$ sont importantes pour les ciments alumineux, les phases CA_2, CA_6 et α-Al_2O_3 peuvent elles aussi être présentes dans un milieu à forte teneur en alumine. Parmi toutes les phases citées précédemment, seule la phase CA_6 n'est pas hydraulique et ne rentre pas dans la composition du clinker de ciment Portland.

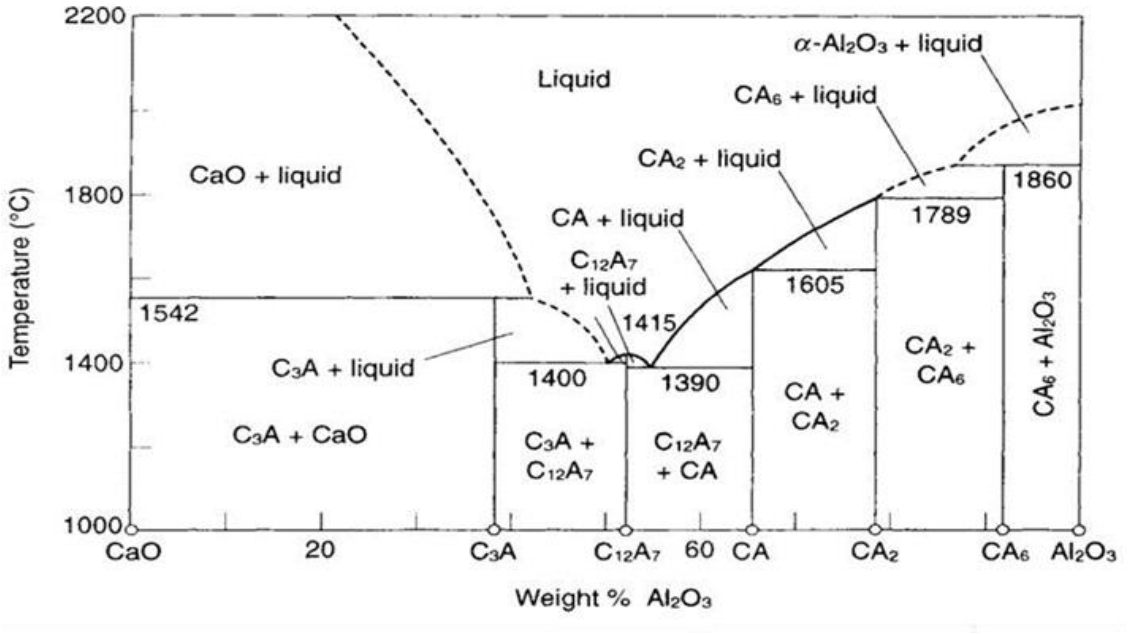


Figure 1. 24. . Le système CaO-Al_2O_3 modifié par la présence de petites quantités de H_2O et O_2 [56]

La phase C_3A, l'aluminate tricalcique, est la plus importante dans le clinker et constitue entre 5 à 10 % du clinker de ciment Portland. Le C_3A pur ne présente pas de polymorphisme, sa température de fusion est de 1542 °C et il est généralement cubique. Mais en présence de Na_2O, SiO_2 ou K_2O. Le C_3A peut prendre la forme orthorhombique ou monoclinique en substituant partiellement la CaO par des impuretés.

Dans une étude [61], il a été constaté qu'en fonction du wt % de Na_2O présent, ce dernier a une influence sur la forme de la phase C_3A :

- Jusqu'à 1,9 % en masse de Na_2O — phase cubique.
- De 1,9 à 3,7 % de Na_2O — occurrence commune de deux phases : cubique et rhomboédrique.
- De 3,7 à 4,6 % de Na_2O — phase rhomboédrique.
- De 4,6 à 5,9 % de Na_2O — phase monoclinique.

La phase C_3A est la plus importante de ces phases dans les ciments Portland, car elle influence fortement leurs caractéristiques de prise initiale en raison de son hydratation rapide, qui nécessite un retardement, normalement par addition de gypse.

3.4.4 Ferrites

Aux pressions ordinaires et en l'absence de composants oxydes autres que CaO, Al_2O_3 et Fe_2O_3, la phase ferrite peut être préparée avec n'importe quelle composition de la série de solutions solides $Ca_2 (Al_xFe_{1-x})_2O_5$ où $0<x<0,7$. Le composé C_4AF se forme pour une valeur de $x = 0,5$ [54,55] .

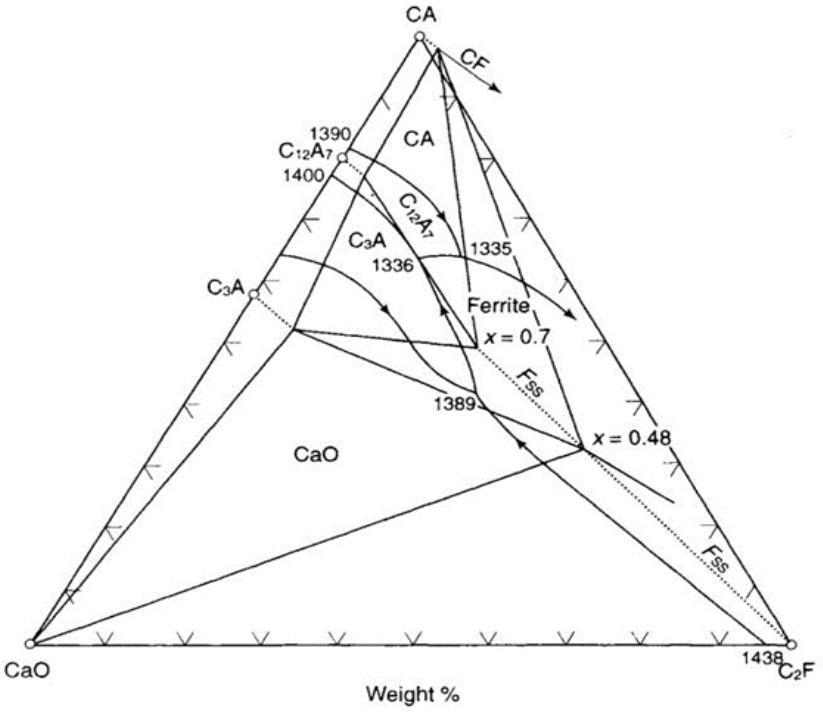


Figure 1. 25. Représentation du système CaO-Al_2O_3-Fe_2O_3.[54]

La phase la plus importante dans ce système dans les ciments Portland et alumineux est la Brownmillerite ($Ca_2Al_{1.1}Fe^{2+}_{0,9}O_5$).

3.5. Hydratation des ciments

3.5.1. Définitions

Dans la chimie du ciment, le terme « hydratation » désigne la totalité des changements qui se produisent lorsqu'un ciment anhydre, ou l'une de ses phases constituantes sont mélangés à de l'eau. Les réactions chimiques se déroulant sont généralement plus complexes que de simples conversions de composés anhydres en hydrates correspondants.

Le ciment Portland étant un système multi-composant, son hydratation est un processus assez complexe consistant en une série de réactions chimiques individuelles se déroulant en parallèle.

Le processus commence spontanément lors du contact du liant avec de l'eau et est associé à une libération de chaleur.

L'avancement de l'hydratation et sa cinétique sont influencés par divers facteurs, et notamment par :

- La composition de phase du ciment et la présence d'ions étrangers dans les réseaux cristallins des différentes phases de clinker.
- La finesse du ciment, sa granulométrie et sa surface spécifique.
- Le rapport eau/ciment utilisé.
- La température de durcissement.
- La présence d'additifs chimiques, c'est-à-dire de substances chimiques ajoutées en petites quantités pour modifier le taux d'hydratation et les propriétés de la pâte de ciment.
- La présence d'additifs, c'est-à-dire de matériaux intégrés dans la fabrication du ciment pour produire l'ensemble des ciments normalisés, tels que du laitier de haut fourneau granulé, des cendres volantes pulvérisées, etc.

En tant que produits d'hydratation à la température ambiante, il se forme une phase hydratée de silicate de calcium avec un rapport molaire CaO/SiO_2 inférieur à 3,0, appelée phase C-S-H et hydroxyde de calcium [$Ca(OH)_2$, en abrégé CH]

$Ca_3\ SiO_5 + 3\ H_2O \rightarrow 3\ Ca^{2+} + 4\ OH^- + H_2\ (SiO_4^{2-})$ Eq.1.10

$x\ Ca^{2+} + H_2(SiO_4^{2-}) + 2\ (x\text{-}1)\ OH^- + (y - x)\ H_2O \rightarrow (CaO)_x\ (SiO_2)\ (H_2O)_y$ Eq.1.11

$Ca^{2+} + 2\ OH^- \rightarrow Ca\ (OH)_2$ Eq.1.12

$2\ C_3S + 6\ H \rightarrow C_3S_2H_3 + 3CH$ Eq.1.13

3.5.2. Cinétique d'hydratation des silicates

Période de pré-induction (I) : Immédiatement après le contact avec l'eau (gâchage), une hydratation intense de courte durée du C_3S commence. On peut observer une accumulation intense de chaleur dans cette phase d'hydratation. La durée de cette période ne dépasse généralement pas quelques minutes.

Période d'induction (dormante) (II) : La période de pré-induction est suivie par une période au cours de laquelle le taux de réaction ralentit considérablement, probablement à quelques centièmes par jour. Dans le même temps, la libération de chaleur d'hydratation est également considérablement réduite. Cette période dure généralement quelques heures.

Période d'accélération (post-induction) (III) : Après plusieurs heures, le taux d'hydratation s'accélère soudainement et atteint son maximum en environ 5 à 10 heures.

Le début de la période d'accélération coïncide approximativement avec le début du deuxième pic principal d'évolution de la chaleur. La concentration de $Ca\ (OH)_2$ dans la phase liquide atteint un maximum à ce moment et commence à diminuer ; l'hydroxyde de calcium cristallin commence à précipiter.

Phase de décélération (IV) : Après avoir atteint un maximum, le taux d'hydratation commence à ralentir progressivement. Avec la formation d'une couche d'hydrates de plus en plus épaisse.

Phase de ralentissement ou de réaction lente continue (V) : C'est une période qui dure des mois, où l'on observe une densification du réseau des produits hydratés. La structure du matériau elle-même évolue par « recristallisation » et polymérisation des produits formés lors des phases précédentes.

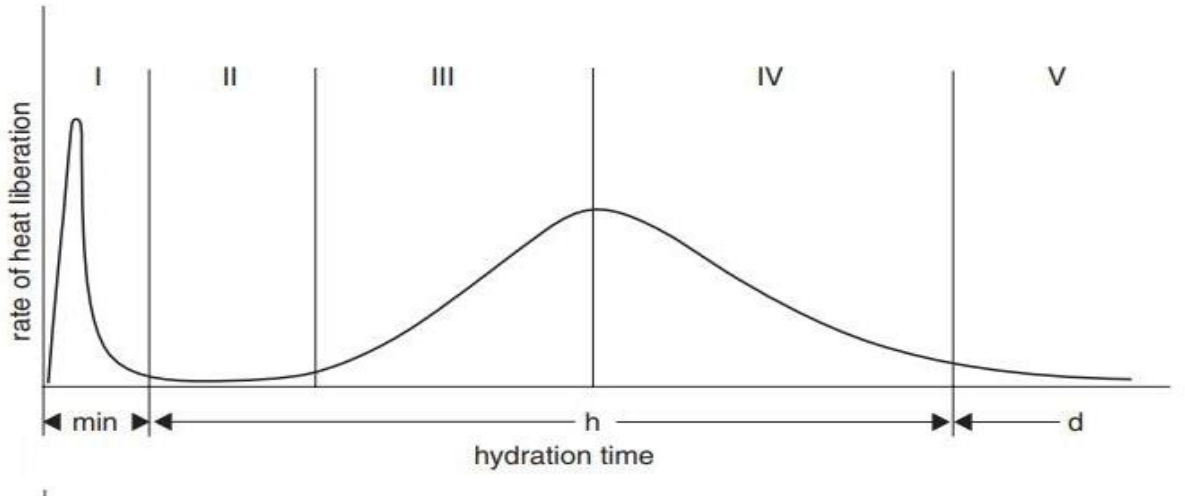


Figure 1. 26. Évolution de la chaleur d'hydratation en fonction du temps [55]

La vitesse à laquelle le C_3S est consommé dépend de nombreux facteurs et peut varier selon les préparations de C_3S, en particulier lors de périodes d'hydratation plus courtes. En plus du dopage avec des ions étrangers, la réactivité de C_3S peut également être accrue en introduisant des défauts de structure supplémentaires dans le réseau cristallin par refroidissement rapide au cours de la synthèse de C_3S.

L'hydratation ou plus précisément l'hydrolyse de C_2S a lieu de manière analogue à celle de C_3S et peut être écrite schématiquement comme suit : [55]

$$2\ C_2S + 4\ H \rightarrow C_3S_2H_3 + CH \qquad \text{Eq. 1.14}$$

Par conséquent, la quantité d'hydroxyde de calcium formée par « mole » de silicate est trois fois plus faible. Le C_2S se présente principalement sous forme de β polymorphe. Son taux d'hydratation est sensiblement inférieur, mais il est généralement admis que le mécanisme de réaction est le même que dans le cas du C_3S.

3.5.3. Cinétique d'hydratation des aluminates

L'aluminate tricalcique, $3CaOAl_2O_3$ (abréviation C_3A), existe sous forme cubique, orthorhombique et monoclinique, dont les deux dernières n'apparaissent que si elles sont dopées avec des ions étrangers, tels que Na^+. Les trois formes s'hydratent de la même manière ; cependant, leur réactivité peut varier en fonction de la qualité et de la quantité du dopant utilisé. Lors de l'hydratation du ciment Portland, l'aluminate tricalcique réagit avec le sulfate de calcium présent. Ainsi, les réactions dans le système C_3A-$C\dot{S}$-H_2O revêtent une importance particulière.

À la température ordinaire et en l'absence de sulfate de calcium et d'hydroxyde de calcium, le premier produit d'hydratation de C_3A est un matériau semblable à un gel qui semble se développer à la surface de C_3A. Plus tard, ce matériau se transforme en cristaux hexagonaux correspondant aux phases C_2AH_8 et C_4AH_{19}. Des quantités supplémentaires de C_2AH_8 et C_4AH_{19} précipitent à partir de la phase liquide. Enfin, les phases hexagonales initialement formées C_2AH_8 et C_4AH1_9 se transforment en C_3AH_6 cubique, le seul hydrate d'aluminate de calcium thermiquement stable à la température ambiante.

En présence d'hydroxyde de calcium, la vitesse de réaction est ralentie et seul le C_4AH_{19} est formé en tant que produit principal. Il se convertit à nouveau en C_3AH_6 au fur et à mesure que l'hydratation progresse.

C_2AH_8 et C_4AH_{19} appartiennent au groupe large des phases AFm avec la formule générale $[Ca_2 (Al, Fe) (OH)_6] X. xH_2O$ où X représente une unité de formule d'un anion à charge unique ou une demi-unité de formule d'un anion à charge double.

En présence de sulfates de calcium, la quantité de C_3A hydratée au stade initial d'hydratation est nettement réduite par rapport à celle consommée en l'absence de $CaSO_4$.

L'ettringite (trisulfate) $C_6A\dot{S}_3H_{32}$ est le principal produit de l'hydratation.

$$C_3A + 3C\dot{S}H_2 + 26\ H = C_6A\dot{S}_3H_{32} \qquad \text{Eq. 1.15}$$

Des quantités mineures de monosulfate C_4ASH_{12} ou même de C_4AH_{19} peuvent également être formées en cas de déséquilibre entre la réactivité de C_3A et la vitesse de dissolution du sulfate de calcium, ce qui entraîne un apport insuffisant en ions SO_4^{2-}. Ce processus s'accompagne d'une libération importante de chaleur. Après une réaction initiale rapide, le taux d'hydratation est nettement ralenti.

Une hydratation plus rapide, associée à un deuxième pic maximum de dégagement de chaleur, commence après que toute la quantité disponible de sulfates de calcium ait été consommée. Dans ces conditions, l'ettringite, formée initialement, réagit avec des quantités supplémentaires d'aluminate tricalcique pour donner du monosulfoaluminate de calcium hydrate (monosulfate), $C_4A\dot{S}H_{12}$, sous forme du produit de la réaction :

$$C_6A\dot{S}_3H32 + 2C_3A + 4\ H = 3C_4A\dot{S}H_{12} \qquad \text{Eq. 1.16}$$

Au-delà d'un mois, le monosulfoaluminate, réagit avec les C_4AF anhydres pour former des aluminoferrites de calcium hydraté complexes, incluant les ions aluminates, ferrates, sulfates, calcium et hydroxyles.

Ces hydrates peuvent alors être regroupés en deux classes :

- Les AFm (Al2O3-Fe2O3-mono) : regroupant tous les hydrates de formule [Ca_2 (Al, Fe) $(OH)_6$ $2H_2O$] XH2O) n (n≤ 2), X représentants un anion divalent tel que CO_3^{2-} et SO_4^{2-}. Les AFm regroupent les monosulfoaluminates.
- Les AFt (Al_2O_3-Fe_2O_3-tri) : regroupant tous les hydrates de formule ([Ca_3 (Al, Fe)$(OH)_6$ $2H_2O$] X_3H_2O) n (n≤ 2), X. On retrouve l'ettringite dans cette catégorie.

3.6 Réaction pouzzolanique

L'expression « réaction pouzzolanique » inclut toutes les réactions intervenant dans les phases réactives de la pouzzolane, de la chaux et de l'eau. Selon les règles thermodynamiques chimiques, tout mélange de silice, ou de silicates, avec de la chaux et de l'eau devrait donner naissance à des hydrates de silicate de calcium. Cependant, la réaction ne devient efficace que si le système est activé ou contient des phases déjà activées[62].

La réaction pouzzolanique est possible aux températures ordinaires, car les pouzzolanes contiennent des phases instables : des verres en matériaux volcaniques et des cendres volantes ; composés zéolitiques, en tufs ; de la silice amorphe, dans la diatomite et dans les matériaux naturels ; phases amorphes et dans les minéraux argileux calcinés.

C'est une réaction de dissolution-précipitation en milieux aqueux qui se fait entre la chaux (Hydroxyde de calcium $(Ca(OH)_2)$ un matériau pouzzolanique en général et une silico-alumine [63]. Cette réaction est responsable de la formation de composés avec des propriétés liantes notamment C-S-H (Silicate de Calcium Hydraté).

Pouzzolane + Ca $(OH)_2$ + Eau → C-S-H + C-A-H Eq.1.17

Pour des mélanges de cendres volantes et de chaux, les produits de réactions sont : C-S-H, C_4AH_{13} et du C_2ASH_8 (Aluminosilicate de calcium hydraté) [64].

Les paramètres qui caractérisent la réaction pouzzolanique sont :

- La nature des phases actives.
- La présence de pouzzolane dans ces phases.
- Quantité de SiO_2.

- Le ratio chaux/pouzzolane dans le mélange.
- Surface spécifique des pouzzolanes.

Quand le mélange chaux — pouzzolane est en contact avec l'eau, le $Ca(OH)_2$ dans le mélange s'hydrolyse en premier, ce qui a pour effet d'augmenter la valeur du pH [65]

$$Ca(OH)_2 \rightarrow Ca^{2+} + 2\,OH^- \quad \text{Eq.1.18}$$

Sous l'effet des ions OH^-, les ions Ca^{2+}, K^+, Na^+ sont dissous dans la solution très rapidement. Les silicates et aluminosilicates sont aussi dépolymérisés dans la solution.

$$\equiv Si\text{-}O\text{-}Si\equiv + 3\,OH^- \rightarrow [Si(OH)_3]^- \quad \text{Eq.1.19}$$

$$\equiv Si\text{-}O\text{-}Al\equiv + 7\,OH^- \rightarrow [Si(OH)_3]^- + [Al(OH)_4] \quad \text{Eq.1.20}$$

Quand les ions Ca^{2+} rentrent en contact avec les monosilicates et les aluminates, le C-S-H et le C-A-H sont formés :

$$Y\,[SiO(OH)_3]^- + X\,Ca^{2+} + (Z\text{-}X\text{-}Y)\,H_2O + (2X\text{-}Y)\,OH^- \rightarrow C_X\text{-}S_Y\text{-}H_Z \quad \text{Eq.1.21}$$

$$2[Al(OH)_4]^- + 4\,Ca^{2+} + 6H_2O + 6OH \rightarrow C_4AH_{13} \quad \text{Eq.1.22}$$

En présence d'ions sulfates, l'AFt se forme en premier. Comme la teneur en SO_3 de la pouzzolane naturelle est faible, les Aft se transforment rapidement en Afm conformément à ces réactions :

$$2[Al(OH)_4]^- + 3SO_4^{2-} + 6\,Ca^{2+} + 4\,OH^- + 26H_2O \rightarrow C_3A.3CaSO_4.32\,H_2O \quad \text{Eq.1.23}$$

$$6\,Ca^{2+} + 2[Al(OH)_4]^- + 3\,CaO.Al_2O_3.3CaSO_4.32H_2O + 10OH^- \rightarrow 3[CaO.Al_2O_3.CaSO_4.12H_2O] + 5\,H_2O \quad \text{Eq.1.24}$$

4. Géopolymerisation

Le géopolymère est considéré comme un ciment de troisième génération après la chaux et le ciment Portland ordinaire. Le terme " géopolymère " est utilisé de façon générique pour décrire un aluminosilicate alcalin amorphe qui est aussi couramment utilisé pour désigner des « polymères inorganiques », des « ciments activés en milieu alcalin (Alcali-activited cements) », des « géociments », des « céramiques à liaison alcaline », des « hydrocéramiques » etc. Malgré cette variété de nomenclature, ces termes décrivent tous des matériaux synthétisés à partir de la même chimie. [66,67]

4.1.Contexte historique des géopolymères

Le terme "*géopolymère*" a été inventé dans les années 1970 par le scientifique et ingénieur français Joseph Davidovits [68], et appliqué à une classe de matériaux solides synthétisés par la réaction d'une poudre d'aluminosilicate avec une solution alcaline. selon Provis et Deventer [69] la paternité de la découverte des matériaux alcali-activé revient à Purdon (1940). Dans son étude Purdon a réussi à produire un matériau de construction par l'alcali-activation d'un laitier riche en calcium. Mais selon Shi and al. [70] le crédit de cette découverte revient à Kuhl un chimiste et ingénieur cimentier allemand (1930). Plus récemment, un brevet de Kuhl déposé en 1908 a été reconnu comme la première utilisation des précurseurs d'aluminosilicates activés avec des alcalins afin d'obtenir un matériau alternatif au ciment Portland (OPC) ordinaire [71]. Victor Glukhovsky et par la suite Pavel Krivenko ont développé dans les années 1950 en Ukraine des systèmes alcali-activés, contenant des phases de silicate de calcium hydraté (C-S-H) et d'aluminosilicates, qui ont servi à construire un grand bâtiment en Russie. Glukhovsky a été le premier à supposer que, puisque le processus géologique de transformation de certaines roches volcaniques en zéolithes à lieu pendant la formation des roches sédimentaires à basse température et pression, il pourrait être modelé et utilisé en systèmes cimentaires [72]. Glukhovsky a été le premier auteur à avoir étudié les liants utilisés dans les anciennes constructions romaines et égyptiennes. Il a conclu qu'ils étaient composés d'hydrates de calcium aluminosilicate semblables à ceux du ciment Portland et aussi de phases cristallines d'analcite, une roche naturelle qui expliquerait la durabilité de ces liants. Sur la base de ces recherches, Glukhovsky a développé un nouveau type de liants qu'il nomme "*soil-cement*", le mot "*soil-cement*" est utilisé parce qu'il ressemble à une roche-mère et le mot ciment en raison de sa capacité cimentaire. Le *"soil-cement*" a été obtenu à partir d'aluminosilicate broyé mélangé à des déchets industriels riches en alcalins [73].

Davidovits suggère même que les pyramides n'ont pas été faites de pierre naturelle mais ont été faites de liants faits par l'homme. En se basant sur des études chimiques et minérales, il a déclaré que les blocs des pyramides étaient faits d'un mélange, du sable calcaire, de l'hydroxyde de calcium, du carbonate de sodium et de l'eau. Selon ses recherches, les blocs pyramidaux n'étaient pas faits de couches fossilisées de calcium comme c'est le cas dans les pierres naturelles, mais orientés de manière aléatoire comme dans un liant artificiel. Les courbes de diffraction X des spécimens des pyramides indiquent que ($CaCO_3$) est la phase cristalline principale. Cependant, un matériau amorphe composé d'aluminosilicates et d'un matériau zéolithique ($Na_2O.Al_2O_3.4SiO_2.2H_2O$) a également été trouvé [73].

4.2. Définitions

En général, le géopolymère est un matériau polymère inorganique formé par réaction entre des sources d'aluminosilicates et une solution de silicate hautement alcaline, suivie par un durcissement à température ambiante ou légèrement supérieure.

Pour la désignation chimique des géopolymères à base de silico-aluminates, le poly(sialate) a été suggéré. Sialate est l'abréviation de silicon-oxo-aluminate. Le réseau sialate est constitué de tétraèdres SiO_4 et AlO_4 reliés alternativement en partageant tous les oxygènes. Des ions positifs (Na^+, K^{2+}, Li^+, Ca^{3+}, Ba^{++}, $NH^4{}_4{}^+$, H_3O^+) doivent être présents dans les cavités de l'armature pour équilibrer la charge négative de Al^{3+} en coordination IV-fois [74].

La formule des poly(siliates) est comme suit :

$$M_n\{-(SiO_2)\,z - AlO_2\,-)\}_n, wH_2O$$

Avec M un cation tel que le potassium, le sodium ou le calcium, et "n" est un degré de polycondensation ; "z" vaut 1, 2, 3. Les poly(sialates) sont des polymères à chaîne et à cycle avec Si^{4+} et Al^{3+} en coordination IV-fois avec l'oxygène et vont de l'amorphe au semi-cristallin. (Figure 1.27).

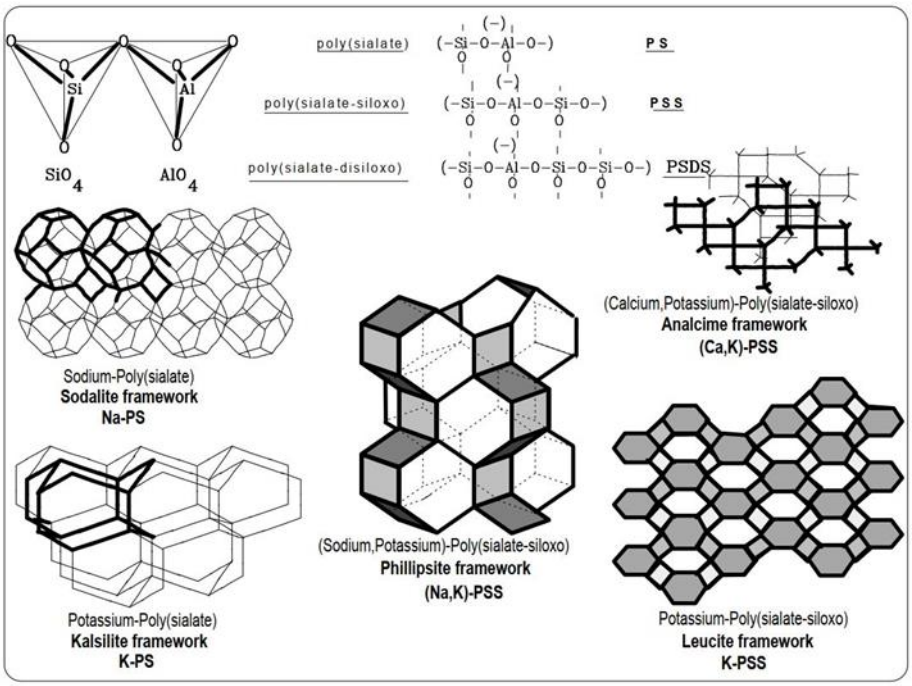


Figure 1.27. Représentation des différents sialates présents dans la structure d'un géopolymères[75]

Pendant la géopolymérisation, une fois que l'aluminosilicate d'aluminium est mélangé à la solution alcaline, une pâte se forme et se transforme rapidement en géopolymère dur. Par conséquent, il n'y a pas suffisamment de temps et d'espace pour que le gel ou la pâte se transforme en une structure bien cristallisée ; c'est la différence fondamentale entre les zéolithes et les géopolymères. Avec un temps de prise et de durcissement plus court, les géopolymères à structure polycristalline compacte présentent de meilleures propriétés mécaniques que les zéolithes à structure cristalline en forme de cage et de densité inférieure [76].

4.3.Mécanisme de la géopolymérisation

Dans les années 1950, Glukhovsky a proposé un mécanisme général pour l'activation alcaline de matériaux qui se composent principalement de silice et d'alumine réactive. Le modèle de Glukhovsky divise le processus en trois étapes : a) destruction-coagulation ; b) coagulation- condensation ; c) condensation-cristallisation [70,77].

Dans l'article de Duxson et al. 2006 [77], les auteurs ont tenté de donner une description des différentes étapes de géopolymérisation. Aujourd'hui il subsiste encore quelques incompréhensions sur les différentes étapes de géopolymérisation. La figure 1.28 décrit les principaux processus de transformation d'une source d'aluminosilicate solide en un

aluminosilicate alcalin synthétique. Bien que présentés de façon linéaire par les auteurs pour simplifier au mieux le mécanisme, ces processus sont en grande partie couplés et se produisent simultanément.

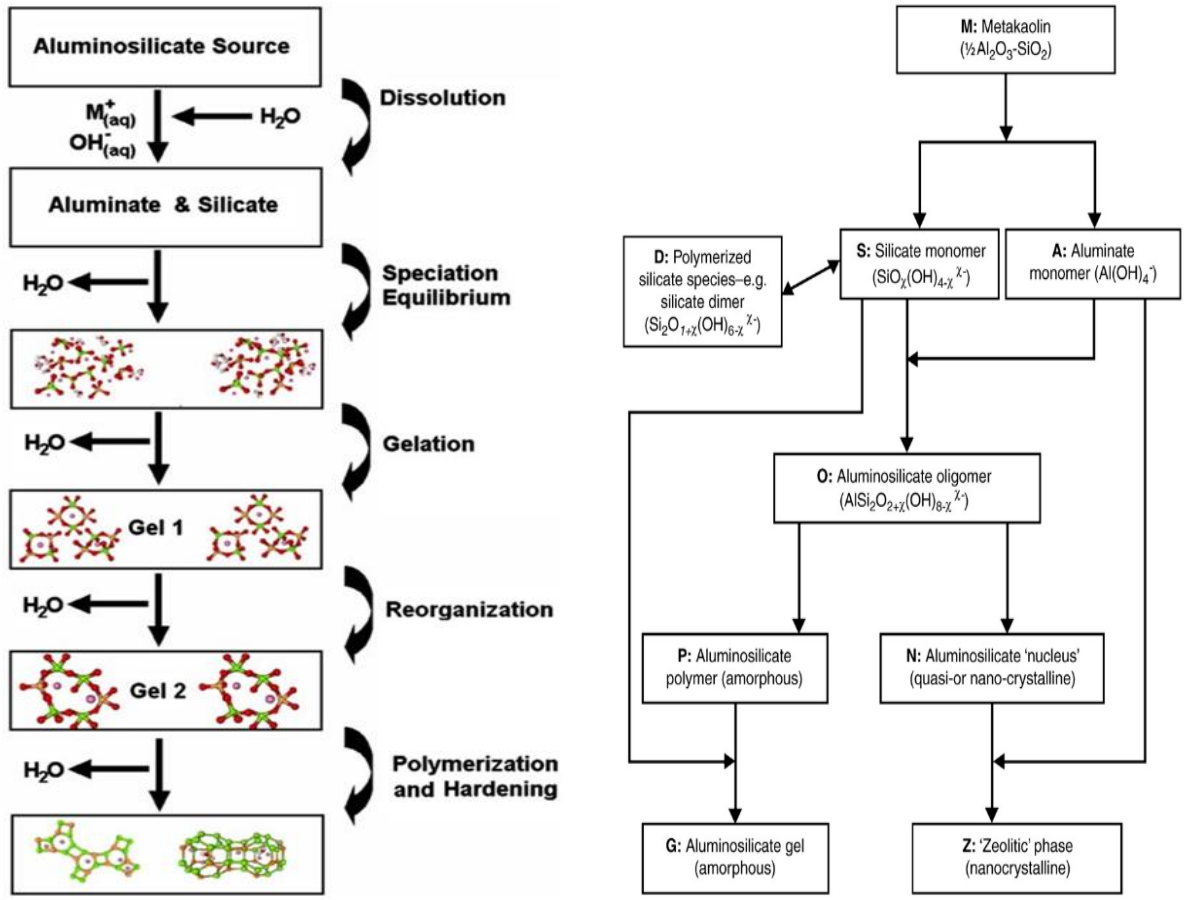


Figure 1. 28. (à gauche) Mécanisme réactionnel de la géopolymérisation proposé par Duxson et al. [77] *(à droite) Schéma des processus de réaction impliqués dans la géopolymérisation*[78]

- La dissolution de la source d'aluminosilicate solide par hydrolyse alcaline (il est noté qu'une consommation d'eau peut être observée) produit des espèces d'aluminate et de silicate (très probablement sous forme monomère). Une fois en solution, les espèces libérées par dissolution sont incorporées dans la phase aqueuse, contenant du silicate présent dans la solution activante. Un mélange complexe d'espèces de silicate, d'aluminate et d'aluminosilicate est ainsi formé. La dissolution des aluminosilicates amorphes est généralement très rapide dans un milieu avec un pH élevé, crée rapidement une « solution d'aluminosilicates supersaturés »
- Par phénomène de Condensation (gélification), lorsque le système arrive à une concentration adéquate, il en résulte la formation d'un gel, du fait que les oligomères de

la phase aqueuse forment de grands réseaux. L'eau a été consommée lors de l'étape de dissolution et restituée dans la solution. Le gel formé lors de l'étape de condensation a une structure qui est communément appelée bi-phasique, il est formé de liant aluminosilicaté et d'eau. Le temps de formation des gels dépend grandement du types d'aluminosilicates (matières premières) et le type d'activateurs chimiques utilisés [73].

- Après la gélification, le système continue à se réorganiser et à se réorganiser à mesure que la connectivité du réseau de gel augmente, ce qui donne naissance au « réseau tridimensionnel d'aluminosilicate » communément attribué aux géopolymères.

4.4.Paramètres de la géopolymérisation

4.4.1 Matières premières

Selon plusieurs auteurs [71,73] toutes sources de silicates ou d'aluminates peuvent être utilisées comme précurseurs pour les géopolymères, mais les matières premières les plus utilisées sont : la kaolinite, metakaolinite , cendres volantes, laitiers, ou le mélange de 2 ou plusieurs de ces matériaux.

Pour Palomo et al. [79], deux modèles d'activation alcaline pourraient être établis en fonction des matières premières utilisées. Le premier est le cas de l'activation du laitier de haut fourneau (Si + Ca) avec une solution légèrement alcaline, dont le C-S-H est le principal produit de réaction. Dans le deuxième modèle d'activation alcaline (Si + Al), l'exemple général est l'activation alcaline de métakaolin avec des solutions alcalines moyennes à élevées. Le produit final est caractérisé par un modèle polymère et une grande résistance mécanique.

4.4.2. Activateurs chimiques

Des alcalis forts sont nécessaires pour activer le silicium et l'aluminium présents dans les matières premières, qui permettent de transformer partiellement ou totalement la structure vitreuse en un composite très compacté. Le silicate soluble est mélangé avec des cendres volantes, du ciment, de la chaux, du laitier ou d'autres sources d'ions métalliques multivalents qui favorisent la gélification et la précipitation des silicates. Plus le NaOH entre en contact avec la matière solide réactive, plus les monomères de silicate et d'aluminate sont libérés.[80]

Dans son étude de 1981, Glukhovsky a classifié les activateurs chimiques en 6 différents types groupes[73], avec M : est un ion alcalin

1. Alcalins MOH
2. Sels acides faibles M_2CO_3, M_2SO_3, M_3PO_4, MF.
3. Silicates M_2O. $nSiO_3$
4. Aluminates M_2O. nAl_2O_3.
5. Aluminosilicates M_2O. Al_2O_3 . (2–6) SiO_2.
6. Sels acides forts, M_2SO_4.

Katz [81] a étudié l'activation des laitiers par des alcalis (NaOH) et a montré une augmentation de la résistance mécanique lorsque la concentration de l'activateur augmente. D'autres auteurs ont signalé le même comportement en utilisant du métakaolin activé par un alcali.[73]

Pour l'alcali-activation des cendres volantes, Palomo et al. [79] ont rapporté qu'un activateur avec une concentration de 12 M donne de meilleurs résultats qu'une concentration de 18 M. Selon Palomo et al. [79], l'activateur alcalin joue un rôle crucial dans la réaction de polymérisation, se comportant plus rapidement lorsque la silice soluble est présente. Selon Criado et al. [48], le silicate de sodium (*water glass*) favorise le processus de polymérisation conduisant à un produit de réaction avec plus de Si et plus de résistance mécanique. Fernandez-Jimenez et Palomo [82,83] ont signalé une augmentation de 40 à 90 MPa juste après un jour de durcissement, lorsqu'un activateur alcalin (silicate de soude ou carbonate de sodium) avec NaOH est utilisé au lieu de seulement NaOH.

4.4.3. Formulation

Une tendance a été observée dans l'étude de Fansuri et al. [84] lors de l'activation de plusieurs types de cendres volantes, la variation du ratio SiO_2/Na_2O a un effet défavorable sur la résistance à la compression. Plus le ratio augmente et plus la résistance diminue, Fernandez-Jiménez and Palomo[82] ont constaté la même chose. Kirschener et Harmuth [85] ont étudié l'activation du métakaolin avec du NaOH et du silicate de sodium et ils ont remarqué que la résistance mécanique augmente lorsque le rapport molaire Na_2O/SiO_2 diminue.

Plusieurs auteurs[86,87] ont mentionné l'importance du rapport molaire H_2O/SiO_2 dans la synthèse des géopolymères et d'autres aluminosilicates comme les zéolithes. Les actions minéralisantes et stabilisantes de l'eau jouent un rôle important dans la dissolution et la polycondensation des zéolithes et des précurseurs géopolymériques.

La figure 1.29, montre les résultats de l'étude de Kamalloo et al. [87] de l'effet des ratios R_2O/Al_2O_3 (où R=Na ou K), SiO_2/Al_2O_3, Na_2O/K_2O et H_2O/R_2O sur la résistance à la compression (RC) des géopolymères à base de métakaolin. Plus de quarante données ont été recueillies dans la littérature. Les données ont été utilisées pour former et tester le réseau neuronal artificiel à trois couches (ANN). Les résultats ont montré que l'état optimisé des rapports SiO_2/Al_2O_3, R_2O/Al_2O_3, Na_2O/K_2O et H_2O/R_2O pour atteindre des niveaux élevés de résistance à la compression devrait être 3,6-3,8, 1,0-1,2, 0,6-1 et 10-11, respectivement. Ces résultats sont en accord avec le mécanisme probable de géopolymérisation.

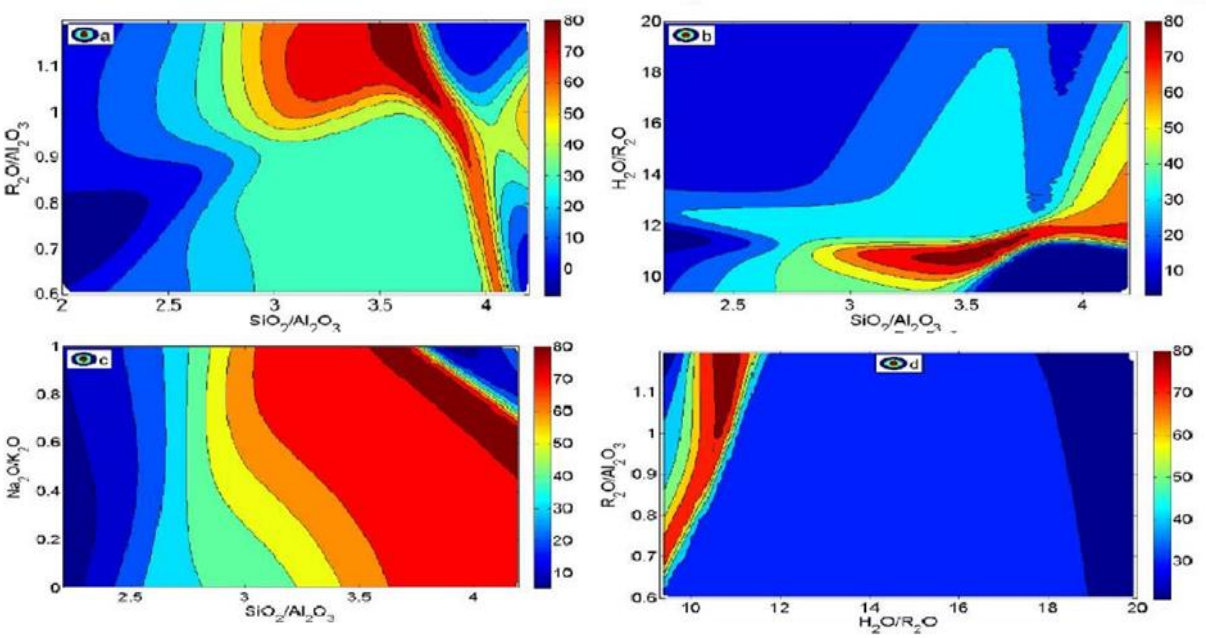


Figure 1. 29. Diagramme de contours remplis de CS qui montre l'effet des rapports R_2O/Al_2O_3, SiO_2/Al_2O_3, Na_2O/K_2O et H_2O/R_2O sur CS. Les contours sont exprimés en MPa [87]

4.5. Utilisation de connaissances sur les géopolymères

Pour la production de géopolymères, différentes matières premières peuvent être utilisées. Certains auteurs ont étudié l'effet de la finesse des poudres sur les performances des géopolymères. La section qui suit a été divisée en 2 pour évoquer les études portant sur l'utilisation de matières premières non modifiées (4.5.1) et celles avec des matières premières modifiées.

4.5.1. Utilisation de matières premières non modifiées

Van Jaarsveld et van Deventer[88], ont utilisé plusieurs cendres volantes activées par un mélange de silicate de soude et de l'hydroxyde de sodium ou de potassium. Une des

observations faites par les auteurs et que le ratio K_2O/SiO_2 avait un effet sur la résistance à la compression. Pour un ratio entre 0,75 et 1,5, la résistance est la plus importante pour un optimum à 0,75 (20 MPa à 7 jours).

Dans l'étude de Kovalchuk et al. [89] un mélange d'hydroxyde de sodium et de silicate de soude a été utilisé pour l'activation de cendres volantes. L'effet du ratio SiO_2/Al_2O_3 et du ratio Na_2O/Al_2O_3 sur la résistance à la compression (figure 1.25) a été étudié.

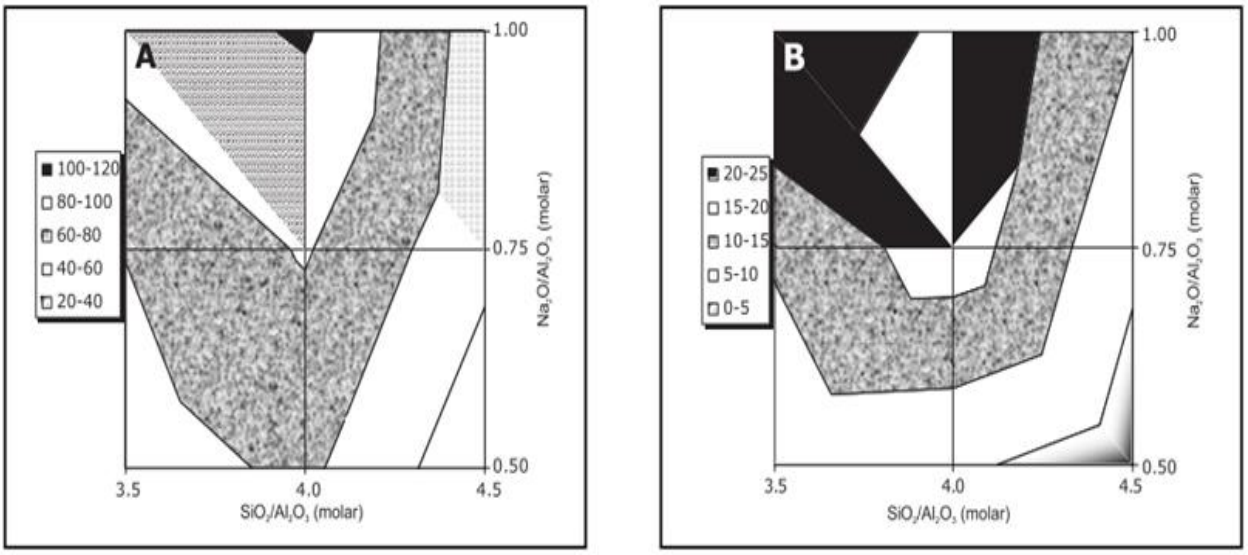


Figure 1. 30. Résistance à la compression (a) et à la flexion (b) en MPa pour les cendres activées par les alcalis par rapport aux rapports molaires Na_2O/Al_2O_3 et SiO_2/Al_2O_3. [89]

Dans l' étude Kovalchuk et al.[89], ils ont trouvé que le rapport SiO_2/Al_2O_3 ne varie pas linéairement avec la résistance mécanique. Dans cet article, les valeurs optimales ont été trouvées pour des rapports molaires de 3,5 à 4,0. Des valeurs plus élevées ont induit une chute brutale de la résistance. Avec un rapport Na_2O/Al_2O_3 optimal de 1, la somme des charges sur les ions Al^{3+} et Na^+ compense les charges nettes négatives Si-Al résultantes des remplacements dans le squelette structural. Tout déséquilibre dans ce rapport peut avoir des effets négatifs sur le développement de la résistance mécanique du matériau.

Dans une étude de Kumar et al. [90], les auteurs ont ajouté différentes quantités de laitier de haut fourneau (LHF) (de 0 à 50% wt) à leur préparation de géopolymères à base de cendres volantes de classe F et d'une solution d'hydroxyde de sodium à 6M. la de cure des échantillons conservée à 27°C pour différents temps de cure (figure 1.26).

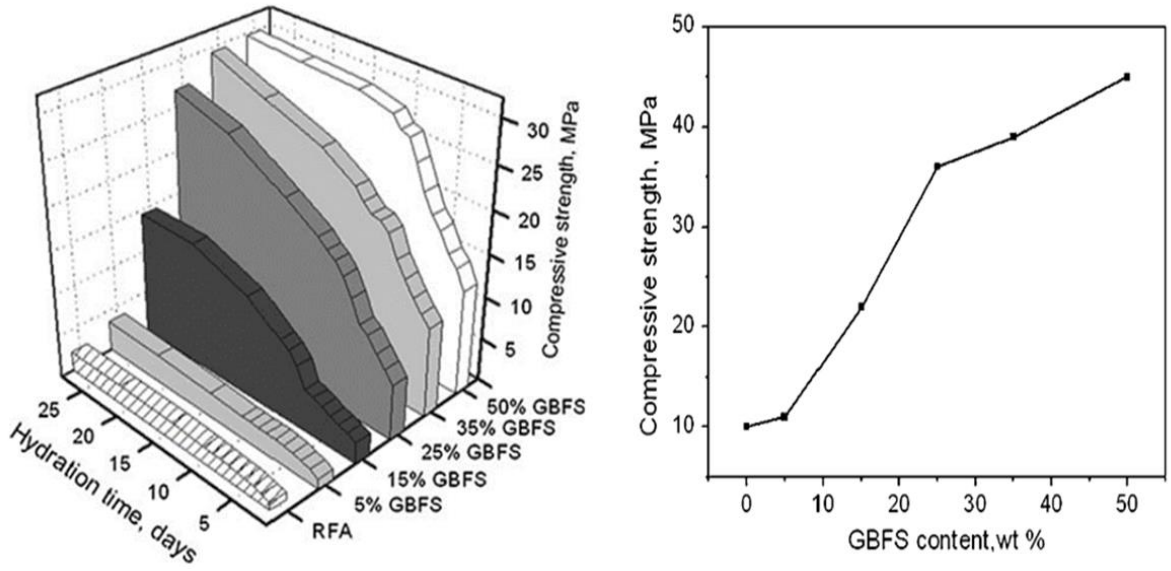


Figure 1. 31. Effet de l'addition de LHF sur la résistance à la compression par rapport au temps d'hydratation à 27 °C (à gauche), pour une hydratation de 27°C pendant 48h suivie de 4h à 60°C (à droite) [90]

La RC des géopolymères a été testée à différents temps de cure et pour différents taux d'addition de LHF. Les observations faites sur la résistance à la compression (RC) des géopolymères CV/LHF, était que plus la quantité de LHF ajouté plus la RC des géopolymères testés été importante (Optimum à 50% de LHF ajouté 10 MPa pour 1 jour, 30 MPa 28 jours) et que la RC se développe le mieux pour une addition de plus de 15% de LHF. Selon les auteurs l'augmentation de la résistance avec le temps est principalement due à la formation de C-S-H. les auteurs ont aussi traité thermiquement à 60°C pendant 48h des échantillons de géopolymères (GP) conservés à 27° C pendant 48h. Les auteurs ont observé que le traitement thermique a été bénéfique au développement de la RC. La RC des GP a 100% de cendres volantes est plus développé après un traitement thermique (10 MPa avec traitement, < 5 MPa sans traitement), et pour le GP « 50 LHF/50 CV » son RC était de 45 MPa. L'analyse calorimétrique des échantillons conservés à 27°c ou des échantillons traités thermiquement à 60°C a montré qu'à 27 °C, la réponse calorimétrique est principalement régie par la dissolution et la précipitation du gel C-S-H due à l'activation alcaline des laitiers, À 60 °C, avec addition de LHF, deux mécanismes réactionnels se produisent simultanément : la formation de N-A-S-H et celle de C-S-H.

Dans l'étude de Panagiotopoulou et al. [91], les auteurs ont préparé des géopolymères à base de laitier de haut fourneau avec un mélange de NaOH et du silicate de soude. La résistance à la compression a été mesurée après un temps de cure de 48 heures à 70°C. L'observation faite par cette étude est que pour l'augmentation du ratio SiO_2/Al_2O_3 avait pour

effet d'augmenter la résistance à la compression pour un optimum trouvé à 3,5 (112 MPa). Dépassant un ratio de 3,5, la résistance à la compression chute jusqu'à 95 MPa pour un ratio de 4 et 75 MPa pour un ratio de 4,5.

Dans l'étude de Chang et al. [92] l'activation du laitier a été faite avec différents activateurs chimiques (hydroxyde de potassium et silicate de sodium). Différents résultats ont été obtenus tels pour l'activation du laitier avec du KOH avec différentes concentrations et subit une pré-cure de 3h à 60°C suivie d'une cure classique à température ambiante. Les auteurs ont obtenu que la concentration de KOH avait un effet sur la résistance à la compression. Les meilleurs résultats ont été obtenus pour une concentration de 10M. Pour les analyses faites de 1 à 28 jours, la résistance était toujours supérieure à 60 MPa. Pour le laitier activé avec le silicate de soude et KOH 10 M, pour un ratio SiO_2/Al_2O_3 de 3,36 la résistance à la compression était la plus importante (70 MPa) et pour un ratio plus élevé la résistance à la compression baisse. Les échantillons ou différents taux de métakaolinite ont été ajoutés, et pour un rapport (SiO_2/Al_2O_3= 3,16), la résistance à la compression maximale a été observée (79 MPa).

Dans l'étude de Khater et al. [93], des geopolymeres à base de métakaolinite (MK) ont été préparés avec l'ajout de NaOH et silicate de sodium pour l'activation, les résultats montrent une augmentation de la charge à la rupture dans tous les mélanges au fur et à mesure de l'avancement de l'hydratation. Ceci a été attribué selon les auteurs à la réaction pouzzolanique des échantillons des laitiers et de métakaolinite Les valeurs de résistance à la compression (RC) ont augmenté avec le laitier jusqu'à 40%, où un écart important dans la résistance à la compression par rapport aux échantillons à base de MK a été observé. A 90 jours, la RC de l'échantillon à 100% de MK est égale à MK = 105 kg/cm² pour un rapport (SiO_2/Al_2O_3 = *1.68*) et pour un échantillon à 40% de laitier, la RC est égale à 866 kg/cm² pour un rapport (SiO_2/Al_2O_3 =*2*). Ce résultat est attribué à la réaction du Ca produit par le laitier avec une partie du silicate dissoute en excès présent, formant un gel C-S-H supplémentaire qui agit aussi comme un agent nucléatif de formation de géopolymère et d'accumulation. La formation de C-S-H a été aussi observée lors de l'activation des laitiers dans plusieurs études [94,95]

Dans l'étude Rowles et al. [96], les auteurs ont utilisé de la kaolinite calcinée à 750°C pendant 24 h activée par l'hydroxyde de sodium et silicate de sodium. Les auteurs ont fait varier le ratio Na_2O/Al_2O_3, en faisant varier la quantité d'activateur ajouté, et le ratio $SiO_2/Al2O_3$ en ajoutant de la fumée de silice.

Dans la figure 1.27, les auteurs ont montré la variation de la RC en fonction des 2 ratios Na_2O/Al_2O_3 et SiO_2/AlO_3. La RC optimale (62 MPa) a été obtenue pour un ratio SiO_2/AlO_3=

2,5 et Na_2O/Al_2O_3= 1,29. Depuis les résultats de leur étude, on voit que les RC des géopolymères produits dépendent beaucoup des 2 ratios Na : Al et Si : Al.

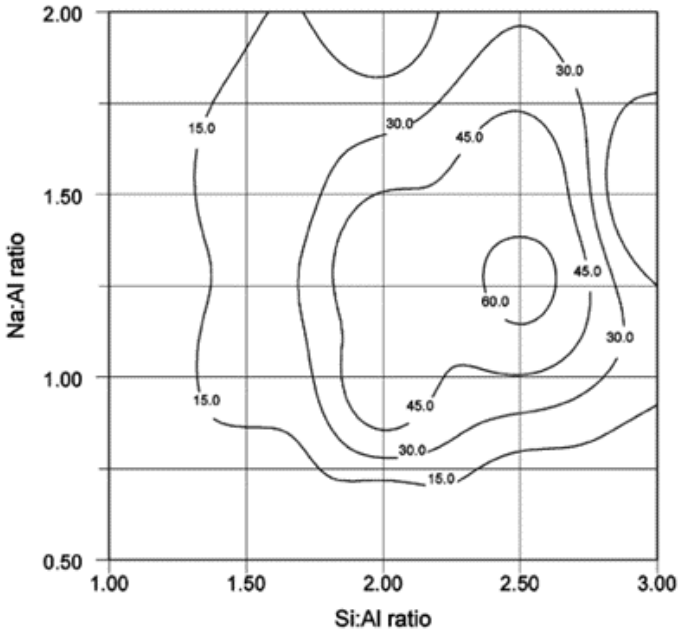


Figure 1. 32. Contours de résistance à la compression pour les polymères d'aluminosilicate. Le premier contour est de 15 MPa et l'intervalle de contour est de 15 MPa [96],

4.5.2. Influence de la finesse des coproduits industriels sur la géopolymérisation

Afin d'optimiser les performances des géopolymères et aussi améliorer le comportement rhéologique des géopolymères, certains chercheurs(es) ont travaillé sur la modification des propriétés des matières premières avant de les mélanger avec les activateurs chimiques.

Madai and al. [97], ont utilisé une cendre volante de classe F (ratio SiO_2/Al_2O_3= 2,26), qui a été séchée et broyée avec un broyeur à billes a différentes durées (10,20,30 et 60 min), la préparation des géopolymères a été faite avec l'ajout de l'hydroxyde de soude en respectant le rapport L/S= ½. Un traitement thermique a été appliqué sur les échantillons âgés de 20 heures à une température de 150°C pendant 4h. Les essais de compression ont été effectués après 7 jours de cure. Les résultats peuvent être vus sur la figure 1.28. Les géopolymères à base de CV non broyée ont montré une résistance qui est faible (0,4 MPa), et ont observé que le broyage et la durée ont un effet significatif sur les performances mécaniques des géopolymères. Un optimum a été obtenu pour une durée de 30 min (RC = 10.56 MPa) et pour une finesse (Blaine 2500 $cm^2.g^{-1}$ / BET= 7,649 m^2/g).

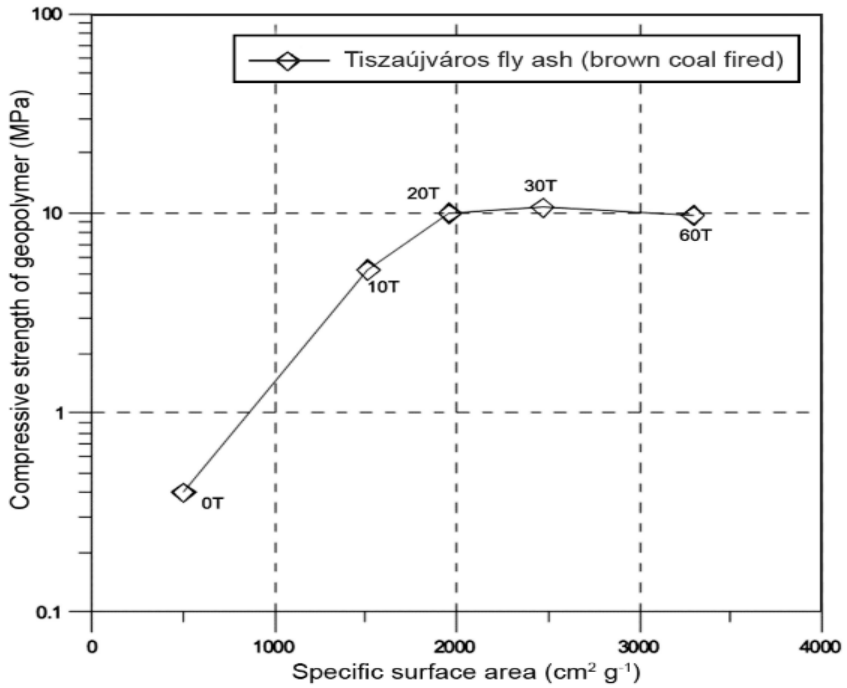


Figure 1. 33. Évolution de la résistance à la compression d'un géopolymère en fonction de la surface spécifique des CV utilisés [97].

Un comportement similaire a aussi été observé par Marjanović et al. [98]. Dans leurs études ils ont utilisé 4 Cendres volantes différentes de classe F. Ces CV ont été broyées avec un broyeur planétaire à bille pour différentes durées 15, 30, 45 et 60 min, et pour une vitesse de 380 RPM. Les mortiers géopolymères ont été préparés par ajout de silicate de soude et traités thermiquement à 95°C pendant 4h. Les changements apportés par le broyage sont sans équivoques. Les RC obtenus sont de l'ordre de 0 - 5,24 MPa pour les géopolymères préparés à base de CV non-broyées, et en ce qui concerne les géopolymères à base de CV broyés, les RC représentent des valeurs plus importantes de 51,37 – 70,32 MPa.

On peut conclure à partir de ces études [97,98] et que la taille des particules de cendres volantes a aussi un rôle important pour le développement de la résistance des géopolymères à base de CV.

Dans une étude d'Alex et al. [99], les auteurs ont utilisé du laitier issu de la production de zinc pour la préparation de géopolymère, ce laitier a été broyé à l'aide d'un broyeur planétaire à bille pendant 3min et avec un RBP de 6.2. Différents types de laitier broyés ont été obtenus, car les auteurs ont décidé d'utiliser 2 atmosphères différentes de broyage (un broyage sous air et un autre sous CO_2). Les auteurs ont observé que le laitier broyé sous CO_2 avait une plus grande finesse que celui broyé sous air. La préparation des géopolymères a été faite avec

ajout de NaOH de 6M, le stockage des pâtes géopolymères a été fait à 20°C. les résultats de RC ont montré que les GP préparés avec du laitier broyé sous CO_2 (GP1) montre des résultats plus importants comparés aux autres géopolymères préparés avec le laitier broyé sous air (GP2). Par exemple la RC à 1jour pour le GP1 est de 20 MPa et 10 MPa pour le GP2. Cette tendance reste la même à 180 jours de cure où le GP1 montre une RC de 90 MPa et le GP2 70 MPa. Malheureusement les auteurs n'ont pas donné des informations sur la RC des géopolymères à base de laitier-Zn non broyé, ce qui ne nous permet pas d'avoir une bonne idée sur l'efficacité du broyage sur les performances des géopolymères. Mais il est clair que les laitiers les plus fins (broyé sous CO_2) ont produits les géopolymères les plus résistants.

5 Conclusions partielles

1) La mécanosynthèse est une technique de broyage à très haute énergie permettant la réduction de la taille des particules à l'échelle micrométrique, le changement de la forme des particules et aussi leur structure cristalline (à l'échelle nanométrique). D'après les études citées précédemment, on peut dire que cette technique est utilisée pour l'activation des propriétés des coproduits industriels et surtout leurs propriétés pouzzolaniques latentes pour leur utilisation comme substituant au clinker (CEMI qui est à 96% de clinker).

   Les résultats de l'activation mécanique des coproduits industriels sont très encourageants, car pour une substitution de 50%de clinker, les performances sont proches, voire supérieurs dans certaines formulations à base de 100% de clinker.

   Mais le problème de cette activation se trouve dans la durée, car 1 à 3 heure de broyage à haute énergie avec un broyeur planétaire est équivalent à une vingtaine d'heures avec un broyeur horizontal (commercial) [14] et ces durées peuvent décourager les industriels à l'utilisation de l'activation des coproduits.

2) Le ciment est un des matériaux les plus utilisés dans le monde, comme il a été expliqué, un traitement thermique de 1300 à 1450°c est nécessaire pour la clinkerisation d'un mélange de calcaire et d'argile. En plus des rejets de CO_2 issus de la décarbonatation du calcaire (carbonates de calcium), l'énergie nécessaire pour arriver à ce niveau de température est responsable des rejets significatifs de CO_2. Pour cela, il est nécessaire de trouver des moyens pour réduire les rejets du CO_2 issus de ce procédé.

3) Les géopolymères, ciments alcali-activés, soil cement, etc sont des dénominations d'un même produit qui remonte même à l'Égypte ancienne et la fabrication des pyramides de Gizeh. Ce produit est rarement utilisé par les ingénieurs de génie civil du monde entier, à cause du peu d'informations sur sa durabilité, de sa faible maniabilité et l'utilisation d'une grande quantité d'adjuvants pour ralentir sa prise ainsi que les difficultés liées à sa fabrication sur site nécessitant un traitement thermique pour arriver à des performances mécaniques acceptables.

Cette thèse est une étude exploratoire qui a pour objectif d'étudier l'applicabilité de la mécanosynthèse pour la fabrication de matériaux de construction. Dans la première partie de l'étude, nous nous sommes focalisés sur l'optimisation du procédé de mécanosynthèse, afin de

pouvoir utiliser des durées de broyages réduites contrairement à ce que nous avons constaté dans la bibliographie.

La seconde partie de l'étude avait pour but d'étudier l'applicabilité de la mécanosynthèse dans la production du clinker. Le procédé repose sur le couplage d'une activation mécanique et d'un traitement thermique avec une température nettement inférieure à 1450 °C.

Dans la dernière partie, nous avons étudié l'applicabilité de la mécanosynthèse pour la production de produits géopolymères (poudres ou pâtes) prêts à l'emploi.

CHAPITRE II

Matériaux

Et

Méthodes

Dans cette section, nous allons donner des informations sur les matériaux de départ que nous avons utilisés lors de notre programme expérimental, Nous allons aussi décrire les différentes méthodes d'activations des coproduits, de clinkerisation et de fabrication de pâtes et mortiers.

1. Matériaux

Les différents matériaux utilisés dans notre travail sont :

1.1.Cendres volantes

Lors de cette étude nous avons utilisé des cendres volantes qui proviennent de l'entreprise Surschiste. Ce produit est commercialisé sous l'appellation SILICOLINE®. Ces cendres volantes sous la forme de poudre ont une couleur grise très volatiles (Figure 2.1).



Figure 2. 1 Cendres volantes brutes

La taille des particules de cendres volantes brutes est entre 0,3 et 2000 µm. Dans le Tableau 2.1, on peut observer la composition chimique des cendres volantes obtenus par fluorescence RX S2

Tableau 2.1. Composition chimique des cendres volantes

SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	CaO	MgO	K_2O	TiO_2	P_2O_5	SO_3	SrO	BaO
43,7	25,1	13,5	5,86	3,41	2,65	1,96	1,38	1,31	0,28	0,168

On constate que nos cendres volantes sont riches en silicates et aluminates, la quantité des CaO ne dépassant pas les 7% on en conclu que ces cendres volantes sont de classe « F » selon la norme ASTM-C618 [100].

Les cendres volantes ont été utilisés dans la première partie de notre étude qui est l'optimisation du processus de mécanosynthèse et dans la troisième partie qui traite de la géopolymerisation par mécanosynthèse.

1.2. Laitier de haut fourneaux (LHF)

Concernant les laitiers de haut fourneaux (LHF), nous avons utilisé 2 types de laitiers, le premier était du laitier granulé refroidi rapidement fourni par Eiffage. Ce laitier de couleur beige et facilement friable présente une granulométrie grossière (figure 2.2).



Figure 2.2. Laitier de haut fourneau granulé.

On peut observer dans le tableau 2.2 la composition chimique de ce laitier obtenu par fluorescence-X.

Tableau 2.2. Composition chimique du laitier granulé des hauts fourneaux

SiO_2	CaO	Al_2O_3	MnO	MgO	K_2O	SO_3	BaO	P_2O_5	Fe_2O_3
33,3	23,7	14,6	13,5	9,35	1,54	1,35	1,02	0,562	0,37

Ce premier laitier a été utilisé dans le 3ème procédé étudié, qui est « la géopolymerisation par mécanosynthèse ».

Le deuxième type de laitier utilisé était du laitier de haut fourneau moulu fourni par Ecocem. Il est sous forme d'une poudre blanche fine (Figure 2.3), d'une granulométrie allant de 0,2 µm à 200 µm



Figure 2. 3. Laitier de haut fourneau moulu.

La composition chimique de ce laitier est donnée dans le tableau 2.3 obtenu par fluorescence-X.

Tableau 2.3. Composition chimique du laitier moulu des hauts fourneaux

SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	CaO	MgO	K_2O	TiO_2	P_2O_5	SO_3	SrO	BaO
30,14	8,92	0,4	45,44	7,7	0,51	0,84		1,98		0,1

Ce laitier a été utilisé dans l'étude d'optimisation du broyage par ajout de PCA (Chapitre III), et il a aussi été utilisé dans le procédé de géopolymerisation par mécanosynthèse (Chapitre V).

1.3.Laitier cristallisé

Ce laitier d'aciérie fourni par Eiffage sous la forme de gros granulats. Il est de couleur marron foncé, très dur et d'une densité supérieure à 3.1. Afin d'obtenir un laitier cristallisé, ce dernier est placé dans des fosses à l'air libre pour un lent refroidissement.



Figure 2.4. Laitier cristallisé.

La composition de ce laitier cristallin est donnée dans le Tableau 2.4, obtenu par fluorescence-X.

Tableau 2.4. Composition chimique du laitier cristallin

SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	CaO	MgO	K_2O	TiO_2	P_2O_5	SO_3	SrO	BaO
10,14	8,92	24,37	45,44	7,7	0,51	0,84		1,98		0,1

1.4. Calcaire

Le calcaire utilisé provient de la compagnie OMYA de catégorie AF-M selon la norme NF P18-508 [101], le produit est fourni sous la forme d'une fine poudre blanche, utilisé en tant que filler pour béton hydraulique de hautes performances. Il est constitué de 96.9% de carbonate de calcium $CaCO_3$ de type calcite.



Figure 2.5. Calcaire moulu

Tableau 2. 5 Composition chimique du calcaire

P_2O_5	K_2O	SiO_2	SrO	CaO	Fe_2O_3	SrO	Autres
0,23	0,18	0,97	0,21	97,78	0,22	0,21	0,2

1.5. Argiles

1.5.1. Kaolinite

La kaolinite a été fournie par la société Proclay®, la poudre est d'une couleur blanchâtre finement moulue (figure 2.6).



Figure 2.6. Kaolinite moulue.

Tableau 2.6. Composition chimique de la kaolinite

MgO	Al_2O_3	SiO_2	SO_3	CaO	TiO_2	Fe_2O_3	Autres
0.7	28.50	60.65	0.80	1.35	2.89	3.13	1.98

1.5.2. Métakaolin

Le métakaolin a été fournie par la société Argeco® et elle est produite par le procédé de calcination flash du kaolin La poudre est fine et d'une couleur rosâtre (voir Figure2.7).



Figure 2. 7. Métakaolin

Tableau 2. 7. Composition chimique de la metakaolin

Al_2O_3	SiO_2	SO_3	CaO	TiO_2	Fe_2O_3	Autres
29.48	62.03	0.45	1.46	1.65	3.24	1.69

1.6. Clinker conventionnel

Ce clinker conventionnel nous l'avons utilisé comme clinker de référence afin de le comparer aux clinkers que nous avons produits grâce à notre procédé de clinkerisation par mécanosynthèse.

Ce clinker sous la forme de grosse granule noire (figure 2.8), que nous avons broyé par un broyage classique (50 tr/ min pendant 10min).



Figure 2. 8. Nodule de clinker

Tableau 2. 8. Composition chimique du clinker conventionnel

Al_2O_3	SiO_2	SO_3	CaO	TiO_2	Fe_2O_3	MgO	Autres
3,02	14,66	2,26	71,85	0,27	3,97	1,8	2,17

1.7.Additifs chimiques

Lors de la campagne expérimentale, nous avons utilisé différents additifs tels que :

1.7.1. Alcool

Nous avons utilisé de l'alcool, et plus précisément de l'éthanol C_2H_6O avec une pureté > 97%. Ce produit a été utilisé comme PCA (process control agents) dans le procédé de broyage. (Voir figure 2.9)



Figure 2. 9 Éthanol

1.7.2. Hydroxyde de sodium

Ce produit a été utilisé lors de l'étude de la géopolymerisation par mécanosynthèse, il a été utilisé comme activateur chimique. L'hydroxyde de sodium « NaOH » a été acheté dans le commerce, sous forme de microperles blanches d'une pureté de 99% (voir figure 2.10)



Figure 2.10. Hydroxyde de sodium

1.7.3. Métasilicate de sodium

Ce produit a aussi été utilisé lors de l'étude de la géopolymerisation par mécanosynthèse, il a été utilisé comme activateur chimique. Le métasilicate de sodium pentahydarté $Na_2SiO_3.5H_2O$ acheté dans le commerce sous forme de granulés blancs d'une pureté > 98% (voir figure 2.11).



Figure 2. 11. Métasilicate de soude.

2. Méthodes expérimentales

2.1.Matériels et méthodes d'élaboration / confection

Nous avons utilisé différents matériels pour l'élaboration de nos produits tels que le broyeur planétaire pour effectuer la mécanosynthèse et les fours électriques qui ont été utilisés pour le traitement thermique des poudres. Pour la confection des pates cimentaires, des mortiers et des géopolymères, nous avons utilisé des malaxeurs.

2.1.1. Broyeur planétaire

Le broyeur utilisé pour cette étude est le broyeur RETSCH PM 400 (voir Figure2.12). La caractéristique principale de ce broyeur réside dans les 2 types de rotations selon des axes verticaux qui sont combinés, celle du plateau et celles des jarres de broyage excentrées par rapport à l'axe du plateau.



Figure 2.12. Broyeur planétaire PM 400 (A gauche) et son intérieur (à droite)

Les forces centrifuges dues à la rotation du plateau et à la rotation autonome des jarres agissent sur le contenant des jarres (billes et poudres). Les sens de rotation du plateau et des jarres étant opposés, les forces centrifuges sont alternativement synchronisées et opposées. Par conséquent, les moyens de broyage et les poudres chargées glissent alternativement sur la paroi interne des jarres (friction), puis sont soulevés et projetés à grande vitesse dans le bol (choc), comme présenté schématiquement dans la Figure 2.13.

les parametres ainsi que les conditions de boryage sont : des jarres en acier inoxydable d'un volume de 500 ml et des billes en acier inoxydable d'une masse de 100 g et d'un diamètre de 30 mm. La vitesse de broyage a été fixé à Ω=400 tr/min (Vitesse de rotation du plateau) et ω= 800 tr/min (Vitesse de rotation des jarres).

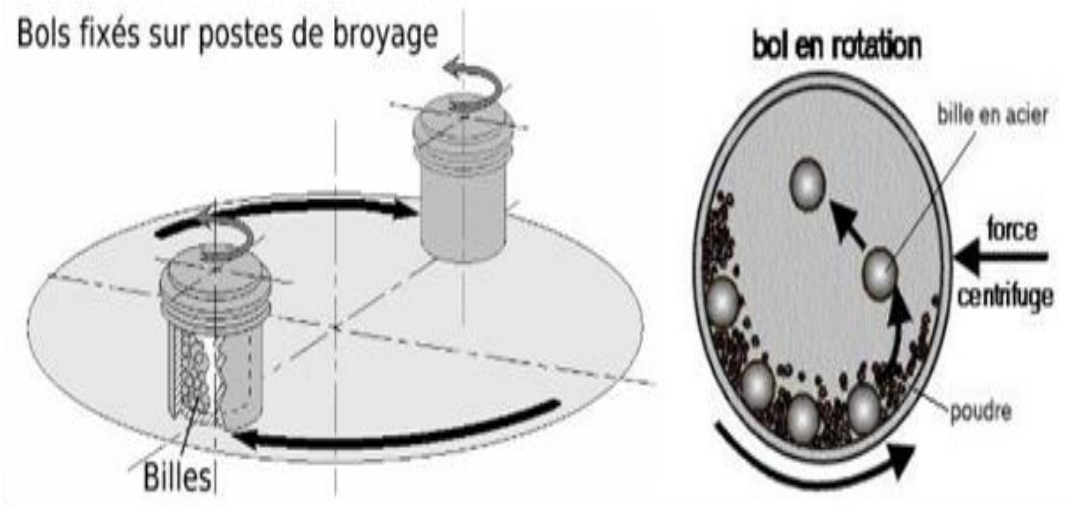


Figure 2.13. Schéma de fonctionnement du broyeur et du mouvement à l'intérieur des jarres

2.1.2. Four électrique

Ce four a été utilisé afin de faire des traitements thermiques pour réaliser le procédé de mécanosynthèse indirect qui a été utilisé pour produire un clinker équivalent.
Les températures appliquées n'ont pas excédé les 900°C pour une durée maximale de 1 heure (un thermocouple est toujours utilisé pour vérification). Les quantités introduites dans les fours n'étaient pas très importantes à cause de la taille réduite du four et l'impossibilité d'homogénéiser les poudres à l'intérieur de ce dernier.



Figure 2.14. Fours électriques

2.2.Procédé de préparation

2.2.1. Mécanosynthèse directe

Nous avons utilisé différents matériaux tels que les cendres volantes, laitier, kaolinite et métakaolin. Nous avons aussi utilisé de l'alcool (Éthanol) et de l'eau comme agents de contrôle de broyage ou agent de mouture (Process control agent « PCA ») lors du broyage.
L'étude de l'optimisation du broyage a été faite par l'ajout de PCA avant le broyage. Pour cela, nous avons fait varier la quantité de PCA ajoutée allant de 1 à 4% en fraction massique. Nous avons focalisé notre étude sur les cendres volantes et laitier. Les paramètres fixés pour cette étude sont la durée de broyage = 15min, la vitesse de broyage Ω=400 tr/min, ω= 800 tr/min et le ratio bille/poudre = 4.
Après les différents broyages, une caractérisation physico-chimique des produits ainsi formés et une formulation de pâtes cimentaires substituées a été réalisée.

Des essais portant sur l'effet du ratio bille/poudre a été étudié. Nous avons broyé un mélange de calcaire et de kaolinite (80/20) pour une durée de 15 min à sec (sans PCA) et le seul facteur que l'on a fait varier a été le ratio Bille/poudre. Les ratios utilisés étaient de 4, 8, 10, 12 et 16.

Le procédé de mécanosynthèse a aussi été utilisé pour la fabrication de poudre géopolymère.

Avant le broyage, les sources d'aluminosilicates et les activateurs alcalins sont mélangés et mis dans les jarres. Nous avons fait varier la durée de broyage pour observer l'effet du temps sur la structure et les performances mécaniques de ces poudres géopolymères après confection.

2.2.2. Mécanosynthèse indirecte

Pour ce procédé, nous avons couplé une activation mécanique à courte durée avec un traitement thermique. Cette méthode de préparation a été utilisée afin de produire un clinker équivalent (contiennent les mêmes éléments structuraux qu'un clinker : C_2S, C_3S.…). Nous avons utilisé 80% Calcaire et avec 20% Kaolinite (figure 2.15).

Différents temps de broyage 15, 30, 45 et 60 minutes ont été effectués afin de déterminer l'effet du broyage à très haute énergie sur notre mélange de poudre. Notre clinker équivalent obtenu a été mélangé avec 5% de gypse après un broyage classique afin de produire un ciment équivalent. Des laitiers amorphes granulé/moulu et aussi des laitiers cristallisés ont été utilisé avec des argiles.



Figure 2. 15. Remplissage des jarres et résultats après broyage

2.2.3. Confection des pâtes cimentaires et mortiers

La préparation des pâtes cimentaires a été utilisée avec différents produits : des coproduits broyés, des mélanges de coproduits binaires/ ternaires broyés. La substitution de ciment a été effectuée avec un pourcentage de 50 %. Le ratio E/C utilisé dépend du mélange préparé. Pour les mélanges CEMI et un coproduit, nous avons fixé un rapport de 0,4 (le ratio optimal que nous avons trouvé après plusieurs essais), En ce qui concerne les mélanges de coproduits (binaires et ternaires) une étude de demande en eau a été effectuée (Voir chapitre 3).

Des pâtes de géopolymères ont aussi été préparées en mélangeant des poudres géopolymères préparées par mécanosynthèse direct et de l'eau. En ce qui concerne la quantité d'eau pour la préparation des pâtes, il nous été impossible de fixer la même quantité d'eau pour tous les mélanges à cause de la complexité de la réaction de géopolymerisation. Il a été nécessaire pour nous de faire plusieurs essais pour connaitre la quantité nécessaire pour que le mélange a une maniabilité adéquate. (Voir annexe 4). Pour la préparation de Mortier nous avons respecté la norme EN 196-1[102] soit 1.35kg de sable et 450g de ciment et 225g d'eau.

Les pâtes et mortiers ont été confectionnés dans des éprouvettes de 4*4*16 cm, sécher à l'air libre pendant 24 h afin de pouvoir les démouler de leurs moules et les conserver jusqu'à la réalisation des tests de résistance à la compression à différents temps de cure. On a stocké les éprouvettes de pâtes cimentaires et de mortiers dans un environnement de conditionnement contrôlé à température de 20 °C et immergées dans l'eau pour une hydratation optimale. En ce qui concerne les pâtes de géopolymères, le conditionnement des éprouvettes a été fait avec une humidité relative de 50% (le plus souvent utilisé dans la littérature).

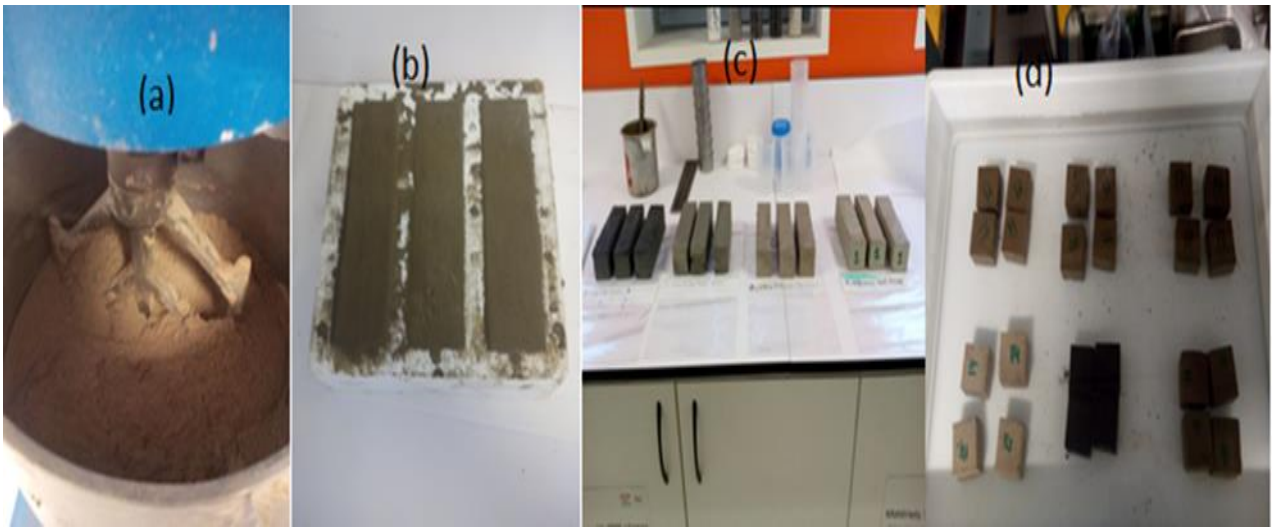


Figure 2.16. Étapes de préparations des pâtes et mortiers.

2.3.Méthodes de caractérisation physico-chimique

2.3.1. Diffraction des Rayons-X

Lors de nos essais, nous avons utilisé le « *BRUKER D2 Phaser* » possédant un tube de rayons X en cuivre (Cu Kα, λ= 1.54 Å) suivant un montage type θ-2θ. Les mesures ont été réalisées sur un domaine angulaire de 5°-70°. L'évaluation des résultats a été faite à l'aide du logiciel fourni par le constructeur « DIFFRAC_Eval » auquel nous avons ajouté une base de données de la ICDD « International Centre for Diffraction Data » le PDF 2 (PDF : Powder Diffraction file).



Figure 2.17. Diffractogramme à rayons X « BRUKER D2 Phaser »

2.3.2. Fluorescence des rayons X

L'appareil utilisé lors du travail expérimental est un « *BRUKER S2 Ranger* » qui utilise la spectrométrie à dispersion d'énergie. Le traitement des spectres analysés par le détecteur du spectromètre, nous permet d'avoir la composition chimique du matériau analysé qu'il soit sous forme solide (poudre) ou sous forme liquide.



Figure 2. 18. Spectromètre a fluorescence X « BRUKER S2 Ranger »

2.3.3. Spectroscopie Infrarouge à transformée de fourrier

Le spectromètre FTIR permet de collecter les données spectrales sur un spectre large. Ceci confère un avantage significatif sur les spectromètres à dispersion qui ne peuvent mesurer l'intensité que dans une gamme réduite de longueurs d'onde à un instant donné. L'utilisation de la transformée de fourrier permet de convertir ces données brutes en données spectrales.

Cette technique mesure l'absorption des plusieurs faisceaux contenant une combinaison de multiples fréquences de la lumière d'un matériau. On trouve dans un spectromètre une source de lumière à large bande qui génère différentes longueurs d'ondes. On trouve aussi un ensemble de miroirs réfléchissants amovibles qui sert à laisser passer une seule longueur d'onde à la fois.

L'analyse par spectroscopie infrarouge en transmission a été réalisée dans l'intervalle 500 cm-1 – 4000 cm-1, grâce à un spectromètre « *Smart ITR Nicolet iS10* ». On peut alors produire les spectres en absorbance ou en transmittance. L'analyse de ces caractéristiques indique des détails de la structure moléculaire de l'échantillon.



Figure 2. 19. Spectromètre FTIR Smart ITR Nicolet iS10

2.3.4. Granulométrie laser

Le principe de fonctionnement de la granulométrie laser repose sur la diffraction de la lumière. Quand un rayon laser traverse une particule de grande taille, ce rayon est diffracté avec un petit angle contrairement qu'avec une particule de petite taille où l'angle sera plus important. L'intensité du faisceau et son angle de dispersion sont analysés pour calculer la taille des particules. Cette technique utilise 2 théories afin de déterminer la distribution granulométrique.

La théorie de Mie suppose que les propriétés optiques de l'échantillon mesuré (indice de réfraction et partie imaginaire) et du dispersant (indice de réfraction) soient connus (généralement référencés dans la bibliographie). Dans le cas de matériau dont lesquelles nous ne connaissons pas ses propriétés optiques, une approximation de Fraunhofer qui donne des résultats précis pour les particules supérieures à 60 µm s'avère indispensable

Une particularité des granulomètres de chez BECKMAN COULTER que nous utilisons est le système breveté PIDS (Polarization Intensity Differential Scattering) qui permet de mesurer avec précision des tailles de particules jusqu'à 10 nm. L'intérêt de ce dispositif réside dans la difficulté de mesurer des particules de très petites tailles < a 1µm, car leurs schémas de diffusion de la lumière sont similaires, de forme et d'intensité identiques.

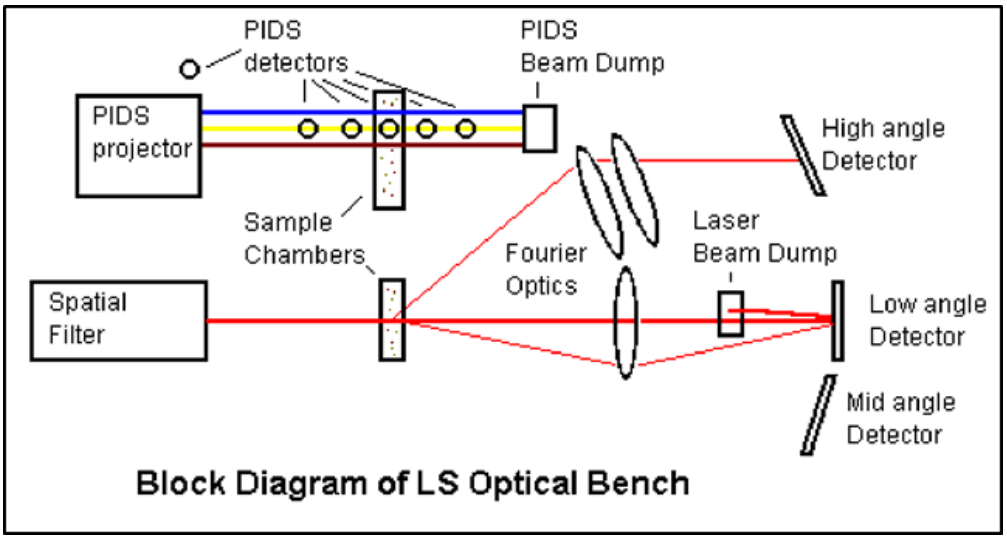


Figure 2. 20. Schéma du banc optique des granulomètre de BECKMAN COULTER

La lumière diffusée à polarisation verticale a des schémas de diffusion et des structures fines différents de ceux de la lumière à polarisation horizontale pour les petites particules, Ainsi, bien que l'intensité de diffusion verticale (Iv) et (Ih) ne contrastent que très peu dans le cas de petites particules, leur différence peut révéler une structure fine plus distinguée, rendant ainsi possible le dimensionnement de petites particules. En combinant les effets de polarisation avec la dépendance de la longueur d'onde aux grands angles, il est possible avec cette technologie d'étendre la limite de dimensionnement à 10 nm.

Pour nos essais nous avons utilisé l'appareil de granulométrie LS 13 320 XR avec dispersion liquide des poudres. Pour éviter l'agglomération des particules, un module à ultrasons intégré à l'appareil a été aussi utilisé.

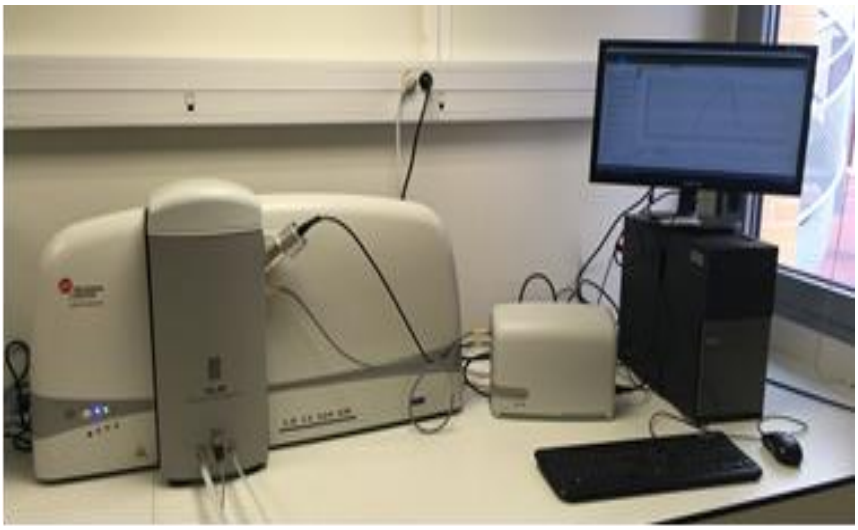


Figure 2.21. Granulomètre laser LS 13 320 XR

2.3.5. Microscope électronique à balayage

Le MEB utilisé lors de cette étude été au sein du laboratoire LMT de l'ENS Cachan. Nous avons utilisé cet appareil afin de déterminer les changements sur la morphologie des particules provoquée par le broyage.

Les échantillons étudiés été sous forme poudre, qui été déposé sur des rondelles autocollantes en carbone pour maintenir les poudres au court du dégazage de la cellule. La métallisation n'a pas été nécessaire car les échantillons ont une bonne conductivité électrique.



Figure 2. 22. Microscope électronique à balayage « Hitachi S-3400n »

2.3.6. Analyse thermogravimétrique (ATG)

L'appareil que nous avons utilisé dans notre travail d'expérimentation est un « METTLER TOLEDO TGA/DSC 2 ». Nous avons soumis nos échantillons à des températures qui atteignent jusqu'à 1100°C sous une atmosphère sous azote avec un débit de 40 ml/min pour la chambre du four et 40 ml/min pour la balance. La vitesse de chauffe choisie (ce qu'on trouve dans la littérature) est de 20°C/min.



Figure 2. 23. Appareil de thermogravimétrie METTLER-TOLEDO

2.3.7. Mesure de la surface spécifique

La surface spécifique représente la surface totale par unité de masse de produit accessible porosité comprise. Ce paramètre donne des informations sur la finesse d'un produit

Afin de mesurer cette surface spécifique nous avons utilisé 2 méthodes :

- Par adsorption de gaz à basse température (BET)
- Par perméabilité de l'air (Blaine)

2.3.7.1. BET

La surface spécifique représente la surface totale par unité de masse de produit accessible porosité comprise. Ce paramètre donne des informations sur la finesse d'un produit

Afin de mesurer cette surface spécifique nous avons utilisé 2 méthodes :

- Par adsorption de gaz à basse température (BET)
- Par perméabilité de l'air (Blaine)

La détermination de la surface spécifique peut être obtenue grâce à la réalisation d'isotherme d'adsorption déterminée expérimentalement.

Brunauer, Emmet et Teller (BET) ont proposé un modèle, basé sur l'hypothèse de l'existence de multicouches d'adsorption après saturation de la surface par la première couche. Ils ont alors établi une relation qui donne le volume de gaz adsorbé V à la pression P (une relation entre le volume de gaz adsorbé mesuré V et la pression donnée P)

$$\frac{P}{V\,(P_s-P)} = \frac{(C-1)\,P}{V_m C\;P_s} + \frac{1}{V_m\,C} \qquad \text{Eq. II.1}$$

Ps : pression de vapeur saturante du gaz utilisé, Vm: volume de gaz adsorbé par gramme d'échantillon, C : constante liée aux énergies d'adsorption sur la première couche.

La courbe d'isotherme est une droite où α la pente $a = \frac{C-1}{V_m C}$,et l'ordonnée a l'origine $b = \frac{1}{V_m C}$

Donc la surface spécifique (SBET) exprimé en m²/g :

$$S_{BET} = \frac{6{,}022\;10^{23}}{22400}\,V_m \sigma_m \qquad \text{Eq. II.2}$$

σ_m :l'aire d'une molécule de gaz adsorbé (m^2)

L'appareil utilisé est le Gemini VII 2390 de la marque Micromeritics, il compare entre la quantité d'azote adsorbée mesurée à chaque pression d'équilibre, et la quantité de gaz (azote) introduite afin de construire la courbe d'isotherme d'adsorption. Cette isotherme a été mesurée entre des pressions relatives allons de 0,05 jusqu'à 0.3 qui domine l'application de la méthode. Les tubes d'échantillon et de référence sont immergés dans un bain d'azote liquide qui maintient des conditions d'isothermes pour les deux tubes. De l'hélium a été utilisé pour mesurer la quantité de vide à l'intérieur des tubes à essai pour l'obtention de la densité.



Figure 2.24. Appareillage pour la détermination de Surface Spécifique. Appareil de dégazage (à gauche) et l'analyseur (à droite)

Cependant, il est essentiel d'effectuer une étape préliminaire qui est le dégazage de nos échantillons, afin d'éliminer toute l'eau résiduelle ou impureté pour minimiser au maximum les erreurs. Pour cela nous devons créer un vide primaire dans les échantillons jusqu'à une valeur de 50 mtorr et un séchage pour 24 h.

2.3.7.2. Méthode Blaine

Cette technique est très utilisée dans le domaine des matériaux cimentaires pour déterminer la finesse de mouture d'un produit. Cette finesse est traduite par la surface spécifique ou surface développée totale de tous les grains contenus dans un gramme de poudre selon la norme NF EN 196-6 [103] et s'exprime en cm^2/g.

L'essai a pour but de calculer le débit d'air susceptible de passer à travers la poudre, en chronométrant le temps pour le liquide de passer du niveau A au niveau B ; soit t (en secondes) la moyenne des temps résultants de 3 mesures consécutives.
En suivant cette relation nous obtenons la surface spécifique Ssp :

$$S_{sp} = \frac{K\,\phi^{\frac{3}{2}}}{\rho\,(1-\phi)}\sqrt{\frac{t}{10*\eta}} \qquad \text{Eq. II.3}$$

où K : constante de l'appareil, ϕ la porosité de la poudre, ρ masse volumique absolue, η viscosité dynamique de l'air en fonction de la température de la pièce.

L'appareil utilisé pour ces mesures est un perméabilimètre de Blaine semi-automatique de chez Controlab.



Figure 2. 25. Appareil Blaine

2.3.8. Essais mécaniques

Pour cette étude nous avons utilisé la presse la SYNTAX 3R « Électromécanique » qui peut développer une force maximale de 300 KN. Cette machine est utilisée pour les essais mécaniques (compression et flexion).

Nous avons étudié la résistance à la compression de pâtes cimentaires préparées avec des mélanges de 50% CEM I/ 50% coproduits broyés et les mortiers préparés avec nos clinkers ou nos ciments équivalents. Les différentes échéances de cure sont 7, 28 et 90 jours.

Aussi nous avons déterminé la résistance à la compression et de flexion pour les géopolymères pour les différentes échéances de cure 7 et 28 jours.



Figure 2. 26. Presse mécanique

CHAPITRE III

Optimisation

De

La mécanosynthèse

(Activation des coproduits)

Afin de procéder à l'optimisation de procédé de la mécanosynthèse, une étude sur l'ajout des PCA (process control agent) ainsi que les ratios billes/poudres est proposée. Le chapitre III présente les résultats de l'étude sur l'optimisation du procédé de mécanosynthèse. Il est divisé en 3 parties :

- La première partie a pour but la détermination des quantités optimales de PCA pour le broyage à haute énergie. Nous avons utilisé des agents de contrôle (PCA) pour le broyage de coproduits industriels de deux types : des cendres volantes et du laitier de haut fourneau. Les caractérisations physico-chimiques des poudres et des pâtes cimentaires seront présentées.
- La seconde partie sera consacrée aux résultats du broyage des mélanges de 2 poudres (calcaire, cendres volantes ou laitier de haut fourneau) et de l'argile (Kaolinite ou métakaolin). Dans cette partie nous avons fait varier les paramètres de broyage tels que le temps de broyage et le ratio billes poudre (RBP) pour trouver les paramètres optimaux pour le broyage du calcaire et de la kaolinite / métakaolin que nous allons utiliser dans le chapitre IV pour le processus de clinkérisation.

1. Optimisation de la mécanosynthèse par ajout de PCA

1.1. Analyses des résultats de caractérisation des poudres

1.1.1. Différents diffractogrammes des CV et des LHF broyés à 15 minutes pour différents pourcentages de PCA (Alcool et eau)

a) Cendres volantes

Dans les figures 3.1 et 3.2 sont présentés les diffractogrammes des cendres volantes broyées pendant 15 min avec différents pourcentages de PCA (alcool et eau) allant de 0 à 4% wt.

Dans la figure 3.1, nous avons présenté les résultats de DRX concernant les cendres volantes broyées sans et avec alcool. Les cendres volantes brutes utilisées sont composées de quartz cristallisé (SiO_2) sous forme hexagonale « PDF# 00-005-0490 », elles contiennent aussi de la mullite $3Al_2O_3$, $2SiO_2$ sous forme orthorhombique « PDF # 01-074-4145 » et de de la magnétite Fe_3O_4 sous forme orthorhombique « PDF# 01-082-1239 ». Ce type de composition pour les cendres volantes a aussi été trouvé dans la littérature [38,45].
Ces résultats montrent que les diffractogrammes des cendres volantes broyées sans ou avec PCA ont le même aspect général. En outre, il a été constaté que le broyage avec l'utilisation de billes introduit deux effets principaux sur la structure du matériau. Le premier concerne la disparition d'un pic de magnétite à 27,5° m (230) et l'agrandissement du pic de magnétite à 29,8° m (322) jusqu'à l'amorphisation partielle des structures de magnétite. Cette amorphisation peut être due au processus énergétique intensif du broyage impliquant des fractures et des soudages répétés des particules.
Le second effet est lié au déplacement de plusieurs pics de mullite et de quartz, comme pour les pics à 2θ = 16,5° M (110), 41,1° M (211), 20,9° Q (100), 26,7° Q (101). De plus, l'agrandissement des pics de diffraction de faible intensité comme pour les pics à 57,7° M (041), 64,7° M (002), 50,2° Q (112), 68,4° Q (301), indiquent une réduction de la taille des cristallites et la formation de quartz et de mullite nanostructurés [18,38].

En règle générale, le broyage avec une courte durée de broyage (de quelques secondes à 60 minutes) peut provoquer un décalage des pics. Alors qu'avec une longue durée de broyage (de 30 minutes à quelques jours), il est possible d'obtenir la formation d'une cristallite nanométrique, caractérisée par un élargissement des pics et une faible intensité. Impliquant généralement à des changements ou formation de nouvelles phases[18,104,105].

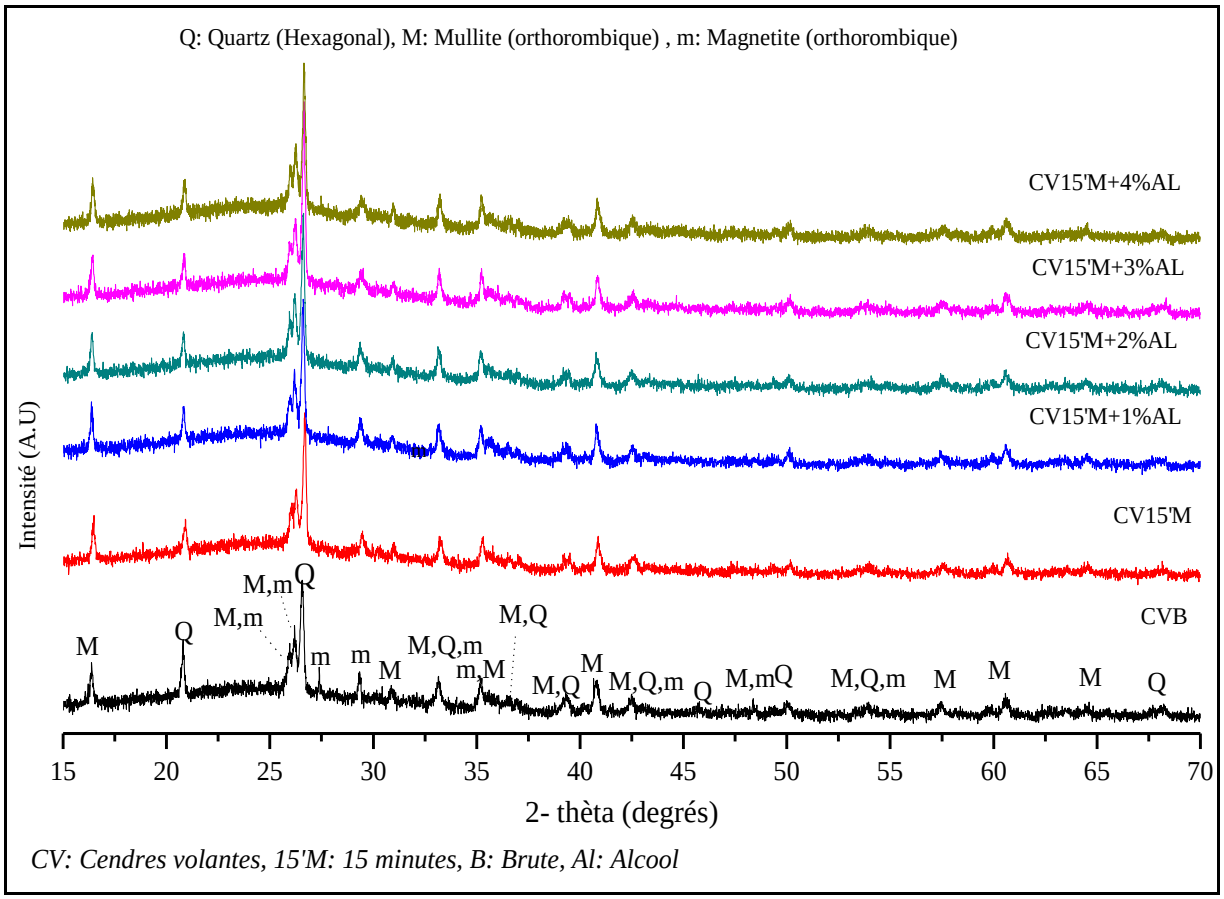


Figure 3.1. Diffractogrammes des cendres volantes broyées *15 minutes pour différents poucentages de PCA (0%- 4% Alcool).*

Kumar et Kumar [45] ont étudié le rôle de l'activation mécanique dans la géopolymérisation des cendres volantes broyées. Ils ont broyé des cendres volantes pendant 5, 10, 20, 30, 45, 60 et 90 minutes. Ils n'ont indiqué aucun changement apparent dans la minéralogie, ni dans l'intensité des pics des échantillons broyés jusqu'à 60 minutes. Cependant, une légère diminution de l'intensité du pic et un élargissement du quartz et de la mullite sont détectés dans l'échantillon broyé pendant 90 minutes. Les auteurs attribuent l'élargissement des pics à l'endommagement de la structure cristalline pendant le broyage intense, ce qui a entraîné des microdéformations, et à l'élargissement des pics. En utilisant deux procédés différents pour améliorer la réactivité des cendres volantes par broyage et fusion alcaline, Monzón et al.[106] ont constaté que le diagramme de diffraction, obtenu après 3600 s de broyage, montre la réduction en hauteur des principaux pics de diffraction correspondant aux phases minérales initialement présentes dans les cendres volantes telles que l'hématite, le quartz et la mullite. De plus, ils ont montré que la perte de cristallinité est associée à la réduction de la taille et à la modification de la forme des particules.

Hamzaoui et al. [38] ont trouvé des résultats similaires pour les cendres volantes broyées avec un temps de broyage plus long de 1h à 9 h. Les auteurs ont remarqué

l'amorphisation totale de la magnétite et la réduction des pics d'intensité du quartz et de la mullite. Ils ont calculé la taille des cristallites du quartz et de la mullite après 9 h de broyage et ont trouvé des valeurs pouvant atteindre 14,5 nm et 14 nm pour le quartz et la mullite, respectivement.

La figure 3.1 représente les diffractogrammes des cendres volantes non broyés et aussi des cendres volantes broyées pendant 15 minutes avec différents taux de PCA (eau) allant de 0 à 4 wt%.

La comparaison des figures 3.1 et 3.2 montre que les résultats du broyage avec l'alcool et l'eau comme agents de contrôle sont similaires. On observe, avec l'utilisation des PCA (eau et alcool) une disparition de certains pics de la magnétite introduisant une amorphisation partielle. Aussi nous avons observé un décalage de certains pics de quartz et de mullite. Ce décalage des pics peut se traduire par l'apparition des microdéformations induite par le broyage et qui peut amener à des changements de phases [18,19].

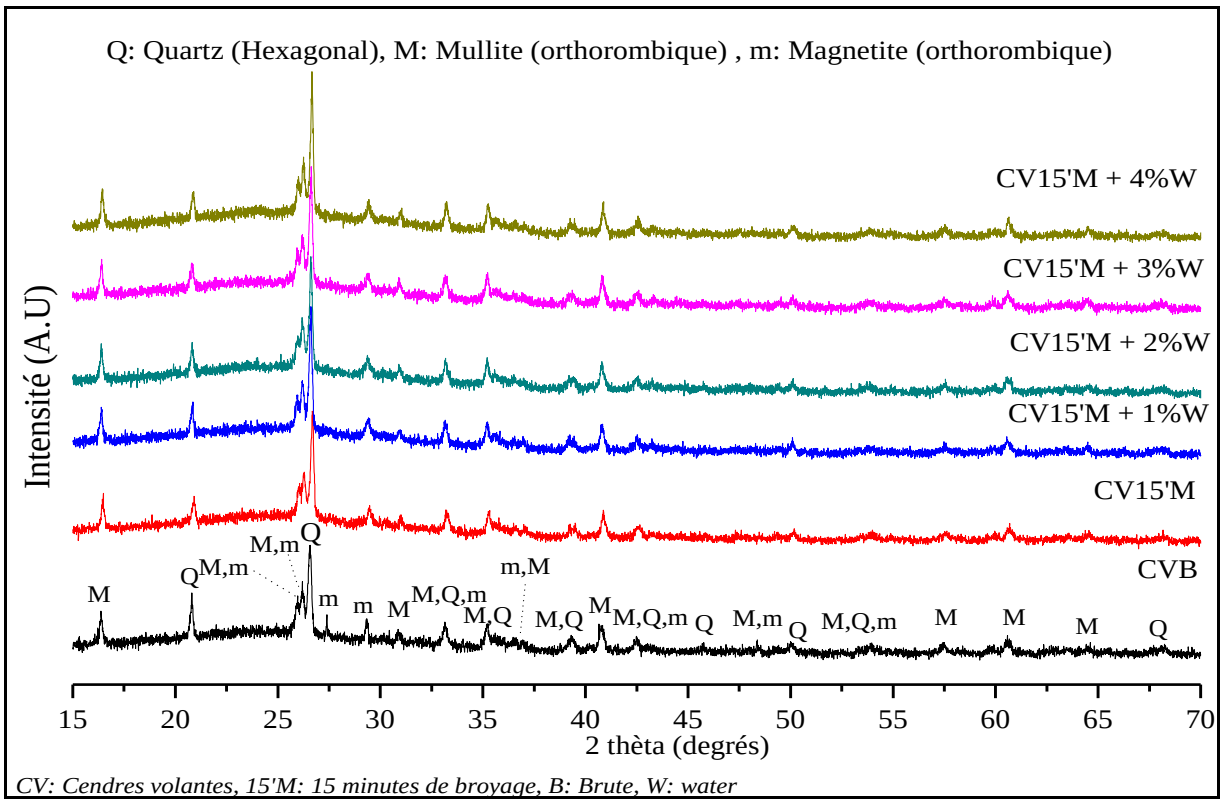


Figure 3.2. Diffractogrammes des cendres volantes broyées 15 minutes pour différents pourcentages de PCA (0%- 4%, Eau).

Dans l'étude de Paul Thomas[107], un broyeur planétaire a été utilisé pour broyer des cendres volantes pour différentes durées de broyage, allant de 10 à 60 heures en continu, et l'agent de contrôle était le toluène. Les auteurs ont observé une diminution constante de la taille des cristallites et c'est la phase quartzique qui a été la plus impactée. Le même effet peut être

observé dans la variation de la hauteur de pic avec le temps de broyage. Les auteurs ont conclu que le broyage à haute énergie diminue la cristallinité des cendres volantes, augmentant ainsi les domaines amorphes qu'elles contiennent.

b) Laitier de haut fourneau

La figure 3.3 montre les diffractogrammes DRX des laitiers broyés par un broyeur conventionnel (notre référence) et un broyeur planétaire à haute énergie avec PCA (alcool 1% et 4% wt) et sans PCA.

Le diagramme DRX du laitier de référence montre des halos (bande diffuse) la signature de la structure amorphe du LHF identifiée à partir du large pic (bosse ou cloche) dans l'intervalle 2θ entre 20° et 38°. Généralement, dans la littérature, les LHF correspondant à des halos se situant entre 18° et 40° sont considérés comme des matériaux vitreux [41,108,109].
De plus, le diffractogramme du laitier de référence montre la présence de la forme minérale aragonite de $CaCO_3$ identifiée à partir des pics (211) et (040) à 2θ = 26.40° et 29.10° respectivement. En utilisant du laitier de haut fourneau granulé (LHFG) produit dans l'unité métallurgique d'El Hadjar (Annaba) au nord-est de l'Algérie, Behim et al. [110] ont montré que le laitier d'El Hadjar est principalement composé d'une phase amorphe avec quelques minéraux cristallisés comme la calcite, le fer et des traces de gehlénite (C_2AS) ou d'akermanite (C_2MS_2). Les auteurs attribuent la présence de ces minéraux cristallisés au lent refroidissement du laitier.

En ce qui concerne les laitiers broyés par broyage à haute énergie, on observe l'amorphisation totale des laitiers broyés avec PCA (1% et 4%) et la présence de petits pics d'aragonite dans le cas des laitiers broyés sans PCA. De plus, on remarque un décalage du halo (Halo) de 2θ (plage 2θ : 22° - 36°) pour les deux configurations (avec et sans PCA). En utilisant l'acide stéarique comme agent de contrôle des laitiers dans le broyage, Qu et Yu [46] ont découvert que les laitiers broyés présentent un profil DRX similaire à celui des laitiers non broyés sans aucun nouveau pic de diffraction.

Bouaziz et al.[41] ont montré avec l'analyse DRX que le laitier brut d'El Hadjar contient un large pic diffus dans l'intervalle 2θ entre 20° et 40° et la présence de $CaCO_3$ sous forme de *Vaterite*. Après un long temps de broyage (1 h, 3 h, 6 h et 9 h), les auteurs ont observé un décalage de 3° du pic diffus et de l'amorphisation totale du laitier.

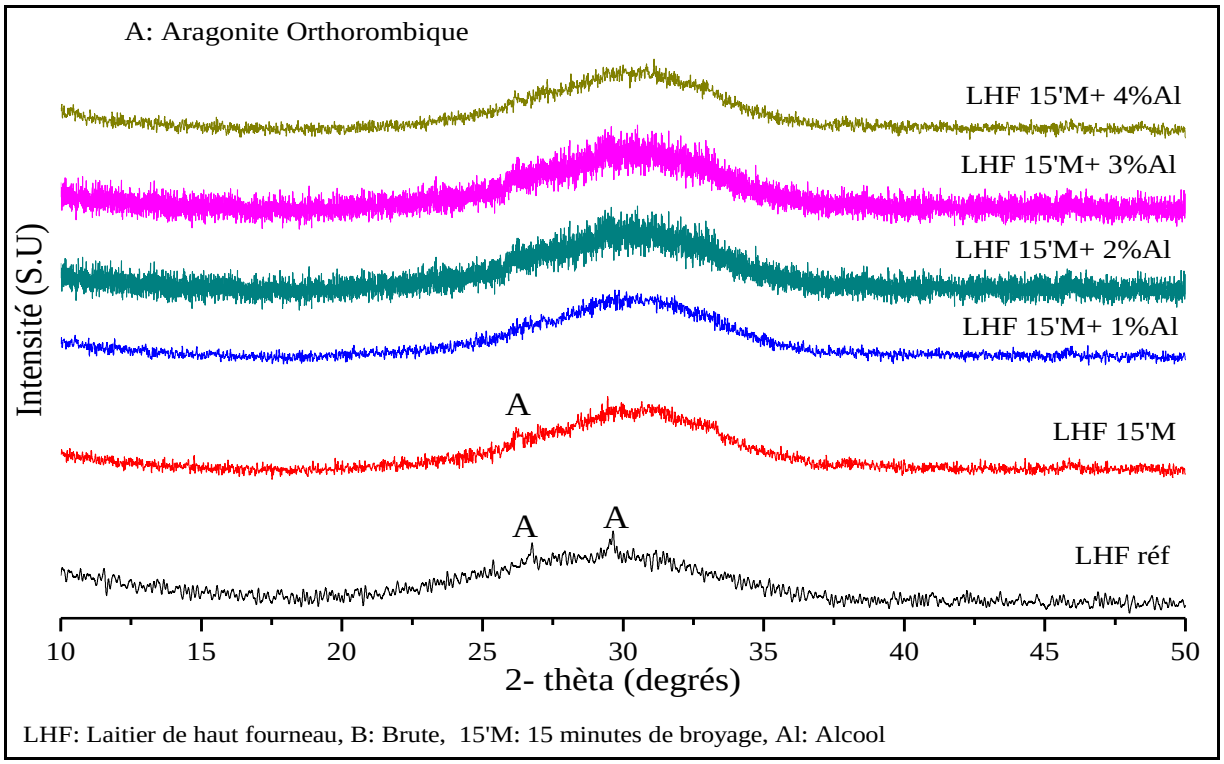


Figure 3.3. Diffractogrammes des laitiers de hauts fourneaux broyées 15 minutes pour différents pourcentages de PCA (0%-4% Alcool)

La figure 3.4 représente les différents diffractogrammes du laitier broyé sans et avec de l'eau. Nous ne remarquons aucune différence significative entre le broyage avec de l'eau ou avec de l'alcool (1% à 4%). À part pour le laitier broyé avec 3% d'eau, pour lequel nous avons observé la présence des pics d'aragonite.

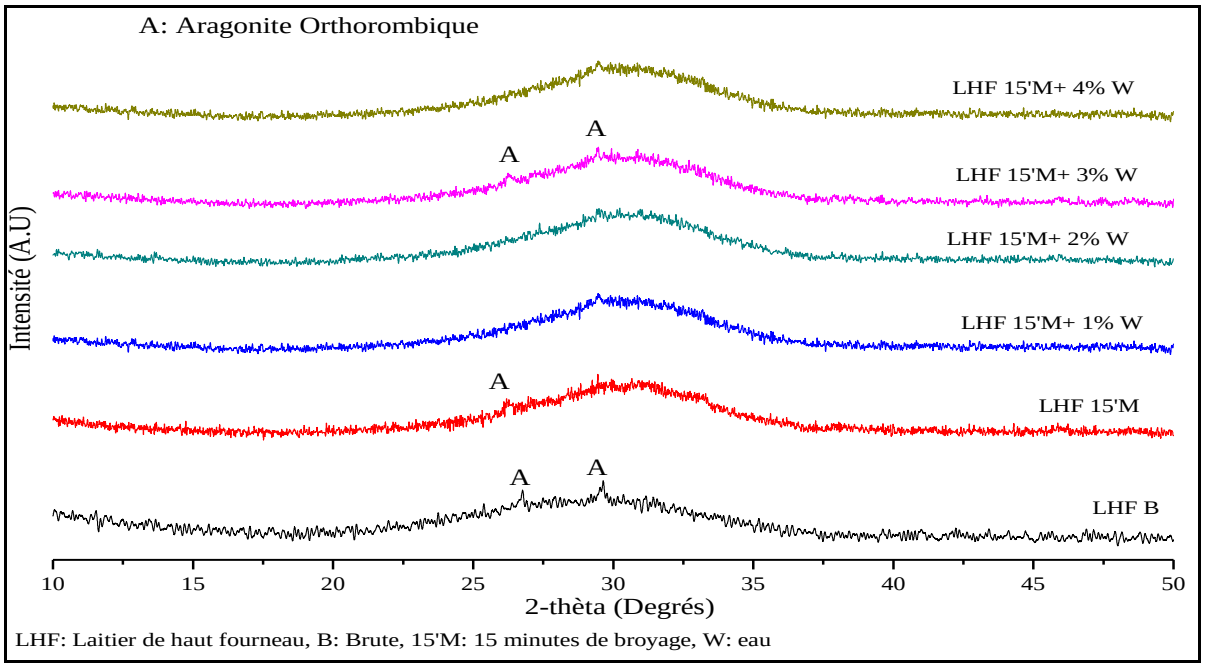


Figure 3.4. Diffractogrammes des laitiers de hauts fourneaux broyées 15 minutes pour différents pourcentages de PCA (0%-4% Eau)

1.1.2. Évolution des spectres FTIR des CV et des LHF broyés à 15 minutes pour différents pourcentages de PCA (Alcool et eau

Les figures 3.5- 8 représentent les spectres infrarouges des cendres volantes et des laitiers de hauts fourneaux, où l'assignation des bandes de pics est fournie par la fonction de recherche spectrale implémentée dans le logiciel de « Thermo Scientific Omnic ». La recherche des pics a été effectuée avec une sensibilité de 80 %. Les assignations sont résumées dans les tableaux 3.1 et 3.2 pour les cendres volantes et pour les laitiers de haut fourneau respectivement.

a) Cendres volantes

La figure 3.5 montre les spectres infrarouges de cendres volantes non broyées et de poudres de cendres volantes broyées à température ambiante en fonction de la quantité de PCA (Alcool).

À partir des spectres FTIR obtenus, on observe la présence de quartz à 872 cm^{-1} et 1015 cm^{-1} liés à la bande d'étirement Si-O [107,111]. De plus, nous avons identifié la présence d'un pic à 726 cm^{-1} attribué à la bande Si-O-T (T = Si ou Al) [107,112]. La présence d'eau dans les cendres volantes non broyées est identifiée par les pics 1967 cm^{-1}, 2027 cm^{-1} et 2159 cm^{-1}[107,111,112].

Concernant les spectres IR des cendres volantes broyées pendant 15 minutes sans et avec PCA (FA15M' et FA15M'+ 1 et 4 % de PCA) , nous avons noté l'apparition d'un pic à 1590 cm^{-1} qui est attribué aux molécules d'eau occluses dans la structure aluminosilicate des CV [111,113,114].

En outre, dans le cas des trois pics liés aux liaisons (-OH) 1976 cm^{-1}, 2027 cm^{-1} et 2159 cm^{-1}, nous avons observé un changement de l'intensité des pics avec l'augmentation de la quantité d'alcool. Cette augmentation de l'intensité peut être due aux résidus d'alcool qui ne se sont pas évaporés pendant le processus de broyage. D'autre part, le pic à 872 cm^{-1} diminue d'intensité en raison de la modification structurelle du quartz après 15 minutes de broyage. Avec l'utilisation du PCA, les baisses sont plus visibles.

En ce qui concerne l'utilisation de l'eau comme PCA pour les CV (figure 3.6), l'analyse par spectrométrie infrarouge montre des spectres similaires à ceux obtenus pour les CV broyées avec de l'alcool. Les pics relatifs aux liaisons (-OH) 1967 cm^{-1}, 2027 cm^{-1} et 2159 cm^{-1} sont plus intenses que pour les CV broyées avec de l'alcool. On observe aussi que les liaisons relatives aux carbonates sont plus intenses aux valeurs du nombre d'ondes de 1413 cm^{-1}, 2900 et 2987 cm^{-1}.

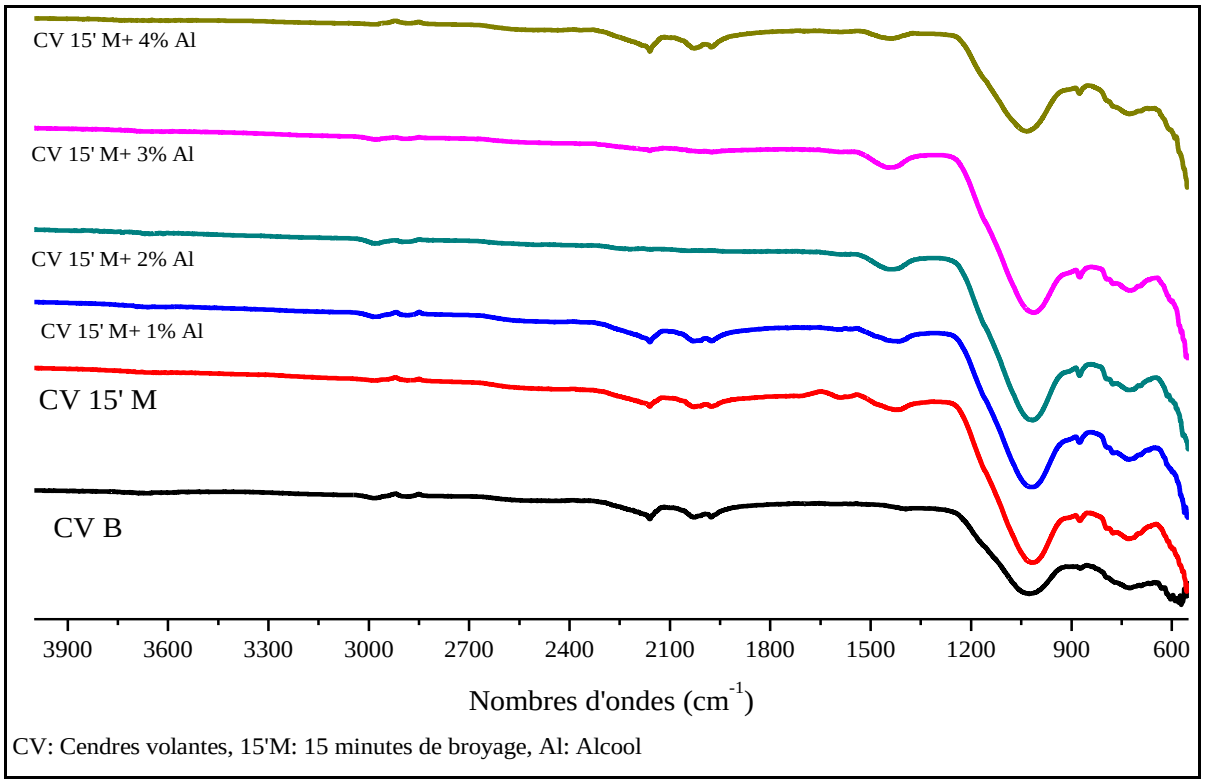


Figure 3.5. Différents spectres IR des cendres volantes non broyé et broyé à 15 minutes utilisant différents taux de PCA (Alcool 1% à 4%)

Tableau 3. 1 Affectation des pics IR à des poudres de cendres volantes

Nombre d'ondes (cm^{-1})	Attribution
726	Si-O-T (T = Si ou Al) liaison
872	Si-O liaison d'étirement
1015	Vibrations d'étirement asymétriques de Si–O–Si et Al–O–Si
1393- 1417	O-C-O étirement asymétrique
1590	H-O-H vibration d'étirement
1967	H-O-H étirement dû à l'emprisonnement de l'eau
2027- 2159	(- OH), H-O-H étirement
2900	v1–CH_3 étirement symétrique
2987	v2–CH_2 étirement symétrique
3669	Groupes OH (Si-OH)

Dans l'étude de Paul Thomas [107], le pic de 3448 cm^{-1}, qui était insignifiant pour les cendres volantes non broyés est devenu évident dans le cas des cendres volantes broyées. Ceci a été attribué à la présence du groupe fonctionnel silanol (Si-OH) dans les cendres volantes. Le fait que l'intensité maximale à ce nombre d'ondes augmente avec l'augmentation du temps de broyage est une preuve de la décomposition de la structure du quartz et de la formation des groupes Si-OH selon les auteurs.

Concernant l'effet de l'ajout de l'eau comme PCA (figure 3.6), nous avons constaté le même comportement

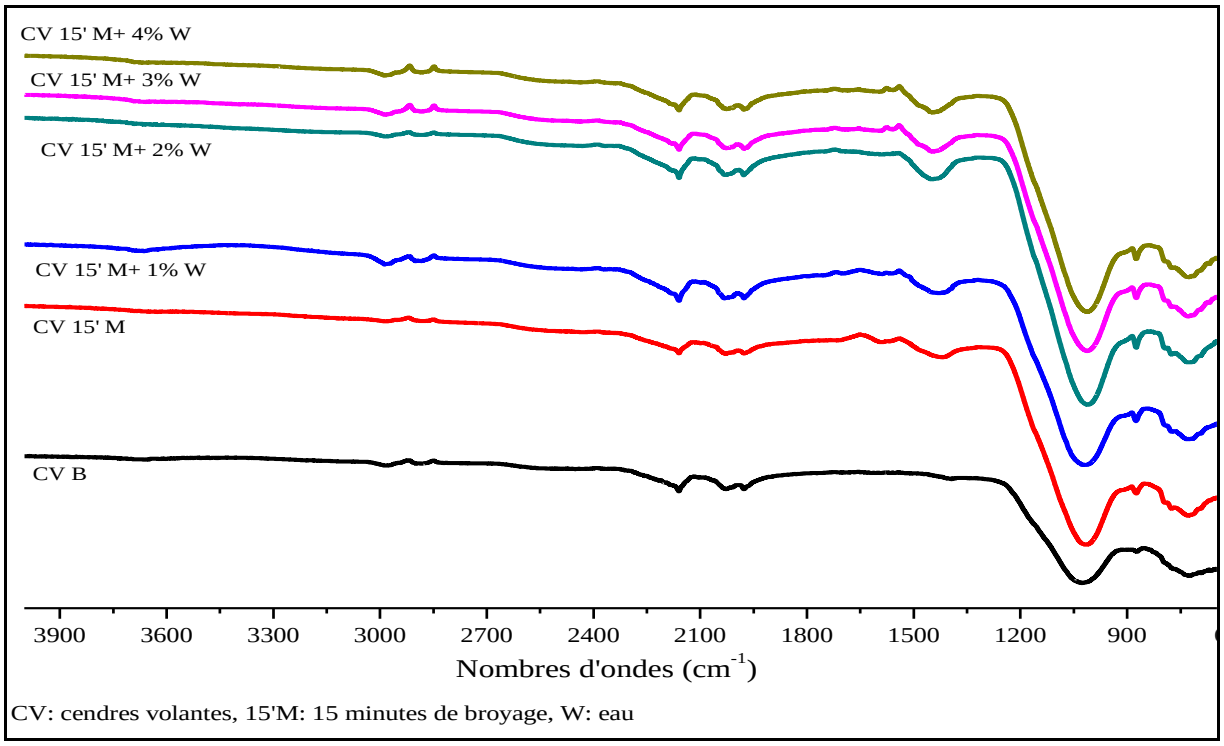


Figure 3.6. Différents spectres IR des cendres volantes non broyé et broyé à 15 minutes utilisant différents taux de PCA (Eau 1% à 4%)

b) Laitier de haut fourneau

L'analyse par spectroscopie infrarouge a aussi été faite sur le laitier de référence et sur les laitiers broyés avec utilisation de PCA (figure 3.7 (alcool) et figure 3.8 (eau)). L'attribution des différents pics a été résumée dans le tableau 3.2.

En ce qui concerne les laitiers de référence, nous avons constaté que le groupe de présence de l'eau est identifié par 3 petits pics de 3715 cm^{-1} à 3564 cm^{-1} et 2 pics de 3000 cm^{-1} à 2750 cm^{-1} liés à -OH [108,115–118]. Quatre pics dans la gamme 2162 cm^{-1} - 2029 cm^{-1} sont attribués à l'étirement H-O-H.
De plus, nous avons observé deux pics, un à 1474 cm^{-1} lié à l'étirement asymétrique O-C-O [115,118], et l'autre à 704 cm^{-1} par rapport à la bande d'étirement Ca-O [117] qui peuvent être attribuées à l'aragonite identifiée dans le laitier de référence. Pour les trois pics attestés à 910 cm^{-1}, 873 cm^{-1} relatifs à la bande d'étirement Si-O et à 664 cm^{-1} relatif au mode de vibration en flexion Si-O-Si, ils sont attribués au silicate et à l'aluminate présents dans le laitier de référence. [115–118]

Dans le cas des laitiers broyés pendant 15 minutes, nous avons observé une diminution de l'intensité des pics attribués à la présence d'eau. Cette diminution de l'intensité des pics peut

être attribuée à l'augmentation de la température pendant le processus de broyage [25,119]. Cependant, pour les laitiers broyés avec addition de PCA, nous constatons que l'intensité des pics augmente en fonction de la quantité de PCA utilisée. Ce résultat peut être expliqué par le fait que l'ajout de PCA soit à l'origine de la réduction de la tension superficielle des particules pendant le processus de broyage et de la limitation de l'augmentation de température causée par la déformation mécanique intense des poudres[25,47,48,120,121], et par la présence de résidus d'alcool et d'eau qui ne se sont pas évaporés pendant le processus de broyage.

Pour les pics de 1474 cm^{-1} liés à l'étirement asymétrique O-C-O, nous avons remarqué un décalage du pic de 1480 cm^{-1} à 1498 cm^{-1} pour les laitiers broyés sans et avec PCA. Alors que pour le pic de 704 cm^{-1} lié à l'allongement du Ca-O, nous avons observé un décalage à 712 cm^{-1} dans le cas du laitier broyé sans PCA et une disparition totale du pic pour le broyage humide avec PCA.

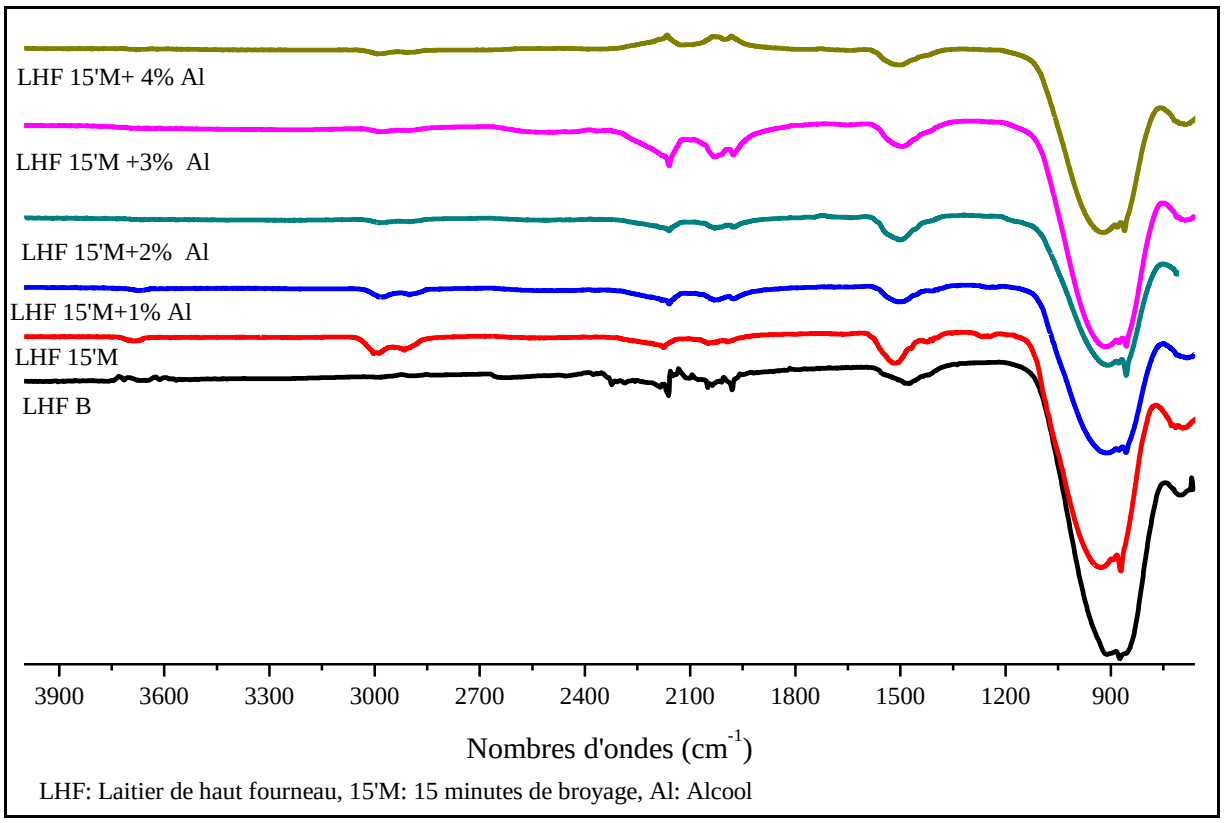


Figure 3.7. Différents spectres IR des laitiers de hauts fourneaux non broyé et broyé à 15 minutes utilisant différents taux de PCA (Alcool 1% à 4%)

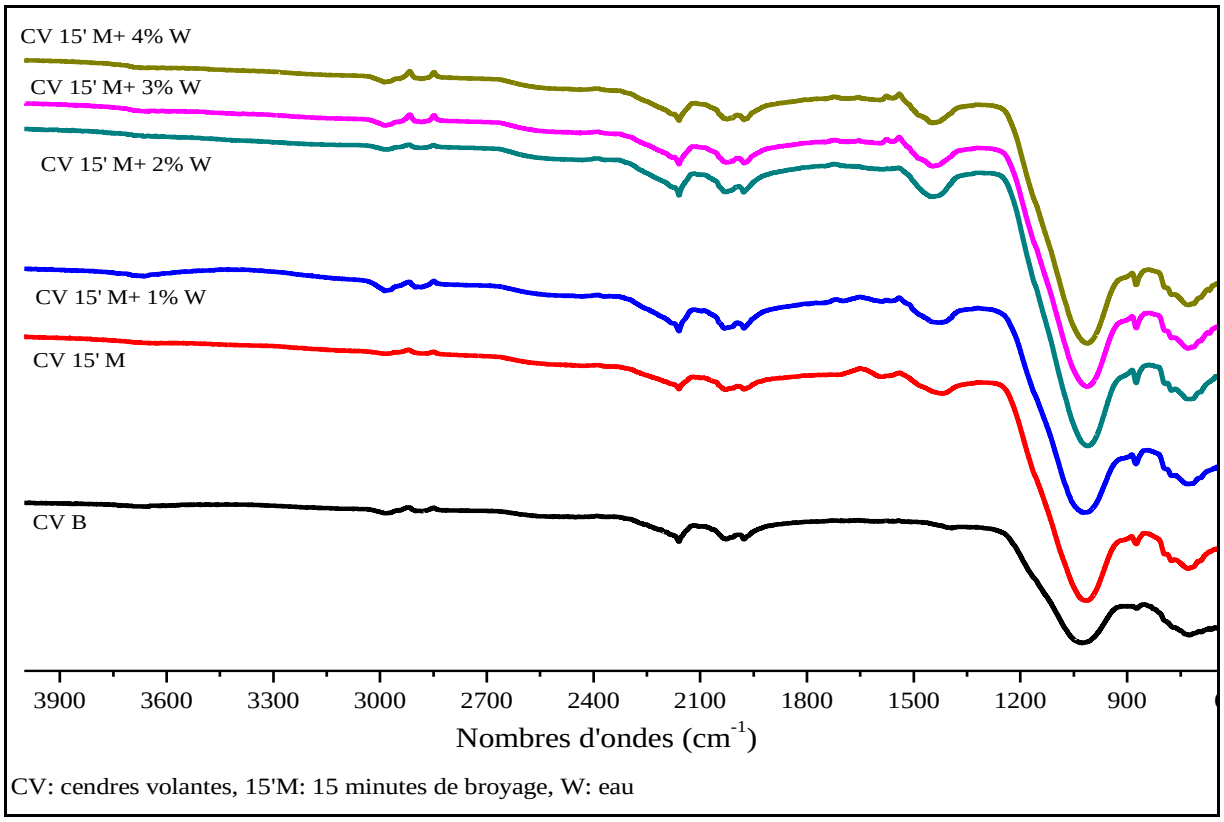


Figure 3.8. Différents spectres IR des laitiers de hauts fourneaux non broyé et broyé à 15 minutes utilisant différents taux de PCA (Eau 1% à 4%)

Tableau 3. 2 Affectation des pics IR pour les laitiers brutes et broyées

Nombre d'ondes (cm^{-1})	Attribution
664-687	Si-O-Si modes de vibration en flexion
704-712	C -O liaison d'étirement
873-877 907- 910	Si-O liaison d'étirement
1474- 1505	O-C-O étirement asymétrique
1976- 1980	H-O-H étirement dû à l'emprisonnement de l'eau
2029-2049 2160-2162	(- OH), H-O-H étirement
2900	ν1–CH_3 étirement symétrique
2987	ν2–CH_2 étirement symétrique
3715-3564	OH Groupes (Si-OH)

1.1.3. Évolution de la distribution granulométrique des particules de CV et LHF en fonction du broyage

L'analyse de la distribution granulométrique a été faite pour les poudres brutes et pour les poudres broyées sans et avec PCA (Alcool et eau).

a) Cendres volantes

Sur la figure 3.9, nous avons respectivement les distributions granulométriques des CV non broyées et broyées avec ajout d'alcool.

Pour la distribution granulométrique des particules de cendres volantes broyées à sec (CV15M'), un décalage vers la zone des particules fines par rapport à la distribution des cendres volantes brutes a été observé. Ce décalage est dû à la réduction de la taille des particules causée par le broyage à haute énergie. Ce type de décalage a aussi été observé par Hamzaoui et al. [38] lors du broyage des cendres volantes par mécanosynthèse pour une durée de broyage dépassant 3h. Le phénomène d'agglomération était favorisé et la distribution s'est décalée vers la zone des particules de plus grandes tailles. Kumar et Kumar [45] ont montré que la réduction de la taille des particules dans la poudre de cendres volantes broyées est significative dans les 10 premières minutes et devient progressivement moins importante avec la durée du broyage.

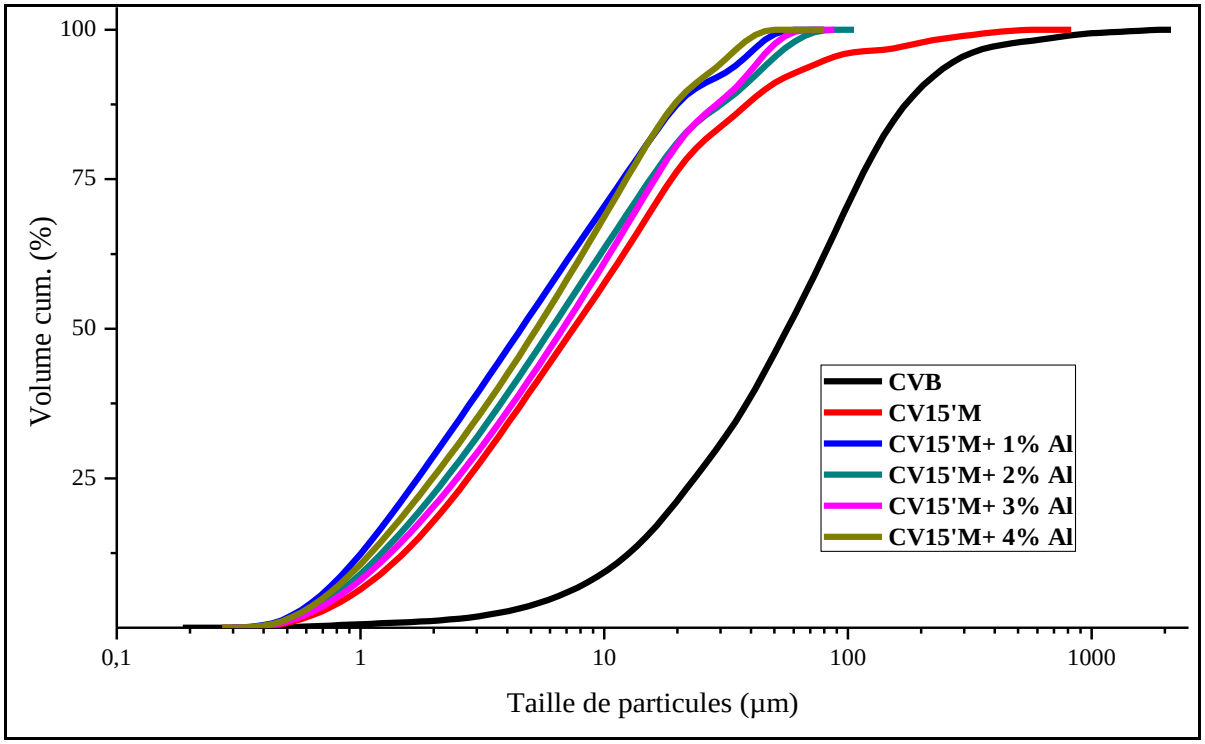


Figure 3. 9. Différentes distributions granulométriques des cendres volantes broyés avec différents taux de PCA (alcool) allant de 0 à 4%

Tableau 3. 3. Les valeurs des tailles de particules de CV D (10), D (50) et D (90) en fonction du broyage avec différents taux de PCA allant de 0 à 4% wt.

	D (10) (µm)	D (50) (µm)	D (90)(µm)
CV Brute	7,343	46,4	160,4
CV 15M'	1,052	6,56	44,08
CV 15M'+ 1% Al	0,9281	4,783	24,54
CV 15M'+ 2% Al	1,096	5,878	37,96
CV 15M'+ 3% Al	1,203	7,083	34,58
CV 15M'+ 4% Al	0,934	5,074	18,61

En ce qui concerne les cendres volantes broyées avec ajout d'alcool, nous avons observé un décalage encore plus important de la courbe granulométrique vers les particules les plus fines, ce qui démontre l'efficacité de l'ajout de l'alcool pour le broyage des cendres volantes. La quantité optimale d'alcool a été de 1% wt. Comme on peut l'observer sur la figure 3.9, la distribution la plus décalée vers la gauche (zone des particules fines) est pour les « CV15M'+1%Al » et lorsque l'on compare les différentes valeurs de D (10) de chaque CV (Tableau 3.2) on observe que les particules les plus fines sont produits avec 1% et 4% d'alcool. Une autre information qu'on peut aussi déduire du tableau 3.2 et que les D (90) les plus petits ont été obtenus dans le cas de 1% et 4% d'alcool, ce qui montre que ces 2 quantités sont efficaces contre le phénomène d'agglomération.

Dans leurs travaux, Thomas Paul et al. [107] ont utilisé du toluène pour le broyage de cendres volantes avec un broyeur à billes planétaire. Ils ont observé que la taille moyenne des particules de CV passe de 60 µm à près de 148 nm après 60 h de broyage, soit une taille 405 fois plus petite.

b) Laitier de haut fourneau

Dans les figures 3.10 et 3.11, nous avons présenté l'évolution de la distribution granulométrique des particules de laitier en fonction des broyages effectués respectivement avec de l'alcool et avec de l'eau. Les tableaux 3.3 et 3.4 présentent l'évolution des D (10), D (50) et D (90) en fonction du broyage.

Pour le laitier broyé pendant 15 minutes à sec (LHF 15M'), nous avons remarqué un décalage (shift) de la courbe granulométrique vers la zone des particules les plus petites par rapport à celle du laitier de référence broyé conventionnellement « LHF Réf ».

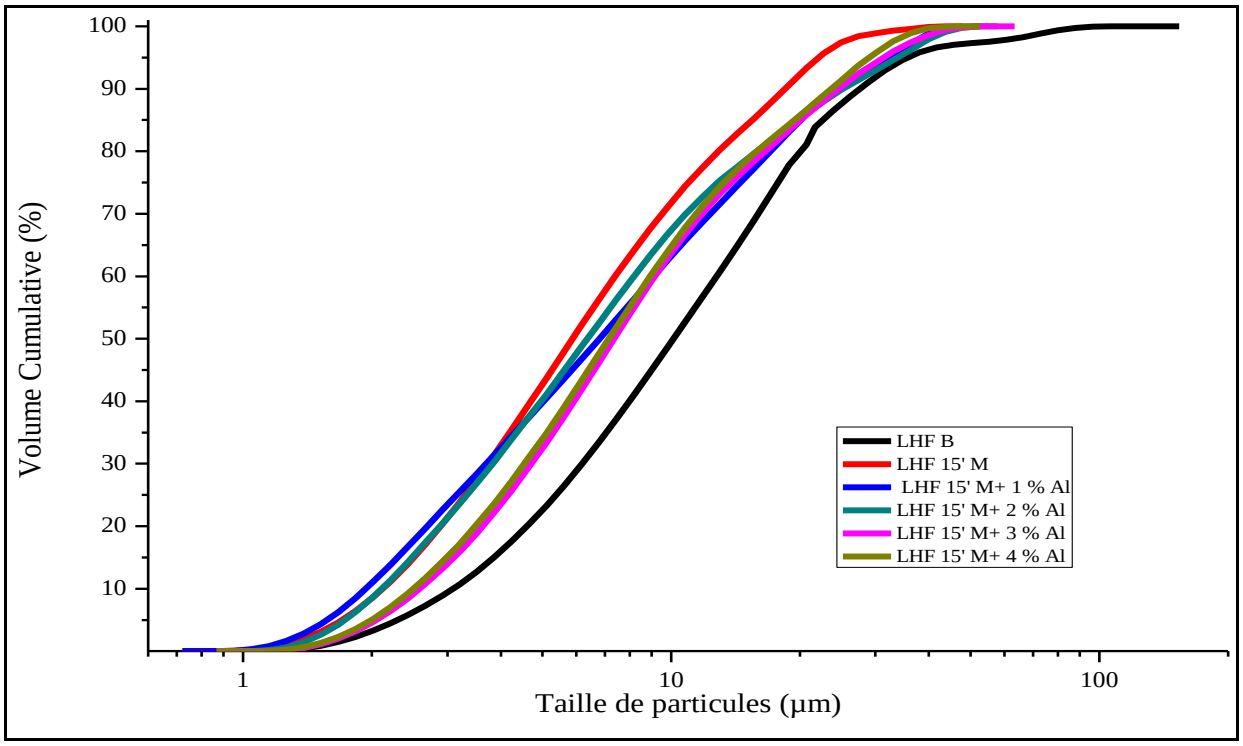


Figure 3. 10. Différentes distributions granulométriques des laitiers de hauts fourneaux broyés avec différents taux de PCA (alcool) allant de 0 à 4%.

Tableau 3. 4. Les valeurs des tailles de particules de LHF D (10), D (50) et D (90) en fonction du broyage avec de l'alcool

	D (10) (µm)	D (50) (µm)	D (90) (µm)
LHF Réf	3,205	9,817	38,28
LHF 15M'	2,109	5,884	18,86
LHF 15M'+ 1% Al	1,9215	6,76	24,05
LHF 15M'+ 2% Al	2,109	6,45	24,95
LHF 15M'+ 3% Al	2,55	7,25	24,95
LHF 15M'+ 4% Al	2,51	7,09	23,36

En ce qui concerne l'utilisation de PCA (alcool figure (3.10) et eau (figure 3.11) pour le broyage de laitier, nous avons observés de plus grand décalage de la distribution granulométrique pour l'utilisation de 1% d'alcool et aussi pour 1 et 4% d'eau.

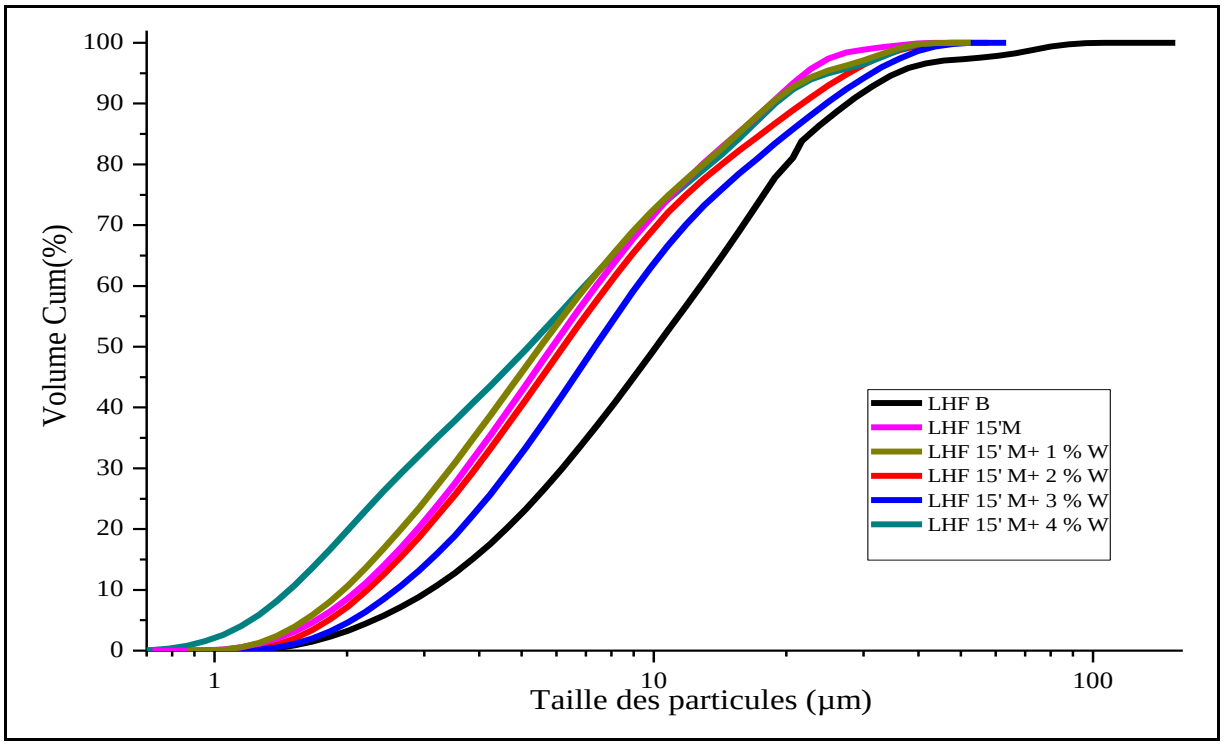


Figure 3. 11. Différentes distributions granulométriques des laitiers de hauts fourneaux broyés avec différents taux de PCA (eau) allant de 0 à 4%.

Tableau 3.5. Les valeurs des tailles de particules de LHF D (10), D (50) et D (90) en fonction du broyage avec de l'eau

	D (10) (µm)	D (50) (µm)	D (90) (µm)
LHF Réf	3,205	9,817	38,28
LHF 15M'	2,109	5,884	18,86
LHF 15M'+ 1% W	2,011	5,61	18,86
LHF 15M'+ 2% W	2,207	6,158	20,7
LHF 15M'+ 3% W	2,66	7,421	24,95
LHF 15M'+ 4% W	1,52	5,11	18,86

Dans l'étude de Bouaziz et al. [41], les auteurs ont observé que la cinétique de la réduction granulométrique liée au broyage à haute énergie montre que les types de broyage sont loin d'être équivalents. En effet, une réduction significative de la taille des particules est obtenue après la première heure de broyage à haute énergie. L'augmentation de la taille des particules pour des durées plus importantes (t > 1 h) démontre la présence d'une agglomération de particules.

Dans l'étude de Kriskova et al.[122], du laitier de haut fourneau a été broyé avec un broyeur horizontal de haute performance (5000 RPM) et une addition de 10% d'éthanol. Les auteurs n'ont remarqué aucun effet d'agglomération et la distribution granulométrique a eu tendance à se réduire en fonction du broyage. La principale différence entre leurs résultats et ceux présentés dans cette thèse où la production de particules fines a été plus faible, peut s'expliquer par une plus grande intensité de leur processus de broyage et la plus grande quantité d'éthanol utilisée.

1.1.4. Évolution de la surface spécifique des particules en fonction du broyage

a) Cendres volantes

Les résultats des mesures de la surface spécifique (SSp) des différentes CV non broyées, broyées sans PCA et broyées avec PCA (Alcool et eau) sont présentés sur la figure 3.12.

Les cendres volantes brutes ont une SSp égale à 0,879 m²/g. Pour les CV broyées pendant 15 min sans PCA, la diminution du SSp est observée à 0,632 m²/g. Cette diminution peut être due aux phénomènes d'agglomération provoqués par le procédé de broyage avec billes à haute énergie. Selon Suryanarayana [18,25], en général, l'agglomération de particules est un phénomène qui se produit très souvent pour une activation mécanique à court terme.

En outre, il est à noter que l'utilisation des PCA a un bon impact sur la SSp des cendres volantes. Avec l'utilisation de l'éthanol, on observe une augmentation de la SSp BET (0,936 ; 1,067 ; 1,153 ; 1,3 m²/g) en fonction de l'augmentation de la quantité de PCA (1, 2, 3 et 4% respectivement). Pour l'utilisation de l'eau comme PCA, une augmentation de la SSp est aussi remarquée mais à un niveau inférieur (0,72 ; 0,81 ; 0,97, 0,98 m²/g) en fonction de la quantité d'eau ajoutée.

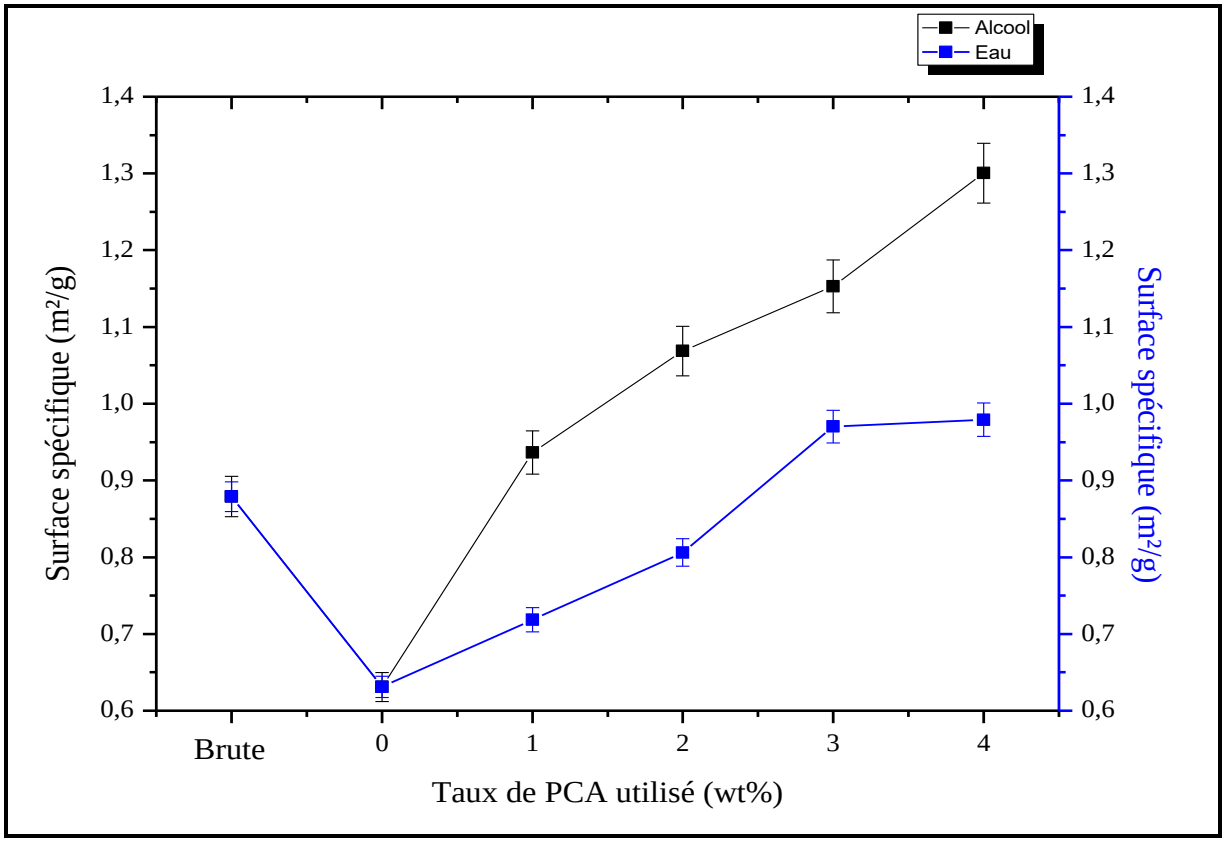


Figure 3.12. Les surfaces spécifiques BET des cendres volantes non broyé et broyés en utilisant différents taux de PCA allant de 0 à 4%

Paul Thomas et al. [107] ont montré que le broyage des CV avec utilisation du toluène comme PCA a un effet positif sur la SSp. Ils ont observé une augmentation de la SSp en fonction de la durée du broyage. En effet, la surface spécifique (SSp) est passée de 0,249 m^2/g pour les cendres volantes fraîches à 25,53 m^2/g pour les cendres volantes broyées jusqu'à 60 h, soit plus de 100 fois supérieure.
Zhao et al. [51] ont utilisé des broyeurs à billes de laboratoire avec une vitesse de rotation de 48 tr/min et des temps de broyage de 15 min, 30 min, 45 min et 60 min pour la préparation des cendres volantes ultrafines avec des adjuvants organiques comme PCA. Ils ont montré que la SSp augmentait avec l'augmentation du temps de broyage et que des valeurs élevées de SSp étaient obtenues à l'aide d'auxiliaires de broyage organiques (PCA).

Ces études montent que l'utilisation des agents de contrôle (PCA) a permis de réduire les effets d'agglomération des particules de cendres volantes lors du broyage.

b) Laitier de haut fourneau

Dans la figure 3.13, on observe l'évolution de la SSp du LHF en fonction de la quantité de PCA (alcool et eau) utilisé. Le laitier de référence obtenu par broyage conventionnel utilisé dans cette étude a un SSp égal à 0,39 m^2/g. Ce résultat se rapproche des résultats d'études antérieures [28,41] . Selon la littérature, les valeurs de SSp des laitiers inactivés sont entre 0,37 et 0,48 m^2/g [28].

Pour le laitier broyé à sec, nous avons trouvé une valeur de SSp qui atteint 1,36 m^2/g. De plus, le meilleur résultat est obtenu dans le cas du broyage humide avec 1% Al, où la valeur de SSp atteint 1,78 m^2/g et est considérée comme une valeur optimale. Cependant, nous avons constaté une réduction de la SSp avec une addition de 4 % d'alcool. Cette configuration montre qu'une utilisation excessive de PCA peut donner le contraire de l'effet désiré [25,47,48,120,121]. Dans notre cas, nous créons un phénomène d'agglomération. Pour l'utilisation de l'eau comme PCA, une proportion de 4% a donné un résultat intéressant pour la surface spécifique, de l'ordre de 1,40 m^2/g.

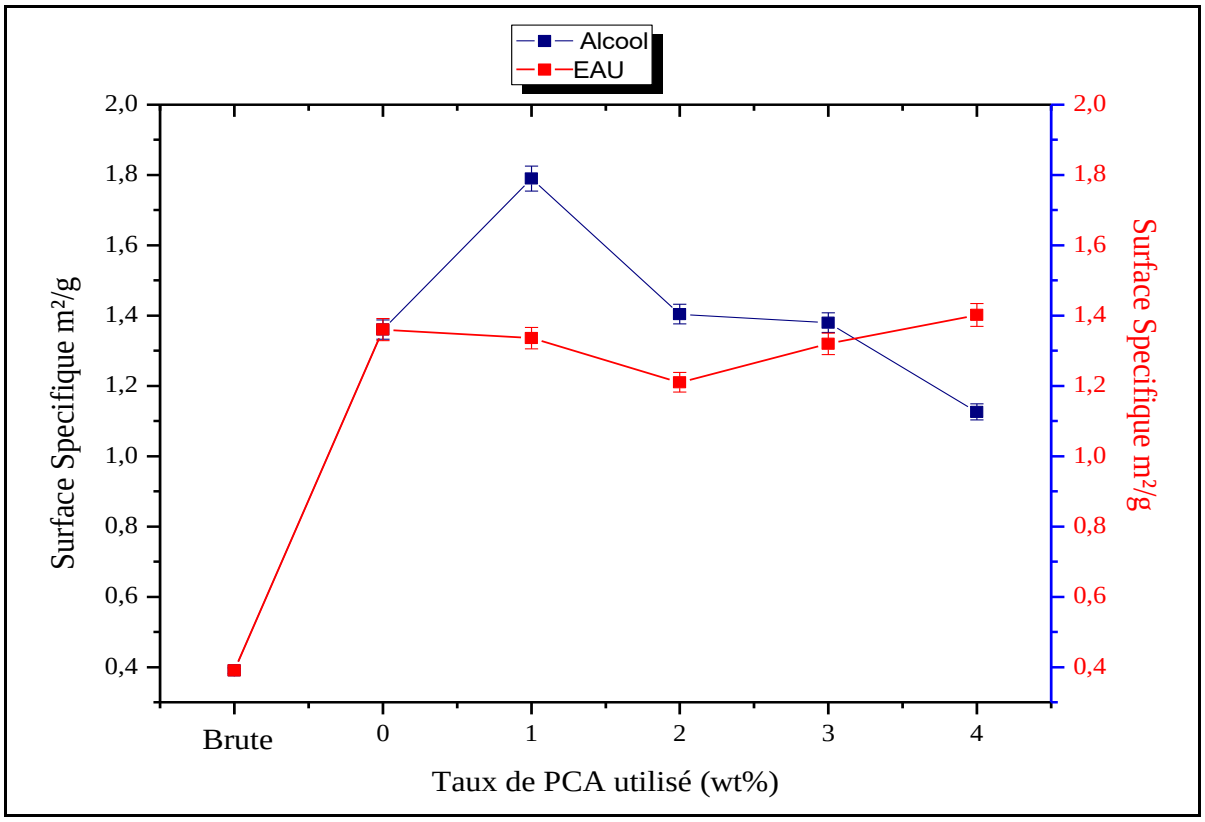


Figure 3. 13 Les surfaces spécifiques BET des Laitiers hauts fourneaux non broyé et broyés en utilisant différents taux de PCA allant de 0 à 4%

Al-Jabri et Shoukry [123] ont utilisé un broyeur planétaire pour broyer du laitier pour une durée de 2 h et 4 h. Ils ont constaté que la SSp augmente avec le temps de broyage et atteint 419% de la valeur de référence (laitier non broyé 4000 m²/kg) pour un laitier broyé pendant 4h. Dans l'étude de Kriskova et al.[122], le processus de broyage humide (10% d'éthanol) à haute énergie a permis d'augmenter significativement la SSp du laitier qui passe de 0,7 m²/g à 5,6 m²/g (2h de broyage) et à 9,7 m²/g (4 heures).

1.1.5. Évolution de la morphologie des particules de cendres volantes et de laitier en fonction du broyage

Pour des raisons d'indisponibilité du MEB dans notre laboratoire, nous avons dû limiter le nombre d'observations d'échantillons, c'est pour cela que nous avons choisi d'observer les coproduits industriels broyés avec de l'alcool comme PCA.

a) Cendres volantes

L'évolution morphologique des particules de cendres volantes en fonction des conditions de broyage est illustrée dans la figure 3.14.A. Pour l'échantillon de CV brute, on observe une forme sphérique dense et creuse de particules de cendres volantes avec une surface lisse ; ces sphères creuses sont appelées cénosphères. En outre, on remarque la présence de petites particules reliées à la sphère dense et creuse appelée plerosphères, et la présence de quelques particules agglomérées de forme irrégulière. Plusieurs chercheurs ont fait des observations similaires [28,38]. Ils ont observé la présence des mêmes cénosphères.

Sur figure 3.14, il est aussi présenté des micrographes des échantillons de « CV15M'» et « CV15M'+ 1% Al » qui ont été obtenus par un broyage à sec pour le premier et un broyage humide pour le second. Nous avons observé la destruction de la plupart des particules cénosphères, ce qui a eu pour résultats de donner des particules de forme irrégulière et réduisant la taille moyenne des particules.

Dans le micrographe de « CV15M'», les particules sphériques majeures sont détruites et une grande quantité de particules agglomérées sont observées. Alors que pour la micrographie du « CV15M'+ 1% Al », qui concerne les cendres volantes broyées avec 1% de PCA, on a trouvé moins d'agglomérations que dans la micrographie de « CV15M'». Ceci est dû à l'utilisation du PCA, qui permet de réduire le soudage à froid, responsable des phénomènes d'agglomération lors du broyage avec des billes[46].

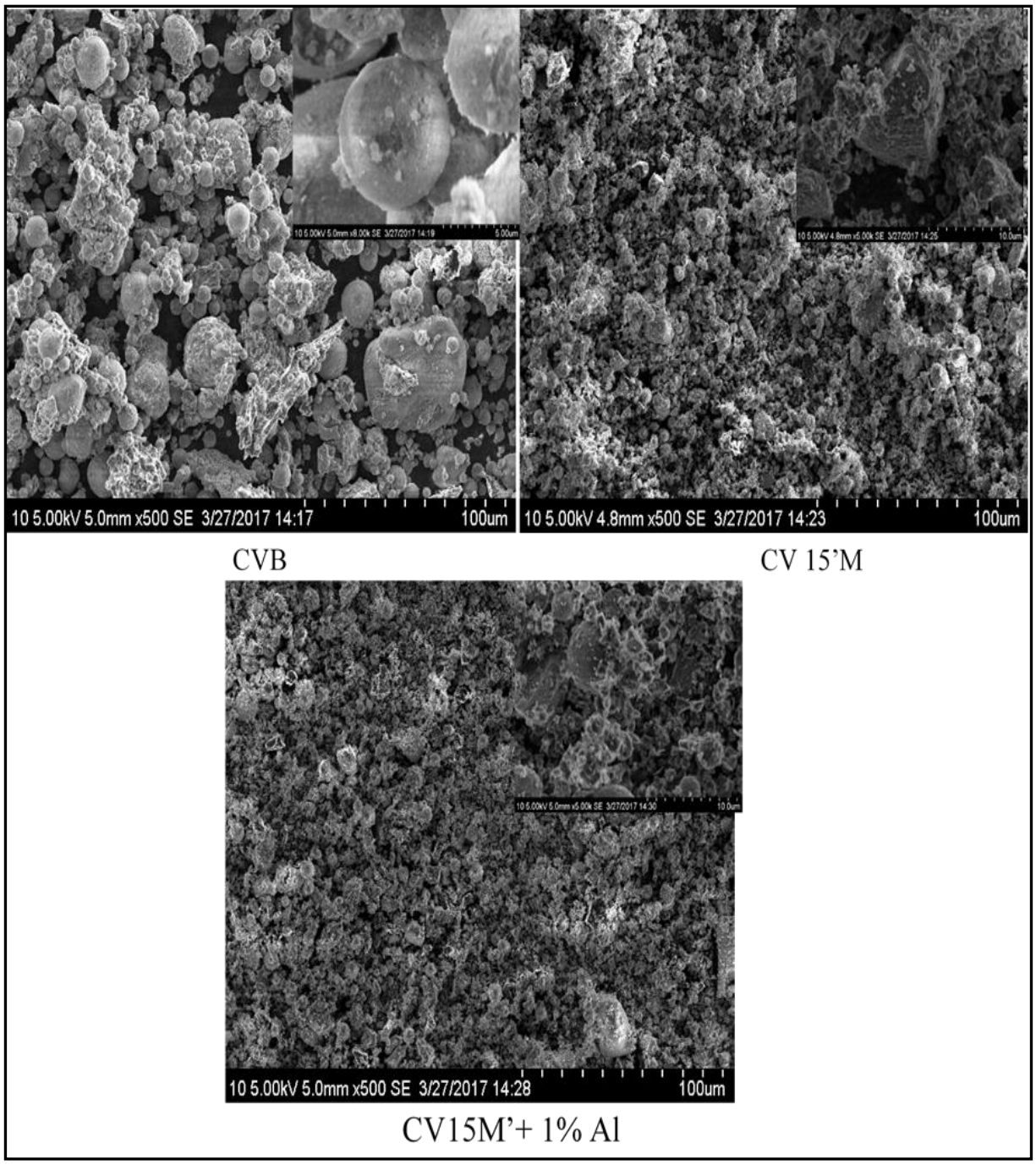


Figure 3. 14. Morphologie des différentes cendres volantes brutes (CVB), des CV broyé 15min sans et avec 1% d'alcool (CV15'M/ CV15'M+ 1%Al).

En utilisant le MEB, Li et al.[124] ont découvert que les cendres volantes broyés à l'eau sont composées de particules de tailles différentes. Après 24 h de broyage humide, les particules deviennent plus petites. Après 96 heures de broyage, les particules semblent à peine plus petites qu'elles ne l'étaient après le broyage précédent. Cependant, les auteurs ont observé l'agglomération à des grossissements plus élevés (50 k×), où la particule solitaire de cendres volantes extraites dans l'eau est composée de nombreux morceaux volumineux, de forme irrégulière et de débris de surface relativement lisses.

Dans l'étude de Paul Thomas [107], les micrographies des cendres volantes nanostructurées, après 20 h de broyage montrent que la structure sphérique des cendres volantes fraîches a été détruite et que la taille moyenne des particules a été réduite. L'ampleur de la décomposition de la structure augmente au fur et à mesure que la durée du broyage augmente et que les particules deviennent plus fines. Pour les cendres volantes broyées pendant 60 h, il est constaté par l'analyse MEB qu'il n'est plus possible de détecter une seule particule, même à des grossissements plus élevés.

b) Laitier de haut fourneau

La figure 3.15 présente les micrographes du laitier de référence « LHF réf » et du laitier broyé pendant 15 minutes sans Al « LHF 15'M » et avec 4% d'Al « LHF 15'M + 4% Al».
Le premier micrographe du « LHF réf » obtenu par broyage conventionnel est caractérisé par des particules de forme irrégulière. Pour le 2ème micrographe, obtenu par broyage à sec « LHF 15'M », on observe que le procédé a entraîné une réduction de la taille des particules et la formation de nouvelles agglomérations de particules, qui sont plus petites que celles obtenues à partir des échantillons de référence en utilisant un broyage à billes classique. Ces réductions de la taille des particules et le phénomène d'agglomération peuvent être dus au processus de mouvement de la bille caractérisé par des soudures répétées, des fractures et des re-soudages des particules[25].

Dans la littérature, en fonction des matériaux utilisés, on constate que l'efficacité de la réduction granulométrique est très faible, environ 0,1% dans un broyeur à billes classique. Le rendement peut être plus élevé dans les procédés de broyage à haute énergie, mais il est encore inférieur à 1 %. L'énergie restante est dissipée principalement sous forme de chaleur et une autre partie est utilisée pour les déformations élastique et plastique des particules de poudre. Généralement, après de longues durées de broyage, en régime permanent un équilibre est atteint entre le taux de soudage qui tend à augmenter la taille moyenne des particules et le taux de fracturation qui tend à la diminuer. Cependant, les particules plus petites sont capables de résister à la déformation sans se fracturer et ont tendance à être soudées en particules plus grosses. [14,25,119] Utilisant la mécanosynthèse pour obtenir des laitiers broyés pendant plusieurs temps de broyage, Bouaziz et al. [41] ont constaté que la réduction de la taille des particules était optimale pour une durée de 1 heure (la durée la plus courte testée). Cependant, avec un broyage plus long, la distribution des particules était moins homogène en raison de l'augmentation de la quantité de particules agglomérées.

Dans le micrographe de « LHF15'M+4%Al » on observe aussi une réduction de la taille des particules comme pour le micrographe de « LHF15'M », mais avec une différence de degré de finesse et avec aussi moins d'agglomérats. L'utilisation du PCA donne une quantité importante et homogène de particules fines.

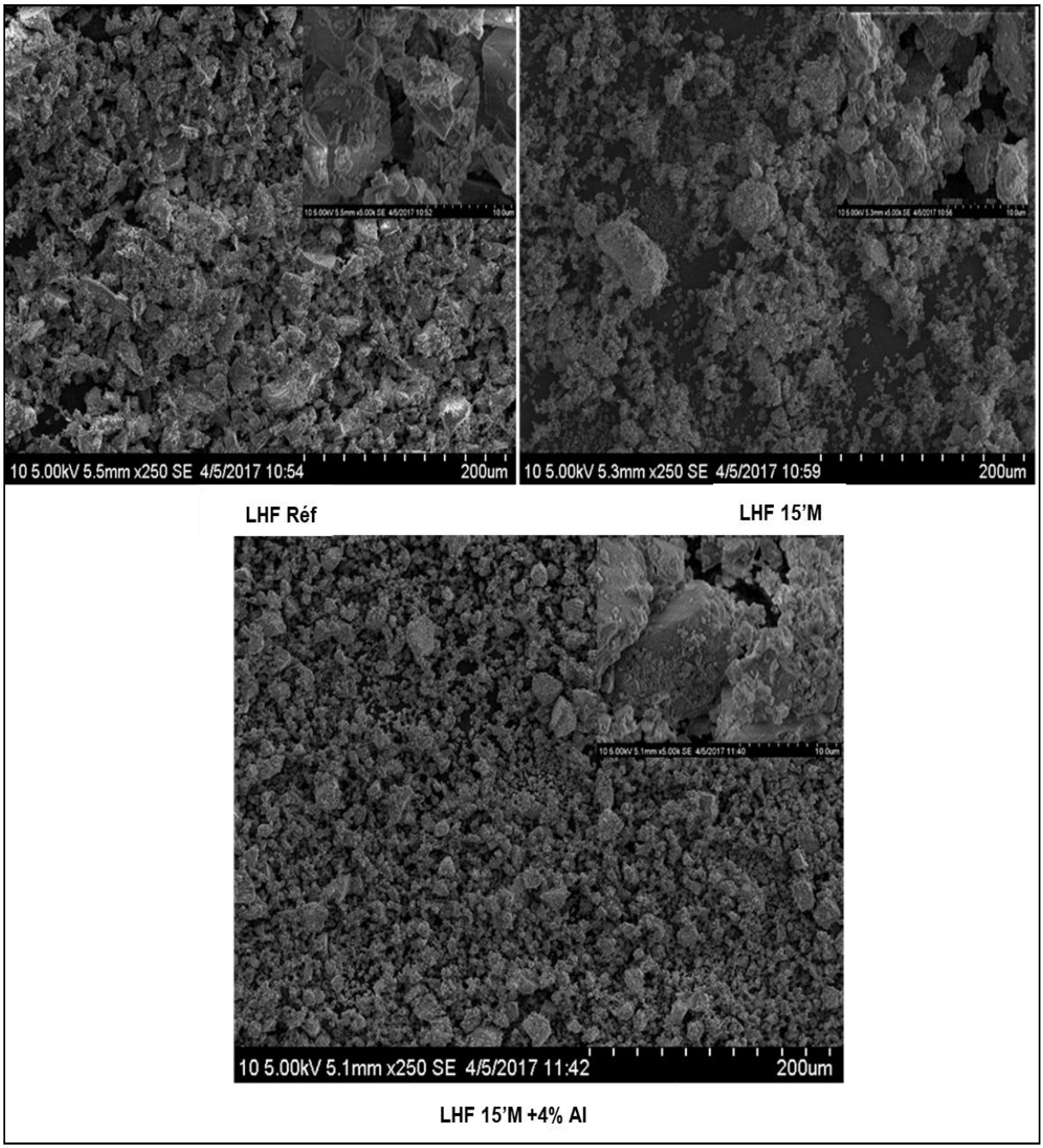


Figure 3. 15. Morphologie des différents laitiers de hauts fourneau références (LHF réf), des LHF broyé 15min sans et avec 4% d'alcool (LHF15'M/ LHF15'M+ 4%Al).

1.2. Analyses des résultats des mélanges de pâtes cimentaires

Nous avons utilisé les coproduits industriels activés pour la préparation de pâtes cimentaires. Nous avons substitué 50% de la masse d'un CEM I par les coproduits non broyés et broyés (sans et avec PCA) étudiés. Les différents mélanges de pâtes cimentaires ont été conditionnés dans un environnement contrôlé (20°C et immersion dans l'eau). Le suivi des performances mécaniques à différentes échéances (7, 28 et 90 jours) a été réalisé. L'analyse de la structure des matériaux durcis a été réalisée par DRX ainsi que par thermogravimétrie (ATG).

1.2.1 Évolution des performances mécaniques (résistance à la compression)

Les figures 3.16 à 3.19 représentent l'évolution de la résistance à la compression simple des pâtes "50% ciment/50% coproduit industriel" par rapport celle de la pâte de référence (100% CEM I) qui est respectivement de 52,64 MPa, 55,50 MPa et 59,86 MPa à 7, 28 et 90 jours de cure.

a) Cendres volantes

La figure 3.16 montre le gain de résistance à la compression pour les pâtes constituées de 50% de ciment et 50% de cendres volantes non broyées et broyées avec PCA (Alcool, 0 à 4 % en poids) et sans PCA.

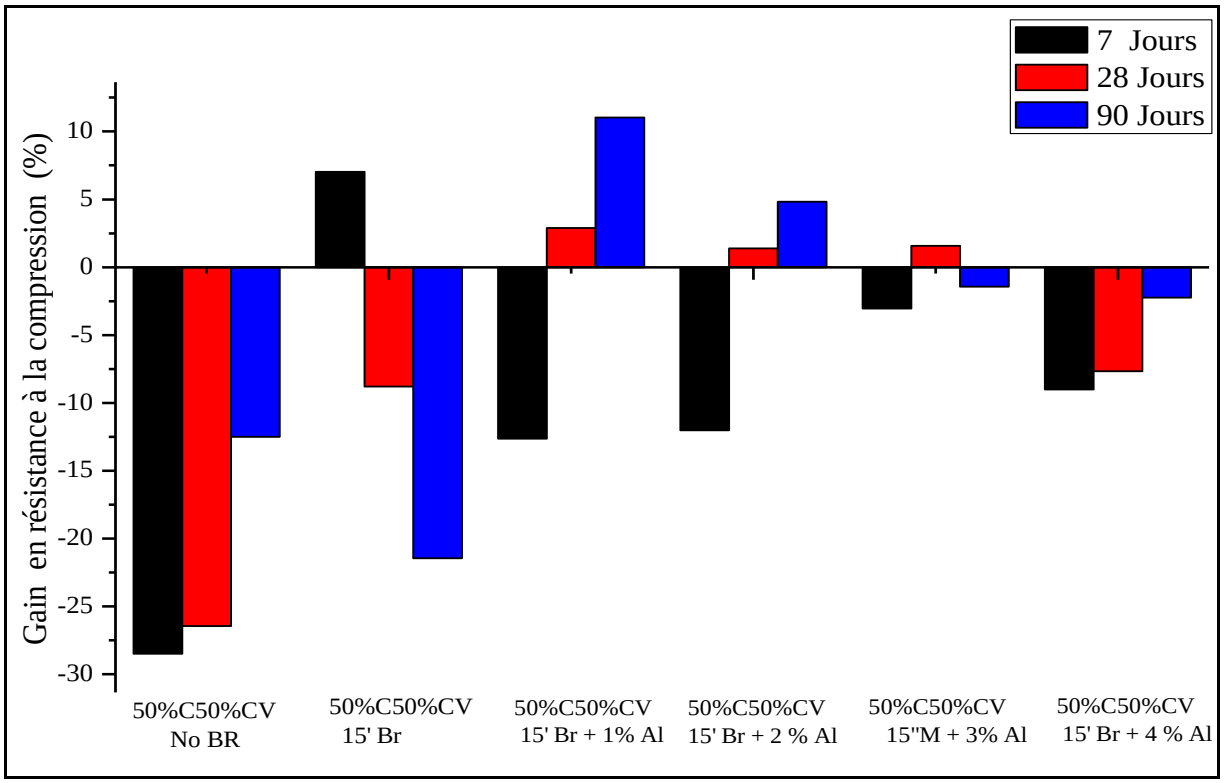


Figure 3.16. Gain de la résistance à la compression des pâtes (CEMI / CV) broyés avec Al par rapport à une pâte cimentaire de référence (±0,6 MPa).

On observe que les cendres volantes non broyées affectent la résistance à la compression jusqu'à l'échéance de 28 jours, avec une perte de 28,5% et 26,43% respectivement à 7 et 28 jours de cure. De plus, nous avons remarqué une perte de résistance de 12,5 % à 90 jours de cure.

Dans la littérature, en général, il a été démontré que la substitution du ciment par les cendres volantes à faible teneur en calcium (classe F) affecte la résistance à la compression. Considérant que la substitution du ciment par des cendres volantes riches en calcium (dont la teneur en oxyde de calcium est supérieure à 15 % (classe C)) peut affecter positivement la résistance à la compression [28].

Pour la pâte « CEM /CV15'M », nous remarquons une augmentation de la résistance à la compression de +7% pour une cure de 7 jours et une diminution pour des cures de 28 et 90 jours. De plus, nous avons observé une perte de résistance pour 7, 28 et 90 jours de cure. Pour la pâte « CEM/CV15'M+4%Al ». Cependant, en ce qui concerne la pâte « CEM/CV15'M+1%Al », nous avons enregistré une augmentation + 2,88% et + 11,03% de la résistance à la compression à 28 et 90 jours de durcissement respectivement. Nous avons aussi observé un gain de résistance pour les pâtes « CEM/CV15'M+2%Al » de 1,4% et 4,28% respectivement à 28 et 90 jours de cure. Ces résultats montrent que l'utilisation de 1% d'alcool lors du broyage active le plus efficacement les cendres volantes lors du broyage, ce qui a dû activer les réactions pouzzolaniques latentes des cendres volantes précocement.

La figure 3.17 montre le gain de résistance à la compression pour les pâtes constituées de ciment et de 50 % de cendres volantes non broyées et broyées avec PCA (eau : 1 à 4 % en poids) et sans PCA.

Le mélange « CEM/CV15'M+2%W » montre les meilleurs gains obtenus : respectivement de +1,87% et +5,32% à 28 et 90 jours de cure. Néanmoins la résistance à court terme (7 jours) est plus faible que celle de la pâte de référence (-2,92%). Le mélange « CEM/CV15'M+4%W » a montré une amélioration par rapport à la référence de +1,28%, +1,75% et +0,12% respectivement à 7, 28 et 90 jours de cure.

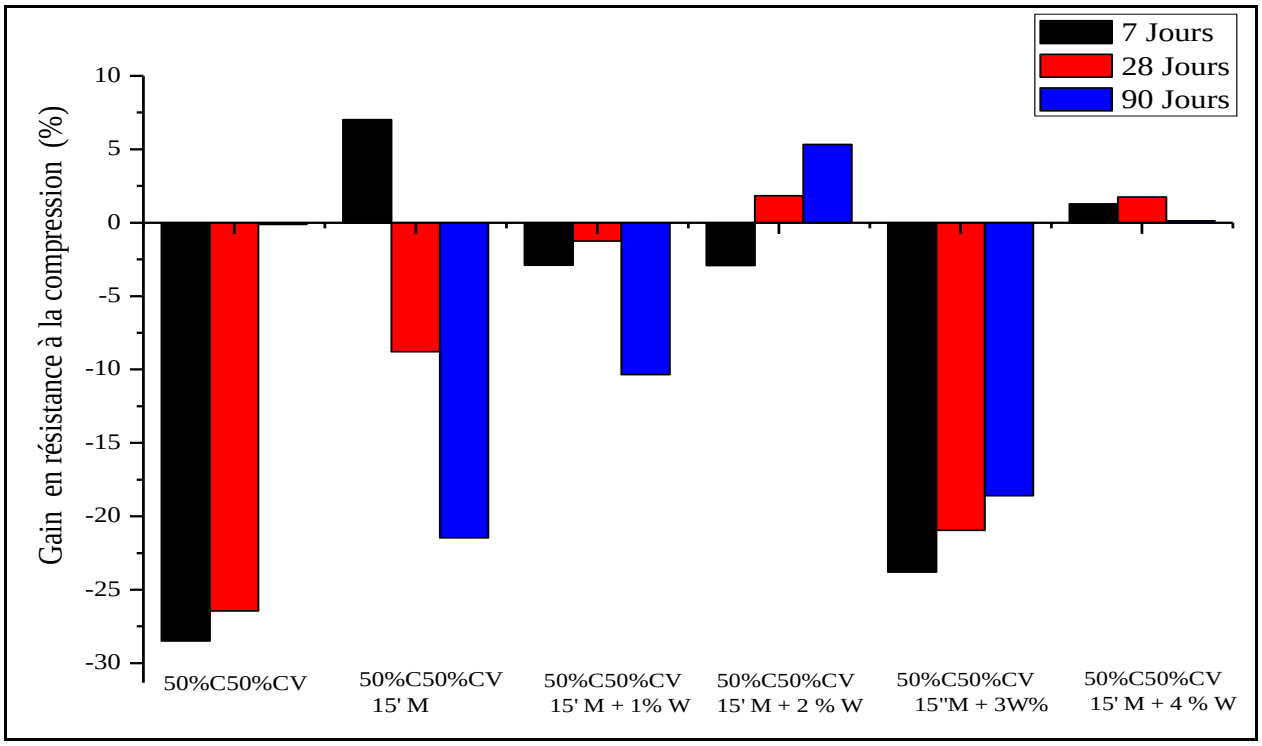


Figure 3. 17. *Gain de la résistance à la compression des pâtes (CEMI/ CV) broyés avec Eau par rapport à une pâte cimentaire de référence (±0,5 MPa)*

Zhao et al.[51] ont substitué le ciment par des cendres volantes broyées à des teneurs différentes de 10 %, 20 %, 30 % et 40 % en poids. Le broyage s'est effectué en ajoutant un adjuvant de broyage organique (mélange de triéthanolamine et d'éthylène glycol) comme PCA. Les auteurs ont montré que pour la même quantité de cendres volantes broyées substituées (10 % en poids), la résistance à la compression du mortier est plus élevée lorsque les coproduits sont broyés avec le PCA. Cependant, pour un taux plus élevé de substitution avec des cendres volantes broyées (avec et sans PCA) à 3 et 28 jours de durcissement, les propriétés mécaniques sont inférieures à celles du mortier témoin. En outre, ils ont fait remarquer que la résistance du mortier de ciment mélangé contenant des cendres volantes broyées avec du PCA est supérieure à celle du ciment contenant des cendres volantes broyées sans PCA, ayant la même teneur en cendres volantes broyées.

b) Laitier

Les figures 3.18 et 3.19 montrent le gain de résistance à la compression des pâtes constituées de 50% de ciment et 50% de laitiers broyés et non broyés.

Dans la figure 3.18, nous présentons les résultats de essais de compressions simple pour des pates cimentaires substitués à 50% de ciment par des laitiers de hauts fourneaux de référence, des laitiers broyés 15 min sans PCA (alcool) et avec des laitiers broyés en utilisant de l'alcool allant de 1 à 4% pour 15 min. pour des périodes de cure de 7, 28 et 90 jours.
Nous avons observé pour les pâtes « CEM/LHF réf », une perte importante de résistance à la compression à 7 jours de cure par rapport à celle de la pâte de ciment de référence, alors qu'une légère baisse estimée à -4,6% et -1,8% a été enregistrée à 28 et 90 jours de cure respectivement. Plusieurs chercheurs ont montré que la substitution du ciment par plus de 20 % de laitier réduit la résistance à la compression par rapport au ciment de référence, surtout à un âge précoce (3 et 7 jours de cure)[28,32,125–127], ces pertes de performances sont due au faite que les laitiers de haut fourneau ont une capacité pouzzolaniques latentes qui s'active après une certain temps, ce qui explique les faibles pertes à 28 et 90 jours.

En ce qui concerne la pâte « CEM/LHF 15'M », nous avons constaté une diminution de la résistance à la compression estimée à -9 % et -11 % pour 7 et 28 jours de cure respectivement. De plus, une diminution de 17,1 % est enregistrée à 90 jours.
Dans l'étude de Bouaziz et al.[41], l'utilisation de la mécanosynthèse pour l'activation à sec d'un laitier a permis d'améliorer les performances mécaniques des mortiers substitués jusqu'à 45% de ciment, mais en fonction du temps d'activation les performances ne sont pas les mêmes, les meilleurs résultats ont été atteints lors de l'utilisation de laitier broyé pendant 6 h avec un gain de résistance de + 3% à court terme, + 5% à 28 jours et + 7% à 120 jours.
En utilisant un broyeur planétaire pour le broyage du laitier pour 2h et à 4h, suivi d'une calcination à 750°C pendant 2 h, Al-Jabri et Shoukry [123] ont préparé du mortier avec du ciment substitué par du laitier broyé et traité thermiquement à différentes teneurs (5 à 20% en poids). Les auteurs ont montré que la résistance à la compression d'un de ces mortiers avec un rapport de remplacement allant jusqu'à 15% wt, à 28 jours de durcissement, augmente de +14% en comparaison avec la résistance à la compression du mortier témoin.

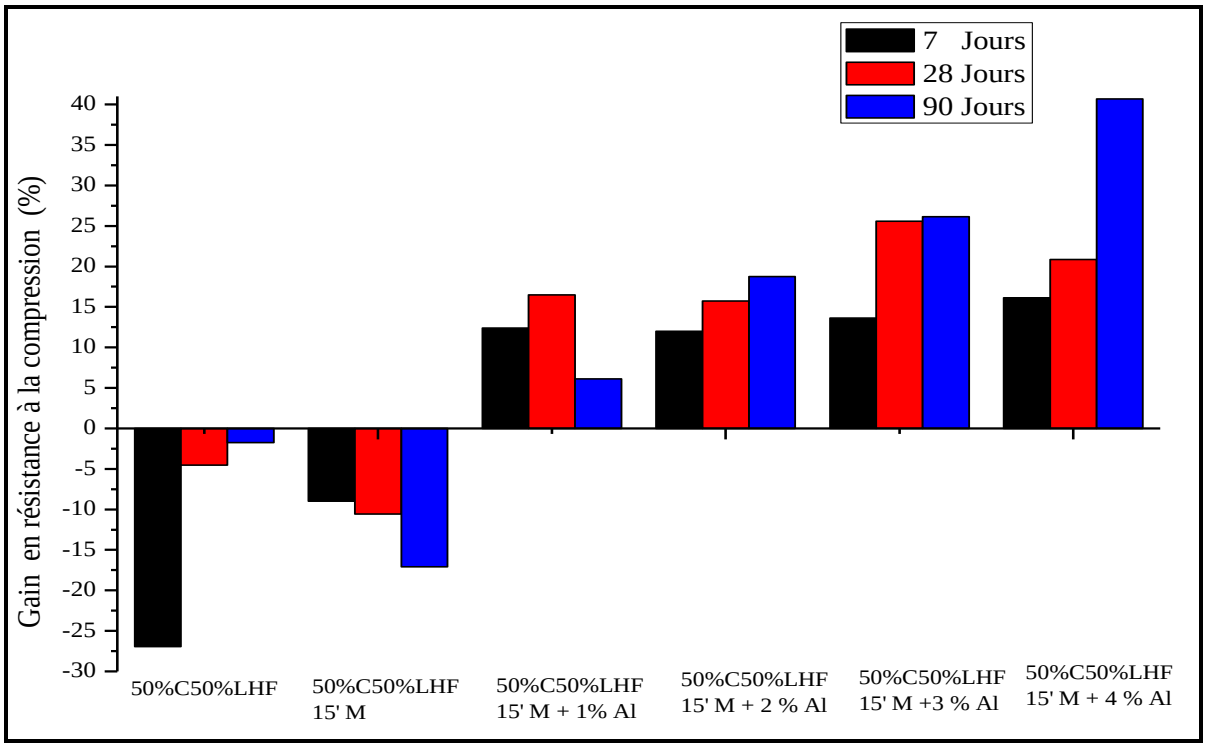


Figure 3.18. Gain de la résistance à la compression des pâtes (CEMI / LHF) broyés avec de l'alcool par rapport à une pâte cimentaire de référence (±0,5 MPa)

Dans le cas des laitiers broyés avec de l'alcool (figure 3.18), nous avons observé une augmentation de la résistance à la compression à 7, 28 et 90 jours de durcissement. Le meilleur résultat est obtenu pour « CEM/LHF 15'M+ 4%Al », pour lequel nous avons une augmentation de +16,1%, +20,9% et +40,7% respectivement à 7, 28 jours et 90 jours de cure.

Ces résultats montrent qu'avec l'addition d'une quantité optimale de PCA, l'activation mécanique du laitier est plus efficace. Cela améliore la résistance à la compression au jeune âge. Avec la substitution du ciment par du laitier broyé à l'acide stéarique pour différentes teneurs de 5 à 20 % wt , Qu et Yu [46] ont constaté que la résistance à la compression à court terme (1 et 7 jours) du béton léger diminue avec l'ajout du laitier broyé avec de l'acide stéarique. Après 28 jours de cure, les mélanges contenant 5 % et 10 % wt présentent une résistance à la compression supérieure à celle de la pâte de référence.

Remplaçant le ciment par du laitier broyé à différents pourcentages (20 %, 35 % et 50 %), Li et al.[48] ont constaté que pour un broyage humide du laitier, la résistance à la compression à un âge précoce est améliorée par rapport à celle obtenue avec du laitier non broyé. Cependant, les auteurs ont montré que la résistance à la compression du béton préparé avec le laitier broyé est inférieure à celle du béton de référence.

En ce qui concerne l'utilisation des laitiers broyés avec de l'eau (PCA) (figure 3.19). Nous avons observé que les performances mécaniques des pâtes cimentaires produits en utilisant les laitiers activés par broyage avec l'ajout d'eau ont êtes améliorés en comparaison des pâtes de référence.

Les meilleurs résultats ont été obtenus en utilisant le laitier broyé avec 2% d'eau, les améliorations sont de l'ordre de +22,5%, +16,5%, +21,6% à 7, 28 et 90 jours de cure.

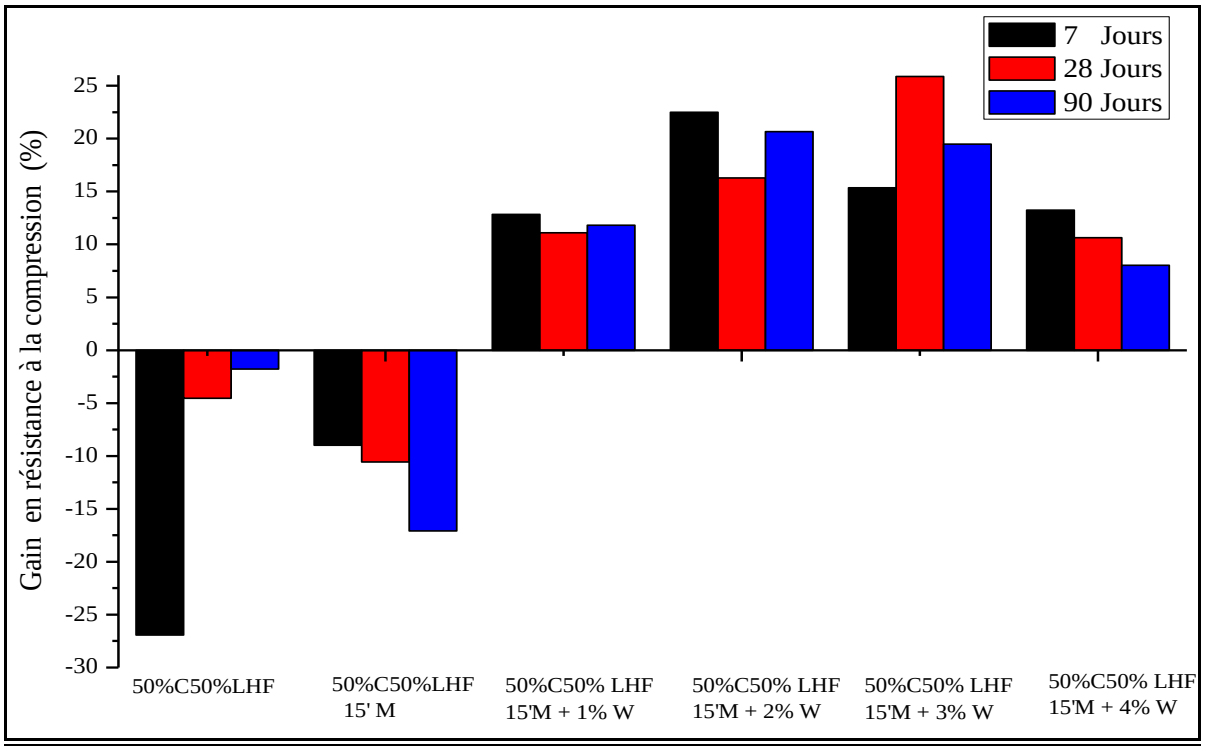


Figure 3. 19. Gain de la résistance à la compression des pâtes (CEMI/ LHF) broyés avec de l'eau par rapport à une pâte cimentaire de référence (±0,5 MPa)

1.2.2 Analyse de la structure des pâtes cimentaires

Cette analyse a été faite dans le but de déterminer la composition des pâtes préparées dans nos travaux et d'identifier les produits de la réaction d'hydratation et des réactions pouzzolaniques.

Les figures 3.20 et 3.21 représentent les diffractogrammes des différentes pâtes préparées avec substitution du ciment par les coproduits industriels non broyés et broyés (sans et avec PCA). Nous avons décidé de ne montrer que les diffractogrammes des pâtes (CEMI/Coproduits broyés avec Al) car nous avons remarqué que les produits d'hydratation sont les mêmes quel que soit le PCA utilisé.

L'analyse de diffraction de la pâte de ciment de référence montre la présence de plusieurs composés : Portlandite (hydroxyde de calcium) Ca $(OH)_2$ PDF# 00-004-0733 d'une structure hexagonale caractérisée par différents plans à 2θ : 18,03° P (001), 28,70° P (100), 34,09° P (101), 47,06° P (102), 50,75 P (110) et 54,34 P (111). Nous avons aussi observé de la calcite (carbonate de calcium) ($CaCO_3$) PDF# 00-001-0837 avec une structure rhomboédrique caractérisée par les plans à 2θ suivants : 22,95° C (012), 29,45° C (104), 39,44° C (113), 47,06° C (024). En outre, la présence d'ettringite $Ca_6(Al(OH)_6)2(SO_4)3(H_2O)_{26}$ a été détectée, PDF# 01-073-6239, avec une structure hexagonale caractérisée par les plans à 2θ : 9.2° E (100), 15,78° E (110), 18,83° E (102), 22,95° E (112), 25,60° E (211), 32,25° E (302), 34,95° E (213), 40,91° E (223), 51,79° E (332). De plus, nous avons identifié du calcium silicate hydraté « CSH II » PDF #00-029-0374 avec une structure monoclinique caractérisée par les plans à 2θ : 9,2° H (100), 27,10° H (-301), 49,80° H (-507). On remarque qu'en général, le gel CSH est identifié comme une structure amorphe.[29,128].

a) Cendres volantes

En ce qui concerne les pâtes de ciment modifiées par des cendres volantes non broyées et broyées (broyage à sec et humide) leurs diffractogrammes respectifs à 90 jours de cure sont représentés sur la figure 3.20. On observe des changements dans l'intensité des pics et l'apparition de nouveaux pics. Nous avons montré que les pics CSH-II à 11,30° H (-102), 21,5° H (103) et 26,22° H (110) qui ont été observés pour la pâte de ciment de référence ont tendance à s'intensifier pour les pâtes ciment/cendres volantes, pour un broyage à sec et surtout pour un broyage humide des CV. Nous avons également trouvé du calcium-silicate-aluminium-hydrate $Ca.Al_2(SiO_3)_4.6\ H_2O$ « C-A-S-H » PDF# 00-015-0179 à 2 θ 11,60°, 16,17° et 50,29° dans des pâtes à cendre modifiées.

De plus, dans les pâtes ciment / cendres volantes (non broyées et broyées), nous avons remarqué une décroissance vers la disparition de certains pics de portlandite par la diminution de leur intensité ou l'élargissement des pics comme avec P (001) 18,03°, P (104) 29,45°, P (101) 34,09, P (102) 47,06°, P (110) 50,75° et P (111) 54,34°. Alors qu'avec les cendres volantes broyées par ajout de PCA, nous remarquons la disparition de deux pics P (104) 29,45° et P (111) 54,34. La disparition des pics de portlandite peut être due à deux réactions : soit au phénomène de carbonatation de la portlandite en calcite en générale. Soit due aux réactions pouzzolaniques qui peuvent être responsables de la formation des CSH II (secondaires) supplémentaires.

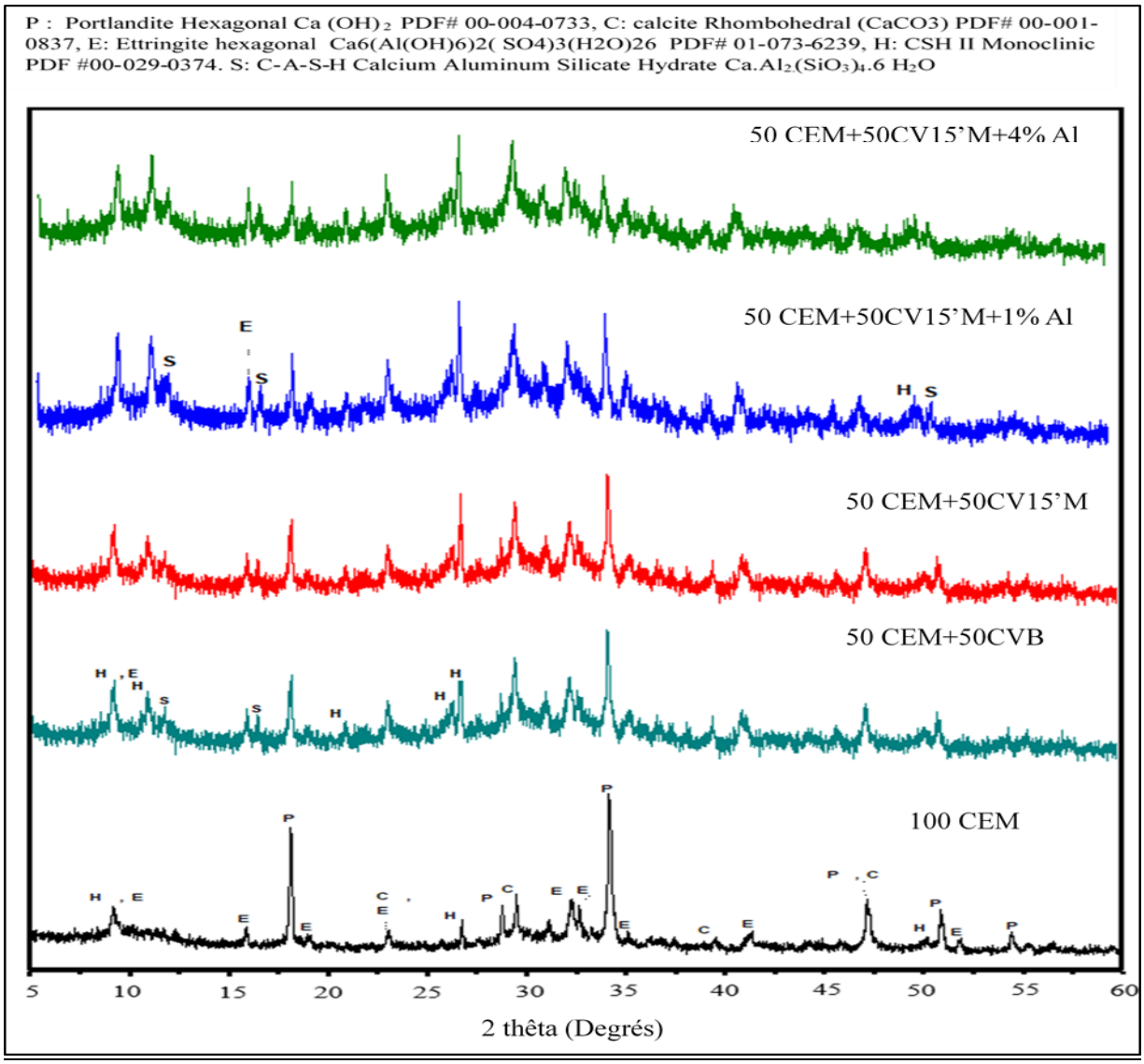


Figure 3. 20. Les diffractogrammes des pâtes (50 CEM/50 CV) non broyé et broyé 15 min sans Al et avec 1 et 4% d'alcool à 90 jours de cure

Dans l'étude de Hu [129], l'auteur a preparé un mélange des pâtes CEM/CV. Il a trouvé que lors de l'analyse de la structure des pâtes perparées que la largeur du pic de (portlandite) CH dans la pâte de ciment contenant des cendres volantes est inférieure à celle de la pâte de ciment pure. Selon l'auteur, ce resultat indique que la taille des cristaux de CH dans la pâte de ciment contenant des cendres volantes est supérieure à celle de la pâte de ciment pure. Par conséquent, l'incorporation de cendres volantes a non seulement diminué le pourcentage en poids de CH, mais a également augmenté sa taille moyenne de cristallite. Des résultats similaires ont été trouvés par Chindaprasirt et al. [130], dans leurs études les auteurs ont préparé des pâtes cimentaires en incorporant différents taux de cendres volantes. Les résultats ont montré que l'intensité des pics de $Ca(OH)_2$ de la pâte de ciment mélangée contenant des cendres

volantes diminue avec l'augmentation de la teneur en cendres volantes et la finesse de ces dernières. Les auteurs ont expliqué la diminution par l'intervention de la réaction pouzzolanique.

b) Laitier de haut fourneau

En ce qui concerne les pâtes de ciment modifiées par du laitier non broyé et broyé (broyage à sec et humide) leurs diffractogrammes respectifs à 90 jours de cure sont représentés sur la figure 3.21.

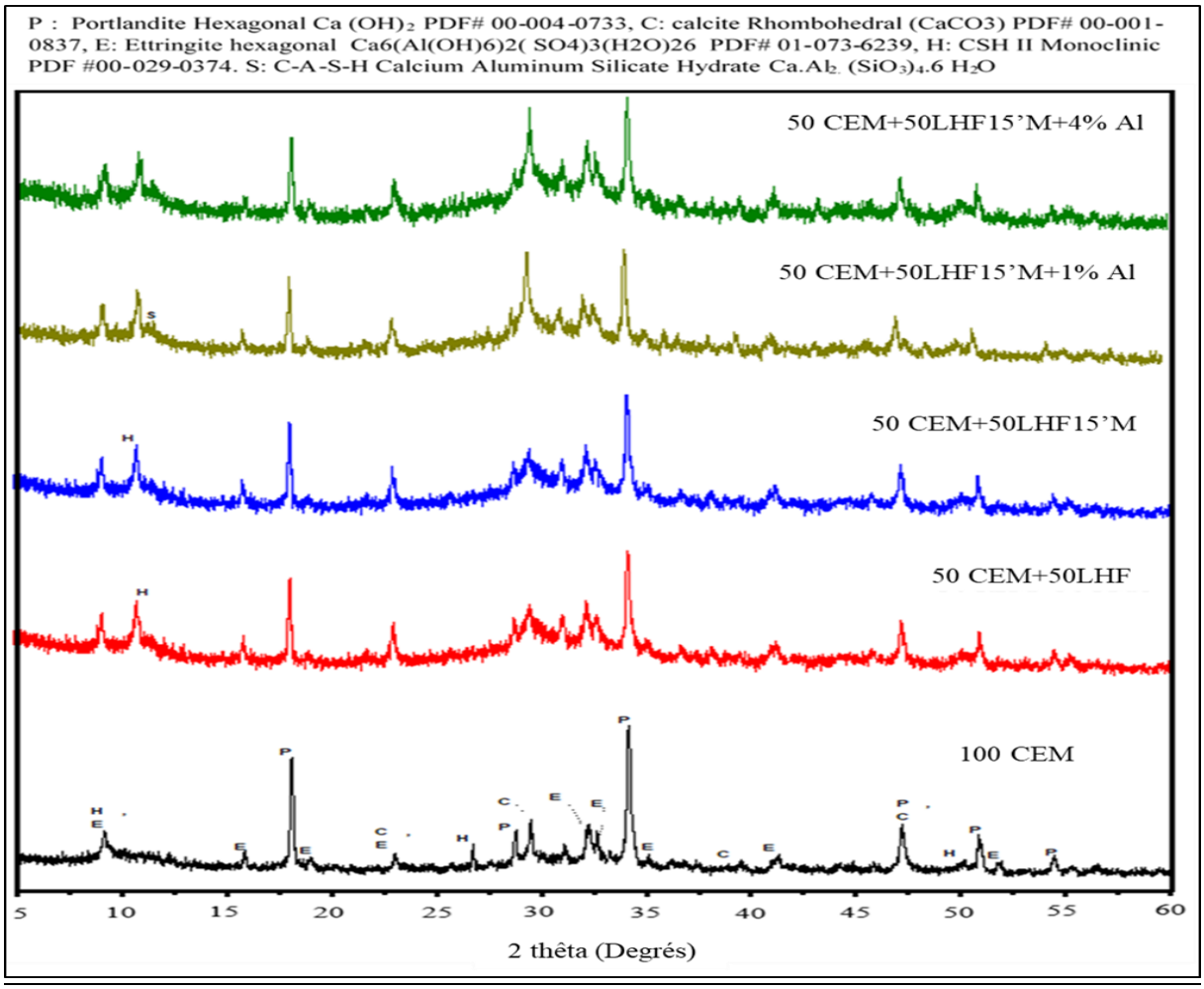


Figure 3. 21 Les diffractogrammes des pâtes (50 CEM/50 LHF) non broyé et broyé 15 min sans Al et avec 1 et 4% d'alcool à 90 jours de cure.

Les changements apportés par l'ajout de laitier (non broyé et broyé) sont assez similaires à ceux apportés par l'ajout de cendres volantes. Il n'y a pas apparition de nouvelle phase. Seulement la phase C-A-S-H a été observée pour les pâtes (CEM/CV). Les changements observés par l'ajout de laitier de référence ne concernent que l'apparition d'un pic CSH II de 11,30° H (-102) et la décomposition de certains pics de portlandite et en particulier dans le cas de laitier broyé avec PCA où la décomposition est plus importante.

Li et al.[48] ont montré que la teneur en hydroxyde de calcium (portlandite) diminue dans le cas du laitier broyé par broyage humide. Les auteurs ont constaté que l'activité du laitier traité par broyage humide augmente et améliore la résistance à la compression du béton. Plusieurs chercheurs ont confirmé que l'ajout de laitier dans le ciment a pour effet de consommer de la portlandite et de diminuer l'intensité de leurs pics d'activité [32,41,116,131]. Al-Jabri et Shoukry [123] ont remarqué que pour l'utilisation de laitier nanostructuré dans la préparation de mortiers, les pics relatifs à la portlandite observés par l'analyse DRX avaient une intensité moins importante. Ils ont conclu qu'en raison de la teneur élevée en silice active dans LHF, ces matériaux ont entraîné la consommation de la phase CH par réaction pouzzolanique. La réduction de la CH par réaction avec la pouzzolane peut entraîner une amélioration importante de la durabilité et de la résistance.

Gao et al. [132] ont étudié l'hydratation du béton produit avec 40% de LHF. L'hydratation du ciment produit du $Ca(OH)_2$. La réaction pouzzolanique consomme du $Ca(OH)_2$. Par conséquent, la quantité de cristaux de $Ca(OH)_2$ dépend de leur formation et de sa vitesse de la réaction pouzzolanique, Lorsque la vitesse de formation est supérieure à la vitesse de réaction, la quantité de cristaux de $Ca(OH)_2$ et la hauteur du pic XRD augmentent.

1.2.3 Analyse de la structure des pâtes par thermogravimétrie

L'analyse thermique est évaluée en fonction de la perte de poids et de la température. L'analyse DTG (Derivative ThermoGravimetry) a été effectuée dans la plage de température (25-600 °C) pour les pâtes (CEM/CV) (figure 3.22) et pour les pâtes (CEM/LHF) (figure 3.23). De ces deux figures, nous pouvons observer deux régions de perte de poids qui correspondent à des régions de décomposition. La première zone de décomposition est limitée entre 100°C et 250°C. C'est une région caractéristique de l'eau adsorbée liée à la décomposition de l'éttringite, à la déshydratation du gel de silicate-hydrate de calcium (C-S-H) et de l'hydrate de calcium-aluminate. La deuxième zone de décomposition se situe entre 450°C et 550°C. Cette région correspond à la décomposition de la portlandite $Ca(OH)_2$. En général, nous identifions la pâte de ciment à une plage de températures (25°C - 600°C) par la présence d'eau de porosité capillaire, d'eau intercalaire, d'eaux adsorbée et cristalline[32,51,108,133,134].

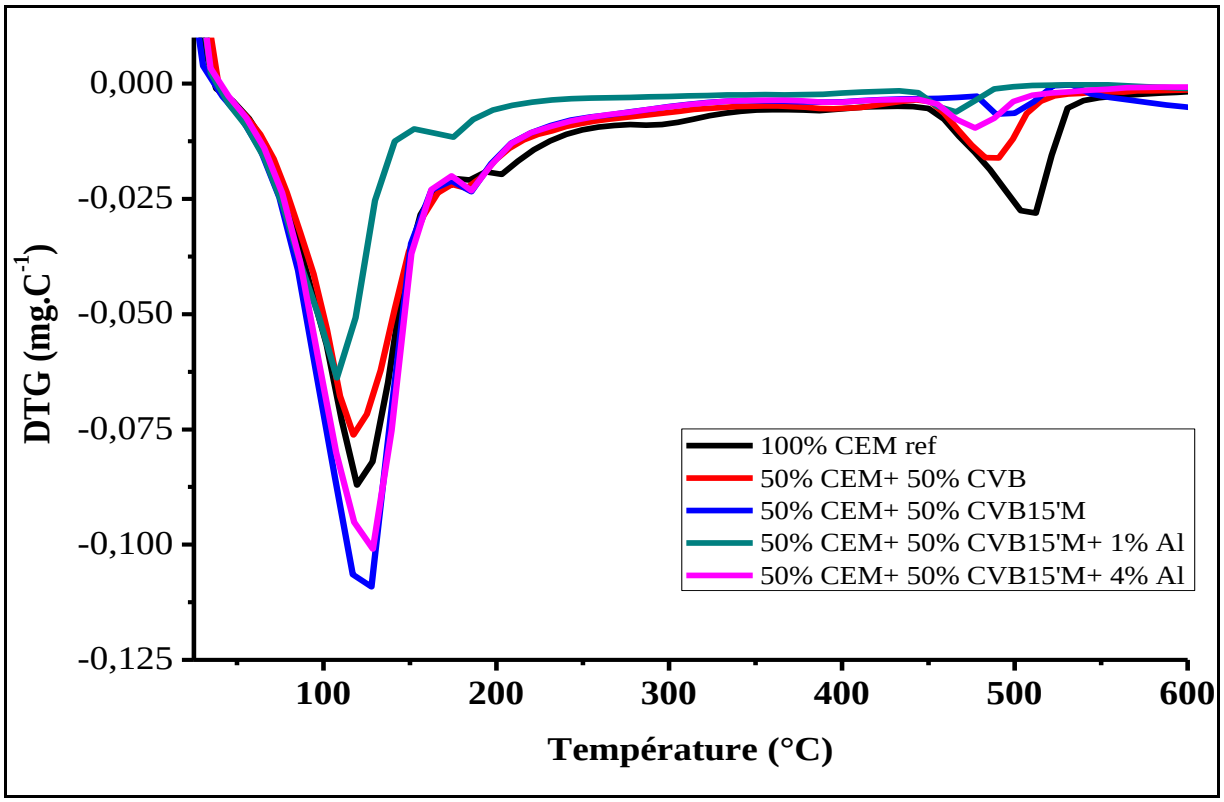


Figure 3. 22. Courbes DTG des pâtes de ciment modifiées avec des CV brute, CV broyés avec 0, 1 et 4% d'alcool pour 15min.

En ce qui concerne les pâtes de ciment modifiées, nous avons obtenu des pics de portlandite plus petits pour différents ajouts de cendres volantes et de laitiers broyés par rapport aux pâtes de ciment de référence. Cette diminution de la quantité de portlandite peut être due aux réactions pouzzolaniques. Ces réactions pourraient expliquer l'augmentation des performances mécaniques des pâtes avec une partie de ciment substitué. La portlandite produite au cours des réactions d'hydratation est transformée au cours de la réaction pouzzolanique afin de produire le gel (C-S-H) responsable du durcissement de la pâte cimentaire. Les réactions pouzzolaniques ont été expliquées dans le chapitre I section 3.

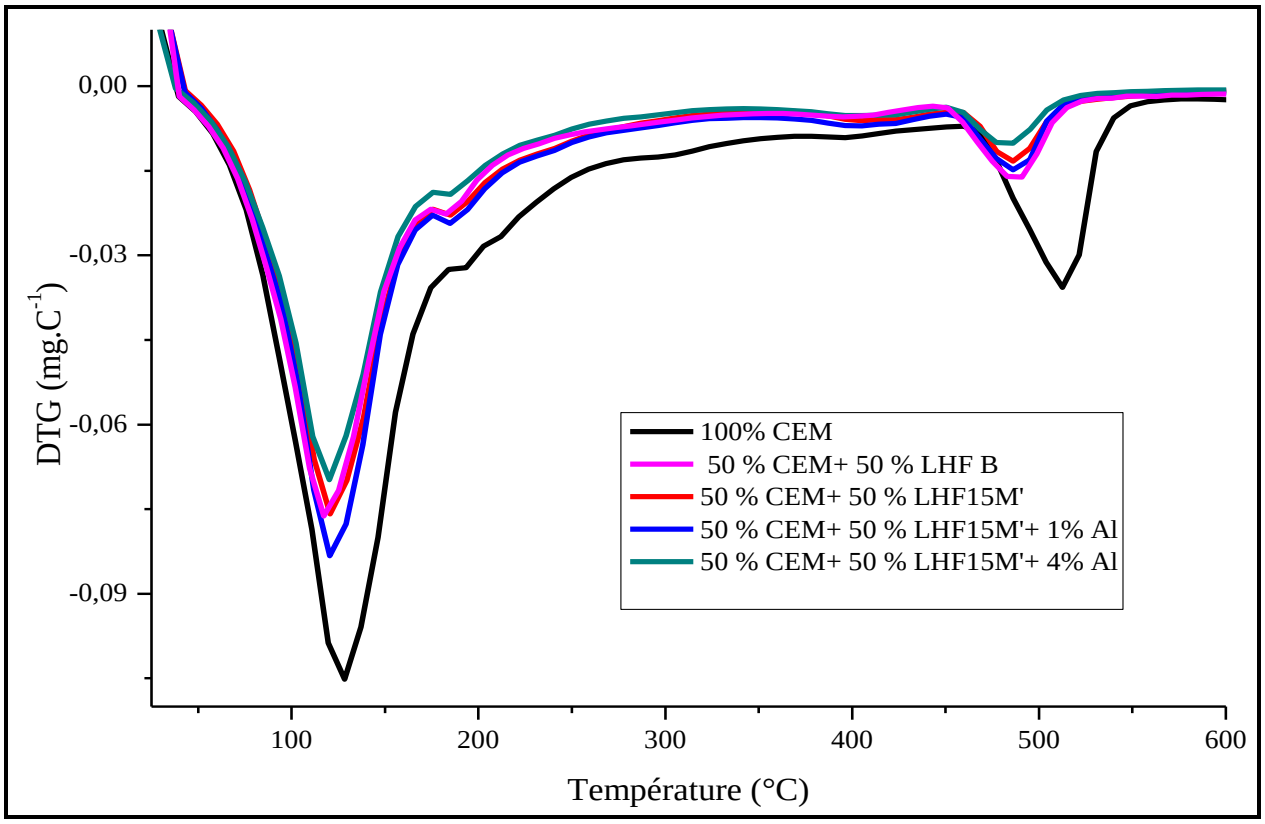


Figure 3. 23. Courbes DTG des pâtes de ciment modifiées avec des LHF brute, CV broyés avec 0, 1 et 4% d'alcool pour 15min.

Afin de pouvoir quantifier au mieux la réactivité de la réaction pouzzolanique, la teneur en portlandite CH (%) a été calculée pour les différentes pâtes de ciment / cendres volantes et ciment / laitiers en utilisant les résultats de perte de masse :

$$C\ (portlandite)\% = \frac{\Delta m\ (H_2\ O)}{ms} \times \frac{M(Ca(OH)_2)}{M(H_2O)} \times 100$$

Dans cette équation : Δm (H_2O) est la perte de masse d'eau de la courbe TGA, ms est la masse totale de la pâte ou masse de l'échantillon, M ($Ca(OH)_2$) et M (H_2O) sont les masses molaires de portlandite et de l'eau, respectivement. Les tableaux 3.5 et 3.6 donnent la teneur en portlandite C (%) et la perte de masse Δm (H_2O) pour différentes formulations de pâtes de ciment modifiées.

Tableau 3.6. Perte de masse Δm (H_2O) et teneur en portlandite C (%) et pour différentes formulations de mélanges cendres volantes / ciment à 90 jours.

Formulations	Δm (H_2O) (%)	Teneur en portlandite C (%)
Pâte de ciment référence	2.61	10.74
CEM/CV Brute	1.9	7.82
CEM/CV 15'M (sec)	1.2	4.94
CEM/CV 15'M + 1% Al (humide)	0.65	2.68
CEM/CV 15'M + 4 % Al (humide)	0.90	3.70

Tableau 3. 7. Perte de masse Δm (H2O) et teneur en portlandite C (%) et pour différentes formulations de laitier / ciment à 90 jours.

Formulations	Δm (H_2O) (%)	Teneur en portlandite C (%)
Pâte de ciment référence	2.61	10.74
CEM/LHF brut	1.95	8.02
CEM/LHF 15'M (sec)	1.5	6.17
CEM/LHF 15'M + 1 % Al (humide)	1.21	4.98
CEM/LHF 15'M + 4 % Al (humide)	1.06	4.36

Nous avons observé une forte diminution de la teneur en portlandite ($Ca(OH)_2$) des pâtes de ciment modifiées par les cendres volantes et les laitiers broyés (avec et sans PCA) par rapport à celle du ciment de référence. Cette diminution peut être attribuée à l'intensité des réactions pouzzolaniques entre la portlandite et les cendres volantes/ laitier activées par broyage sans et avec PCA.

Zeng et al. [134] ont préparé des pâtes cimentaires modifiées avec différentes quantités de cendres volantes. L'étude thermogravimétrique a révélé que la teneur en portlandite diminuait en fonction de l'augmentation de la quantité de cendres volantes dans la pâte.

2. Effet des conditions de broyage (ratio et temps du broyage) d'un mélange binaire sur la structure du produit fini.

Dans cette partie nous avons opté à trouver les conditions de broyage favorables pour le broyage d'un mélange binaire. Nous avons décidé d'utiliser principalement un mélange de calcaire à 80% en masse et d'agiles (Kaolinite ou métakaolin) à 20% en masse.

Dans la figure 3.24, nous présentons le diffractogramme du calcaire brut. On observe 2 différentes structures de $CaCO_3$ contenus dans le calcaire, majoritairement de la Calcite (PDF#01-083-1762) et de l'aragonite (PDF# 00-003-0425).

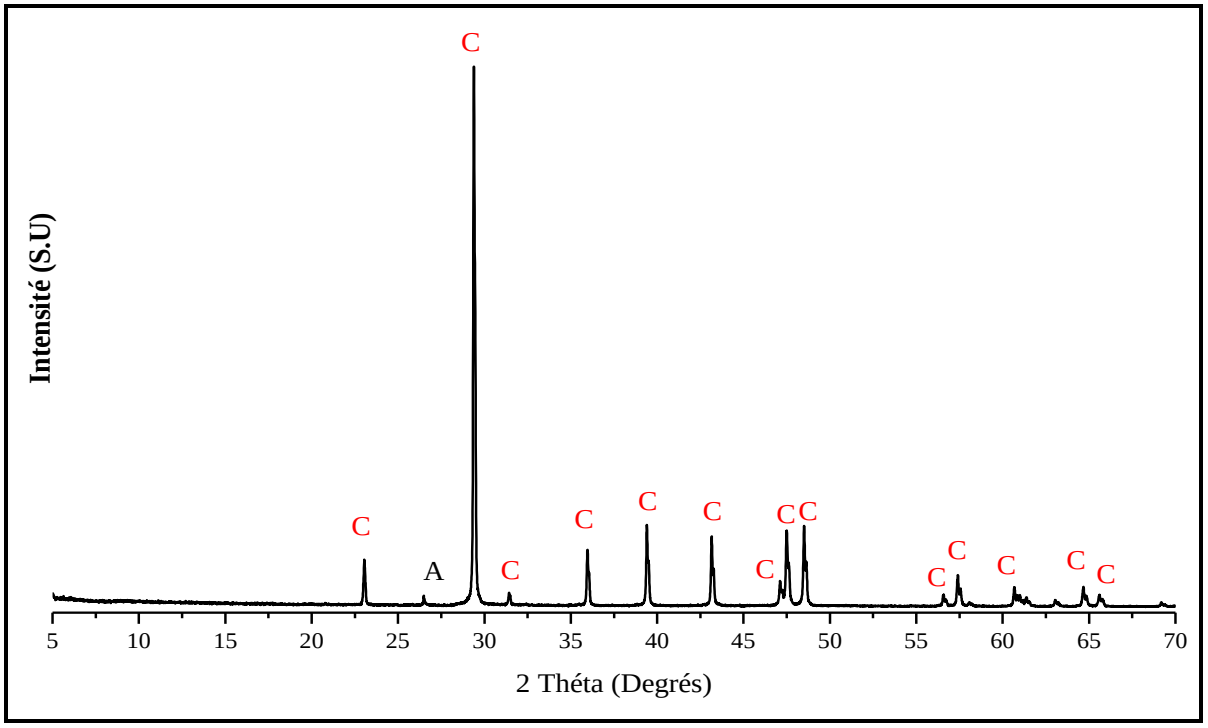


Figure 3. 24. Diffractogramme du calcaire brut

En ce qui concerne la kaolinite utilisée, nous présentons son diffractogramme dans la figure 3.25. Nous avons trouvé dans le diffractogramme, du quartz (PDF#00-046-1045) et de kaolinite (PDF# 00-003-0058)

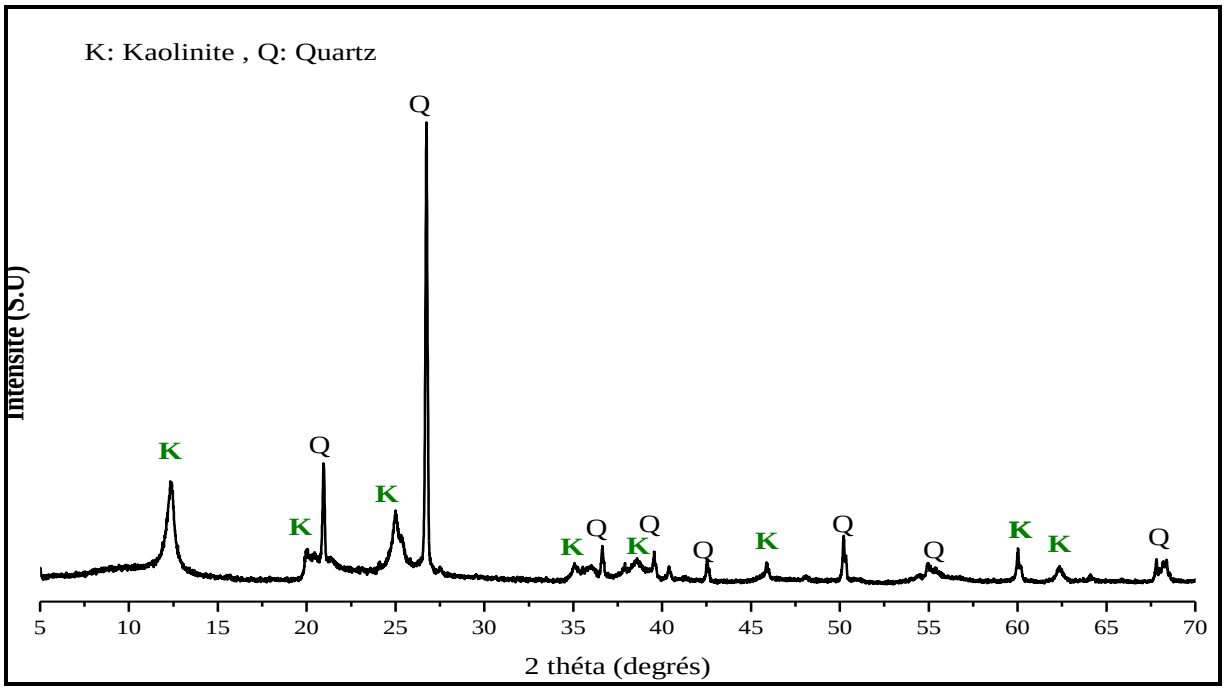


Figure 3. 25. Diffractogramme de la kaolinite brute

Et dans la figure 3.26, nous présentons le diffractogramme du métakaolin utilisé. On observe que le métakaolin utilisé est composée de quartz (PDF#00-046-1045) et de kaolinite (PDF# 00-003-0058) mais contrairement à la kaolinite, on observe qu'un seul pic de kaolinite. Cela est dû au processus de calcination flash.

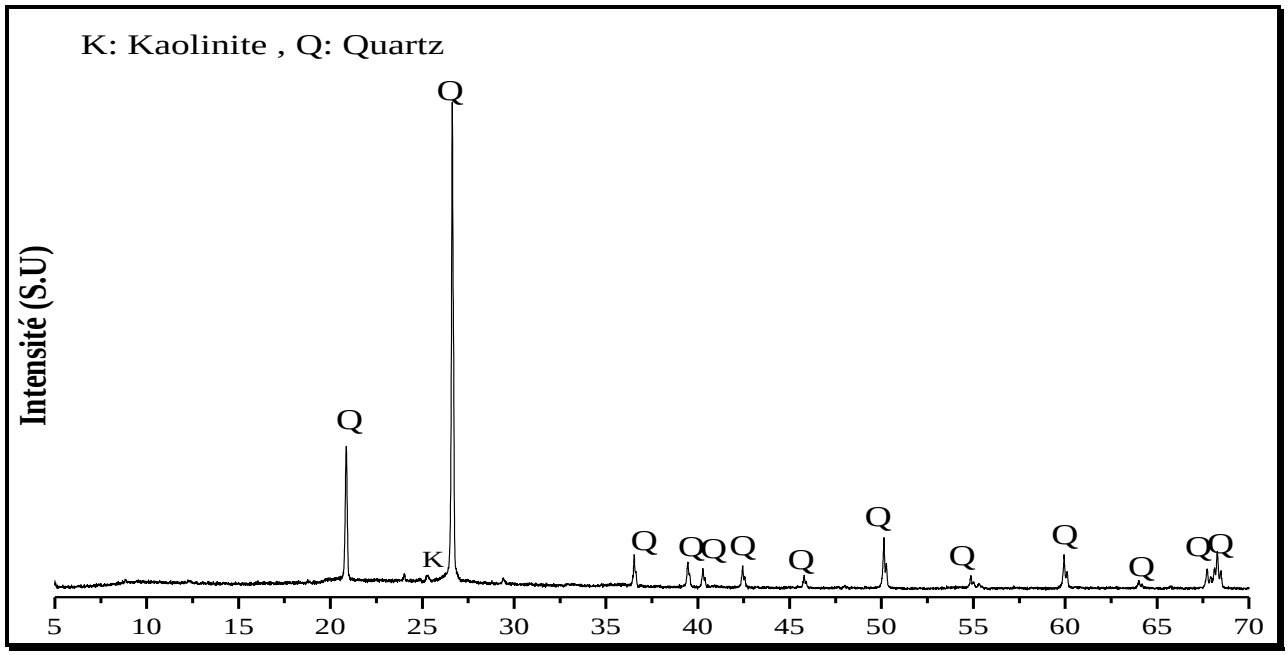


Figure 3.26. Diffractogramme du métakaolin brut.

Les mélanges binaires (calcaire/ argiles) sont choisis car nous l'avons utilisé pour le procédé de clinkerisation (Chapitre IV).

2.1 Effet du Ratio Billes/poudre sur la structure d'un mélange binaire (Calcaire/kaolinite)

Nous avons fait varier le ratio billes / poudre en changeant la masse de poudre introduite dans les jarres. Les ratios utilisés étaient de 4 à 16.

Dans la figure 3.27, nous avons présenté les diffractogrammes des mélanges (Calcaire/Kaolinite) après les différents broyages effectués (même temps de broyage, 15 min, mais différents ratios billes/poudre (RBP)). Nous avons aussi rajouté le diffractogramme du mélange Calcaire/kaolinite non broyé (il a été seulement homogénéisé).

Ce que l'on observe sur le diffractogramme du mélange calcaire/kaolinite non broyé, c'est la présence de différents composés cristallins. Le composé le plus fréquent est la Calcite (PDF # 01-083-1762) avec un système cristallin rhomboédrique. Il a été trouvé dans les positions 2θ suivantes : 23,073° C (012), 29,42° C (104), 31,46° C (006), 35,99° C (110), 39,44° C (113), 43,19 °C (202), 47,15° C (024), 47,55° C (018), 48,55° C (116), 56,61° C (211), 57,45° C (122). On trouve aussi des pics d'aragonite (PDF # 00-003-0425) avec un système cristallins orthorhombique, dans 50,72 A (132). Dans le mélange calcaire/kaolinite on a trouvé aussi des pics de kaolinite (PDF # 00-003-0058) possédant un système cristallin triclinique pour les 2θ : 12,53° K (001), 25,16° K (002). On trouve également du quartz (PDF # 00-046-1045) doté d'un système cristallin hexagonale dans les 2θ : 20,88° Q (001) 26,68° Q (002).

Après un broyage de 15 min, on remarque la disparition des pics de kaolinite existant dans le mélange à 12,53° K (001) et le pic à 25,17° K (002). Cette disparition des pics de la kaolinite peut être due l'amorphisation totale de cette dernière pour des RBP > 8.

En revanche pour la kaolinite dans le mélange broyé avec un RBP de 4, on observe qu'il subsiste encore un pic à 12,53 K (001) très élargie avec une intensité faible. Dans l'étude de Hamzaoui & al.[42], l'analyse DRX de la kaolinite Proclay® broyée à différents temps de broyage avec un RBP de 3,1, a montré une amorphisation partielle à partir d'une heure de broyage et une amorphisation complète dès 3 h de broyage. Dans l'étude de Koç [135], les pics d'une kaolinite ayant subi un broyage à haute énergie pendant des durées de 1 heure et 2 heures ont complètement disparu, traduisant l'amorphisation de la kaolinite.

Pour le quartz on observe que les pics qui étaient présents dans l'échantillon non broyé, ont eu une diminution en intensité et l'élargissement des pics montrant la réduction de taille des cristallites du quartz [38]. On observe aussi que plus on augmente le RBP, plus l'intensité des pics est plus faible et deviennent plus larges. Ceci est dû au fait que l'énergie du broyage

augmente avec l'augmentation du RBP [14,25], ce qui a pour effet de réduire efficacement la taille des cristallites et changer la forme des particules. Des résultats similaires ont été trouvés par Mitrović et Zdujic [136] pour le broyage de kaolinite avec un RBP de 25. La DRX a montré qu'à 15 min de broyage, quelques pics de kaolinite subsistaient encore et après 5h de broyage les principaux pics de quartz étaient toujours présents mais avec un élargissement très prononcé. Ce genre de résultat est aussi observé lors de la calcination de la kaolinite par beaucoup de chercheurs [137].

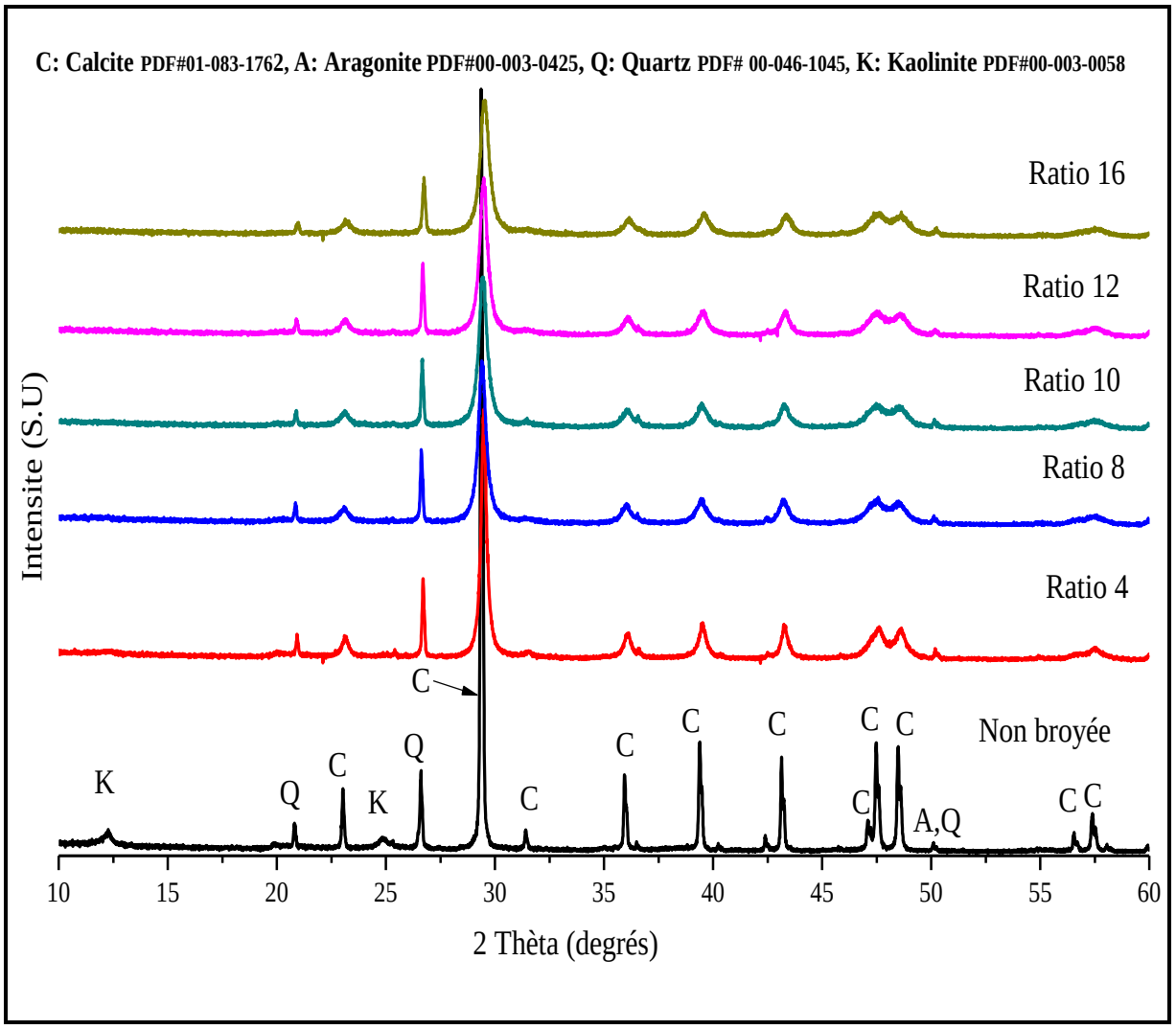


Figure 3.27. Différents diffractogrammes de mélange binaire (calcaire/kaolinite) broyé avec des RBP différents.

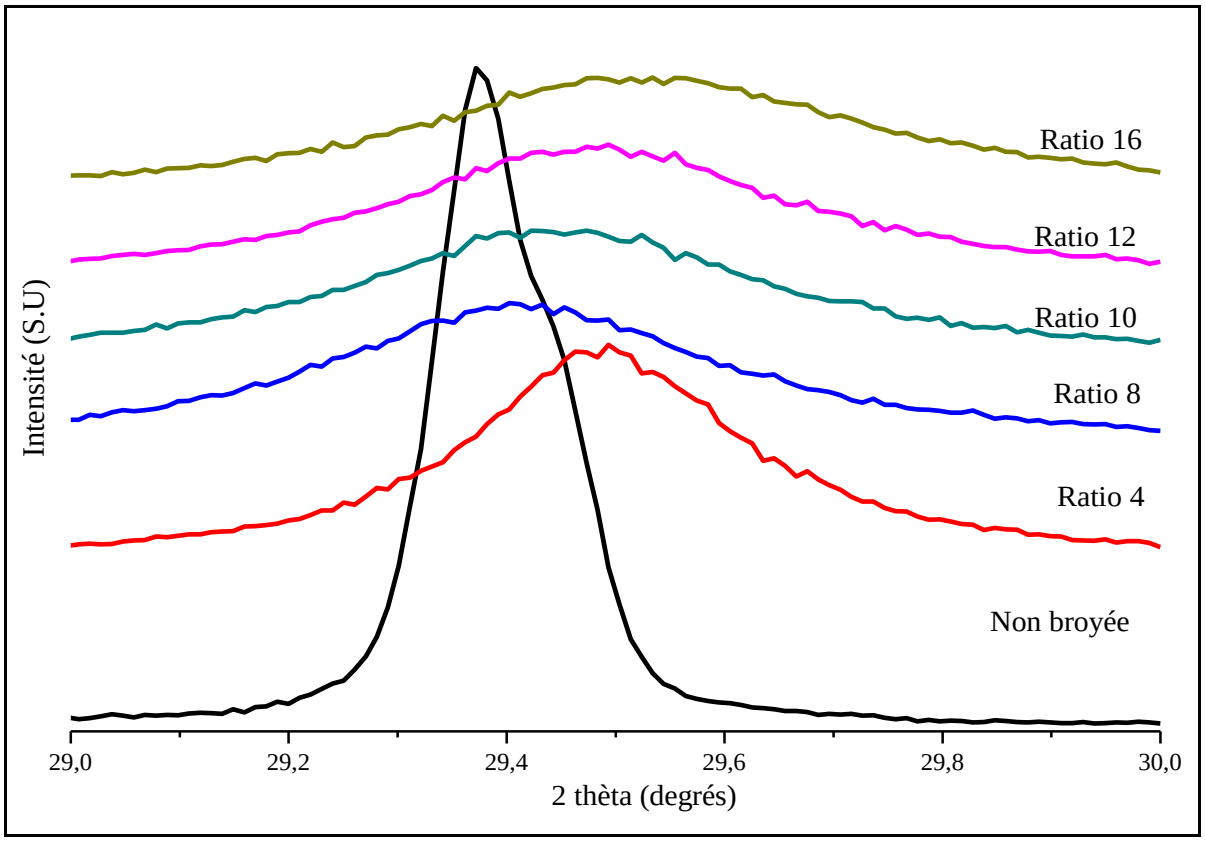


Figure 3. 28. Zoom sur le pic de calcite 2θ= 29,42° de la figure 3.32.

On observe la disparition totale des pics de Calcite à 2θ = 47,15° C (024) et 56,61° C (211) à partir d'un RBP de 4, et on observe qu'à partir du RBP = 8 le pic à 2θ = 31,46° C (006) disparait à son tour. On observe aussi qu'à partir de RBP de 4 un élargissement des pics et une réduction de leur intensité, c'est ce que l'on peut observer notamment dans la figure 3.28 où nous avons fait un zoom sur le pic de calcite avec l'intensité la plus importante à 2θ= 29,42 C (104). On observe clairement que le pic s'élargit et se décale aussi par rapport à la position du pic à l'état non broyé. Ce type de décalage est dû à l'énergie apportée par le broyeur qui déstructure les mailles de la structure du composé.[22,25,119]. La seconde observation que l'on peut faire à la figure 3.27 est que le niveau disparition des différents pics augmente avec l'augmentation du RBP.

2.2 Effet du temps de broyage sur la structure d'un mélange binaire Calcaire/Argile « K et MK »

Les figures 3.29 - 32 présentent l'évolution des diffractogrammes du mélange calcaire/kaolinite et la figure 3.33 présente celle des mélanges de calcaire/métakaolinite, en fonction du temps de broyage. Pour ces broyages le RBP était fixé à 4.

a) Mélange binaire Calcaire/Kaolinite

Pour les mélanges calcaire / kaolinite, on observe en premier la disparition du pic à 2θ = 12,53° K (001), partielle pour 5 min de broyage et complète à partir de 10 min de broyage. Pour le pic à 2θ = 25,17° K (002) on observe une amorphisation complète dès 15 min de broyage. Pour les pics de quartz, on observe que la plupart des pics n'ont pas subi d'amorphisation, même après 20h de broyage (figure 3.29) les pics de quartz n'ont pas disparu complétement, ce qui montre la difficulté d'amorphiser complétement ces pics, comme l'ont constaté d'autres chercheurs. [38,42,44,45,136].

Pour les pics de calcite des résultats similaires ont été observés. Le pic à 2θ =31,46° C (006) disparaît complètement à partir de 30 min de broyage. Pour les autres pics de calcite nous observons la réduction de leurs intensités en fonction de l'augmentation de la durée du broyage, même pour le pic le plus intense à 2θ = 29,42 C (104) (figure 3.31), des observations similaires à celles trouvées pour les mélanges binaires broyés avec différents RBP peuvent être faites, à savoir la réduction de l'intensité du pic et le décalage de son intensité.

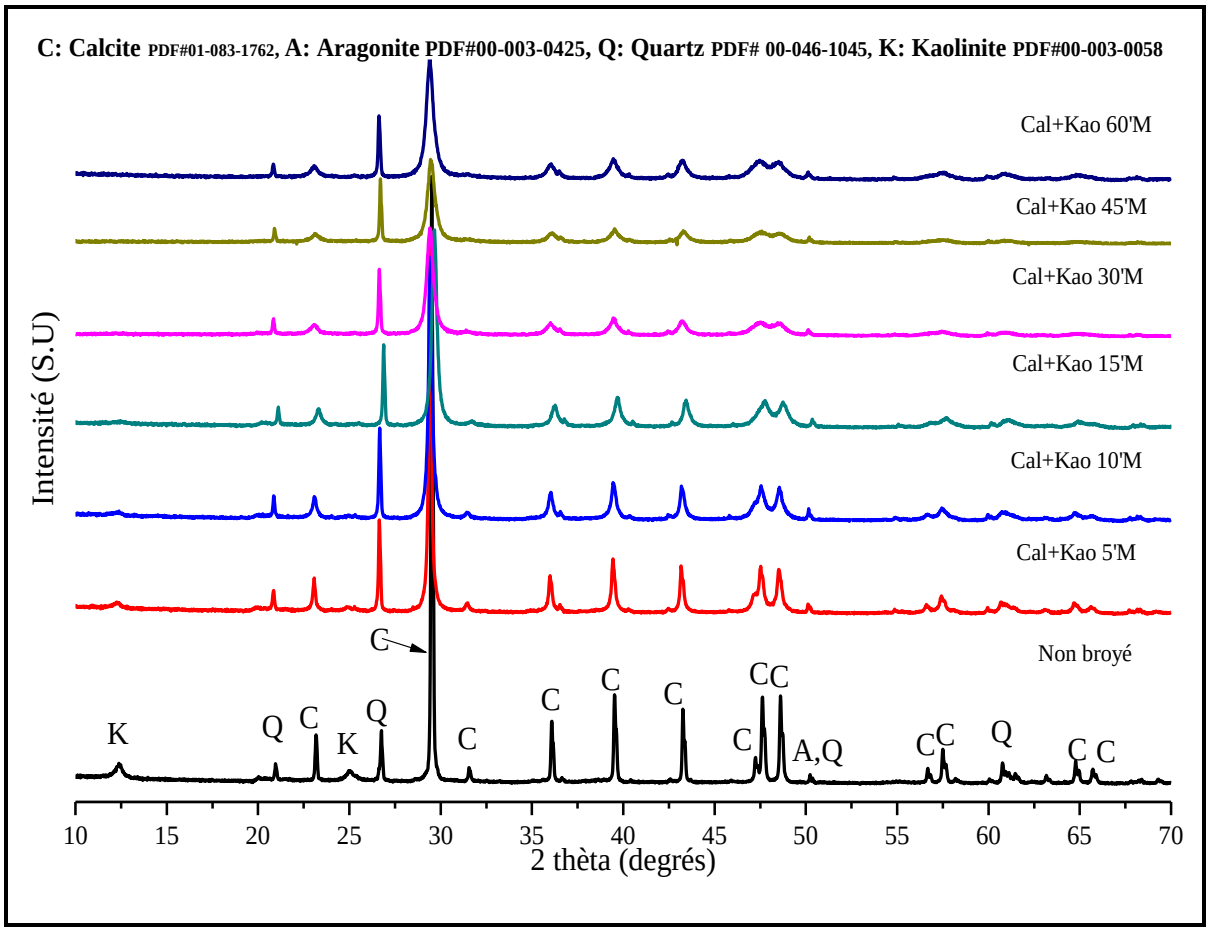


Figure 3. 29. Les diffractogrammes de mélange Calcaire / kaolinite broyé à différentes durées de broyage (5-60 min)

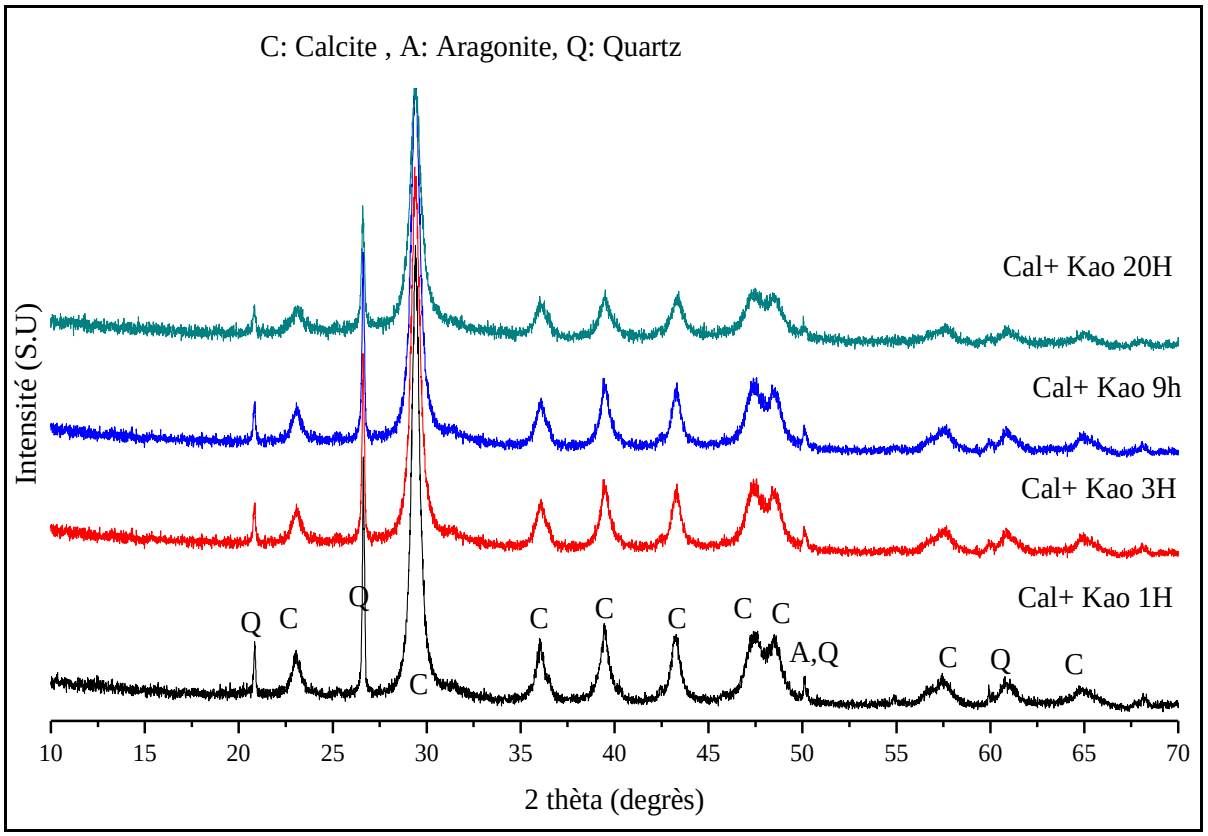


Figure 3. 30. Les diffractogrammes de mélange Calcaire / kaolinite broyé à différentes durées de broyage (1-20 heures)

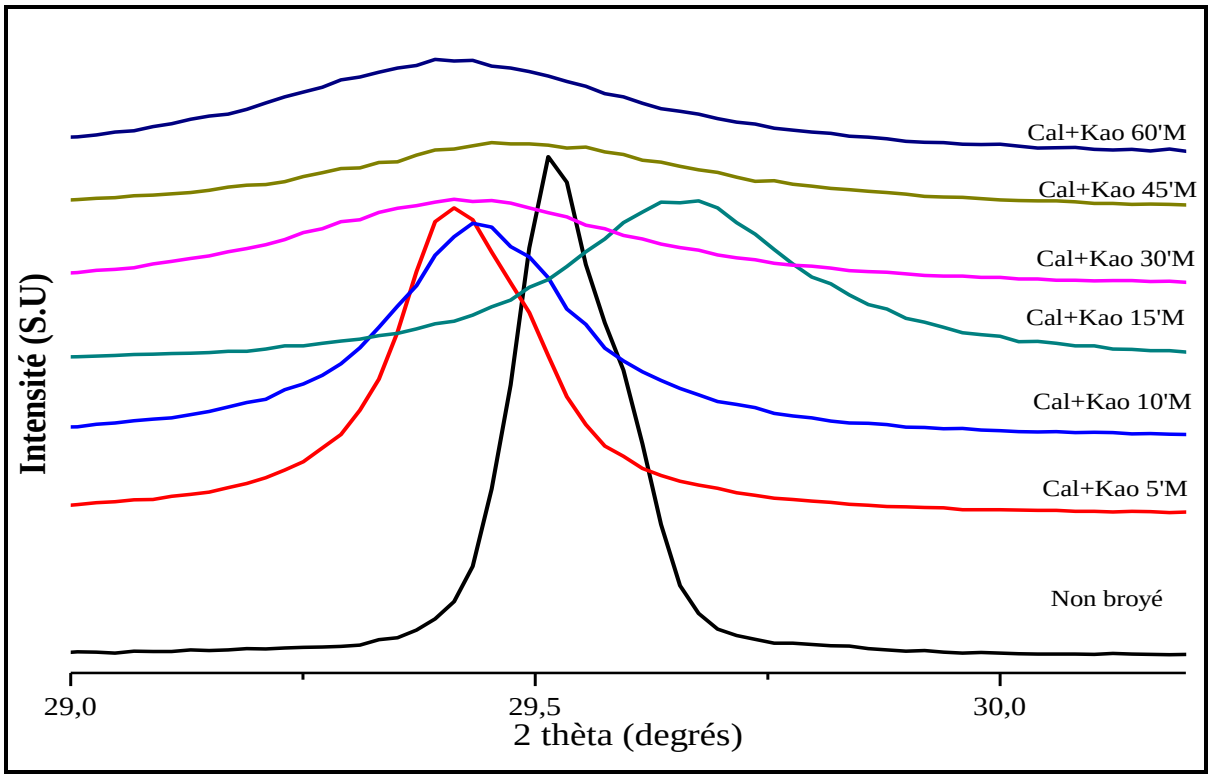


Figure 3. 31. Zoom sur le pic de calcite 2θ= 29,5° de la figure 3.29.

Pour des durées de broyage > 1 h (figure 3.30), l'élargissement des pics est beaucoup plus prononcé que pour des durées < 1 heure, comme pour les 2 pics jumeaux de calcite (2θ =47,55° C (018), 48,55° C (116)) pour lesquels les élargissements respectifs à 20 h sont tellement grands qu'ils se confondent presque en un seul pic.

Dans la figure 3.32, nous présentons les diffractogrammes de mélanges calcaire/kaolinite broyés sans et avec PCA (1% d'alcool) pour des durées allant de 5 à 15min. Les résultats des différents broyages réalisés sans utilisation de PCA ont déjà été discutés précédemment (figure 3.29). Pour le broyage des mélanges calcaire/kaolinite avec utilisation de PCA, les diffractogrammes obtenus montrent que les différents pics ont tendance à moins s'amorphisé que pour des broyages sans PCA. Cette faible amorphisation en présence des PCA est due à la réduction de l'énergie apportée par le broyage. L'utilisation du PCA permet de réduire les phénomènes d'agglomération et les transformations dans les structures cristallines.

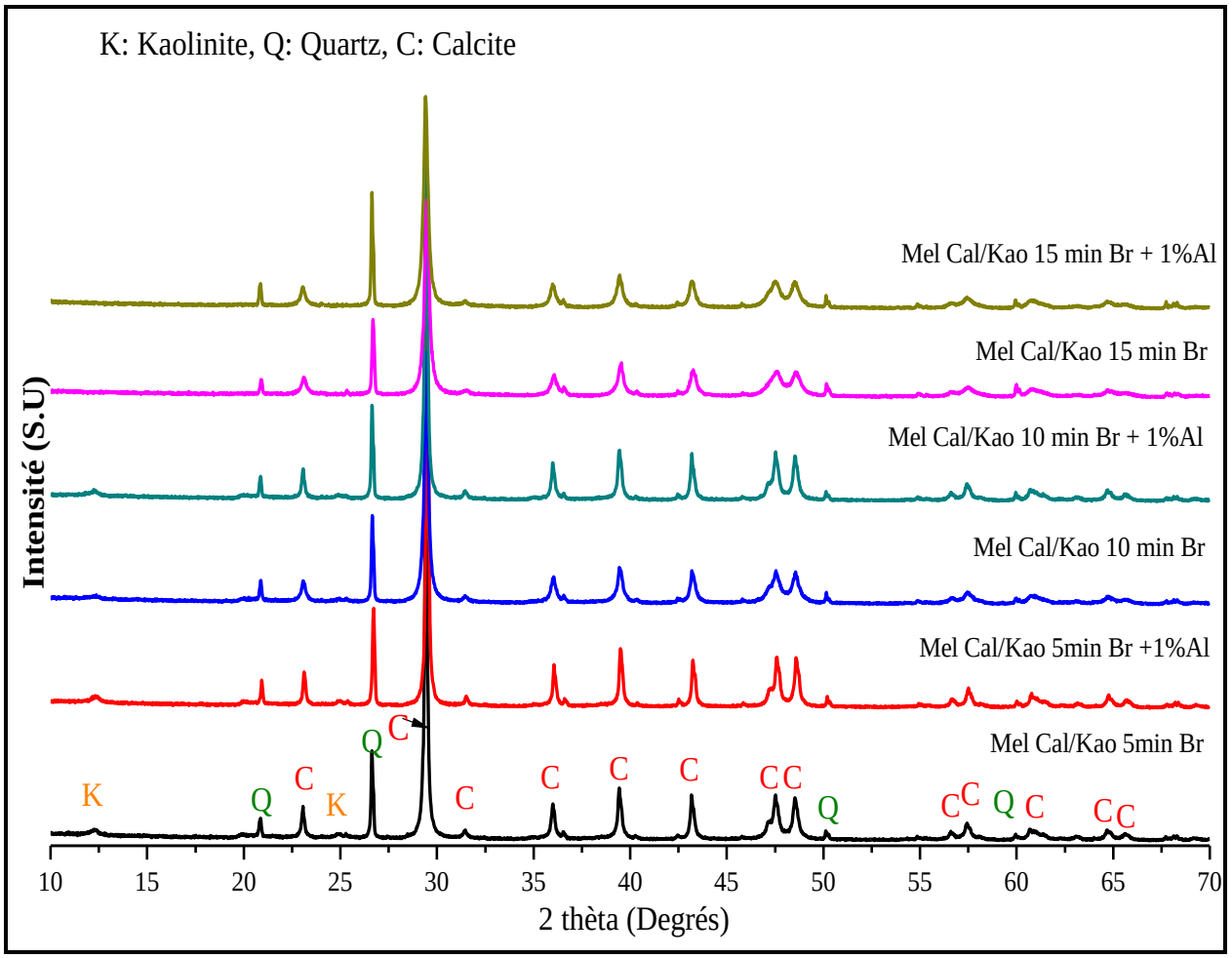


Figure 3. 32. Diffractogrammes de mélange calcaire/kaolinite en fonction de la durée de broyage et avec et sans PCA

b) Mélange binaire Calcaire/métakaolin

Nous avons aussi broyé des mélanges de calcaire (80% en masse) et de métakaolin (20% en masse) avec un RBP de 4 (figure 3.33).

Comme pour le broyage binaire du (calcaire/kaolinite) (figure 3.29,30), nous avons observé la disparition partielle de certains pics de calcite et de quartz, surtout à 20 h de broyage où les élargissements sont les plus prononcés. Nous avons noté également que les pics de calcite jumeaux (2θ = 47,55° C (018), 48,55° C (116)) ont fusionné en un seul large pic.

D'après les observations faites depuis l'analyse DRX, nous pensons que le RBP 4 et un temps de broyage de 15 min sont suffisants pour activer efficacement les coproduits industriels. Certes nous avons observé que des RBP et des temps de broyages plus grands ont une meilleure efficacité, mais il faut prendre en compte le côté industriel. Un ratio RBP supérieur signifie moins de produits dans le broyeur et donc un rendement plus faible. En ce qui concerne le temps de broyage, il est à noter qu'un broyage à haute énergie avec un broyeur

planétaire de laboratoire d'une durée de 15 min équivaut à un broyage de plus de 24h avec un broyeur industriel horizontal. [14,25]

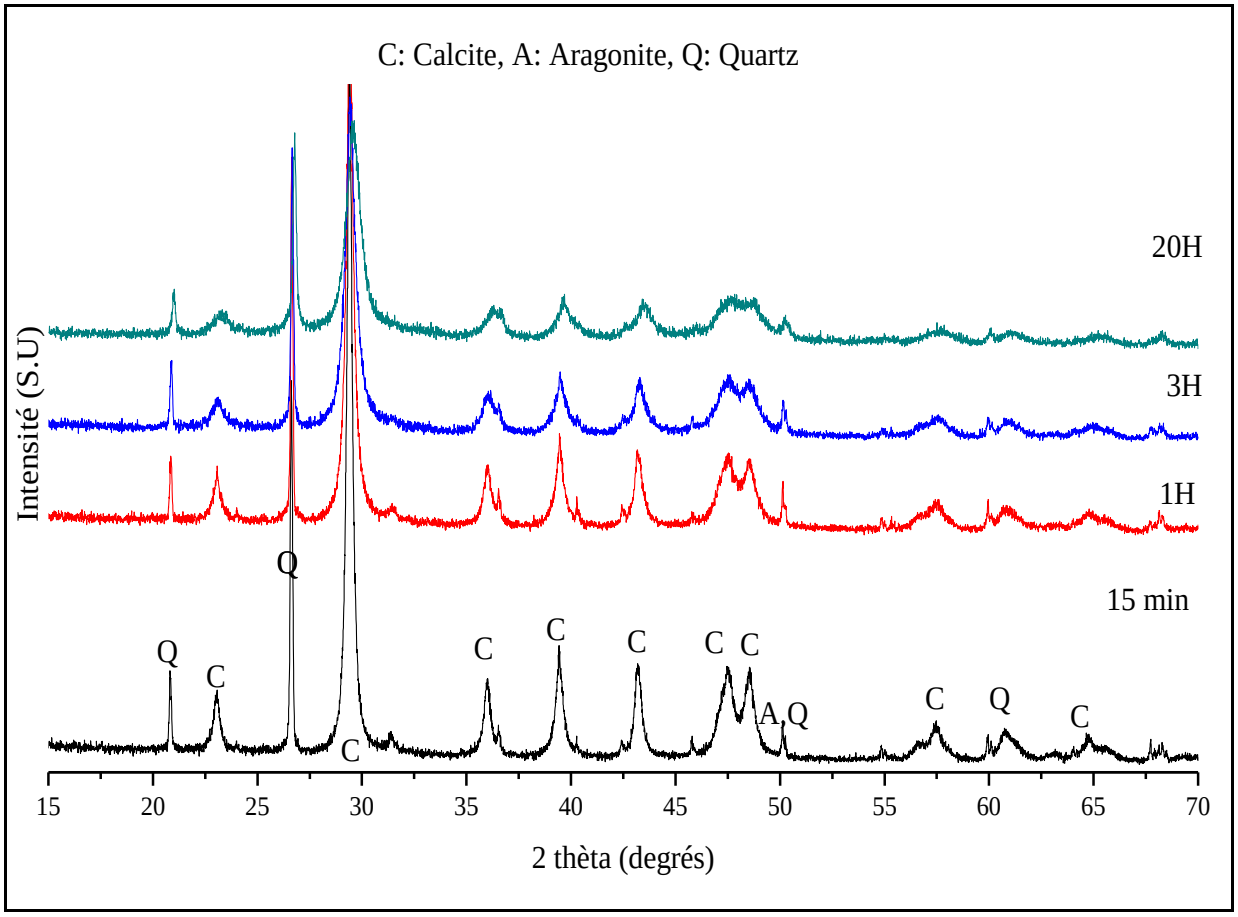


Figure 3.33. Les diffractogrammes de mélange Calcaire / métakaolin broyé à différentes durées de broyage.

2.3 Utilisation de mélange binaire dans la formulation de pâtes cimentaires

Dans cette partie, nous avons utilisé les produits des broyages binaires pour la préparation de pâtes cimentaires afin de déterminer les performances mécaniques d'une potentielle utilisation de ces mélanges binaires dans une formulation.

Les caractéristiques utilisées pour le broyage des mélanges binaires sont RBP=4 et un temps de broyage de 15 min et pour les mélanges binaires broyés avec du PCA (alcool), le taux d'alcool utilisé est de 1% wt.

Les résultats d'essais de compression simple des pâtes cimentaires préparées avec les mélanges binaires ont été comparés à ceux des pâtes de référence préparées avec 100% de ciment. Pour les pâtes cimentaires préparées avec les mélanges binaires le taux de substitution de CEM-I était de 50% par rapport à la masse totale du liant (L) (Masse $_{ciment}$ + masse $_{mélange}$). Nous avons utilisé une proportion de (Calcaire « Cal », CV et LHF) de 40% et une proportion d'argile (Kaolinite « K » ou métakaolin « MK ») de 10%. La quantité d'eau utilisée dépend du mélange utilisé et pour connaitre le taux E/L adéquat nous avons fait une étude de la demande en eau. Les résultats de cette étude ont été présentés dans l'annexe B.
Les résistances à la compression des pâtes de référence étaient de 35 MPa, 48 MPa et 55 MPa respectivement à 2, 7 et 28 jours de cure.

a) Mélanges binaires « Calcaire / argiles (Kaolinite ou métakaolin) »

Dans la figure 3.34, nous avons présenté les résultats des performances mécaniques (résistance à la compression) des formulations de pâtes cimentaires pour lesquelles une partie du CEMI a été substituée par des mélanges de « calcaire/argile » (kaolinite ou métakaolinite) broyés et non broyés.

Nous observons que l'utilisation des mélanges binaires (calcaire / kaolinite), qu'ils soient broyés ou non broyés, entraîne une perte des performances mécaniques, surtout dans le cas du mélange binaire non broyé. Cette perte était respectivement de -78,64%, -76,59% et -80,39% à 2, 7 et 28 jours. Concernant les mélanges broyés sans alcool, les pertes de performances mécaniques étaient moins importantes. Par contre, l'utilisation de l'alcool pour le broyage du mélange (Cal/K) donne des pertes de résistance à la compression plus importantes. Nous constatons que les pâtes cimentaires préparées avec substitution d'une part de ciment avec un mélange de calcaire et métakaolin (Cal/MK) ont des résistances à la compression meilleure que celles où le ciment a été remplacé par un mélange de calcaire et de kaolinite (Cal/K).

L'utilisation de (Cal/MK) non broyé a donné - 10,72%, + 10,3% et + 0,75% respectivement à 2, 7 et 28 jours. Par-contre l'utilisation d'un mélange (Cal/MK) broyé montre des résultats meilleurs en termes de performances mécaniques comparés à (Cal/MK) non broyé avec + 7,53% (37,6 MPa), + 22,95% (58,70 MPa) et + 8,01% (59,40 MPa) respectivement à 2, 7 et 28 jours. La même tendance de perte des performances mécaniques avec utilisation de PCA pour le broyage des mélanges (Cal/K) a également été constatée avec l'utilisation de PCA pour le broyage des mélanges (Cal/MK), c'est-à-dire une perte de résistance à la compression simple, cette dernière restant cependant supérieure à celle des pâtes préparées avec un mélange non broyé.

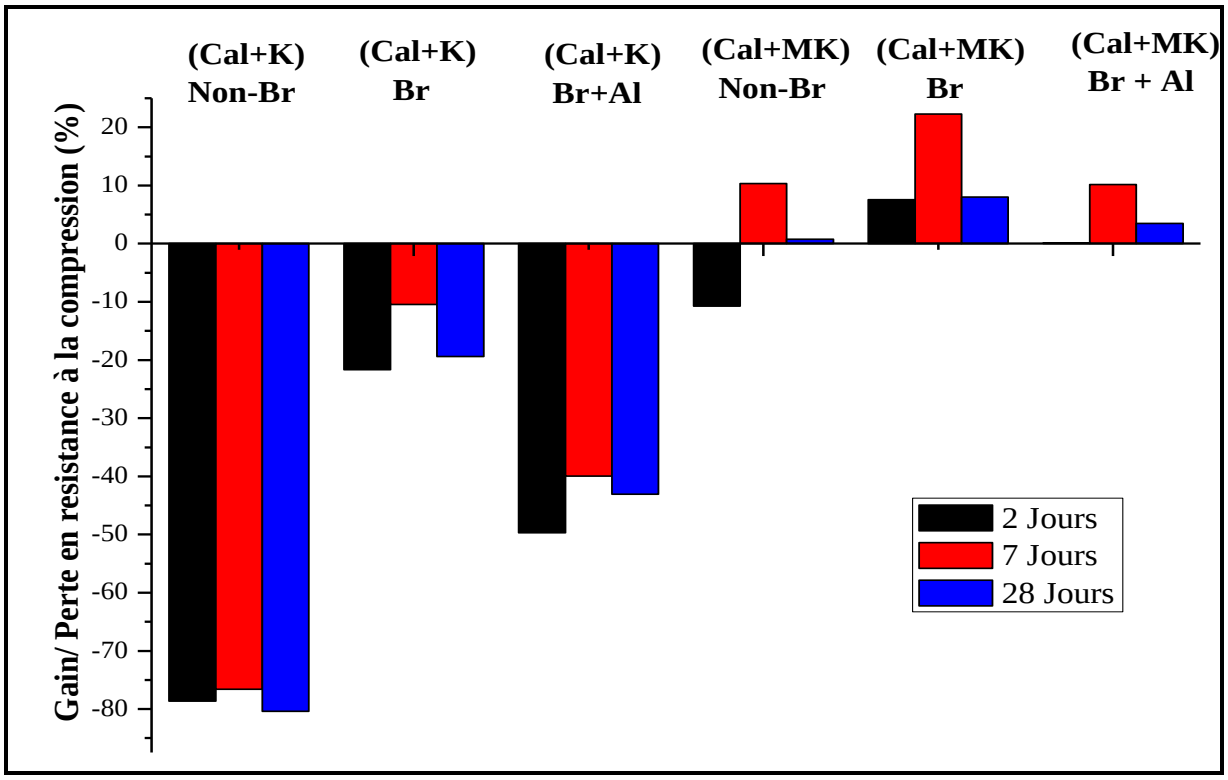


Figure 3. 34. Évolution de la résistance à la compression des mélanges de pâtes 50% CEMI / 50% mélange binaire (Calcaire/ Kaolinite) et (Calcaire / métakaolin) (±0,5 MPa)

Antoni et al.[138] ont utilisé du calcaire et du métakaolin dans la préparation de mortiers. Les analyses de la résistance à la compression ont montré que pour une utilisation de qui ne dépasse pas les 15% de et de 30% de métakaolin, une amélioration de la résistance à la compression par rapport à celle du mortier de référence (100% ciment) a été observée.
Pour le mélange optimal utilisé (5% Cal/ 10%MK), les améliorations étaient de l'ordre +6%, +21% et +19% respectivement à 1, 7 et 28 jours de cure. En revanche pour 90 jours de cure, les auteurs ont remarqué une perte de résistance à la compression de l'ordre de 7%. Cette même

tendance à la perte de résistance à 90 jours par rapport à la référence a été aussi observée pour des mortiers avec différentes quantités de calcaire et de métakaolin. Des résultats assez similaires ont été trouvés par Vance et al.[139] mais contrairement à l'étude citée précédemment, ces auteurs ont utilisé un calcaire avec différentes valeurs de D (50) (0,7 µm, 3 µm et 15 µm). Les auteurs ont remarqué que pour l'utilisation du calcaire avec un D (50) de 0,7 µm, les résultats sont meilleurs. Ils ont remarqué que plus la taille des particules est petite et plus la résistance augmente. L'utilisation d'une quantité de plus de 20% de calcaire et de 10% métakaolinite pour la préparation des pâtes cimentaires donne des résultats en termes de résistance inférieurs à ceux des pâtes de référence.

b) Mélange binaire « Cendres volantes/argiles (Kaolinite ou métakaolin) »

Sur la figure 3.35, nous présentons l'évolution de la résistance à la compression des pâtes cimentaires préparées par la substitution d'une partie du ciment par un mélange de cendres volantes et d'argile (K ou MK).

Pour les pâtes préparées avec un mélange (CV/K), les résultats obtenus étaient similaires à ceux obtenus pour le mélange (cal/K). Les mélanges de (CV/K) broyés sans PCA ont montré de meilleurs résultats par rapport à ceux préparés avec un mélange non broyé et broyé avec PCA. Les résultats obtenus étaient respectivement de -48,54%, -22,25%, -10,61% à 2, 7 et 28 jours. Les pertes en résistance mécanique des mélanges (CV/K) non broyés étaient importantes.

De même, l'utilisation d'un mélange (CV/MK) pour la préparation de pâtes cimentaires a entraîné des pertes de résistance à la compression par rapport à la pâte cimentaire de référence, mais dans une proportion moindre que pour les pâtes préparées avec les mélanges (CV/K). Les meilleurs résultats ont été obtenus dans le cas des mélanges (CV/MK) broyés sans PCA avec une perte faible de 21.06%, 6,54% et 7,99% respectivement à 2, 7 et 28jours, tandis que les mélanges CV/K représentent eux des pertes importantes.

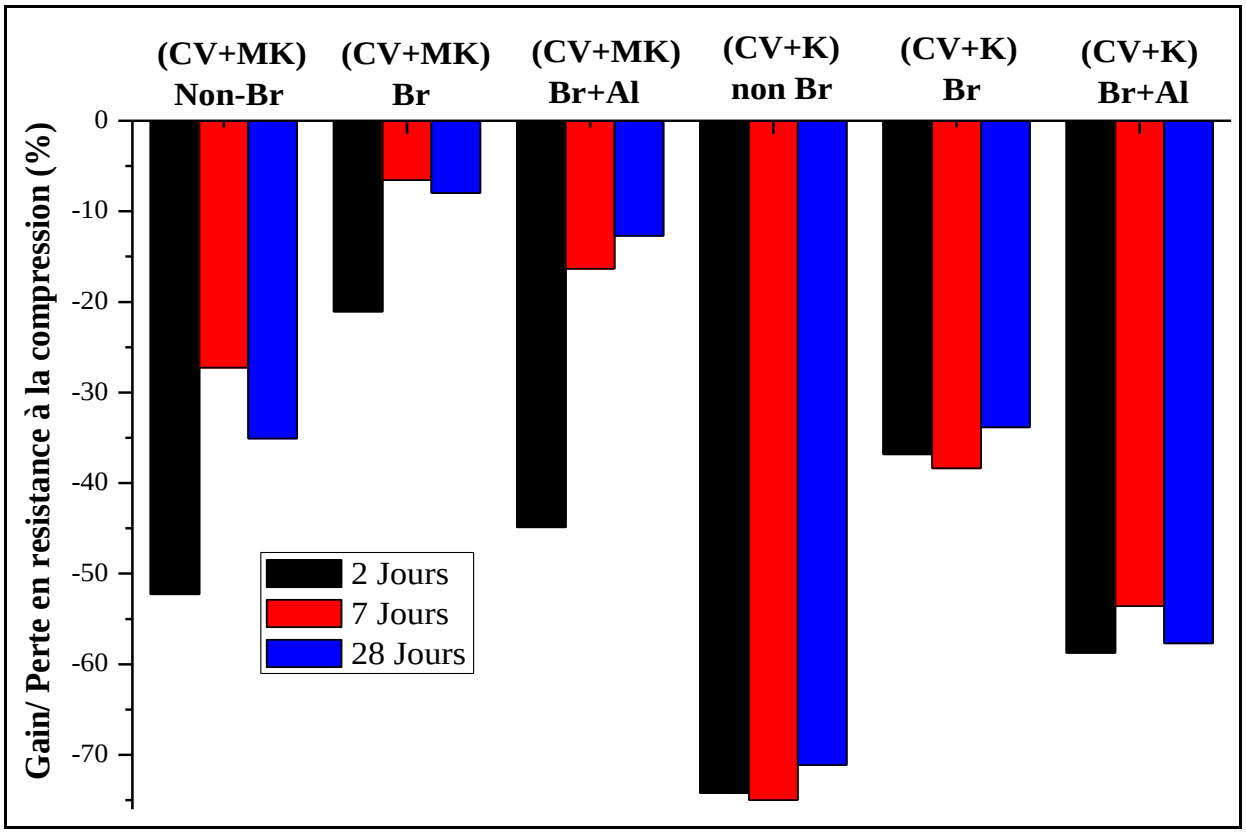


Figure 3.35. Évolution de la résistance à la compression des mélanges de pâtes 50% % mélange binaire CV/Kaolinite et CV/ métakaolin (±0,5 MPa).

c) Mélange binaire « Laitier /argiles (Kaolinite ou métakaolin) »

La figure 3.36 montre l'évolution de la résistance de la compression des pâtes cimentaires préparées avec substitution d'une partie du ciment par un mélange de laitier de haut fourneau et d'argile (K ou MK).

Pour les mélanges « LHF/K » aussi la résistance était très faible, comme pour les mélanges « cal/K » et « CV/K ». L'utilisation du mélange « LHF/K » broyé a montré les moins faibles résultats par rapport aux 2 autres configurations, avec -48,54%, -22,25% et -10,62% respectivement pour 2, 7 et 28 jours. L'utilisation du mélange « LHF/K » broyé avec PCA a montré une résistance plus faible que pour l'utilisation d'un mélange « LHF/K » broyé sans PCA mais supérieure à celle de la pâte cimentaire avec un mélange « LHF/K » non broyé. Cependant lors de l'utilisation du mélange « LHF/MK » c'est le mélange non broyé qui a montré les meilleurs résultats : - 8,96%, + 5,66%, + 11,94% respectivement à 2, 7 et 28 jours.

Pour les mélanges binaires broyés avec PCA, nous avons trouvé des résultats de la résistance à la compression plus faibles que pour les pâtes préparées avec un mélange binaire

broyé sans PCA. Ces pertes peuvent être dues à la quantité de PCA utilisée qui, n'étant pas optimale, conduit à la formation d'agglomérats pouvant freiner les différentes réactions pouzzolaniques.

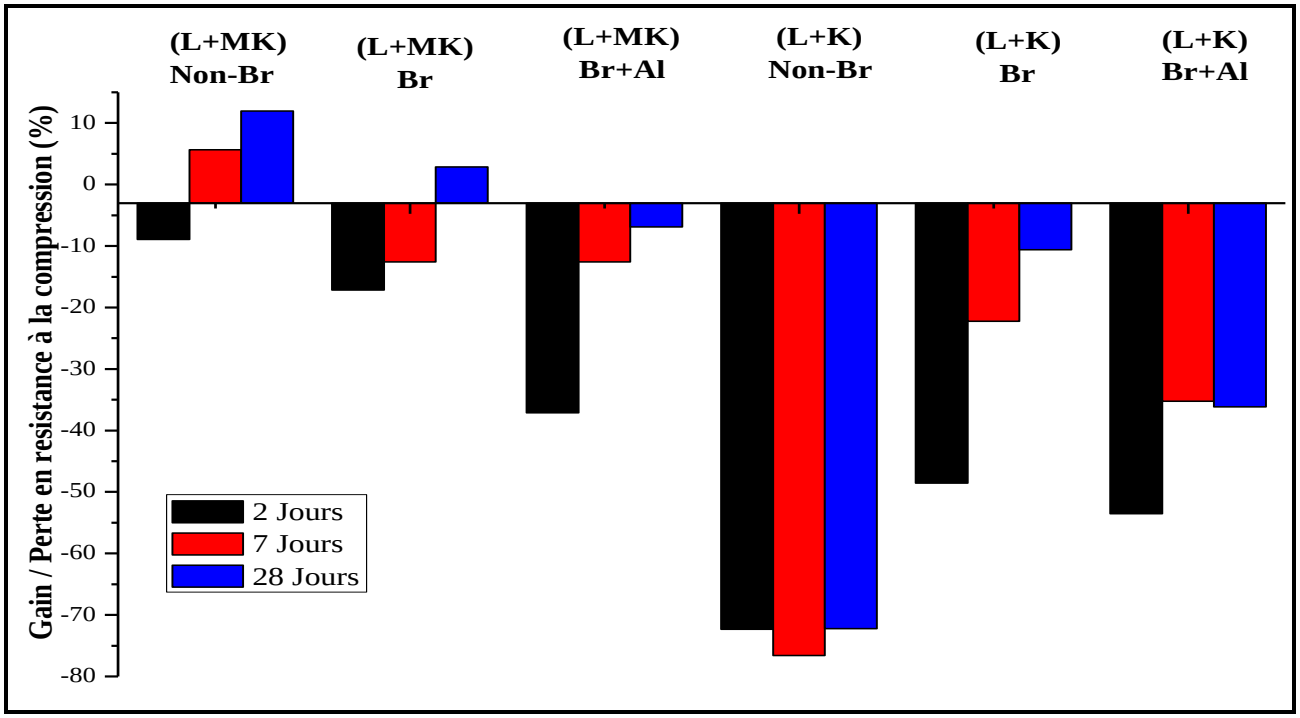


Figure 3.36. Évolution de la résistance des mélanges de pâtes 50% CEM / 50% « LHF/ Kaolinite » et « LHF/ métakaolin » (±0,5 MPa).

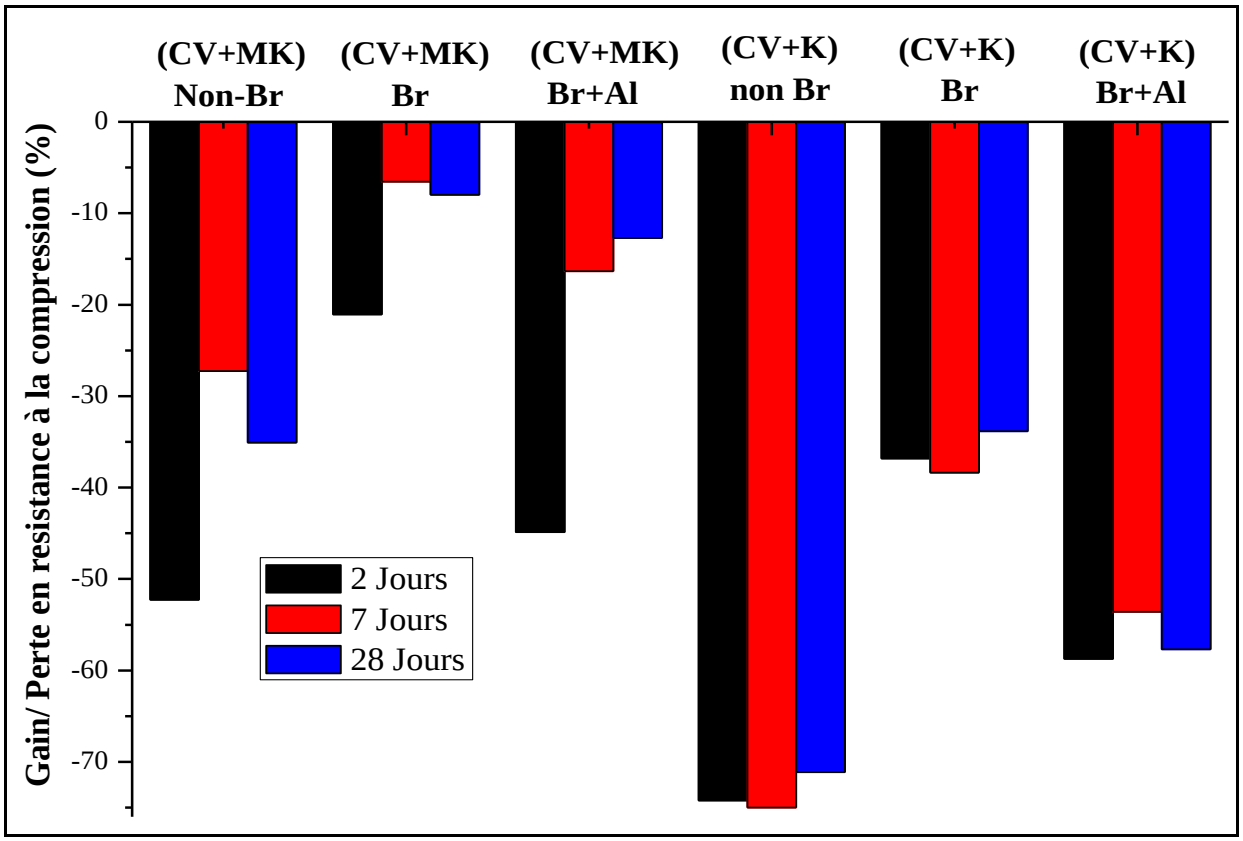


Figure 3.35. Évolution de la résistance à la compression des mélanges de pâtes 50% % mélange binaire CV/Kaolinite et CV/ métakaolin (±0,5 MPa).

c) Mélange binaire « Laitier /argiles (Kaolinite ou métakaolin) »

La figure 3.36 montre l'évolution de la résistance de la compression des pâtes cimentaires préparées avec substitution d'une partie du ciment par un mélange de laitier de haut fourneau et d'argile (K ou MK).

Pour les mélanges « LHF/K » aussi la résistance était très faible, comme pour les mélanges « cal/K » et « CV/K ». L'utilisation du mélange « LHF/K » broyé a montré les moins faibles résultats par rapport aux 2 autres configurations, avec -48,54%, -22,25% et -10,62% respectivement pour 2, 7 et 28 jours. L'utilisation du mélange « LHF/K » broyé avec PCA a montré une résistance plus faible que pour l'utilisation d'un mélange « LHF/K » broyé sans PCA mais supérieure à celle de la pâte cimentaire avec un mélange « LHF/K » non broyé. Cependant lors de l'utilisation du mélange « LHF/MK » c'est le mélange non broyé qui a montré les meilleurs résultats : - 8,96%, + 5,66%, + 11,94% respectivement à 2, 7 et 28 jours.

Pour les mélanges binaires broyés avec PCA, nous avons trouvé des résultats de la résistance à la compression plus faibles que pour les pâtes préparées avec un mélange binaire

broyé sans PCA. Ces pertes peuvent être dues à la quantité de PCA utilisée qui, n'étant pas optimale, conduit à la formation d'agglomérats pouvant freiner les différentes réactions pouzzolaniques.

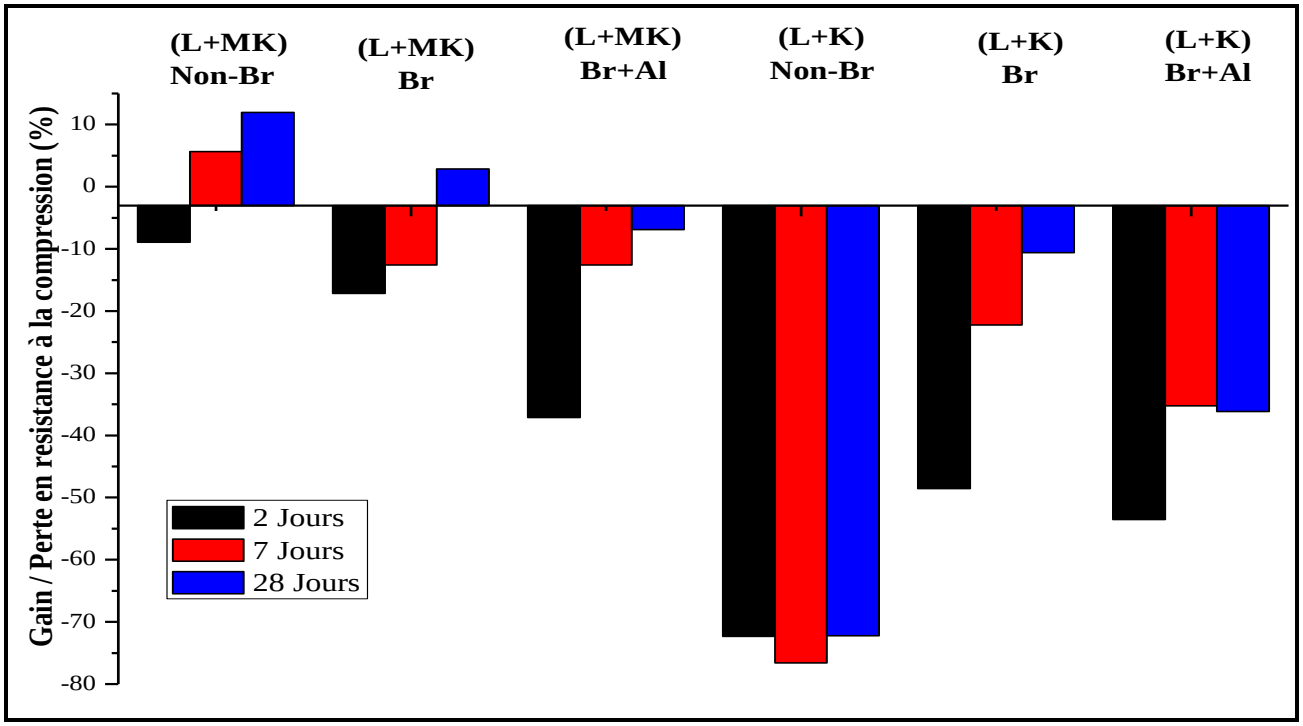


Figure 3.36. Évolution de la résistance des mélanges de pâtes 50% CEM / 50% « LHF/ Kaolinite » et « LHF/ métakaolin » (±0,5 MPa).

3. Conclusions partielles

L'utilisation de la mécanosynthèse a été le principal sujet de beaucoup d'études, l'activation effective pour les différents coproduits industriels a été démontrée par exemple pour les cendres volantes, les laitiers et la kaolinite à partir de 3h de broyage. L'utilisation de ces coproduits a montré une amélioration significative des performances mécaniques. Les études ont montré que même avec une substitution de 50% de ciment par des coproduits activés, l'effet est positif sur les performances mécaniques des mélanges, ce qui permet de réduire l'utilisation de clinker et donc l'empreinte carbone liée à la production des liants hydrauliques.

Le problème avec une activation mécanique par mécanosynthèse de longue durée est que si nous voulons le faire avec un broyeur de capacité industrielle, la durée de broyage pour atteindre les mêmes performances qu'avec un broyage à haute énergie doit être élevée. Pour 1h de broyage à très haute énergie, il faut plus de 20 heures de broyage avec un broyeur horizontal pour atteindre les mêmes performances.

Un broyage aussi long peut être la source de plusieurs problèmes tels que les coûts du broyage à cause de la réduction du rendement horaire du procédé mais aussi l'usure des outils de broyage (billes, barreaux, etc.). Cette usure a aussi un impact sur la pureté des poudres, la contamination par les métaux se retrouve dans les poudres pouvant générer des effets environnementaux néfastes.

C'est pour cela que l'optimisation du procédé de broyage à haute énergie est nécessaire. Par exemple l'ajout de PCA lors du processus du broyage. Les résultats trouvés nous ont permis de montrer que l'ajout du PCA est bénéfique au processus de broyage. Nous avons noté différentes analyses effectuées après utilisation du PCA.

Les résultats les plus significatifs que nous avons obtenus de l'étude d'optimisation du procédé de broyage en utilisant le PCA sont :

- Amorphisation de certaines structures telles que la magnétite pour les cendres volantes et l'aragonite pour les laitiers. Nous avons aussi observé l'élargissement des pics de quartz et de mullite qui est relatif à la réduction de la taille des grains et la formation de quartz et de mullite nanostructurés.

- Par spectroscopie infrarouge nous avons observé la diminution de l'intensité des pics de Si-O qui est due aux modifications structurelles sur le quartz apporté par le broyage. Les

différents décalages des pics O-C-O et Ca-O observés dans les spectres IR des laitiers étudiés montrent les différentes modifications structurelles sur la CaCO3.

- En ce qui concerne la modification de la distribution granulométrique, nous avons observé que l'utilisation de 1% et 4% d'alcool pour le broyage des CV a donné de bons résultats. Ils ont permis la production de plus de particules fines (par réduction de l'agglomération) ce qui s'est traduit par le décalage des courbes vers les tailles de particules les plus fines, et pour le broyage des LHF, 1% et 2% d'alcool ont montré les meilleurs résultats, alors que 1% et 4% d'eau ont montré des résultats intéressants. La réduction des phénomènes d'agglomération a aussi été observée lors des analyses par MEB

- L'analyse des surfaces spécifiques des coproduits non broyés et broyés a montré que pour l'utilisation de PCA lors du broyage des cendres volantes, que plus nous augmentons la quantité de PCA, et plus la surface spécifique augmente. Nous avons réussi à augmenter la SSp de 0,879 m²/g (CV brute) à 1,3 m²/g (CV15'M+ 4%Al) soit + 47,89 % d'augmentation.

Et en ce qui concerne l'utilisation de PCA pour les LHF, on a trouvé que 1% d'alcool était optimal et 4% d'eau a aussi montré un résultat intéressant, ou nous avons réussi à augmenter la SSp de 0,39 m²/g (LHF réf) à 1,78 m²/g (LHF15'M+ 1%Al) soit une augmentation de 356,41% et 1,4 m²/g (LHF15'M+ 4%w) soit une augmentation de + 258,97%.

- Les formulations de pâtes cimentaires à base de mélanges 50% CEM-I et 50% de coproduits industriels broyés ont montré dans l'ensemble l'efficacité de l'activation mécanique avec l'ajout du PCA. La substitution des CV broyées avec 1% d'alcool, a permis l'obtention des meilleures performances mécaniques à 28 et 90 jours. Les CV broyées avec ajout d'eau est le mélange CV15'M+2%W qui a donné les meilleurs résultats à 28 et 90 jours.

Concernant l'utilisation des LHF broyés pour la fabrication des pâtes cimentaires, les améliorations des performances ont été les plus importantes pour la formulation du « LHF15'M+4%Al » pour laquelle les améliorations observées étaient à court et à long termes.

Pour l'utilisation de l'eau comme PCA, c'est la proportion de 2% d'eau qui a aussi montré une amélioration des performances à court et long termes.

- Ces améliorations des performances mécaniques ont été attribuées à l'activation des réactions pouzzolaniques (disparition des pics de portlandite observée par analyse DRX et réduction du taux de portlandite déduite par analyse ATG).

En ce qui concerne les résultats de l'étude des effets des paramètres de broyage (RBP, Temps de broyage) sur le broyage d'un mélange binaire « calcaire/argile ». Avec l'utilisation de différents ratios billes / poudre (RBP) et temps de broyage pour le broyage d'un mélange de calcaire et d'argile (kaolinite ou métakaolinite), la structure ne semble pas subir de changements significatifs. La kaolinite s'est amorphisée dès le plus petit ratio et en ce qui concerne le quartz ou la calcite, ces structures, qui sont connues comme les plus stables, n'ont pas été très impactées quel que soit le ratio. En ce qui concerne l'impact du temps de broyage, les mêmes observations ont été faites sur la kaolinite qui disparait dès les plus petits temps de broyage et la calcite et le quartz ne subissent pas une grande modification structurelle.

Les derniers résultats obtenus, nous permettent de choisir les paramètres de broyage que nous avons utilisé dans le procédé de clinkerisation. En nous basons sur l'efficacité du broyage a différentes durées du broyage ou à différents RBP. Nous avons opté pour l'utilisation d'un RBP de 4 et les durées de 15 min et 1h. nous avons pris en compte les facteurs économiques telles que le rendement du procédé (qui serait très faible si on choisit un RBP très élevé) ou une durée de broyage plus élevé (consommation d'énergie plus élevée avec des durées prolongées).

En ce qui concerne l'utilisation des mélanges binaires avec substitution de ciment pour la fabrication des matériaux cimentaires, nous avons observé qu'une substitution de 50% pour les mélanges binaires avec de la kaolinite, qu'ils soient non broyés ou broyés, les performances mécaniques ont subi des pertes très importantes. En ce qui concerne l'utilisation des mélanges binaires avec de la métakaolinite, on observe que :

- L'utilisation de cendres volantes n'est pas bénéfique pour les performances mécaniques des pâtes cimentaires modifiées, avec des pertes moins importantes lors de l'utilisation de mélanges broyés à sec.

- L'utilisation des mélanges (cal/MK) ou (LHF/MK) pour la fabrication des pâtes cimentaires améliore les performances mécaniques par rapport à une pâte de référence et nous avons observé que le broyage à sec (sans PCA) de ces mélanges pendant 15 min a montré les meilleurs résultats. Mais ce que nous avons aussi observé, c'est que les mélanges binaires broyés avec utilisation de l'alcool, n'ont pas été aussi efficaces que le broyage à sec.

Chapitre IV

Procédé de

Clinkérisation

Par

Mécanosynthèse indirecte

Dans cette partie, nous allons présenter les résultats de notre étude sur l'utilisation du procédé de la mécanosynthèse indirecte pour la production du clinker.

Le premier procédé étudié était la clinkerisation par mécanosynthèse afin de produire du clinker et ciment équivalent. Grâce au broyage à très haute énergie de mélange de calcaire/argile, nous avons obtenu un clinker équivalent avec un traitement thermique à une température de 900°C.

Une caractérisation complète des produits de ce procédé a été faite afin d'avoir le maximum d'informations sur ces nouveaux produits.

Nous avons aussi utilisé un mélange de laitier/argile afin de produire un clinker équivalent.

1. Clinkerisation par mécanosynthèse indirecte d'un mélange de calcaire /argile

1.1. Effet du traitement thermique sur le mélange

La Figure 4.1 présente les diffractogrammes des mélanges « calcaire/kaolinite » qui ont été malaxés puis chauffés à différentes températures allons de 400 °C à 900 °C pour une durée d'une heure. Dans les mélanges nous avons trouvé plusieurs structures kaolinite et quartz qui sont issus de l'ajout de la kaolinite (poudre) et de la calcite que l'on trouve dans le calcaire.

Dans le chapitre précédent (Chapitre III.2), nous avons décrit les différentes structures identifiées dans le mélange « calcaire/kaolinite ». Les différents traitements thermiques font subir des modifications aux structures cristallines.

Sur la figure 4.1, nous observons 2 phénomènes :

- La diminution de l'intensité des pics de kaolinite à partir d'un traitement thermique de 400°C. Il s'agit de la déshydroxylation de la kaolinite selon la formule suivante :

$$Al_2Si_2O_5(OH)_4 \rightarrow Al_2O_3\ 2SiO_2 + 2H_2O \qquad \text{Eq. 4.1}$$

  Cette réaction est associée à l'élimination des groupements hydroxyles au cours de la formation du métakaolin [28,42,140]. Cette disparition de la kaolinite est partielle pour une durée de broyage de 5 min de ces mélanges et totale à partir de 10 min comme il a été constaté dans le chapitre III.2.

- La décomposition partielle de calcaire est observée à 900°C traduit par la disparition de certains pics de calcite dans les positions 2θ : 31,46° C (0 0 6), 64,71° C (3 0 0) et 65.67° C (0 0 12). En ce qui concerne les autres pics de calcite, nous avons observé une diminution de leur intensité. Cette disparition de ces pics de la calcite est due à la réaction de décarbonatation :

$$CaCO_3 \rightarrow CaO + CO_2 \qquad \text{Eq.4.2}$$

Cette réaction a pour produit de la chaux (CaO) qui a été observée pour les mélanges « calcaire/kaolinite » traités thermiquement à 900°C dans les positions 2θ : 32,23° CaO (1 1 1), 37,38 CaO (2 0 0), 53,90 CaO (2 2 0), 64, 21 CaO (3 1 1), 67,43 CaO (2 2 2).

A partir de ces observations, il a été choisi pour les traitements thermiques, une température de 900°C pour le procédé de clinkerisation par mécanosynthèse.

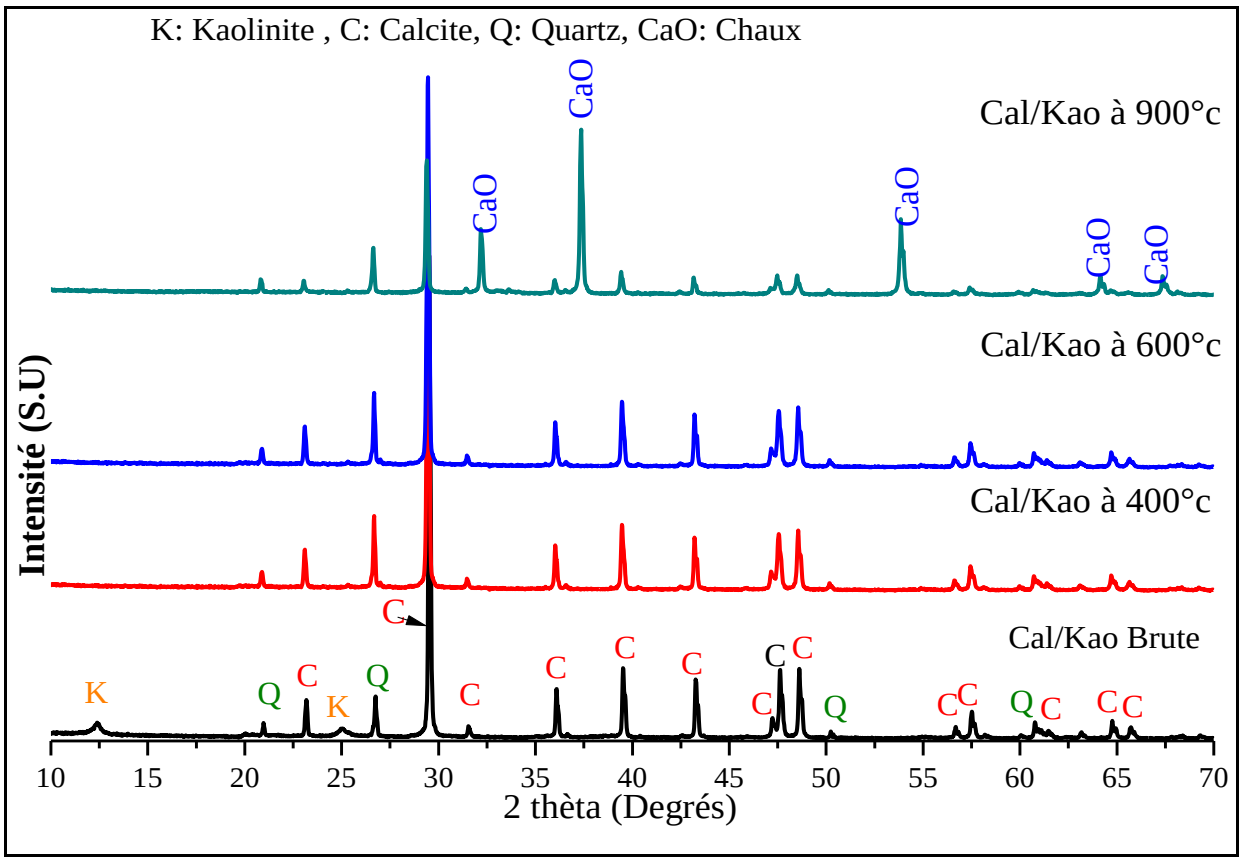


Figure 4. 1. Les *diffractogrammes d'un mélange « calcaire/kaolinite » en fonction de la température de chauffe utilisée.*

1.2. Analyses des résultats des clinkers équivalents

Dans cette étude, nous avons nommé Clinker équivalent A (Ciment équivalent A) pour le produit du processus de mécanosynthèse indirecte après 15 minutes de broyage et 1 heure de traitement thermique de 900°c. Pour le Clinker équivalent B (ciment équivalent B) est le produit à 1 heure de broyage et 1 heure de traitement thermique de 900°c. Les ciments équivalents produits sont le résultat du broyage classique de (50 tr/min pendant 10 min) des différents clinkers équivalents avec 5% wt de gypse.

Nous avons ensuite comparé les produits obtenus avec ce nouveau procédé avec un clinker de référence produit avec le procédé thermique actuel. Il est à noter que l'appellation de clinker équivalent est due à la présence des composés d'un clinker conventionnel (C_2S, C_3S, C_3A. etc.) dans le produit obtenu par la mécanosynthèse indirecte.

Les figures 4.2 et 4.3, montrent les diffractogrammes des différents clinkers produits par le procédé de clinkerisation par mécanosynthèse.

Le diffractogramme du clinker conventionnel montre qu'il est composé de divers composés tels que le silicate dicalcique « Bélite » (β-C_2S) Ca_2SiO_4 «PDF#00-061-0379» possédant une structure cristalline monoclinique, le silicate tricalcique « Alite » (C_3S) Ca_3SiO_5 «PDF#00-055-0738» possédant une structure cristalline triclinique, Aluminate tricalcique $Ca_3Al_2O_6$ « PDF#00-014-0693» possédant une structure cristalline cubique, Aluminoferrite tétracalcique aussi connu comme «Brownmillerite » (C_4AF) $Ca_4\ Al_2\ Fe^{2+}{}_3O_{10}$ « PDF # 00-010-0032 » possédant une structure cristalline orthorhombique et chaux CaO « PDF# 00-037-1497 » possédant une structure cristalline cubique.

Dans le diffractogramme du clinker conventionnel nous avons trouvé les pics de C_3S dans les positions 2θ suivantes: 14,91° (0 1 1), 25,44° (4 1 -3), 29,42° (3 2 -2), 30,07° (6 0 2), 32,16° (9 0 0), 32,58° (6 2 -2), 34,34° (3 2 2), 38,73° (9 2 -2), 43,07° (9 2 -4), 46,89° (-12 2 2), 51,69° (6 2 -6), 56,48° (-15 2 2), 60,66° (3 4 -4), 62,29° (9 4 0), 63,62° (9 4 -4). En ce qui concerne les pics de C_2S, nous les avons trouvés dans les positions 2θ suivantes : 31,16° (1 3 1), 31,78° (1 1 3) 34,83° (-1 3 2), 35,90° (-2 3 1), 41,24° (0 4 2), 45,82° (2 1 4). Nous avons trouvé des pics de C_3A dans les positions 2θ suivantes : 21,78° (3 2 1), 25,43° (331), 33,19° (4 4 0), 47,66° (8 0 0). Nous avons trouvé les pics de C_4AF dans les positions 2θ suivantes : 12,19° (0 2 0), 34,83° (0 5 1), 44,16° (1 6 1), et en ce qui concerne les pics de CaO, nous les avons trouvés dans les positions 2θ suivantes : 67,43° (2 2 2).

D'après les résultats obtenus par des analyses DRX sur le clinker produit par clinkérisation classique, nous avons trouvé la présence d'un certain nombre de pics de C_3S « Alite », C_2S « Bélite » et aussi d'Aluminate tricalcique qui représentent les principaux réactifs pour les différentes réactions d'hydratation les conduisant au durcissement des matériaux cimentaires. Nous avons aussi observé la faible présence de la chaux, ce qui montre que cette dernière produite par la réaction de décarbonatation de la calcite a été consommée à très grande échelle pendant les réactions de clinkérisation (cuisson de la farine).

En ce qui concerne les 2 clinkers A et B présentés sur la figure 4.2, ces 2 clinkers ont été produits par un broyage de 15 min pour le (A) et d'une heure pour le (B) et ensuite avec un traitement thermique de 900°C pendant 1h pour les 2 produits broyés.

Grâce à ce procédé de « Mechanically activated annealing», nous sommes arrivés à produire un clinker avec des températures bien plus faibles qu'avec le procédé de clinkérisation classique. Lors de notre analyse de ces 2 clinkers par DRX, nous avons obtenu les mêmes phases cristallines que celles trouvées dans le clinker classique. Cependant, des différences entre les deux types de clinkers produits avec les différents procédés ont été observés sur de nombreux pics et l'intensité des phases cristallines.

Nous avons observé l'apparition des différents pics de C_3A dans les 2 clinkers produits par le nouveau procède dans les positions 2θ suivantes : 14,20° (2 1 1), 17,42° (2 2 1), 19,29° (3 1 1), 20,97° (2 3 0), 26,76° (4 2 1) et nous avons aussi remarqué que les 2 pics de C_3A que nous avons trouvés dans le clinker conventionnel avaient une intensité plus importante dans nos clinkers équivalents dans les positions suivantes : 33,19° (4 4 0), 47,66° (8 0 0). En ce qui concerne la phase C_3S, nous avons remarqué l'apparition des pics dans les positions 2θ suivantes : 23,92° (6 1 -2) qui n'était pas présente dans le clinker classique. Cependant nous avons constaté l'absence des pics suivants : 29,42° (3 2 -2) (présent dans le clinker A et absent dans le clinker B), 30,07° (6 0 2), 38,73° (9 2 -2), 43,07° (9 2 -4) (présent dans le clinker A), 51,69° (6 2 -6) (présence à très faible intensité dans le clinker B), 56,48° (-15 2 2), 62,29° (9 4 0). En ce qui concerne la structure C_2S nous avons constaté l'absence du pic 34,83° (-1 3 2), où nous avons observé la présence d'un pic à 39,58 (3 2 1). Le pic 41,24° (0 4 2) et le pic 45,82° (2 1 4) étaient présents dans les 2 clinkers mais à une plus faible intensité.

La présence de ces pics est une preuve que le procédé de clinkerisation par mécanosynthèse permet de produire un clinker, mais ce que l'on constate c'est que l'alite et la bélite sont moins présentes dans les 2 clinkers équivalents. Ce qui est problématique pour le durcissement des

ciments produits avec ces clinkers, car les produits des réactions d'hydratation (C-S-H) responsables du durcissement sont issus de ces 2 structures. Le second problème que l'on constate la présence de chaux (CaO) en quantité non-négligeable. La présence de la chaux a été constatée par apparition des pics 37,37° (2 0 0), 53,90 (2 2 0), 64,21° (3 1 1), et le pic 67,42° (222) avec une plus grande intensité. Cette présence de chaux en grande quantité confirme la première observation faite plus haut sur la faible présence des structures Alite et Bélite qui sont les constituants principaux du clinker.

À partir de ces observations, on constate que ce procédé de clinkerisation par mécanosynthèse permet la production des différentes structures tels que l'alite, bélite, aluminate tricalcique et Aluminoferrite tétracalcique qui sont les constituants principaux du clinker. Cependant, les paramètres que nous avons utilisés pour la production des clinkers ne semblent pas être optimaux car on observe la présence de CaO en grande quantité.

Cette première investigation qualitative des phases cristallines produites par ce procédé a montré une certaine efficacité, c'est pour cela qu'il est nécessaire dans un premier temps de quantifier avec précision les phases cristallines des clinkers (quantification des phases par la méthode de Rietveld), travailler sur la méthode de cuisson utilisée qui peut s'avérer inefficace et aussi la méthode de refroidissement.

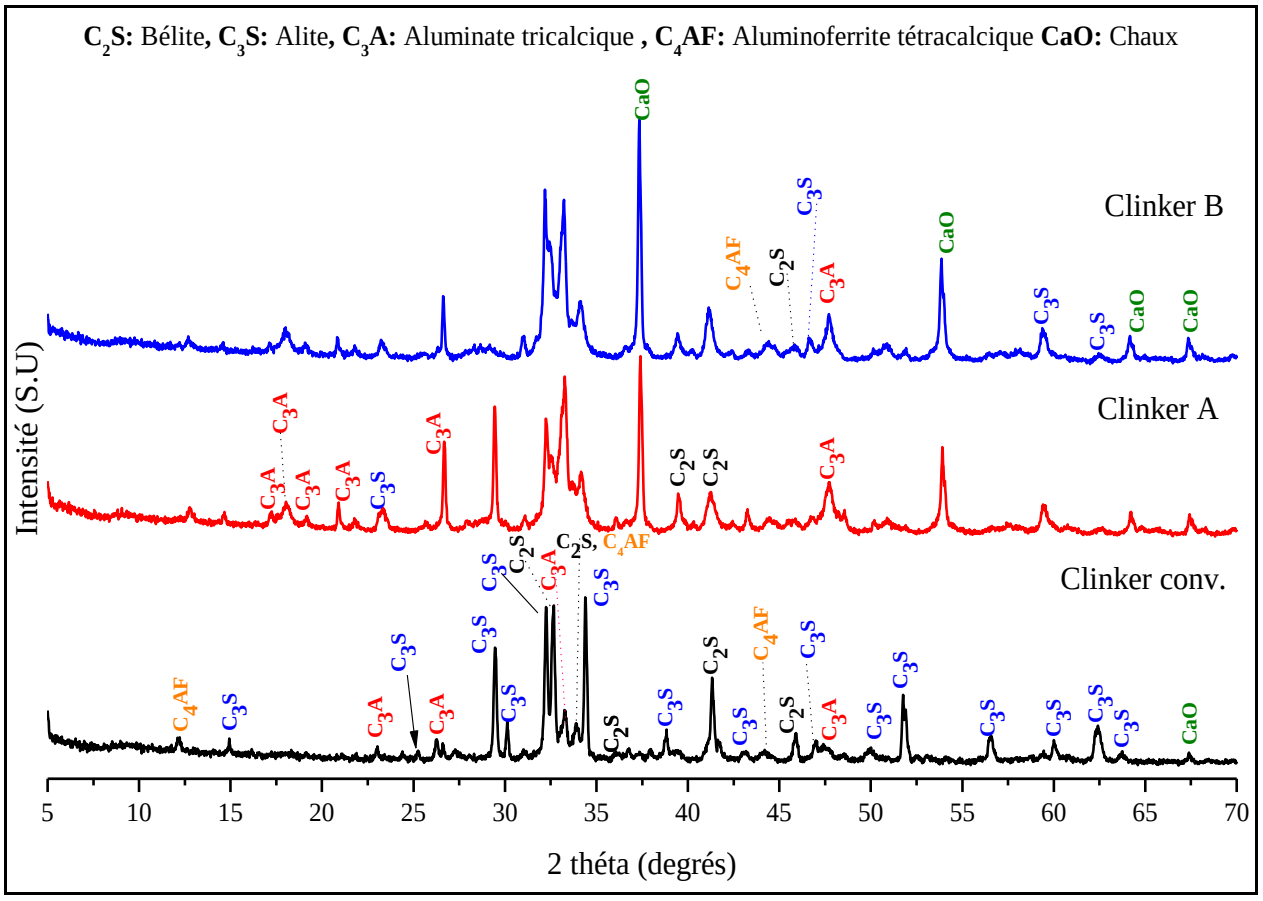


Figure 4.2. Diffractogrammes des 2 clinkers équivalents produits par mécanosynthèse indirecte et d'un clinker conventionnel.

Sur la figure 4.3, nous présentons les clinkers produits avec les mélanges « calcaire/kaolinite » broyés avec et sans PCA et traité thermiquement à 900°C pendant 1 heure.

Les mélanges « calcaire/kaolinite » nécessaires pour la fabrication de ces clinkers ont été broyés pendant 5, 10 et 15 min et la quantité de PCA (Éthanol) utilisée était de 0 ou 1% wt. Les protocoles de traitement thermique et de refroidissement étaient similaires pour tous les clinkers équivalents produits.

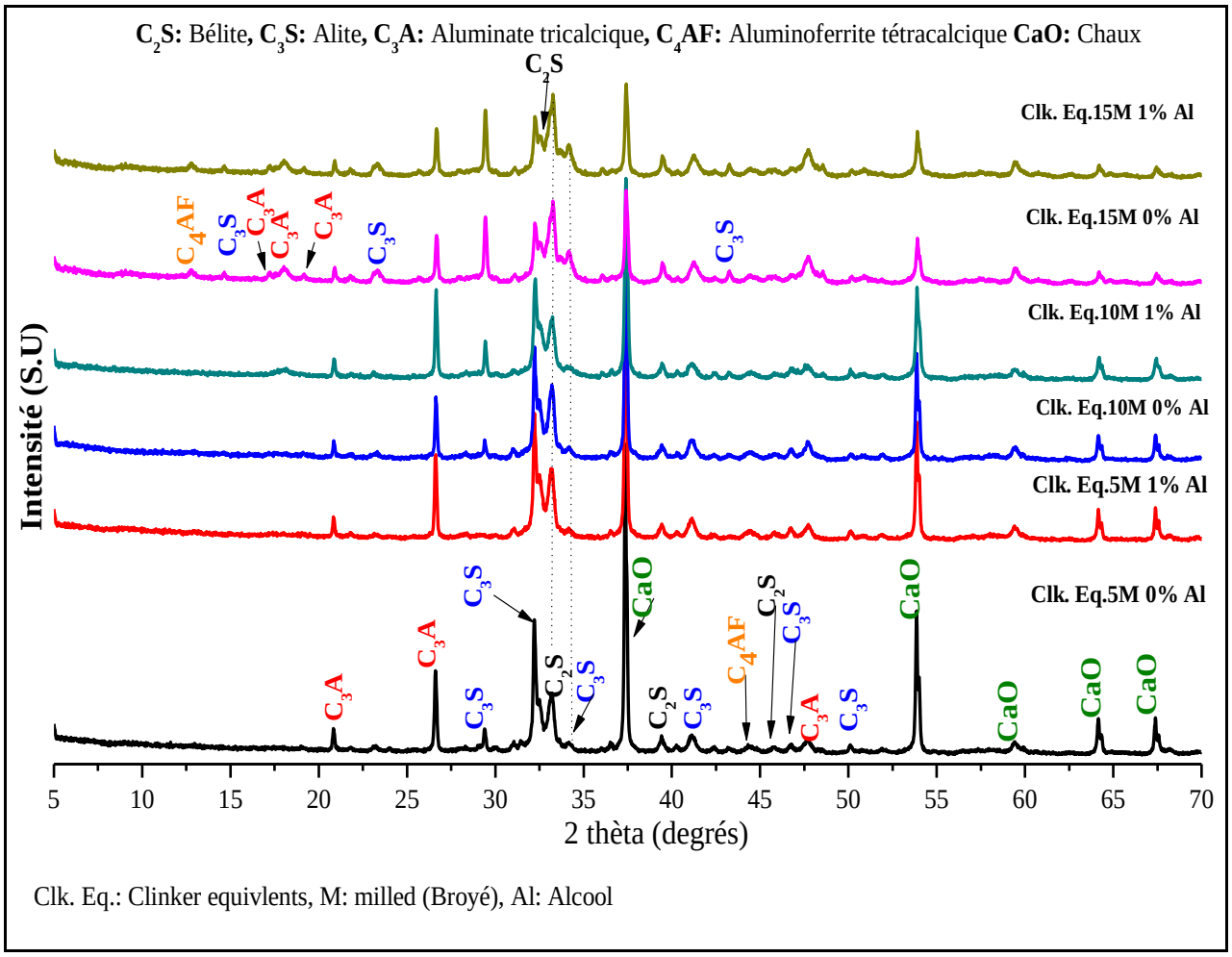


Figure 4.3. *Les diffractogrammes des clinkers équivalents en fonction du broyage effectué (5, 10 ou 15 min de broyage avec ou sans PCA).*

Nous observons dans la figure 4.3 que quel que soit le temps de broyage utilisé avant le traitement thermique, les phases cristallines principales du clinker (Alite, bélite, Aluminate tricalcique, Aluminoferrite tétracalcique) ont été produites par ce procédé de clinkerisation par mécanosynthèse, même pour les durées les plus faibles.

L'analyse qualitative des diffractogrammes de DRX des différents clinkers montre que l'activation mécanique pour une durée de 10 minutes et plus permet l'obtention de plus de pics avec une forte intensité pour les phases C_2S, C_3S et C_3A. Cette présence des pics peut se traduire par plus de production de l'alite, de la bélite ainsi qu'Aluminate tricalcique et aussi une forte consommation de la CaO.

En ce qui concerne les structures cristallines C_3A, on observe l'apparition des pics 14,20° (2 1 1), 17,42° (2 2 1) et 19,29° (3 1 1) pour les mélanges « calcaire/argile » broyés pendant 15min.

Pour la structure C_4AF, on observe que le pic 12,19° (0 2 0) apparait pour le mélange « Calcaire/argile » broyé pendant 15 min.

De ces observations on peut dire que les clinkers produits avec un broyage inférieur à 15 min ne sont pas les meilleurs clinkers produits. Nous sommes arrivés à cette conclusion à cause de la faible présence de structure telles que l'alite et la bélite dans ces clinkers et la forte présence des chaux. Dans ce cas aussi nous devrions aussi faire une quantification des phases produites pour avoir une meilleure appréciation de l'efficacité de ce procédé.

1.3. Analyses des résultats des ciments équivalents

La figure 4.4 présente les résultats de l'analyse DRX du ciment commercial (CEM I) et des 2 ciments produits à partir des clinkers équivalents A et B que nous avons produits (15 min de broyage (A) et 1 heure de broyage (B)). Ces clinkers étaient broyés à une vitesse de 100 tr/minutes pour une durée de 5 minutes (équivalent un broyage classique) après l'ajout de 5% d'anhydrite afin de de bien mélanger ces 2 matériaux.

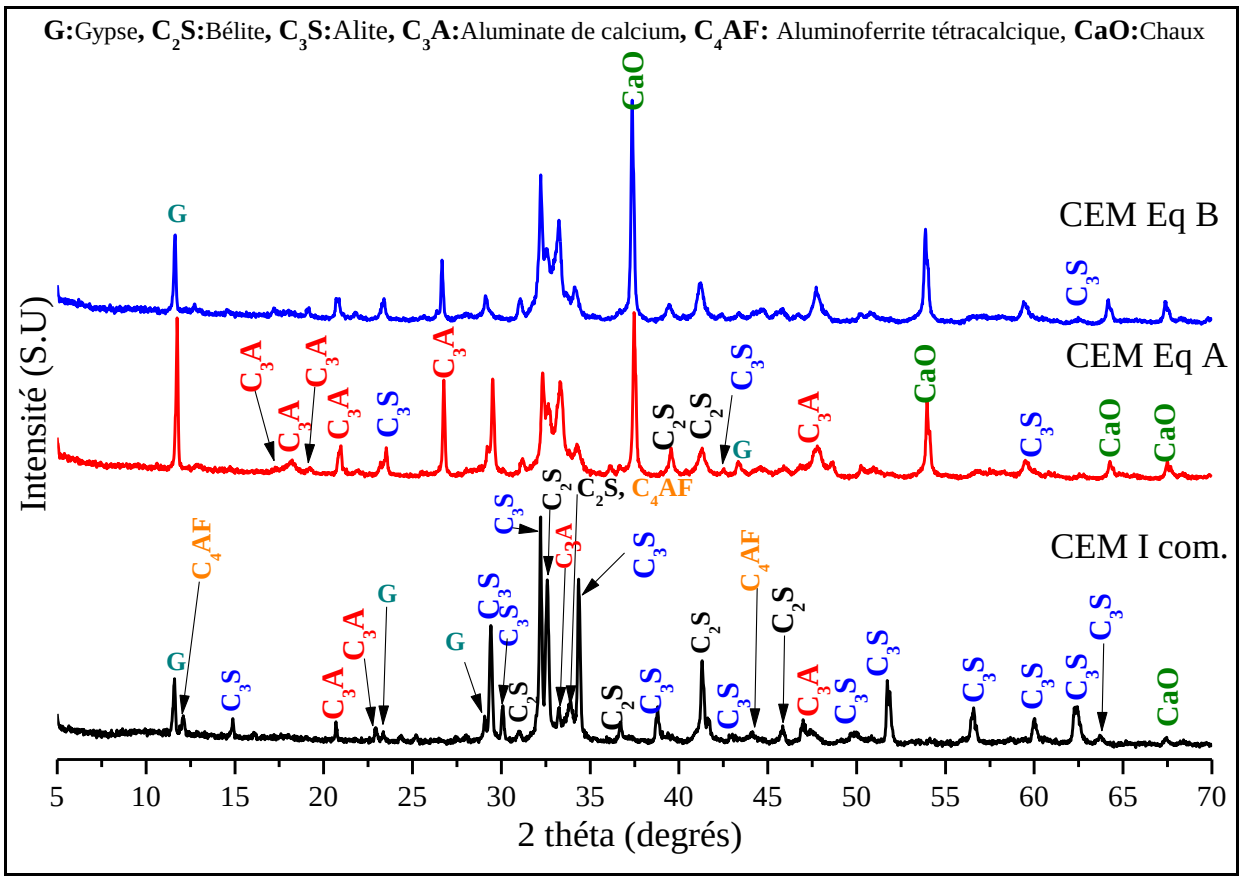


Figure 4.4. Les diffractogrammes des 2 ciments equivalents produits et d'un ciment I conventionnel.

Concernant le ciment comercial CEMI, nous avons trouvé les mêmes phases cristallines telles que l'Alite (C_3S), la bélite (C_2S), l'aluminate tricalcique (C_3A) et

l'aluminoferrite tétracalcique (C_4AF) du clinker conventionnel. La phase cristalline du gypse qui possède un système cristallin monoclinique ($CaSO_4 \cdot 2H_2O$) (PDF # 00-006-0046) est trouvée dans les positions suivantes : 11,70 (0 2 0), 23,47 (0 3 1), 29,19 (-1 4 1).
L'analyse des diffractogrammes des 2 ciments équivalents révèle la présence des mêmes phases cristallines que pour les clinkers équivalents (C_3S, C_2S, C_3A, C_4AF). Par contre, nous avons observé des pics de gypse dans les postions 2θ : 11,70 (0 2 0) et 43,50 (-1 2 3). Ces derniers pics n'ont été observés que dans le cas des clinkers equivalents.

1.4. Analyses Spectroscopie Infrarouge

Des anlayses de spectroscopie infrarouge sont présentés figure 4.5. L'analyse du spectre FTIR du clinker conventionnel a montré la présence de plusieurs pics relatifs à des liaisons Si-O qui peuvent correspondre à la présence d'Alite (C_3S) ou de bélite (ß-C_2S), ce qui a également été confirmé par analyse de diffraction aux rayons X. Les pics relatifs à une liaison (Si-O) ont été trouvés dans la bande d'adsorption à 846, 1070, 1205, 1250 cm^{-1}.
Nous avons également trouvé un pic relatif à la présence d'aluminate (C_3A), confirmé par analyse DRX. Le pic correspondant à une liaison (Al-O) a été trouvé dans la bande d'adsorption 861 cm^{-1}. L'analyse de ce spectre FTIR révèle aussi la présence d'un pic correspondant à la ferrite (C_4AF), ce que confirme l'analyse DRX. Le pic correspondant à une liaison (Fe-O) trouvé dans la bande d'adsorption 700 cm^{-1}. Nous avons aussi trouvé des pics correspondant à une présence de carbonate de calcium ($CaCO_3$). Nous avons observé la présence de 2 pics relatifs à des liaisons (C-O) dans les bandes d'absorption 1400 et 1450 cm^{-1}. L'analyse spectroscopique révèle enfin la présence d'eau résiduelle dans le clinker, les pics correspondant à des liaisons (-OH) se trouvent dans les bandes d'absorption 2000, 2150, 3680 cm^{-1}. [141,142]

L'analyse par FTIR des clinkers équivalents (clinker eq. A - (broyé 15min) et le clinker eq. B - (broyé 1h)) a confirmé la présence de certains composés trouvés par diffraction des rayons X tels que la ferrite (C_4AF) observée, dans la bande d'absorption à 700 cm^{-1}. Ce pic est plus important pour le clinker conventionnel et le clinker eq. A.
La bande d'absorption Si-O à 912 cm^{-1}, 992 cm^{-1}, 1080 cm^{-1} et 1250 cm^{-1} pour les deux clinkers équivalents A et B révèle la présence des structures types ß-C_2S ou C_3S [142,143]. Une large bande entre 1360 et 1568 cm^{-1} peut être reliée au carbonate de calcium ($CaCO_3$) correspondant à une liaison (C-O) et à deux bandes d'absorption à 876 cm-1 (observées seulement dans les 2 clinkers équivalents A et B) et 712 cm^{-1} (observées dans les 3 clinkers). Nous avons également

observé une bande d'adsorption (Al-O) à 861 cm^{-1} qui correspond à la présence d'aluminate (C_3A)[142,143].

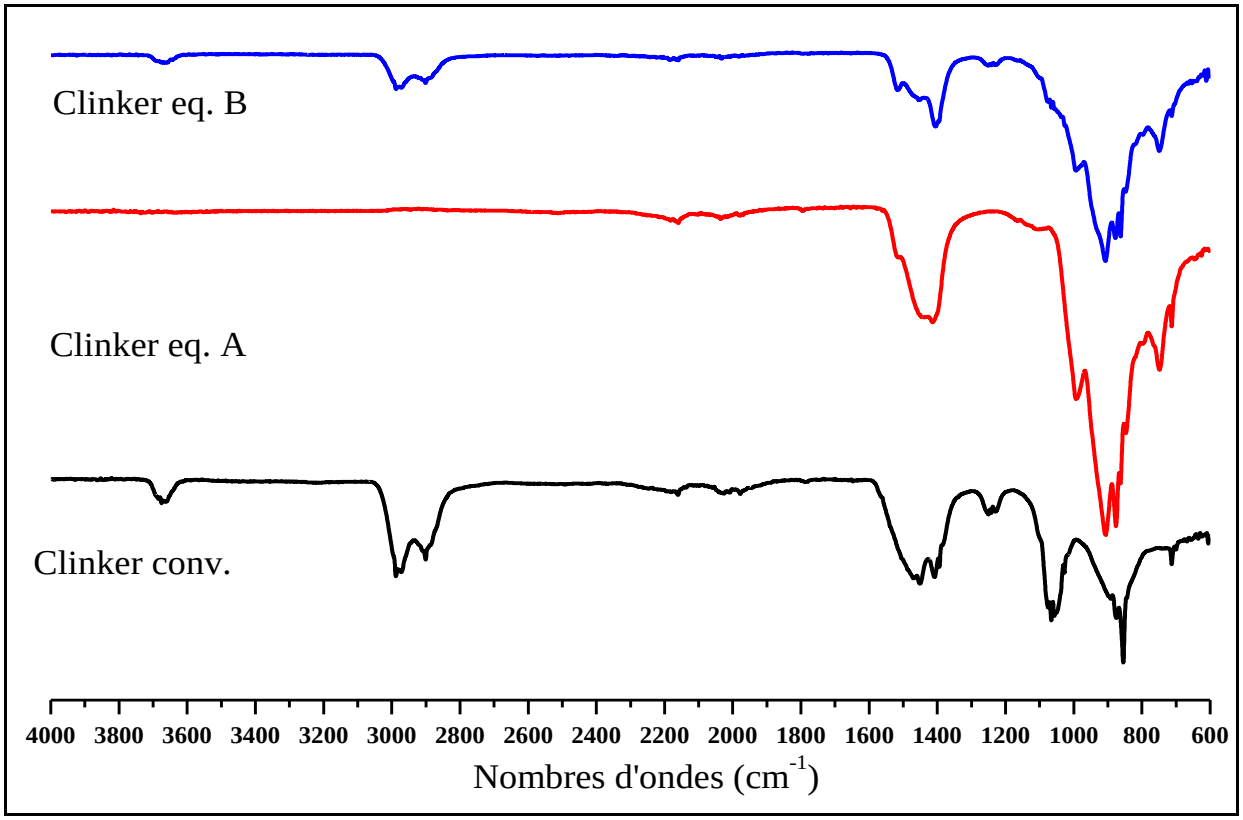


Figure 4.5. Spectre infrarouge des clinkers équivalents et d'un clinker conventionnel.

Tableau 4.1. Affectation des pics FTIR de clinkers

Phases Cristallines	Nombres d'ondes (cm^{-1})
ß-C_2S ou C_3S (Si-O)	846, 912 ,992,1025, 1025,1250, 2850.
$CaCO_3$ (C-O)	712,880,1400, 1450
C_3A (Al-O)	861
C_4AF(Fe-O)	700
H_2O(O-H)	2000,2150, 3680

1.5. Détermination de la surface spécifique des ciments équivalents par perméabilité Blaine et BET

En général, la surface spécifique (SSp) du ciment disponible dans le commerce a une valeur comprise entre 0,25 et 0,6 m²/g (mesurée par la perméabilité Blaine) [144].

Tableau 4. 2. Les SSp des ciments A et B mesuré par la BET et par la méthode de Blaine

	SSP (BET) (m²/g) (±0,9)	SSP (Blaine) (m²/g) (±0,4)
CIMENT EQ. A	8,4523	1,221
CIMENT EQ. B	8,0991	0,7562

Nous avons résumé dans le tableau 4.2 les résultats des différentes mesures de surface spécifique par perméabilité Blaine et par BET. Nous observons que la finesse des deux ciments équivalents est plus élevée que celles des ciments conventionnels. Cette surface spécifique élevée est due au processus de broyage.

Ce que l'on observe aussi c'est que la SSp du Ciment eq. A (broyage 15 min) est inférieure à celle du ciment eq. B (broyage 1h) ce qui peut être dû à un phénomène de soudage à froid qui se produit pendant le processus de mécanosynthèse. Ce phénomène a pour effet d'agglomérer certaines particules, ce qui entraine la réduction de la surface spécifique des poudres.[25,38,41].

2. Procédé de mécanosynthèse indirecte sur des mélanges laitiers/argile

Dans cette partie, nous avons testé le procédé de mécanosynthèse pour la production de clinker à base d'un mélange laitier/argile.

Notre choix c'est porté sur le laitier, car en tant que coproduit industriel (rejet issu de l'industrie sidérurgique), il serait avantageux de pouvoir le recycler en l'introduisant dans le procédé de fabrication de clinker. Le laitier a une composition chimique proche des ciments.

Il s'agit ici d'une étude préliminaire qui a pour objectif d'évaluer le potentiel de l'utilisation de la mécanosynthese indirecte sur les laitiers. Pour cette étude, nous avons utilisé 3 laitiers différents. Les deux premiers étaient des laitiers amorphes, le LHF, un laitier granulé que nous avons broyé classiquement avant utilisation (50 tr/min pendant 10 min) et le LHFB, un laitier amorphe qui est broyé finement avant commercialisation (Ecocem), le 3ème laitier est un laitier cristallin qui a été concassé et broyé avant utilisation.

L'argile utilisée dans le mélange était de la kaolinite et le mélange laitier / kaolinite a été utilisé avec deux proportions différentes, la 1ère contenait 80 % wt de laitier et 20% de kaolinite et la 2nde 70% wt de laitier et 30% de kaolinite. Le PCA utilisé était de l'alcool (Éthanol) et la durée de broyage choisie était de 15 min comme pour la clinkerisation par mécanosynthèse à base de calcaire.

À partir des différents résultats que nous avons trouvés lors de l'utilisation des différents laitiers et de l'argile avec le procédé de mécanosynthèse, nous avons constaté que les paramètres que nous avons utilisés ne sont pas suffisant pour la production des éléments dont nous avons besoin dans un clinker.
Donc il est nécessaire de faire d'autres essais en modifiants les paramètres (temps de broyage, température de cuisson, temps de cuisson, refroidissement …etc.). (Voir détails de cette étude dans l'annexe E)

3. Conclusions partielles

Le procédé de clinkérisation par mécanosynthèse est une solution que nous proposons pour répondre aux problématiques environnementales liées aux émissions de CO_2.

Grâce à la mécanosynthèse, le traitement thermique nécessaire pour la production de clinker équivalent a été obtenu à une température de 900°C inférieure à celle d'un clinker traditionnel. La possibilité de produire un clinker à partir d'un mélange de calcaire et d'argile a été démontrée. Nous avons pu produire les phases indispensables au clinker telles que l'alite C_3S, la bélite C_2S, l'aluminate tricalcique C_3A et les ferro-aluminate tétracalcique C_4AF. Néanmoins, leur proportion dans le clinker reste faible.
Un autre aspect de notre procédé est la production de chaux qui peut être nuisible au clinker que nous avons produit et cela montre que notre procédé n'est pas encore optimal. Cette étude doit être poursuivie pour permettre d'optimiser au mieux le procédé.

Ces résultats sont encourageants mais on doit encore continuer cette étude afin d'optimiser au mieux ce procédé. La quantité importante de CaO résiduelle dans les clinkers équivalents est un inconvenant, donc il serait judicieux de trouver une solution pour ça.
Il serait aussi intéressant de quantifier plus précisément les composés produits afin d'avoir une meilleure idée sur le procédé et son efficacité. Et une étude sur la consommation énergétique et l'impact environnemental de ce procédé est aussi nécessaire.

Chapitre V

Procédé de Géopolymerisation Par Mécanosynthèse directe

Les géopolymères sont des liants minéraux, pouvant être utilisés dans le domaine de construction. Pour le moment, leur utilisation n'est pas très répandue, à cause de plusieurs aspects tels que le manque de données sur leur durabilité, l'utilisation de produits chimiques nécessaires à leur fabrication, les faibles résistances mécaniques obtenues si on ne procède pas au traitement thermique et étuvages, et la grande réactivité des pâtes géopolymères qui nuit à leur maniabilité.

Dans cette partie, nous avons utilisé la mécanosynthèse afin de produire des géopolymères. Ce procédé peut être considéré comme un procédé de mécanochimie dans le contexte où on peut provoquer les réactions types géopolymères sur les produits prés à l'emploi. Cette provocation de ces réactions chimiques peut se prononcer par une amorphisation ou par changement de structure (formation de solution solide). Dans ce procédé, des coproduits utilisés comme sources d'aluminosilicates (cendres volantes, laitiers, métakaolinite, etc.) et des activateurs chimiques (metasilicates de soude, hydroxyde de soude, hydroxyde de calcium…etc.) sont broyés ensemble. Le broyage peut être de courte durée avec une simple activation mécanique ou de longue durée en fonction des conditions de broyage.

L'objectif de cette technique est de permettre l'élaboration des produits des géopolymères qui auraient seulement besoin de l'ajout d'eau pour devenir un liant géopolymères. Ce qui évitera une utilisation de produits chimiques à haute concentration sur site et qui peut présenter un certain risque sur chantier.

1. Géopolymères produits à base de métasilicates de soude et d'hydroxyde de soude

1.1. Produits géopolymères élaboré par mécanosynthèse

Nous avons utilisé dans cette étude du métasilicate de soude (Na_2SiO_3) comme activateur chimique en plus de l'hydroxyde de sodium (NaOH). Les proportions utilisées étaient de 70% de coproduits et 30% d'activateurs chimiques (27% de métasilicate de soude et 3% d'hydroxyde de soude) et le mélange était broyé à différents temps de broyage. Le choix de la formulation est basé sur ce nous avons trouvé dans la littérature concernant les géopolymères classiques [71,88,145–148]. Pour les cendres volantes, les temps de broyage étaient 3, 7 et 15min. Pour le dernier produit géopolymères à 15 minutes de broyage, nous avons obtenus une pâte dense (figure 5.2) et des résidus de poudres ou le diffractogramme a été présenté sur la figure 5.1.

Pour le laitier, nous avons préparé 3 poudres géopolymères et les temps de broyage étaient de 3 et 5 min. Nous présentons sur les figures 5.1-3, les diffractogrammes des poudres géopolymères produites par mécanosynthèse.

Sur la figure 5.1, nous présentons les diffractogrammes des poudres géopolymères à base de cendres volantes. Le diffractogramme des cendres volantes brutes utilisées est composé de quartz cristallisé (SiO_2) sous forme hexagonale « PDF 00-005-0490 », de mullite $3Al_2O_3$, $2SiO_2$ correspond à la structure orthorhombique « PDF # 01-074-4145 » et aussi de magnétite Fe_3O_4 sous forme orthorhombique « PDF# 01-082-1239 ».

Concernant les poudres géopolymères à base de CV + NaOH + Na_2SiO_3, nous observons l'apparition de pics de sodium silicate « PDF# 01-086-1316 » (Na_2 Si (Si_3O_9)) pour 3 minutes, 5 minutes et 15 minutes de broyage (résidus en poudre pour les 15 minutes). Nous avons observé aussi que les pics de quartz, de mullite et de magnétite sont encore présents dans les poudres de géopolymères produites à base de cendres volantes. Nous observons cependant que ces pics ont tendance à se décaler et à baisser d'intensité. Ces modifications peuvent être dues au broyage à haute énergie qui a tendance à amorphiser ou changer la structure des différents composés, comme dans le cas la magnétite observé dans le chapitre III et dans d' autres études [38].

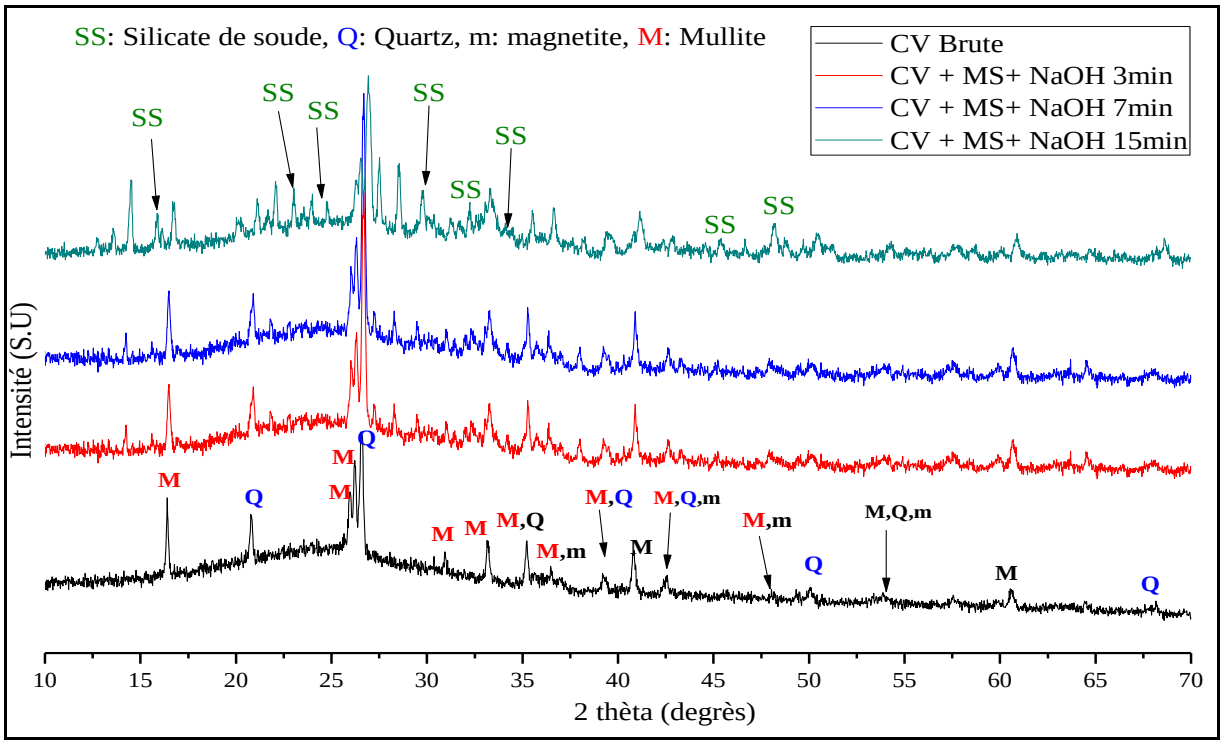


Figure 5. 1. Diffractogrammes des différentes poudres géopolymères à base de cendres volantes produites par mécanosynthèse (Na_2SiO_3+NaOH).

Sur la figure 5.2, nous montrons le diffractogramme de la pâte de géopolymères préparée à partir de CV, Na_2SiO_3 et NaOH broyée pendant 15 min de broyage, Dans cette pâte on observe du halo (bande de diffuse) avec quelques pics de mutile et de quartz. Le halo qui est signe d'amorphisation de produit géopolymère est borné de l'angle 7.5° à 40°. Il est à noter que cette pâte a un comportement élastique comme du chewing-gum. Ce qui peut donner à cette formulation des applications diverses surtout dans le domaine de la fabrication additive.

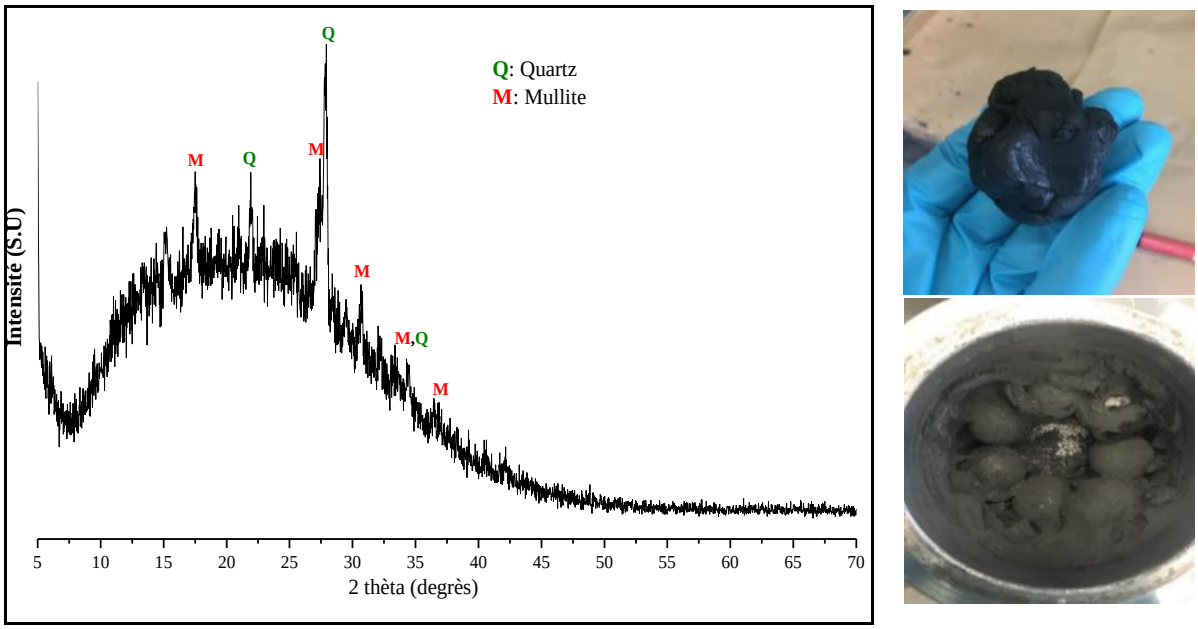


Figure 5.2.Diffractogramme et photo de la pâte obtenue après broyage (CV+ Na_2SiO_3+NaOH) pendant 15min

Sur la figure 5.3, nous présentons les diffractogrammes des différentes poudres géopolymères à base de laitier. Ces poudres ont été préparées avec ajout de métasilicates de sodium (Na_2SiO_3) et d'hydroxyde de sodium. Pour des durées de 3 et 5 min et ajout de 2% de PCA. Des durées de broyage plus faibles que pour les cendres volantes ont été choisies, car les phénomènes d'agglomération des poudres géopolymères étaient tellement importants, et une durée de broyage supplémentaire est inefficace voire impossible à réaliser car les poudres devenaient alors très compactes.

La figure 5.3, montre le diffractogramme du laitier (Ecocem) brut utilisé est complètement amorphe. À partir des diffractogrammes des poudres géopolymères, nous avons remarqué la présence de 2 composés : le premier est le sodium silicate hydrate (Na_2 Si O_3. $5H_2O$) « PDF# 00-016-0839 » et le second est le sodium hydrogène silicate hydrate (Na_3 H Si O_4.$5H_2O$) « PDF# 00-036-0061 ». La production de ces 2 composés est due à l'ajout des métasilicates de soude et de l'hydroxyde de soude et on n'observe aucun changement lié au temps de broyage ou à l'utilisation ou non d'agents de contrôle de broyage.

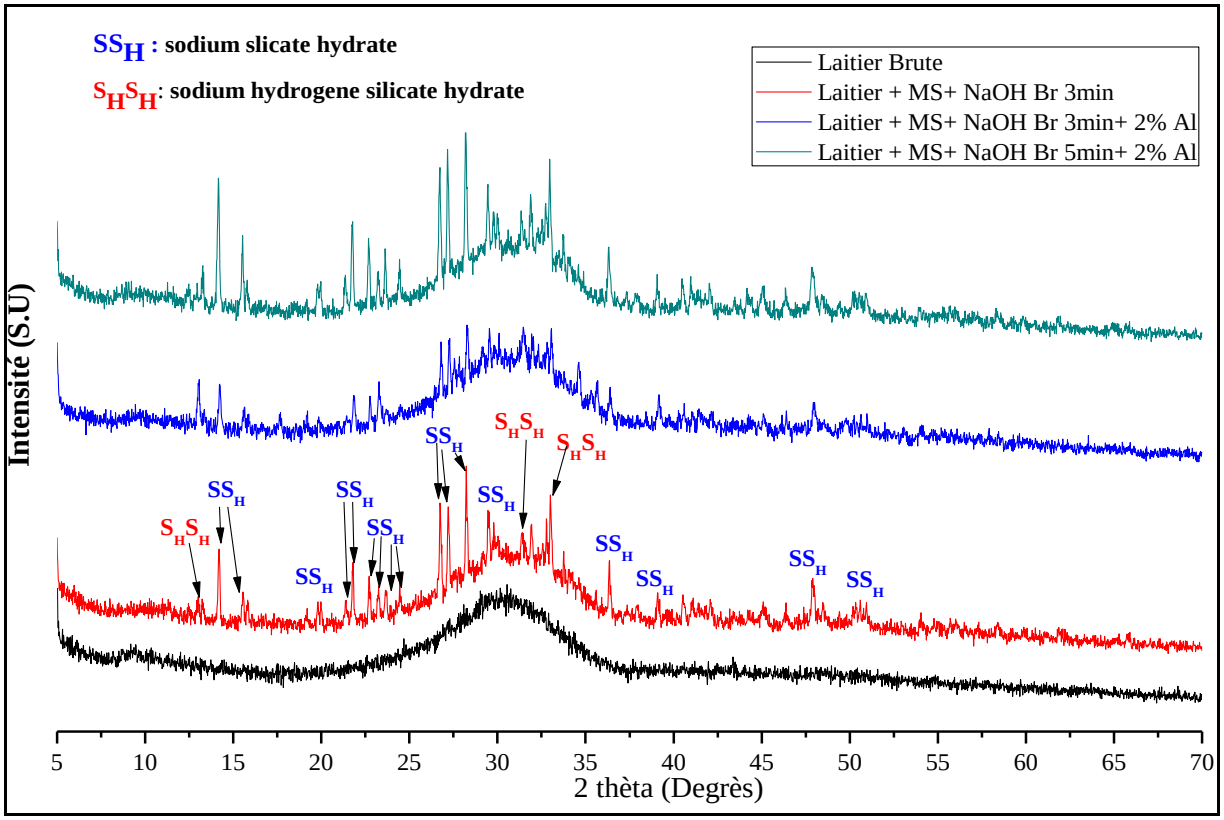


Figure 5.3.Diffractogrammes des différentes poudres géopolymères à base de laitier produits par mécanosynthèse (MS+NaOH).

1.2.Liants géopolymères

Nous avons utilisé les différentes poudres géopolymères pour la fabrication de pâtes géopolymères avec ajout d'eau. La quantité d'eau ajoutée est un paramètre très difficile à contrôler à cause de la très grande réactivité de ces poudres géopolymères. En effet, la pâte durcit très rapidement (moins de 5 min après l'ajout d'eau), ce qui nuit grandement à la maniabilité de la pâte.

Après mélange des poudres avec l'eau, les pâtes sont mises dans des moules en polystyrène pour la fabrication d'éprouvettes rectangulaires de taille 4*4*16 cm. Les moules sont entreposées dans une enceinte climatique à une température de 20°C et HR de 50% pour des durées de 7 et 28 jours.

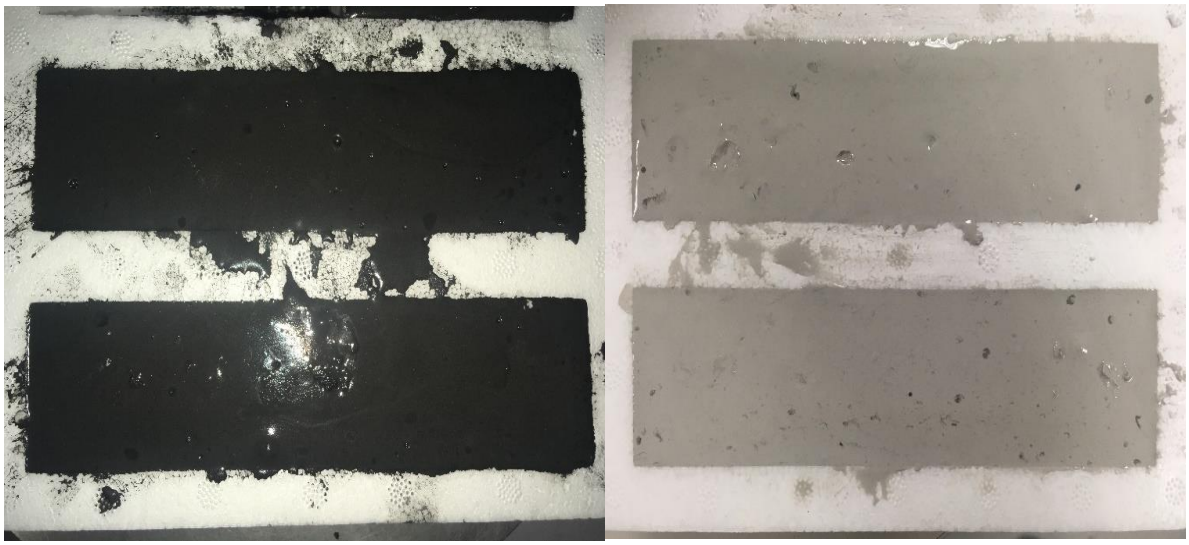


Figure 5.4. Photos des préparations de pâtes géopolymères. (à gauche) à base de CV, (à droite) à base de laitier.

a) Cendres volantes

Dans cette partie, nous présentons les résultats des essais mécaniques (flexion et compression) des géopolymères à base de cendres volantes.

Dans le tableau 5.1, nous présentons les résultats des essais de flexion à 3 points et de compression simple à 7 et 28 jours.

Nous remarquons que les valeurs de résistance sont très disparates. Pour les 2 premières pâtes (broyées à 3 et 7 min), les résultats à 7 et à 28 j de cure sont très faibles. Les essais de flexion étaient impossibles à réaliser à 7 jours à cause de la fragilité des pâtes géopolymères.

Les valeurs de résistance obtenues pour la pâte préparée avec une poudre de géopolymères broyée pendant 15 min étaient d'un autre niveau. Les valeurs de la résistance à la flexion étaient de 5,8 et 6 MPa pour 7 et 28 jours, alors que pour la compression simple nous avons obtenu 27,15 et 30,05 MPa à 7 et 28 jours de cure respectivement. Ces valeurs de résistance à la flexion et à la compression sont du même ordre de grandeur que celles d'une pâte cimentaire préparée avec un ciment CEMII.

À partir de ces résultats, on peut dire que quelle que soit la durée de broyage, l'évolution des performances mécaniques entre 7 et 28 jours reste très faible.

Tableau 5. 1. Résultats des résistances à la flexion et à la compression des pâtes à base de CV à 7 et 28 jours de cure (P : pates, MGP : géopolymerisation par mécanosynthèse)

	7 Jours		28 Jours	
Types de géopolymères	Flexion (MPa)	Compression (MPa)	Flexion (MPa)	Compression (MPa)
P. MGP CV 3min	N/D	1,002 ±0.2	0,5 ±0.2	1,5±0.4
P. MGP CV 7 min	N/D	1,3 ±0.3	0,9±0.2	2,2±0.3
P. MGP CV 15min	5,8± 0.5	27,15 ± 1.0	6,0±0.5	30,05 ± 1.2

Dans l'étude de Marjanović et al.[98], les auteurs ont utilisé différentes cendres volantes broyées pendant 15 min afin de produire des mortiers géopolymères avec un mélange des solutions liquides d'hydroxyde de sodium et de silicate de sodium pour l'obtention d'un géopolymère par la méthode classique. Ces mortiers ont été étuvés à 95°C pendant 4h. Les auteurs ont montré que l'utilisation des cendres volantes broyées ont un effet bénéfique sur les performances mécaniques des mortiers géopolymères. Pour les CV non broyées, les valeurs de la résistance à la compression simple Rc étaient < 5 MPa. Lorsque ces CV ont été utilisées après broyage, les Rc ont connu une augmentation très significative (entre 50 et 70 MPa). Dans l'étude de Kumar et al [45] , les auteurs ont étudié l'effet du temps de broyage des cendres volantes broyées sur les performances mécaniques des pâtes CV géopolymères obtenues par voie classique. Ils ont trouvé que le temps de broyage avait un effet positif sur les performances mécaniques et ils ont montré qu'un broyage de 45 min des cendres volantes donnait une résistance à la compression de 37 MPa à 28 j de cure à température ambiante. Ces résultats sont assez similaires à ceux que nous avons obtenus à 15 minutes de broyage avec produit géopolymères sans étuvage. Ils ont observé aussi qu'un traitement thermique à 60°C pendant 4h sur les pâtes géopolymères (CV broyée pendant 45min) était aussi très efficace pour augmenter ces Rc jusqu'à 47 MPa, et pour des cendres volantes broyées pendant 90 min, une résistance à la compression de 67 MPa a été obtenue. D'après ces résultats il est clair que les traitements thermiques sont très efficaces pour augmenter les performances mécaniques.

Dans l'étude de Guo et al. [149] les auteurs ont produit différentes pâtes de géopolymères à base de cendres volantes en faisant varier le ratio SiO_2/Na_2O (M) du mélange (NaOH et silicate de soude) et en faisant aussi des traitements thermiques à 75°C de 4 à 24h. Les résultats de cette étude ont permis de montrer que le ratio SiO_2/Na_2O avait un effet significatif sur les performances mécaniques des pâtes. Le ratio M = 1,5 a été le meilleur avec des résistances à la compression de 35 MPa et 65 MPa à 3 et 28 jours de cure respectivement. L'utilisation du ratio M = 1,5 et le traitement thermique à 75°C ont donné les meilleurs résultats.

Cette étude a également montré que l'amélioration des performances mécaniques a été accélérée.

Sur la figure 5.5, nous présentons les diffractogrammes des pâtes géopolymères préparées à base de poudres géopolymères obtenues par mécanosynthèse. Nous avons observé que ces diffractogrammes sont assez similaires.

Nous observons la présence de quartz cristallisé (SiO_2) sous forme hexagonale « PDF 00-005-0490 », et aussi de mullite $3Al_2O_3$, $2SiO_2$ sous forme orthorhombique « PDF # 01-074-4145 ». Nous constatons que les différents pics de quartz et de mullite sont encore présents sous leur forme cristalline, ce qui veut dire que la dissolution des composés aluminosilicates n'a pas été totale. On observe aussi que les pics de quartz et de mullite ont une intensité moins importante et que cette intensité baisse lorsque le temps de broyage augmente. L'amorphisation de ces pics est peut-être due à la dissolution de ces composés.

Nous n'observons l'apparition d'aucun pic pouvant être considéré comme un produit de la géopolymerisation. Ceci est surtout dû à la nature des produits de la réaction de géopolymerisation qui sont amorphes, rendant ainsi leur observation par DRX impossible. Nous avons aussi observé une large bande diffuse entre $2\theta = 15°$ et $2\theta = 40°$ qui est caractéristique d'une quantité importante de composés amorphes. C'est pour cela qu'il serait nécessaire d'approfondir cette étude afin de quantifier et d'identifier ces composés amorphes.

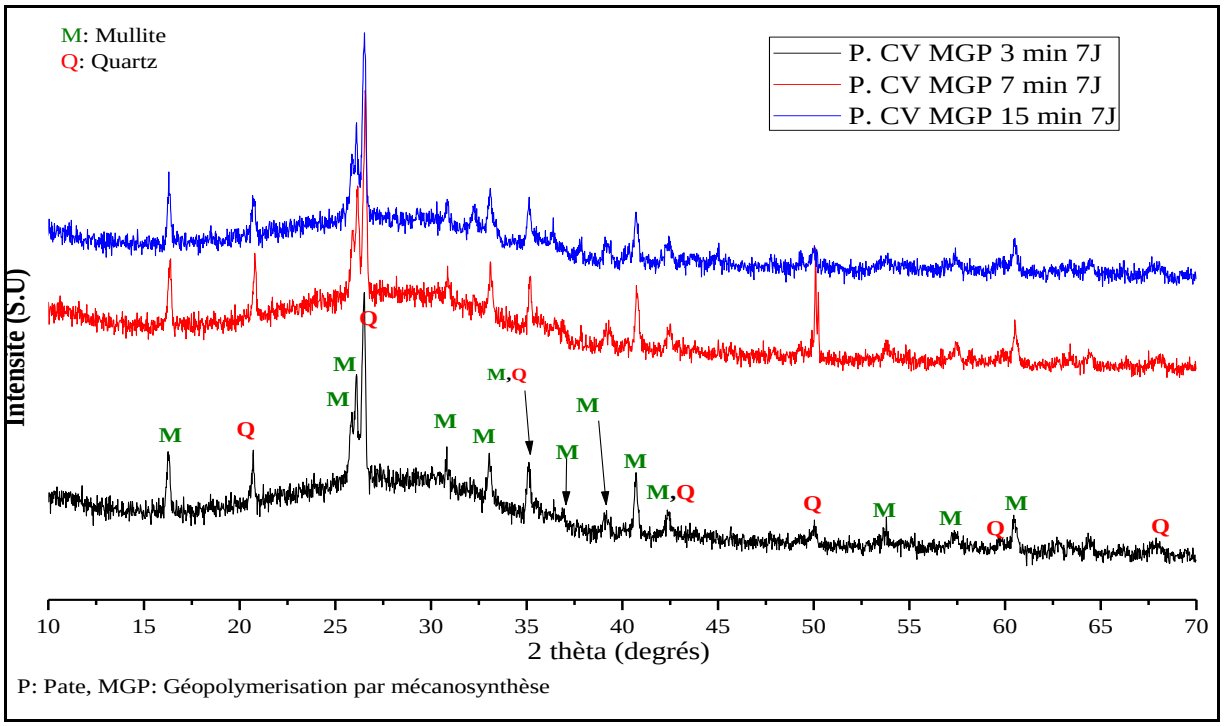


Figure 5.5. Diffractogrammes des différentes pâtes géopolymères (7 jours de cure) à base de Cendres volantes produites par mécanosynthèse (MS+NaOH)

Dans l'étude de Marjanović et al.[98], les diffractogrammes sont assez similaires à ceux obtenus avec les pâtes géopolymères à base de cendres volantes. La même bande diffuse entre 15° et 40° et la présence de quartz et de mullite ont été observées dans ces pâtes.

Afin d'avoir des informations sur les produits de la géopolymerisation une analyse FTIR permettant de déterminer la nature des liaisons chimiques est illustrée sur la figure 5.6. La large bande d'adsorption à 3301 cm^{-1} et les autres bandes à 2987, 2900 et 1643 cm^{-1} correspondent à des liaisons –OH qui sont relatives à la présence d'eau dans les pâtes géopolymères [45,150,151]. Nous observons aussi la présence d'une bande d'absorption à 1452 cm^{-1} seulement dans la pâte « CV MGP15min ») et la bande à 1390 cm^{-1} qui a été trouvée dans les 3 pâtes géopolymères, mais avec une intensité réduite pour la pâte « CV MGP15min ». Ces deux bandes correspondent à une liaison C-O. Cette liaison renseigne sur la présence de Na_2CO_3 qui est produite par une réaction entre le NaOH utilisé pour la géopolymerisation et le CO_2 présent dans l'environnement selon la réaction suivante : $2\ NaOH + CO_2 \rightarrow Na_2CO_3 + H_2O$ [112,150,151]. Nous avons constaté que l'intensité de ces 2 bandes dans la pâte « CV MGP15min » est beaucoup moins importante que pour les 2 autres pâtes. Une forte production de Na_2CO_3 signifie que le NaOH n'est pas rentré dans l'étape de dissolution des aluminosilicates, ce qui nuit à la production des gels N-A-S-H responsables des performances mécaniques des pâtes [112].

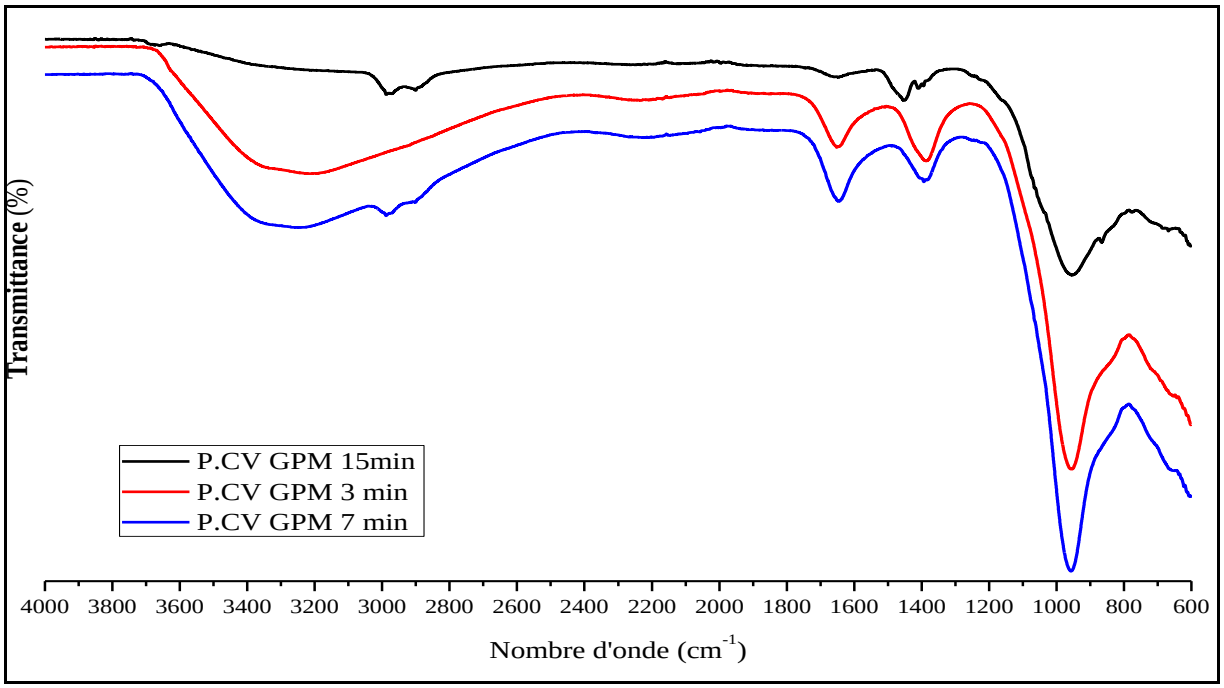


Figure 5.6. Spectre FTIR des différentes pâtes de CV géopolymères produites par mécanosynthèse (7 jours de cure)

Tableau 5 2. Affectation des pics trouvés dans les pâtes de CV géopolymères par la FTIR.

Nombres d'ondes (cm^{-1})	658	771	864	975	1390	1446	1643	2900	2987	3301
Attribution	Al-O strec.	Si-O-Si	Si-O-Si	Si-O-(Si,Al)	C-O	C-O	-OH	-OH	-OH	-OH

La bande d'absorption à 975 cm^{-1} est liée à une vibration asymétrique Si-O-T (T: Si ou Al). Cette bande est liée à la présence du gel aluminosilicate (N-A-S-H) [89,150,152,153]. La bande à 771 cm^{-1} est liée à une vibration ν5 (Si-O-Si) qui génère la double bande caractéristique du quartz [89]. Nous observons aussi une bande d'adsorption à 865 cm^{-1} qui correspond à une vibration (Si-O-Si).

b) Laitier amorphe

Nous avons utilisé aussi les poudres géopolymères préparées à base de laitier par mécanosynthèse afin de produire des pâtes géopolymères. Les performances mécaniques obtenues (flexion 3 points et compression simple) sont présentées dans le tableau 5.3.

Tableau 5. 3.Résultats de résistance à la flexion et à la compression des pâtes à base de laitier à 7 et à 28 jours de cure

	7 jours		28 Jours	
Types de géopolymères	R. Flexion (MPa)	R. Compression (MPa)	R. Flexion (MPa)	R. Compression (MPa)
M.GP. L. 3min+0%Al	2,642 ± 0,5	19,06± 1	3,493± 0,5	21,6305± 1.1
M.GP. L. 3min+2%Al	2,628± 0,5	28,10± 1.2	2,344± 0,5	26,5± 1.3
M.GP. L. 5 min+2%Al	2,1± 0,5	26,44± 1	2,587± 0,5	24,266± 1.1

Les résultats montrent que la pâte de géopolymères préparée avec le laitier broyé 3min avec 2% d'alcool est celle qui présente les valeurs les plus élevées de résistance à la compression à 7 et à 28 jours de cure. Les résultats obtenus sont assez similaires à ceux d'une pâte cimentaire préparée avec un ciment de type II. En ce qui concerne les valeurs de résistance à la flexion, elles sont aussi supérieures à celles que nous avons trouvées dans le cas des pâtes géopolymères préparées à base de cendres volantes.

Nous observons aussi que l'utilisation de l'alcool lors du broyage du laitier avait un impact bénéfique sur les résultats des essais de compression simple.

Dans une étude de Shi [154], différents activateurs chimiques (NaOH (*NH*), silicate de soude (*NS*) $Na_2SiO_3.9H_2O$ et carbonate de sodium (*NC*) Na_2CO_3), ont été utilisés pour la production de mortiers géopolymères à base de laitier de haut fourneau. La résistance à la compression des mortiers à base de *NS* était la plus élevée (Rc = 62 MPa) à 28 jours de cure à température ambiante, suivie par celle des mortiers préparés avec *NC* (RC = 33 MPa) puis par celle des mortiers produits avec *NH* (Rc = 13 MPa).

Dans une étude de Douglas et Brandstetr [155], les auteur ont utilisé 3 différents laitiers (A, B,C) pour la production de mortiers avec l'utilisation de sodium silicate avec un ratio $\frac{Na_2O}{SiO_2}$ = 2,52. Des essais de compression simple réalisés à 28 jours sur ces mortiers ont donné des résistances à la compression de 65,2 ; 26,2 et 48,2 MPa. Ils ont trouvé que les mortiers géopolymères A et C avaient une résistance plus importante que celle d'un mortier normalisé.

Dans une étude de Panagiotopoulou et al. [91], les auteurs ont utilisé du laitier activé avec un mélange de NaOH et de $Na_2O{\cdot}Al_2O_3$ en faisant varier le ratio SiO_2/Al_2O_3. Les pâtes géopolymères ont été traitées thermiquement pendant 48h à 70°C. Les auteurs ont remarqué que l'addition de $Na_2O.Al_2O_3$ pour atteindre les rapports Si/Al de 1,5 et 2,0, entraîne la formation de géopolymères de basses performances mécaniques. D'autre part, la présence de silicium soluble et par conséquent l'augmentation du rapport molaire Si/Al de 2,5 à 3 double presque la résistance à la compression des produits finis. La même tendance se poursuit alors que le rapport Si/Al augmente à 3,5 où les géopolymères résultants atteignent leur résistance maximale à la compression de 112 MPa.

Sur la figure 5.7, nous présentons les résultats de l'analyse de diffraction X des pâtes préparées avec des poudres géopolymères à base de laitier.

Nous observons que les diffractogrammes des 3 pâtes géopolymères obtenus après 7 jours de cure sont assez similaires. L'aspect général des diffractogramme est celui d'un matériau amorphe. Ce qui est normal car les produits de la géopolymerisation sont des produis amorphes rendant ainsi leur observation par l'analyse DRX très difficile.
Nous constatons aussi que les pics de sodium silicate qui ont été observés dans les poudres géopolymères avant mélange avec l'eau ne sont plus visibles. Ceci est dû à la réaction de ces composés avec le laitier pour produire la pâte géopolymère.

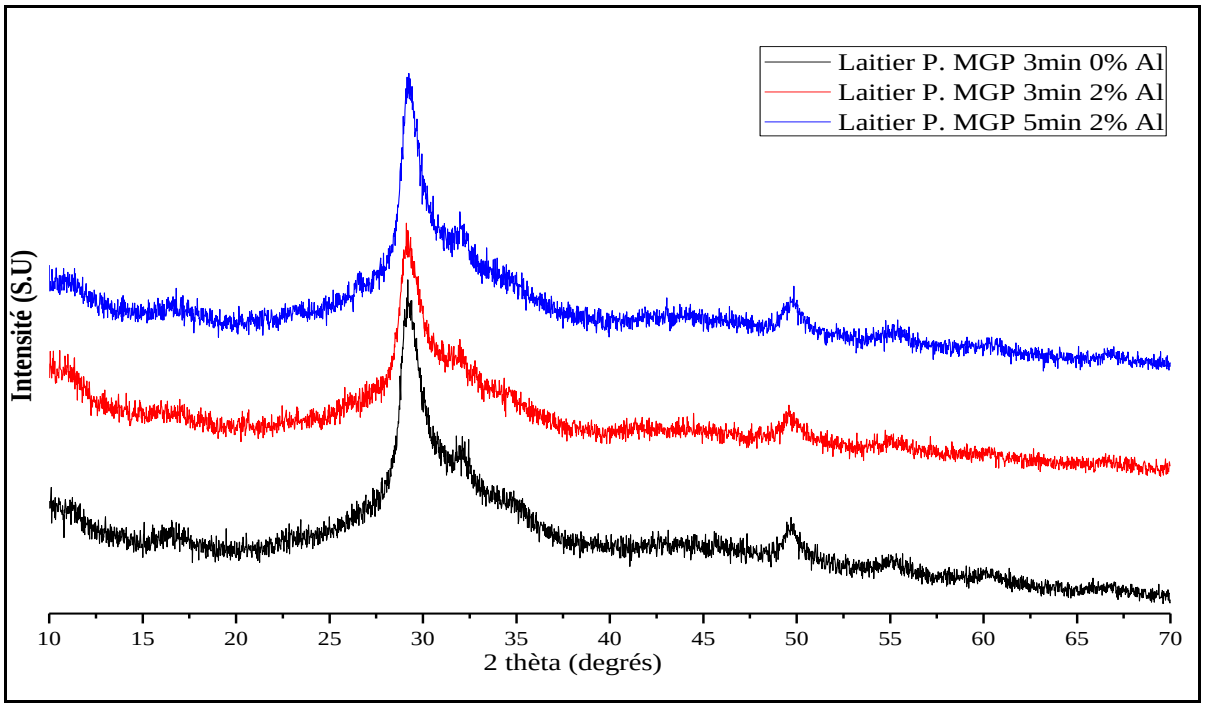


Figure 5. 7.Diffractogrammes des différentes pâtes géopolymères (7 jours de cure) à base de laitier produit par mécanosynthèse (MS+NaOH)

Dans l'étude de Wang et Scrivener [94], du laitier et du NaOH ont été utilisés pour produire des pâtes géopolymères qui ont été mises en cure soit à 20°C pour plusieurs durées différentes, soit à 80°C pour 14 jours. L'analyse DRX a montré des diffractogrammes très similaires à ceux présentés dans la figure 5.7. Les pics obtenus dans la pâte à 2θ = 29,7° (le grand pic) et à 2θ = 49,7° et 55° ont été attribués au (C-S-H I). Nous pouvons donc aussi assimiler les 3 pics cités précédemment au (C-S-H I). Dans l'étude de Panagiotopoulou et al. [91] citée précédemment, les diffractogrammes des pâtes étaient assez similaires au diffractogramme du laitier brut. Contrairement à l'étude citée précédemment par Panagiotopoulou et al., ces derniers n'ont pas trouvé du C-S-H. Ce résultat ne signifie pas qu'il n'y a pas eu de production de C-S-H mais que ces derniers n'ont pas été observés par DRX.

Dans la figure 5.8, nous présentons les résultats d'analyse FTIR des pâtes de laitier géopolymères (P.L.GPM) à 7 jours de cure. Le tableau 5.4 indique les affectations des différents pics trouvés lors de l'analyse des pâtes.

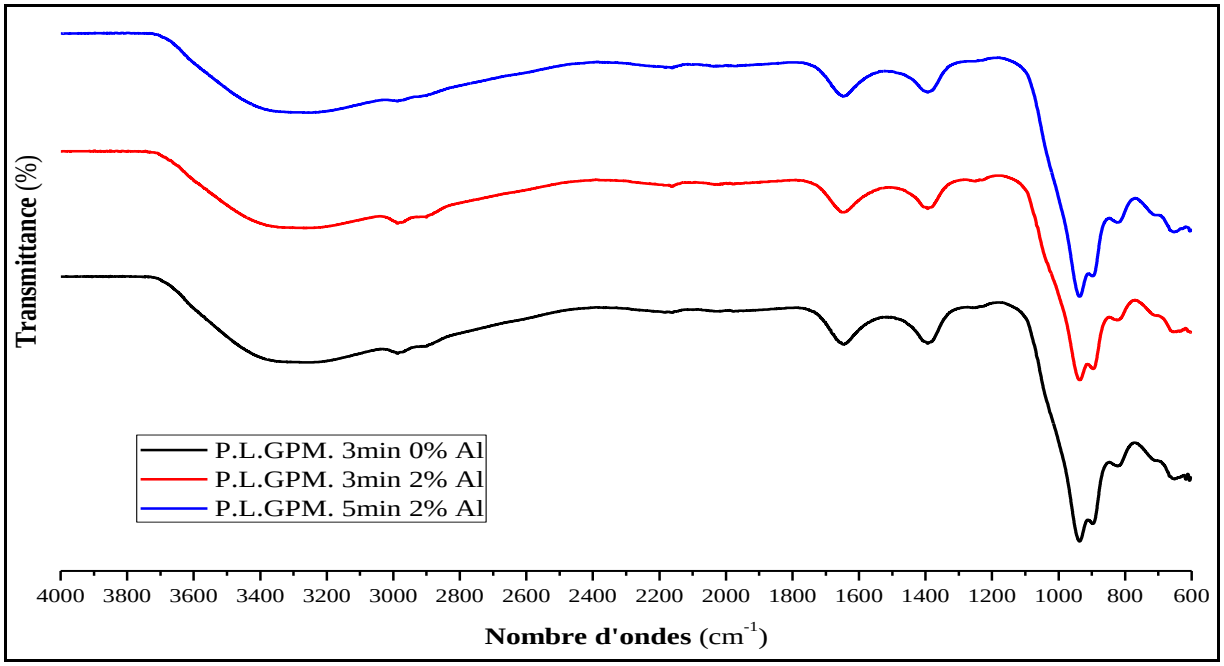


Figure 5. 8.Spectre FTIR des différentes pâtes de LHF géopolymères produites par mécanosynthèse (7 jours de cure)

Tableau 5. 4.Affectation des pics trouvés dans les pâtes de laitiers

Nombres d'ondes (cm^{-1})	650	822	896	934	1380	1640	2151	2940	2990	3300
Attribution	Si-O-T T : Si,Al	Si-O-Al	Si-O strec.	Si-O (Al)	C-O	H-O-H	H-O-H	O-H	O-H	O-H

La large bande d'adsorption à 3301 cm^{-1}, et les autres bandes à 2990, 2940, 2151 et 1643 cm^{-1} correspondent à des liaisons –OH qui sont relatives à la présence d'eau dans les pâtes géopolymères [91,108,116,156]. Dans une étude, l'eau détectée était celle présente dans des C-S-H. [156]. Nous avons aussi observé une bande d'adsorption à 1380 cm^{-1}. Cette bande correspond à une vibration antisymétrique de CO_3^{2-} [91,108,116,140,156] et a aussi été observée pour les pâtes de CV géopolymères. Les carbonates sont le produit d'une réaction entre le NaOH ajouté et le CO_2 atmosphérique. [112,150,151]

Nous observons aussi la présence d'une bande d'adsorption à 934 cm^{-1} qui correspond à un étirement antisymétrique Si-O (Al). Les bandes d'absorption à 822 et 650 cm^{-1} correspondent à une vibration Si-O-T (T : Al ou Si) et à un étirement symétrique Si-O-Si (Al).[91,108,157]. Ces bandes d'absorption peuvent correspondre au gel amorphe (N-A-S-H) produit par le mécanisme de géopolymerisation.

Dans l'étude de Allahverdi et al. [116] consacrée à des pâtes de géopolymères préparées à base de laitier et d'activateurs chimiques, la bande à 977 cm^{-1} est attribuée au C-S-

H et les bandes à 3433 cm^{-1} qui représentent les groupes (–OH) sont assimilées à de l'eau et aussi au $Ca(OH)_2$.

Une caractérisation plus poussée des différents produits de la géopolymerisation requiert l'utilisation de moyens d'investigation plus importants telle que la RMN Si^{29} par exemple ou un MEB couplé à une sonde WDS qui permettrait de faire une cartographie précise des échantillons de pâtes géopolymères.

Pour la suite de notre étude, nous allons nous intéresser à différents paramètres tels que l'effet du temps de broyage, la nature des activateurs chimiques et l'effet des différents ratios SiO_2/Na_2O, SiO_2/Al_2O_3, SiO_2/H_2O…Etc.

1.3. Géopolymères produits à base de bicarbonate et d'hydroxyde de soude

Nous avons utilisé dans cette étude du bicarbonate de sodium $NaHCO_3$ (Bic) comme activateur chimique en plus de l'hydroxyde de sodium (NaOH). Les proportions utilisées étaient de 70% de coproduits industriels et 30% d'activateurs chimiques (27% de métasilicates de soude et 3% d'hydroxyde de soude) et différents temps de broyage ont été considérés. Pour les cendres volantes, les temps de broyage étaient de 3 et 7 min. Pour le laitier nous avons préparé 2 poudres géopolymères à 3 min de broyage avec et sans utilisation d'alcool comme PCA.

Les résultats de cette étude sont présentés dans l'annexe F

2. Conclusions partielles

Le procédé de géopolymerisation par mécanosynthèse que nous proposons pourrait être une solution efficace aux différents freins à l'utilisation de produits géopolymères comme matériaux de construction.

Les principaux freins à l'utilisation de géopolymères :

- La procédure de fabrication qui nécessite l'utilisation de solutions alcalines avec des concentrations élevées.
- L'utilisation d'un traitement thermique pour améliorer les performances mécaniques des produits géopolymères, difficile à réaliser sur un site de construction.
- Le peu de données que nous avons sur la durabilité des géopolymères.

Le procédé de géopolymerisation que nous proposons a permis de créer les conditions de réalisation d'un géopolymère prêt à l'emploi qui ne nécessite que de l'eau pour produire une pâte, un mortier ou un béton géopolymère avec des performances mécaniques.
Nous avons obtenu, grâce à ce procédé, différents produits géopolymères à base de coproduits industriels (cendres volantes, laitier à haut fourneau, laitier cristallin) et différents activateurs chimiques (métasilicates de soude, bicarbonates de soude et hydroxyde de soude).

Les géopolymères produits avec les cendres volantes « CV- Na_2SiO_3-NaOH broyé pendant 15min » ont montré des résistances à la compression simple non négligeables (27,15 et 30,05 MPa à 7 et à 28 jours) et les géopolymères produits avec les laitiers « LHF- Na_2SiO_3-NaOH broyés pendant 3 et 5min » ont aussi donné des résistances à la compression supérieures à 19 MPa.
Les résistances obtenues sont du même ordre de grandeur que ceux de ciments de type II ou de type III. Mais il est encore nécessaire de poursuivre l'étude afin de déterminer les effets de ces produits sur l'environnement ainsi que leur durabilité.

CONCLUSIONS

&

PERSPECTIVES

Conclusions et perspectives

Le processus de clinkerisation classique (thermique) est un procédé énergivore, responsable du rejet dans l'atmosphère de 0,5 à 0,8 tonne de CO_2 par tonne de clinker produite. Mais l'importance du clinker dans l'économie mondiale est telle qu'il est devenu indispensable. C'est pour cela que dans la conjoncture actuelle de réchauffement climatique, il est nécessaire de trouver des solutions pour réduire ces rejets. Le procédé de clinkerisation par mécanosynthèse peut être un début de réponse.

Dans ce nouveau procédé, nous avons commencé par utiliser de calcaire et de kaolinite, et en nous appuyant sur les résultats effectués lors de l'étude de l'optimisation de broyage.

Nous avons utilisé les agents de contrôle (PCA) pour le broyage à haute énergie de cendres volantes et de laitier de hauts fourneaux pour une durée de 15 min. L'utilisation de PCA permet de réduire les effets d'agglomération des particules lors du broyage. Ces poudres mécaniquement activées ont été utilisées pour la réparation de pâtes cimentaires avec un taux de substitutions de 50 %.

Les résultats obtenus sont très encourageants car les performances mécaniques des pâtes produites sont supérieures à celles des pâtes de référence, les gains de résistance à la compression sont de + 2,88 % et + 11,03 % à 28 et 90 jours pour les pâtes « CV 15'Br +1 % Al » et +1,87 % et + 5,32 % à 28 et 90 jours pour les pâtes « CV 15'Br +2 %W ». Concernant l'utilisation des laitiers de hauts fourneaux, les résultats sont également très encourageants. L'utilisation de « LHF 15'M+ 4 %Al » a donné une amélioration de la résistance à la compression de +16,1 %, +20,9 % et +40,7 % pour 7, 28 jours et 90 jours de durcissement. En ce qui concerne l'utilisation de « LHF 15'M+ 2%W », nous avons obtenu une augmentation de +22,51 %, +16,30 % et +20,66 % pour 7, 28 jours et 90 jours de durcissement respectivement.

Ces résultats montent que la substitution de clinker par des coproduits industriels mécaniquement activés est une solution efficace permettant la préparation de pâtes cimentaires de performances mécaniques égales, voire supérieures à celles d'un matériau de construction de référence. Il conviendrait, pour la suite ces travaux, de faire une étude de durabilité afin de connaître le comportement de ces matériaux à long terme.

L'étude réalisée sur l'optimisation des broyages binaires calcaire / argile a été faite dans le but de choisir les paramètres les plus adéquats à utiliser pour le procédé de clinkerisation. Nous avons étudié différents paramètres comme le ratio poudre/billes et le temps de broyage.

Nous avons observé que l'utilisation de ratios différents avait un effet sur la structure du mélange. En effet, plus le ratio est élevé et plus les différentes structures de calcite et de quartz ont tendance à s'amorphiser. Et en ce qui concerne l'effet du temps de broyage, la même tendance de l'augmentation du taux d'amorphisation a été observée. Mais les modifications de structures en fonction de ces 2 paramètres n'étaient pas notables. Pour cela, nous avons choisi un temps de broyage de 15 min et un ratio billes / poudre de 4.

Les résultats obtenus lors de l'utilisation de ce procédé pour la fabrication d'un clinker équivalent A (15 min de broyage) et B (1 h de broyage) sont encourageants, car nous sommes parvenus à obtenir les différents constituants du clinker (Alite C_3S, Belite C_2S, Aluminate tricalcique C_3A et aluminoferrite tétracalcique C_4AF) avec un traitement thermique nettement moins important que pour une clinkerisation classique, mais il est nécessaire de faire une étude plus approfondie afin de quantifier précisément la capacité de production de ces différents composés. Cependant de la chaux (CaO) est également produite par ce procédé, ce qui est probablement dû au fait que la réaction de clinkerisation n'a pas été menée à terme. C'est pour cela qu'il est nécessaire de poursuivre l'étude en modifiant les différents paramètres qui peuvent influencer ce procédé tel que le temps et la température du traitement thermique, les proportions de matières premières (calcaire/argile) et la technique de refroidissement du clinker à la sortie du four.

Nous avons aussi observé que l'utilisation de PCA lors du broyage ne favorise pas l'apparition des composés recherchés pour des temps de broyage réduits. En revanche, il a été prouvé que son utilisation réduit les phénomènes d'agglomération, ce qui a un effet sur la finesse des produits de broyage.

Il est également nécessaire de continuer ce travail en faisant une étude de consommation énergétique et de quantification des émissions de CO_2 que génère ce procédé, cela afin de déterminer l'impact de cette nouvelle technique sur les plans énergétique et environnemental. Un autre aspect de l'étude, celui du dimensionnement de ce procédé à l'échelle industrielle et son efficacité, devrait être abordé.

Nous avons aussi utilisé du laitier de hauts fourneaux comme matière première dans cette étude de clinkerisation, laitiers amorphes et cristallin. Pour le moment, nous sommes en mesure d'obtenir des composés de types C-A-S tels que (Ghlenite, Akermanite, Anorthite, Hedenbergite…etc) mais non les phases qui constituent le clinker (C_3S, C_2S…etc.). Il est donc nécessaire de poursuivre cette étude pour pouvoir déterminer si oui ou non l'utilisation de laitiers pour la production de clinker est possible, et ce que nous proposons pour la suite de l'étude est de faire varier les proportions du mélange laitier/argile de départ dans l'objectif de produire davantage de CaO et de SiO_2 et de vérifier si cela favorise la production des alites et belite nécessaires au clinker.

Nous proposons aussi d'étudier l'impact d'autres paramètres sur le procédé de clinkerisation du laitier (température et temps de cuisson, temps de broyage, refroidissement à la sortie du four, etc.).

Nous avons aussi travaillé sur le procédé de géopolymérisation par mécanosynthèse afin de proposer un produit géopolymère prêt à l'emploi pour lequel on n'aurait besoin que d'eau et de produire des pâtes, des mortiers ou des bétons.

En ce qui concerne les produits géopolymères produits avec du métasilicate de soude et de l'hydroxyde de soude, les performances mécaniques obtenues étaient bien supérieures avec des résistances à la compression supérieure à 27 MPa pour des géopolymères à base de cendres volantes et des résistances supérieures à 25 MPa pour des géopolymères à base de laitier. Ces valeurs de résistance à la compression sont bien supérieures à celles obtenues pour les géopolymères à base de bicarbonate. Ces performances mécaniques sont similaires à celles du ciment CEM-III voire CEMII.

Avec notre procédé de géopolymerisation par mécanosynthèse, nous avons aussi pu élaborer des produits géopolymères à base de bicarbonates de soude et d'hydroxyde de soude et de produits à base de bicarbonates de soude. Leur utilisation pour la fabrication de liant géopolymère a montré des performances mécaniques faible (< 1,2 MPA à 7 jours pour les produits géopolymères CV Na_2CO_3/NaOH),

Les faibles performances mécaniques ne sont pas synonymes d'inefficacité de ce procédé, cela traduit simplement le fait que les paramètres que nous avons sélectionnés (temps de broyage, proportions coproduits/activateurs chimiques, etc.) n'avaient pas les valeurs optimales. Car il a été démontré par d'autres chercheurs que le bicarbonate de soude pouvait être efficace.

Références

Bibliographiques

Références bibliographiques

[1] D. Vinck, M. Hubert, Nanotechnologies: l'invisible révolution, Le Cavalie, 2017.

[2] P. Rigny, Chimie et exprtise- santé et environnement, EDP Scienc, 2016.

[3] RAPPORT d'expertise Collective, Évaluation des risques liés aux nanomatériaux pour la population générale et pour l'environnement, 2010. doi:10.1097/00001432-199612000-00014.

[4] Agence française de sécurité sanitaire des produits de sanité, Évaluation biologique des dispositifs médicaux contenant des nanomatériaux - Rapport scientifique, 2011.

[5] M. Ricaud, S. Devel, Nano 2030 : les nanomatériaux manufacturés à l'horizon 2030, conséquences en santé-sécurité au travail dans les PME-TME en France, 2014.

[6] A. Sacalais, Les nanotechnologies et le secteur de l'Ameublement, 2015.

[7] AFNOR, XP CEN ISO/TS 80004-4 Nanotechnologies — Vocabulaire — Partie 4 : Matériaux nanostructurés, 2015.

[8] E. Gaffet, Nanomatériaux : différentes voies de synthèse, propriétés, applications et marchés, 2008.

[9] A. Mohamed, Les nanomatériaux manufacturés , un enjeu pour la protection de la société . Le cas de la protection juridique des travailleurs, Université Aix-Marseille, 2014.

[10] AFNOR, FD ISO/TR 11360: Nanotechnologies- Méthodologie de classification et catégorisation des nanomatériaux, 2010.

[11] AFNOR, XP ISO/TS 20477: Nanotechnologies — Termes normalisés et leur définition pour les nanomatériaux à base de cellulose, 2017.

[12] M. Ricaud, O. Witschger, Les nanomatériaux: Définitions, risques toxicologiques, caractérisation de l'exposition professionnelle et mesures de prévention, 2012. doi:10.1016/j.actpsy.2015.04.001.

[13] E. Gaffet, Nanomatériaux: Une revue des définitions, des applications et des effets sur la santé. Comment implémenter un développement sûr, Comptes Rendus Phys. 12 (2011) 648–658. doi:10.1016/j.crhy.2011.06.002.

[14] M.S. El-Eskandarany, Mechanical Alloying, Nanotechnology, Materials Science and Powder Metallurgy, 2 nd, William Andrew, 2015. doi:10.1007/BF03258604.

[15] R. Birringer, Nanocrystalline materials, Mater. Sci. Eng. A. 117 (1989) 33–43. doi:10.1016/0921-5093(89)90083-X.

[16] M.A. Meyers, A. Mishra, D.J. Benson, Mechanical properties of nanocrystalline materials, Prog. Mater. Sci. 51 (2006) 427–556. doi:10.1016/J.PMATSCI.2005.08.003.

[17] H. Gleiter, Nanocrystalline materials, Prog. Mater. Sci. 33 (1989) 223–315. doi:10.1016/0079-6425(89)90001-7.

[18] C. Suryanarayana, Mechanical alloying and milling, Marcel Dekker, 2004. https://www.crcpress.com/Mechanical-Alloying-And-Milling/Suryanarayana/p/book/9780824741037 (accessed January 22, 2019).

[19] R. Hamzaoui, Mécanosynthèse et propriétés magnétiques d'alliages Fe-Ni, Université de technologie de Belfort-Montbeliard, 2004.

[20] E. Lafontaine, M. Comet, Les nanothermites: Préparation, propriétés, applications et perspectives, ISTE, 2016.

[21] K. Yamada, C.C. Koch, The influence of mill energy and temperature on the structure of the TiNi intermetallic after mechanical attrition, J. Mater. Res. 8 (1993) 1317–1326. doi:10.1557/JMR.1993.1317.

[22] R. Hamzaoui, O. Elkedim, E. Gaffet, Milling conditions effect on structure and magnetic properties of mechanically alloyed Fe–10% Ni and Fe–20% Ni alloys, Mater. Sci. Eng. A. 381 (2004) 363–371. doi:10.1016/j.msea.2004.05.008.

[23] E. Gaffet, G. Le Caër, E. Gaffet, G. Le Caër, Mechanical Processing for Nanomaterials, in: H.S. Nalwa (Ed.), Encycl. Nanosci. Nanotechnol., American Scientific Publishers, 2004: pp. 91–129. https://www.researchgate.net/publication/236894874 (accessed December 18, 2018).

[24] J.S. Benjamin, Dispersion strengthened superalloys by mechanical alloying, Metall. Trans. 1 (1970) 2943–2951. doi:10.1007/bf03037835.

[25] C. Suryanarayana, Mechanical alloying and milling, Prog. Mater. Sci. 46 (2001) 1–184. doi:10.1016/S0079-6425(99)00010-9.

[26] E. Gaffet, G. Le Caër, Mechanical Processing for Nanomaterials, in: H.S. Nalwa (Ed.), Encycl. Nanosci. Nanotechnol., 2004: pp. 91–129.

[27] P.Y. Lee, J.L. Yang, H.M. Lin, Amorphization behaviour in mechanically alloyed Ni-Ta powders, J. Mater. Sci. 33 (1998) 235–239. doi:10.1023/A:1004334805505.

[28] R. Siddique, M.I. Khan, Supplementary Cementing Materials, 2011. doi:10.1007/978-3-642-17866-5.

[29] E.G. Nawy, Concrete construction Engineering Handbook, 2nd ed., CRC Press, 2008. doi:10.1152/ajpendo.00206.2015.

[30] J. Payá, J. Monzó, M.V. Borrachero, E. Peris, E. González-López, Mechanical treatments of fly ashes. Part III: Studies on strength development of ground fly ashes (GFA) — Cement mortars, Cem. Concr. Res. 27 (1997) 1365–1377. doi:10.1016/S0008-8846(97)00129-4.

[31] J. Payá, J. Monzó, M. V Borrachero, E. Peris-Mora, F. Amahjour, Mechanical treatment of fly ashes - Part IV. Strength development of ground fly ash-cement mortars cured at different temperatures, Cem. Concr. Res. 30 (2000) 543–551. doi:10.1016/S0008-8846(00)00218-0.

[32] S. Kourounis, S. Tsivilis, P.E. Tsakiridis, G.D. Papadimitriou, Z. Tsibouki, Properties and hydration of blended cements with steelmaking slag, Cem. Concr. Res. 37 (2007) 815–822. doi:10.1016/j.conbuildmat.2008.05.007.

[33] A. Tironi, M.A. Trezza, A.N. Scian, E.F. Irassar, Kaolinitic calcined clays: Factors affecting its performance as pozzolans, Constr. Build. Mater. 28 (2012) 276–281. doi:10.1016/j.conbuildmat.2011.08.064.

[34] R. Fernandez, F. Martirena, K.L. Scrivener, The origin of the pozzolanic activity of calcined clay minerals: A comparison between kaolinite, illite and montmorillonite, Cem. Concr. Res. 41 (2011) 113–122. doi:10.1016/j.cemconres.2010.09.013.

[35] M.S. Morsy, Y.A. Al-Salloum, H. Abbas, S.H. Alsayed, Behavior of blended cement mortars containing nano-metakaolin at elevated temperatures, Constr. Build. Mater. 35 (2012) 900–905. doi:10.1016/j.conbuildmat.2012.04.099.

[36] K. Tan, X. Pu, Strengthening effects of finely ground fly ash, granulated blast furnace slag, and their combination, Cem. Concr. Res. 28 (1998) 1819–1825.

doi:10.1016/S0008-8846(98)00158-6.

[37] H. Wan, Z. Shui, Z. Lin, Analysis of geometric characteristics of GGBS particles and their influences on cement properties, Cem. Concr. Res. 34 (2004) 133–137. doi:10.1016/S0008-8846(03)00252-7.

[38] R. Hamzaoui, O. Bouchenafa, S. Guessasma, N. Leklou, A. Bouaziz, The sequel of modified fly ashes using high energy ball milling on mechanical performance of substituted past cement, Mater. Des. 90 (2016) 29–37. doi:10.1016/j.matdes.2015.10.109.

[39] E. Gaffet, G. Le Caër, Mechanical Milling, in: C. Bréchignac, P. Houdy, M. Lahmani (Eds.), Nanomater. Nanochemistry, 2008: pp. 455–471. doi:10.1007/978-3-540-72993-8_19.

[40] J. Payá, J. Monzó, M.V. Borrachero, E. Peris-Mora, Mechanical treatment of fly ashes. Part I: Physico-chemical characterization of ground fly ashes, Cem. Concr. Res. 25 (1995) 1469–1479. doi:10.1016/0008-8846(95)00141-X.

[41] A. Bouaziz, R. Hamzaoui, S. Guessasma, R. Lakhal, D. Achoura, N. Leklou, Efficiency of high energy over conventional milling of granulated blast furnace slag powder to improve mechanical performance of slag cement paste, Powder Technol. 308 (2017) 37–46. doi:10.1016/j.powtec.2016.12.014.

[42] R. Hamzaoui, F. Muslim, S. Guessasma, A. Bennabi, J. Guillin, Structural and thermal behavior of proclay kaolinite using high energy ball milling process, Powder Technol. 271 (2015) 228–237. doi:10.1016/j.powtec.2014.11.018.

[43] R. Hamzaoui, O. Bouchenafa, O. Ben Maaouia, S. Guessasma, Introduction of milled kaolinite obtained by mechanosynthesis to cement mixture for the production of mortar : Study of mechanical performance of modi fied mortar, Powder Technol. 355 (2019) 340–348. doi:10.1016/j.powtec.2019.07.062.

[44] S. Kumar, G. Mucsi, F. Kristály, P. Pekker, Mechanical activation of fly ash and its influence on micro and nano-structural behaviour of resulting geopolymers, Adv. Powder Technol. 28 (2017) 805–813. doi:10.1016/j.apt.2016.11.027.

[45] S. Kumar, R. Kumar, Mechanical activation of fly ash: Effect on reaction, structure and properties of resulting geopolymer, Ceram. Int. 37 (2011) 533–541.

doi:10.1016/j.ceramint.2010.09.038.

[46] Z.Y. Qu, Q.L. Yu, Synthesizing super-hydrophobic ground granulated blast furnace slag to enhance the transport property of lightweight aggregate concrete, Constr. Build. Mater. 191 (2018) 176–186. doi:10.1016/J.CONBUILDMAT.2018.10.018.

[47] I. Rigopoulos, M.A. Vasiliades, I. Ioannou, A.M. Efstathiou, A. Godelitsas, T. Kyratsi, Enhancing the rate of ex situ mineral carbonation in dunites via ball milling, Adv. Powder Technol. 27 (2016) 360–371. doi:10.1016/J.APT.2016.01.007.

[48] Y. Li, S. Dai, X. He, Y. Su, Influences of Ultrafine Slag Slurry Prepared by Wet Ball Milling on the Properties of Concrete, Adv. Mater. Sci. Eng. 2018 (2018). doi:10.1155/2018/7812674.

[49] T. Miko, F. Kristaly, K. Bohacs, M. Sveda, A. Sycheva, D. Janovszky, The effect of process control agents and milling atmosphere on the structural changes of Ti 50 Cu 27,5 Ni 10 Zr 10 Co 2,5 master alloy during short time milling, in: 11th Hungarian Conf. Mater. Sci. IOP Conf. Ser. Mater. Sci. Eng., 2018. doi:10.1088/1757-899X/426/1/012035.

[50] P. Prziwara, S. Breitung-Faes, A. Kwade, Impact of grinding aids on dry grinding performance, bulk properties and surface energy, Adv. Powder Technol. 29 (2018) 416–425. doi:10.1016/J.APT.2017.11.029.

[51] J. Zhao, D. Wang, X. Wang, S. Liao, H. Lin, Ultrafine grinding of fly ash with grinding aids: Impact on particle characteristics of ultrafine fly ash and properties of blended cement containing ultrafine fly ash, Constr. Build. Mater. 78 (2015) 250–259. doi:10.1016/j.conbuildmat.2015.01.025.

[52] R. Hamzaoui, O. Bouchenafa, O. BEN MAAOUIA, S. Guessasma, Mechanosynthesis for kaolinite activation: the impact of the substitution on the mechanical performances of mortar, Powder Technol. (2019).

[53] AFNOR, NF EN 197- 1. Ciment - Partie 1 : composition, spécifications et critères de conformité des ciments courants, (2012).

[54] H.F.W. Taylor, ed., Cement chemistry, 2nd ed., Thomas Telford Publishing, 1997. doi:10.1016/S0958-9465(98)00023-7.

[55] W. Kurdowski, Cement and Concrete Chemistry, Springer Dordrecht Heidelberg New

York London, Kraków, 2013. doi:10.1007/978-94-007-7945-7.

[56] P.C. Hewlett, ed., Lea's Chemistry of Cement and Concrete, 4th ed., Elsevier, 2004. doi:10.1016/B978-0-7506-6256-7.50031-X.

[57] H.-M.M. Ludwig, W. Zhang, Research review of cement clinker chemistry, Cem. Concr. Res. 78 (2015) 24–37. doi:10.1016/j.cemconres.2015.05.018.

[58] I. Maki, K. Kato, Phase identification of alite in portland cement clinker, Cem. Concr. Res. 12 (1982) 93–100. doi:10.1016/0008-8846(82)90103-X.

[59] I. Maki, S. Chromý, Microscopic study on the polymorphism of Ca3SiO5, Cem. Concr. Res. 8 (1978) 407–414. doi:10.1016/0008-8846(78)90020-0.

[60] M. Benchanaa, A. Kamali, Etude de la reactivite de crus de cimenterie en fonction des parametres d'optimisation du procede de clinkerisation, Ann. Chim. Sci. Des Mater. 25 (2000) 241–262. doi:10.1016/S0151-9107(00)80001-X.

[61] Takeuchi, Y., F. Nishi, J. Maki, No Title, in: 7th ICCC Paris, 1980: p. 426.

[62] F. Massazza, Properties and applications of natural pozzolanas, in: J. Bensted, P. Barnes (Eds.), Struct. Perform. Cem., 2nd ed., 2008: pp. 326–352.

[63] E. Garcia-diaz, Réactivité pouzzolanique des métakaolinites : corrélations avec les caractéristiques mineralo-gitologiques des kaolinites, Ecole nationale supérieure des mines de Saint-Etienne/ Institut national polytechnique de Grenoble, 1995.

[64] V.G. Papadakis, Effect of fly ash on Portland cement systems: Part I. Low-calcium fly ash, Cem. Concr. Res. 29 (1999) 1727–1736. doi:10.1016/S0008-8846(99)00153-2.

[65] C. Shi, R.L. Day, Pozzolanic reaction in the presence of chemical activators: Part II — Reaction products and mechanism, Cem. Concr. Res. 30 (2000) 607–613. doi:10.1016/S0008-8846(00)00214-3.

[66] B. Singh, G. Ishwarya, M. Gupta, S.K. Bhattacharyya, Geopolymer concrete: A review of some recent developments, Constr. Build. Mater. 85 (2015) 78–90. doi:10.1016/j.conbuildmat.2015.03.036.

[67] J.L. Provis, Alkali-activated materials, Cem. Concr. Res. 114 (2018) 40–48. doi:10.1016/j.cemconres.2017.02.009.

[68] J. Davidovits, Geopolymers and geopolymeric materials, J. Therm. Anal. 53 (1989) 429–

441. doi:10.1017/CBO9781107415324.004.

[69] J.L. Provis, J.S.J. van Deventer, eds., Geopolymers. Structure, processing, properties and industrial applications, CRC Press, 2009.

[70] C. Shi, A. Fernández-Jiménez, Á. Palomo, A. Fernández Jiménez, A. Palomo, New cements for the 21st century: The pursuit of an alternative to Portland cement, Cem. Concr. Res. 41 (2011) 750–763. doi:10.1016/j.cemconres.2011.03.016.

[71] J.L. Provis, J.S.J. van Deventer, eds., Alkali Activated Materials, RILEM State-of-the-Art Reports. 13 (2014) 388. doi:10.1007/978-94-007-7672-2.

[72] K. Komnitsas, D. Zaharaki, Geopolymerisation: A review and prospects for the minerals industry, Miner. Eng. 20 (2007) 1261–1277. doi:10.1016/j.mineng.2007.07.011.

[73] F. Pacheco-Torgal, J. Castro-Gomes, S. Jalali, Alkali-activated binders: A review. Part 1. Historical background, terminology, reaction mechanisms and hydration products, Constr. Build. Mater. 22 (2008) 1305–1314. doi:10.1016/j.conbuildmat.2007.10.015.

[74] J. Davidovits, Properties of Geopolymer Cements, First Int. Conf. Alkaline Cem. Concr. (1994) 131–149.

[75] J. Davidovits, Geopolymers. Inorganic polymerie new materials, J. Therm. Anal. 37 (1991) 1633–1656. doi:10.1007/BF01912193.

[76] H. Xu, J.S.J. Van Deventer, The geopolymerisation of alumino-silicate minerals, Int. J. Miner. Process. 59 (2000) 247–266. doi:10.1016/S0301-7516(99)00074-5.

[77] P. Duxson, A. Fernández-Jiménez, J.L. Provis, G.C. Lukey, A. Palomo, J.S.J. van Deventer, Geopolymer technology: the current state of the art, J. Mater. Sci. 42 (2006) 2917–2933. doi:10.1007/s10853-006-0637-z.

[78] J.L. Provis, P. Duxson, J.S.J. Van Deventer, G.C. Lukey, The Role of Mathematical Modelling and Gel Chemistry in Advancing Geopolymer Technology, Chem. Eng. Res. Des. 83 (2005) 853–860. doi:10.1205/CHERD.04329.

[79] A. Palomo, M.W. Grutzeck, M.T. Blanco, Alkali-activated fly ashes, Cem. Concr. Res. 29 (1999) 1323–1329. doi:10.1016/S0008-8846(98)00243-9.

[80] D. Khale, R. Chaudhary, Mechanism of geopolymerization and factors influencing its development: A review, J. Mater. Sci. 42 (2007) 729–746. doi:10.1007/s10853-006-

0401-4.

[81] A. Katz, Microscopic Study of Alkali-Activated Fly Ash, Cem. Concr. Res. 28 (1998) 197–208. doi:10.1016/S0008-8846(97)00271-8.

[82] A. Fernández-Jiménez, A. Palomo, Composition and microstructure of alkali activated fly ash binder: Effect of the activator, Cem. Concr. Res. 35 (2005) 1984–1992. doi:10.1016/j.cemconres.2005.03.003.

[83] A. Fernández-Jiménez, A. Palomo, Characterisation of fly ashes. Potential reactivity as alkaline cements☆, Fuel. 82 (2003) 2259–2265. doi:10.1016/S0016-2361(03)00194-7.

[84] H. Fansuri, D. Prasetyoko, Z. Zhang, D. Zhang, The effect of sodium silicate and sodium hydroxide on the strength of aggregates made from coal fly ash using the geopolymerisation method, Asia-Pacific J. Chem. Eng. 7 (2012) 73–79. doi:10.1002/apj.493.

[85] A. V Kirschner, H. Harmuth, Investigation of geopolymer binders with respect to their application for building materials, 2004.

[86] J.G.S. Van Jaarsveld, J.S.J. Van Deventer, A. Schwartzman, The potential use of geopolymeric materials to immobilise toxic metals: Part II. Material and leaching characteristics, Miner. Eng. 12 (1999) 75–91. doi:10.1016/S0892-6875(98)00121-6.

[87] A. Kamalloo, Y. Ganjkhanlou, S.H. Aboutalebi, H. Noranian, MODELING OF COMPRESSIVE STRENGTH OF METAKAOLIN BASED GEOPOLYMERS BY THE USE OF ARTIFICIAL NEURAL NETWORK RESEARCH NOTE), Int. J. Eng. - Trans. A Basics. 23 (2010) 145.

[88] J.S.J. Van Jaarsveld, J.G.S., Van Deventer, Effect of the Alkali Metal Activator on the Properties of Fly Ash Based Geopolymers, Ind. Eng. Chem. Res. 38. (1999) 3932–3941. doi:10.1021/ie980804b.

[89] G. Kovalchuk, A. Fernández-Jiménez, A. Palomo, A. Palomo, Alkali-activated fly ash. Relationship between mechanical strength gains and initial ash chemistry, Mater. Construcción. 58 (2008) 35–52. doi:10.3989/mc.2008.v58.i291.101.

[90] S. Kumar, R. Kumar, S.P. Mehrotra, @bullet S P Mehrotra, Influence of granulated blast furnace slag on the reaction, structure and properties of fly ash based geopolymer, J. Mater. Sci. 45 (2010) 607–615. doi:10.1007/s10853-009-3934-5.

[91] C. Panagiotopoulou, G. Kakali, S. Tsivilis, T. Perraki, M. Perraki, Synthesis and Characterisation of Slag Based Geopolymers, Mater. Sci. Forum. 636–637 (2010) 155–160. doi:10.4028/www.scientific.net/MSF.636-637.155.

[92] T.W. Cheng, J.P. Chiu, Fire-resistant geopolymer produce by granulated blast furnace slag, Miner. Eng. 16 (2003) 205–210. doi:10.1016/S0892-6875(03)00008-6.

[93] H.M. Khater, M. Ezzat, A.M. El Nagar, Alkali Activated Eco-friendly Metakaolin/Slag Geopolymer Building Bricks, Chem. Mater. Res. 8 (2016) 21–32.

[94] S.D. Wang, K.L. Scrivener, Hydration products of alkali activated slag cement, Cem. Concr. Res. 25 (1995) 561–571. doi:10.1016/0008-8846(95)00045-E.

[95] I.G. Richardson, A.R. Brough, G.W. Groves, C.M. Dobson, The characterization of hardened alkali-activated blast-furnace slag pastes and the nature of the calcium silicate hydrate (C-S-H) phase, Cem. Concr. Res. 24 (1994) 813–829. doi:10.1016/0008-8846(94)90002-7.

[96] M. Rowles, B. O'Connor, Chemical optimisation of the compressive strength of aluminosilicate geopolymers synthesised by sodium silicate activation of metakaolinite, J. Mater. Chem. 13 (2003) 1161–1165. doi:10.1039/b212629j.

[97] F. Madai, F. Kristaly, G. Mucsi, G.M. F. Mádai, F. Kristály, Microstructure, mineralogy and physical properties of ground fly ash based geopolymers, Ceram. - Silikaty. 59 (2015) 70–79.

[98] N. Marjanović, M. Komljenović, Z. Baščarević, V. Nikolić, Improving reactivity of fly ash and properties of ensuing geopolymers through mechanical activation, Constr. Build. Mater. 57 (2014) 151–162. doi:10.1016/j.conbuildmat.2014.01.095.

[99] T.C. Alex, A.M. Kalinkin, S.K. Nath, B.I. Gurevich, E.V. Kalinkina, V.V. Tyukavkina, S. Kumar, Utilization of zinc slag through geopolymerization: Influence of milling atmosphere, Int. J. Miner. Process. 123 (2013) 102–107. doi:10.1016/J.MINPRO.2013.06.001.

[100] ASTM, C618: Standard Specification for Coal Fly Ash and Raw or Calcined Natural Pozzolan for Use as a Mineral Admixture in Concrete, 1993.

[101] AFNOR, NF P18-508: Additions pour béton hydraulique - Additions calcaires - Spécifications et critères de conformité, 2012.

[102] AFNOR, NF EN 196-1: Méthodes d'essais des ciments - Partie 1 : détermination des résistances - Méthodes d'essais des ciments - Partie 1 : Détermination des résistances, 2016.

[103] AFNOR, NF EN 196-6: Méthodes d'essai des ciments - Partie 6 : détermination de la finesse, 2012.

[104] R. Hamzaoui, O. Elkedim, N. Fenineche, E. Gaffet, J. Craven, Structure and magnetic properties of nanocrystalline mechanically alloyed Fe-10% Ni and Fe-20% Ni, Mater. Sci. Eng. A. 360 (2003) 299–305. doi:10.1016/S0921-5093(03)00460-X.

[105] A. Kopp Alves, C.P. Bergmann, F.A. Berutti, High-Energy Milling, in: Nov. Synth. Charact. Nanostructured Mater., 2013: pp. 77–85. doi:10.1007/978-3-642-41275-2.

[106] J.D. Monzón, A.M. Pereyra, M.S. Conconi, E.I. Basaldella, Phase transformations during the zeolitization of fly ashes, J. Environ. Chem. Eng. 5 (2017) 1548–1553. doi:10.1016/J.JECE.2017.02.022.

[107] K. Thomas Paul, S.K. Satpathy, I. Manna, K.K. Chakraborty, G.B. Nando, Preparation and Characterization of Nano structured Materials from Fly Ash: A Waste from Thermal Power Stations, by High Energy Ball Milling, Nanoscale Res Lett. 2 (2007) 397–404. doi:10.1016/0965-9773(95)00027-5.

[108] H. El Didamony, H.H. Assal, T.M. El Sokkary, H.A. Abdel Gawwad, Kinetics and physico-chemical properties of alkali activated blast-furnace slag/basalt pastes, HBRC J. 8 (2012) 170–176. doi:10.1016/J.HBRCJ.2012.10.002.

[109] M. Wu, X. Hu, Q. Zhang, W. Cheng, Z. Hu, Orthogonal Experimental Studies on Preparation of Mine-Filling Materials from Carbide Slag, Granulated Blast-Furnace Slag, Fly Ash, and Flue-Gas Desulphurisation Gypsum, Adv. Mater. Sci. Eng. 2018 (2018) 1–12. doi:10.1155/2018/4173520.

[110] M. Behim, M. Cyr, P. Clastres, Physical and chemical effects of El Hadjar slag used as an additive in cement-based materials, Eur. J. Environ. Civ. Eng. 15 (2011) 1413–1432. doi:10.3166/ejece.15.1413-1432.

[111] A.F. Abdalqader, F. Jin, A. Al-Tabbaa, Development of greener alkali-activated cement: Utilisation of sodium carbonate for activating slag and fly ash mixtures, J. Clean. Prod. 113 (2016) 66–75. doi:10.1016/j.jclepro.2015.12.010.

[112] S. Kumar, F. Kristály, G. Mucsi, Geopolymerisation behaviour of size fractioned fly ash, Adv. POWDER Technol. 26 (2015) 24–30. doi:10.1016/j.apt.2014.09.001.

[113] I. García-Lodeiro, A. Fernández-Jiménez, M.T. Blanco, A. Palomo, FTIR study of the sol-gel synthesis of cementitious gels: C-S-H and N-A-S-H, J. Sol-Gel Sci. Technol. 45 (2008) 63–72. doi:10.1007/s10971-007-1643-6.

[114] J.K.K. Sadangi, S.D.D. Muduli, B.D.D. Nayak, B.K.K. Mishra, Effect of phosphate ions on preparation of fly ash based geopolymer, IOSR J. Appl. Chem. 4 (2013) 20–26. doi:10.9790/5736-0432026.

[115] S.K. Nath, Geopolymerization behavior of ferrochrome slag and fly ash blends, Constr. Build. Mater. 181 (2018) 487–494. doi:10.1016/J.CONBUILDMAT.2018.06.070.

[116] A. Allahverdi, A. Maleki, M. Mahinroosta, Chemical activation of slag-blended Portland cement, J. Build. Eng. 18 (2018) 76–83. doi:10.1016/J.JOBE.2018.03.004.

[117] M. Galván-Ruiz, J. Hernández, L. Baños, J. Noriega-Montes, M.E. Rodríguez-García, Characterization of Calcium Carbonate, Calcium Oxide, and Calcium Hydroxide as Starting Point to the Improvement of Lime for Their Use in Construction, J. Mater. Civ. Eng. 21 (2009) 694–698. doi:10.1061/(ASCE)0899-1561(2009)21:11(694).

[118] M. Murmu, S.P. Singh, Hydration Products, Morphology and Microstructure of Activated Slag Cement, Int. J. Concr. Struct. Mater. 8 (2014) 61–68. doi:10.1007/s40069-013-0056-x.

[119] A. Kopp Alves, C.P. Bergmann, F.A. Berutti, Novel Synthesis and Characterization of Nanostructured Materials, 1st ed., Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 2013. doi:10.1007/978-3-642-41275-2.

[120] F.M. Stábile, E. Rodríguez-Aguado, E. Rodríguez-Castellón, C. Volzone, Surface modification after ethanol wet milling: A comparison between pristine glasses produced from natural minerals and analytical grade raw materials, Mater. Chem. Phys. 199 (2017) 379–386. doi:10.1016/J.MATCHEMPHYS.2017.07.006.

[121] M. Ramezani, T. Neitzert, Mechanical milling of aluminum powder using planetary ball milling process, J. Achiev. Mater. Manuf. Eng. 55 (2012) 790–798. doi:10.1016/j.apsusc.2014.07.047.

[122] L. Kriskova, Y. Pontikes, O. Cizer, G. Mertens, W. Veulemans, D. Geysen, P.T. Jones, L.

Vandewalle, K. Van Balen, B. Blanpain, Effect of mechanical activation on the hydraulic properties of stainless steel slags, Cem. Concr. Res. 42 (2012) 778–788. doi:10.1016/j.cemconres.2012.02.016.

[123] K. Al-Jabri, H. Shoukry, Use of nano-structured waste materials for improving mechanical, physical and structural properties of cement mortar, Constr. Build. Mater. 73 (2014) 636–644. doi:10.1016/j.conbuildmat.2014.10.004.

[124] M.-G. Li, C.-J. Sun, S.-H. Gau, C.-J. Chuang, Effects of wet ball milling on lead stabilization and particle size variation in municipal solid waste incinerator fly ash., J. Hazard. Mater. 174 (2010) 586–91. doi:10.1016/j.jhazmat.2009.09.092.

[125] A.M. Rashad, An overview on rheology, mechanical properties and durability of high-volume slag used as a cement replacement in paste, mortar and concrete, Constr. Build. Mater. 187 (2018) 89–117. doi:10.1016/J.CONBUILDMAT.2018.07.150.

[126] J. Rosales, M. Cabrera, F. Agrela, Effect of stainless steel slag waste as a replacement for cement in mortars. Mechanical and statistical study, Constr. Build. Mater. 142 (2017) 444–458. doi:10.1016/J.CONBUILDMAT.2017.03.082.

[127] Y. Jiang, T.-C. Ling, C. Shi, S.-Y. Pan, Characteristics of steel slags and their use in cement and concrete—A review, Resour. Conserv. Recycl. 136 (2018) 187–197. doi:10.1016/J.RESCONREC.2018.04.023.

[128] J. Bensted, P. Barnes, eds., Structure and Performance of Cements, 2nd ed., Spon Press, 2008.

[129] C. Hu, Microstructure and mechanical properties of fly ash blended cement pastes, Constr. Build. Mater. 73 (2014) 618–625. doi:10.1016/J.CONBUILDMAT.2014.10.009.

[130] P. Chindaprasirt, C. Jaturapitakkul, T. Sinsiri, Effect of fly ash fineness on microstructure of blended cement paste, Constr. Build. Mater. 21 (2007) 1534–1541. doi:10.1016/J.CONBUILDMAT.2005.12.024.

[131] J. Liu, Q. Yu, Z. Zuo, F. Yang, Z. Han, Q. Qin, Reactivity and performance of dry granulation blast furnace slag cement, Cem. Concr. Compos. 95 (2019) 19–24. doi:10.1016/J.CEMCONCOMP.2018.10.008.

[132] J.M. Gao, C.X. Qian, H.F. Liu, B. Wang, L. Li, ITZ microstructure of concrete containing GGBS, Cem. Concr. Res. 35 (2005) 1299–1304.

doi:10.1016/J.CEMCONRES.2004.06.042.

[133] L.P. Esteves, On the hydration of water-entrained cement–silica systems: Combined SEM, XRD and thermal analysis in cement pastes, Thermochim. Acta. 518 (2011) 27–35. doi:10.1016/J.TCA.2011.02.003.

[134] Q. Zeng, K. Li, T. Fen-Chong, P. Dangla, Determination of cement hydration and pozzolanic reaction extents for fly-ash cement pastes, Constr. Build. Mater. 27 (2012) 560–569. doi:10.1016/j.conbuildmat.2011.07.007.

[135] S. Koç, N. Toplan, K. Yildiz, H.Ö. Toplan, Effects of mechanical activation on the non-isothermal kinetics of mullite formation from kaolinite, J. Therm. Anal. Calorim. 103 (2011) 791–796. doi:10.1007/s10973-010-1154-5.

[136] A. Mitrović, M. Zdujić, Mechanochemical treatment of Serbian kaolin clay to obtain a highly reactive pozzolana, J. Serbian Chem. Soc. 78 (2013) 579–590. doi:10.2298/JSC120829107M.

[137] A. Gharzouni, E. Joussein, B. Samet, S. Baklouti, S. Rossignol, Effect of the reactivity of alkaline solution and metakaolin on geopolymer formation, J. Non. Cryst. Solids. 410 (2015) 127–134. doi:10.1016/j.jnoncrysol.2014.12.021.

[138] M. Antoni, J. Rossen, F. Martirena, K. Scrivener, Cement substitution by a combination of metakaolin and limestone, Cem. Concr. Res. 42 (2012) 1579–1589. doi:10.1016/J.CEMCONRES.2012.09.006.

[139] K. Vance, M. Aguayo, T. Oey, G. Sant, N. Neithalath, Hydration and strength development in ternary portland cement blends containing limestone and fly ash or metakaolin, Cem. Concr. Compos. 39 (2013) 93–103. doi:10.1016/J.CEMCONCOMP.2013.03.028.

[140] A. Meunier, Clays, Springer Berlin Heidelberg, 2005.

[141] F. FARCAS, P. TOUZÉ, La spectrométrie infrarouge à transformée de Fourier (IRTF) - “Une méthode intéressante pour la caractérisation des ciments,” Bull. DES Lab. DES PONTS CHAUSSÉES. 230 (2001) 77–88.

[142] A.S. Benosman, H. Taibi, M. Mouli, M. Belbachir, Valorisation de la spectrométrie infrarouge (FTIR) pour l’analyse qualitative de composes des ciments, argiles, et des mélanges ciment/argile, in: Commun. Sci. Technol., Oran, Algerie, 2004.

[143] T.L. Hughes, C.M. Methven, T.G.J. Jones, S.E. Pelham, P. Fletcher, C. Hall, Determining cement composition by Fourier transform infrared spectroscopy, Adv. Cem. Based Mater. 2 (1995) 91–104. doi:10.1016/1065-7355(94)00031-X.

[144] F. Becker, La surface spécifique, mesure de la finesse du ciment, Bull. Du Cim. 19 (1953).

[145] M. Criado, A. Fernández-Jiménez, A. Palomo, Alkali activation of fly ash: Effect of the SiO2/Na2O ratio, Microporous Mesoporous Mater. 106 (2007) 180–191. doi:10.1016/j.micromeso.2007.02.055.

[146] M. Criado, A. Fernández-Jiménez, A. Palomo, I. Sobrados, J. Sanz, Effect of the SiO2/Na2O ratio on the alkali activation of fly ash. Part II: 29Si MAS-NMR Survey, Microporous Mesoporous Mater. 109 (2008) 525–534. doi:10.1016/j.micromeso.2007.05.062.

[147] A. Nazari, J.G. Sanjayan, Synthesis of geopolymer from industrial wastes, J. Clean. Prod. 99 (2015) 297–304. doi:10.1016/J.JCLEPRO.2015.03.003.

[148] J.L. Provis, A. Palomo, Advances in understanding alkali-activated materials, Cem. Concr. Res. 78 (2015) 110–125. doi:10.1016/J.CEMCONRES.2015.04.013.

[149] X. Guo, H. Shi, W.A. Dick, Compressive strength and microstructural characteristics of class C fly ash geopolymer, Cem. Concr. Compos. 32 (2010) 142–147. doi:10.1016/j.cemconcomp.2009.11.003.

[150] C.A. Rosas-Casarez, S.P. Arredondo-Rea, A. Cruz-Enríquez, R. Corral-Higuera, M.D.J. Pellegrini-Cervantes, J.M. Gómez-Soberón, T.D.J. Medina-Serna, C.A. Rosas-Casarez, S.P. Arredondo-Rea, A. Cruz-Enríquez, R. Corral-Higuera, M.D.J. Pellegrini-Cervantes, J.M. Gómez-Soberón, T.D.J. Medina-Serna, Influence of Size Reduction of Fly Ash Particles by Grinding on the Chemical Properties of Geopolymers, Appl. Sci. 8 (2018) 365. doi:10.3390/app8030365.

[151] J.C. Swanepoel, C.A. Strydom, Utilisation of fly ash in a geopolymeric material, Appl. Geochemistry. 17 (2002) 1143–1148.

[152] S. Tome, M.-A. Etoh, J. Etame, S. Kumar, Improved Reactivity of Volcanic Ash using Municipal Solid Incinerator Fly Ash for Alkali-Activated Cement Synthesis, Waste and Biomass Valorization. (2019). doi:10.1007/s12649-019-00604-1.

[153] M. Criado, A. Palomo, A. Fernández-Jiménez, Alkali activation of fly ashes. Part 1: Effect of curing conditions on the carbonation of the reaction products, Fuel. 84 (2005) 2048–2054. doi:10.1016/J.FUEL.2005.03.030.

[154] C. Shi, Strength, pore structure and permeability of alkali-activated slag mortars, Cem. Concr. Res. 26 (1996) 1789–1799. doi:10.1016/S0008-8846(96)00174-3.

[155] E. Douglas, J. Brandstetr, A preliminary study on the alkali activation of ground granulated blast-furnace slag, Cem. Concr. Res. 20 (1990) 746–756. doi:10.1016/0008-8846(90)90008-L.

[156] M. Salman, Ö. Cizer, Y. Pontikes, R. Snellings, L. Vandewalle, B. Blanpain, K. Van Balen, Cementitious binders from activated stainless steel refining slag and the effect of alkali solutions, J. Hazard. Mater. 286 (2015) 211–219. doi:10.1016/J.JHAZMAT.2014.12.046.

[157] A. Allahverdi, E. Najafi Kani, M. Yazdanipour, Effects of blast-furnace slag on natural pozzolan-based geopolymer cement, 2011. https://core.ac.uk/download/pdf/27258510.pdf (accessed April 11, 2019).

[158] L.J. Gardner, S.A. Bernal, S.A. Walling, C.L. Corkhill, J.L. Provis, N.C. Hyatt, Characterisation of magnesium potassium phosphate cements blended with fly ash and ground granulated blast furnace slag, Cem. Concr. Res. 74 (2015) 78–87. doi:10.1016/j.cemconres.2015.01.015.

[159] P. Yu, R.J. Kirkpatrick, B. Poe, P.F. Mcmillan, X. Cong, Structure of Calcium Silicate Hydrate (C-S-H): Near-, Mid-, and Far-Infrared Spectroscopy, J. Am. Ceram. Soc. (1999). https://ceramics.onlinelibrary.wiley.com/doi/pdf/10.1111/j.1151-2916.1999.tb01826.x (accessed April 11, 2019).

[160] W. Mozgawa, J. Deja, Spectroscopic studies of alkaline activated slag geopolymers, J. Mol. Struct. 924–926 (2009) 434–441. doi:10.1016/J.MOLSTRUC.2008.12.026.

[161] I. Ismail, S.A. Bernal, J.L. Provis, S. Hamdan, J.S.J. van Deventer, Microstructural changes in alkali activated fly ash/slag geopolymers with sulfate exposure, Mater. Struct. 46 (2013) 361–373. doi:10.1617/s11527-012-9906-2.

Annexes

I. Mécanosynthèse directe

a) Broyage d'une poudre ou d'un élément pur (Mechanical milling) (MM)

C'est une technique de broyage à très haute énergie qui a pour but de broyer une seule poudre ou un élément pur. Lors du broyage, il va avoir la réduction de la taille des particules des poudres comme pour un broyage classique. Mais aussi la réduire la taille des cristallites (grains) sans transfert ou changement de phase [14]. Dans la bibliographie le « mechanical milling (MM) » est aussi appelé « mechanical grinding (MG) » ou aussi « mechanical disordering (MD) », le désordre (disordering) fait référence aux chaînes cristallines qui sont réduites à cause du broyage pour former des matériaux amorphes ou des réseaux cristallins à courte distance[14,18]

b) Broyage pour formation d'alliages ou produit finis de plusieurs poudres (Mechanical Alloying) (MA)

Cette technique est assez similaire au procédé (MM), la différence entre les deux c'est est que le broyage se fait avec un mélange d'au moins deux poudres ou éléments. Le résultat est un alliage ou un produit fini homogène de poudres grâce à des transferts de matériaux. Ces alliages peuvent être cristallins, amorphes ou constitués de réseaux cristallins à courte distance, cela dépendra de plusieurs facteurs (type de poudres, durée de broyage, température…etc.).
Le « mechanical grinding » peux être aussi considéré comme plus proche du « mechanical alloying » que le « mechanical milling » car généralement, le concassage est utilisé pour les matériaux hétérogènes

c) Cryobroyage

Le cryobroyage (cryomilling) est une variante du broyage MM ou MA, mais dans ce cas de l'azote liquide est utilisé pour refroidir les poudres à de très faibles températures. L'azote liquide peut être injecté dans les parois des jarres (des jarres conçues avec un système de double paroi avec une entrée et sortie) ou dans certains cas directement dans la poudre.

d) Broyage à tiges ou à barreaux

Le broyage à tiges (Rod milling) est un broyage où les billes sont remplacées par des tiges. En générale, dans les broyages à billes, les contaminations qui peuvent être trouvées dans les produits sont issues des chocs des billes revêtit avec du chrome ou du nickel. Il a été observé

qu'avec l'utilisation de tiges lors des broyages, la contamination était moins importante comparée à celle liée à des broyages à billes. Il a observé aussi que la taille moyenne des particules était plus petite pour les broyages à tiges que pour les broyages à billes. Cela est dû à une agglomération (cold-welding) moins importante des particules [18].

II. Mécanosynthèse indirecte

a) Mechanically activated annealing (M2A)

Cette technique, que l'on pourrait intituler « Recuit activé mécaniquement » est la combinaison de 2 procédés. Un broyage avec alliage mécanique (MA) de courte durée ne dépassant pas les 60 min et un traitement isothermique qui ne dépasse pas les 900°C (recuit).

b) Double mechanical alloying (DMA)

Avec cette technique de « Double broyage », le matériau (généralement un mélange de 2 poudres) fait l'objet d'un premier broyage, suivi d'un traitement thermique, puis d'un second broyage. Le traitement thermique sert à apporter des transformations sur la structure des matériaux, mais lors de cette transformation, généralement la taille moyenne des cristallites (grains) change, c'est pour cela qu'un deuxième broyage est nécessaire pour réduire la taille moyenne des grains et de la poudre [14].

c) Mechanochemical processing

Dans le procédé mécanochimique, les poudres subissent des déformations plastiques causées par le broyage à très haute énergie et des réactions chimiques se produisent du fait de l'introduction de réactifs au moment du remplissage des récipients. Ces deux phénomènes ont lieu simultanément pendant le procédé.

Il existe plusieurs autres procédés que l'on peut mettre dans la catégorie de la mécanosynthèse indirecte telles que la synthèse par auto-propagation à haute température mécaniquement activée (MASHS) ou oxidation-attrition milling-reduction (OMR) [14]

Tableau 1. Les agents de contrôle (PCA) les plus utilisé dans la mécanosynthèse [18]

PCA	Chemical formula	Quantity
Benzene	C_6H_6	–
C wax	$H_{35}C_{17}CONHC_2H_4NHCOC_{17}H_{35}$	1.5 wt%
Didodecyl dimethyl ammonium acetate (DDAA)	$C_{28}H_{59}NO_2$	–
Dihexadecyl dimethyl ammonium acetate (DHDAA)	$C_{36}H_{75}NO_2$	–
Dodecane	$CH_3(CH_2)_{10}CH_3$	–
Ethanol	C_2H_5OH	4 wt%
Ethyl acetate	$CH_3CO_2C_2H_5$	–
Ethylenebisdistearamide Nopcowax-22 DSP	$C_2H_2–2(C_{18}H_{36}ON)$	2 wt%
Graphite	C	0.5 wt%
Heptane	$CH_3(CH_2)_5CH_3$	0.5 wt%
Hexane	$CH_3(CH_2)_4CH_3$	–
		5 wt%
Lithium-1,2-bis-dodecyloxy carbonyl sulfasuccinate	–	–
Methanol	CH_3OH	–
		1 wt%
		3 wt%
		4 wt%
Octane	$CH_3(CH_2)_6CH_3$	1 wt%
Paraffin	–	–
Polyethylene glycol	$H(OCH_2CH_2)_nOH$	–
Silicon grease	–	–
Sodium chloride	NaCl	2 wt%
Sodium-1,2-bis(dodecyl carbonyl)ethane-1-sulfonate	–	–
Stearic acid	$CH_3(CH_2)_{16}COOH$	1 wt%
Tetrahydrofuran	–	–
Toluene	$C_6H_5CH_3$	5 ml

Annexe C

Tableau 2. Les différents types de ciments selon la norme NF EN 197-1

Principaux types	Notation des 27 produits (types de ciment courant)		Composition (pourcentage en masse [a])										
			Constituants principaux										Constituants secondaires
			Clinker	Laitier de haut fourneau	Fumée de silice	Pouzzolanes		Cendres volantes		Schiste calciné	Calcaire		
						Naturelle	Naturelle calcinée	Siliceuse	Calcique				
			K	S	D [b]	P	Q	V	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	80-88	<---------- 12-20 ---------->									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	CEM V/A	40-64	18-30	—	<-------- 18-30 -------->			—	—	—	—	0-5
	composé [c]	CEM V/B	20-38	31-49	—	<-------- 31-49 -------->			—	—	—	—	0-5

a) Les valeurs indiquées au tableau se réfèrent à la somme des constituants principaux et secondaires.b) La proportion de fumées de silice est limitée à 10 %.c) Dans les 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 .

Annexe D

Étude de la demande en eau pour les pâtes cimentaires (50% CEMI- 50% mélange binaire)

Tableau 3.Rapport E/L pour chaque pate CEM/ mélange binaire produit

	Mélange binaire	Rapport $\frac{EAU}{LIANT}$
Non Broyés	CEM I/ (Cendres Volantes+ métakaolin)	0,38
	CEM I/ (Cendres Volantes+ kaolinite)	0,44
	CEM I/ (Laitier + métakaolin)	0,29
	CEM I/ (Laitier + kaolinite)	0,37
	CEM I/ (Calcaire+ kaolinite)	0,41
	CEM I/ (Calcaire+ métakaolin)	0,32
Broyés sans PCA	CEM I/ (Calcaire+ kaolinite) 15 min	0,32
	CEM I/ (Calcaire+ métakaolin) 15 min	0,29
	CEM I/ (Cendres Volantes+ kaolinite) 15 min	0,32
	CEM I/ (Cendres Volantes+ métakaolin) 15 min	0,32
	CEM I/ (Laitier+ métakaolin) 15 min	0,28
	CEM I/ (Laitier+ kaolinite) 15 min	0,28
Broyés avec PCA	CEM I/ (Calcaire+ kaolinite) 15 min +4% Al	0,37
	CEM I/ (Calcaire+ métakaolin) 15 min +4% Al	0,29
	CEM I/ (Cendres Volantes+ kaolinite) 15 min+ 4%Al	0,39
	CEM I/ (Cendres Volantes+ métakaolin) 15 min+4%Al	0,31
	CEM I/ (Laitier+ métakaolin) 15 min+4%Al	0,29
	CEM I/ (Laitier+ kaolinite) 15 min+4%Al	0,28

1. Procédé de mécanosynthèse indirecte sur des mélanges laitiers/argile

Pour cette étude, nous avons utilisé 3 laitiers différents. Les deux premiers étaient des laitiers amorphes, le LHF, un laitier granulé que nous avons broyé classiquement avant utilisation (50 tr/min pendant 10 min) et le LHFB, un laitier amorphe qui est broyé finement avant commercialisation (ecocem), le 3ème laitier est un laitier cristallin qui a été concassé et broyé avant utilisation.

L'argile utilisée dans le mélange était de la kaolinite et le mélange laitier / kaolinite a été utilisé avec deux proportions différentes, la 1ère contenait 80 % wt de laitier et 20% de kaolinite et la 2nde 70% wt de laitier et 30% de kaolinite. Le PCA utilisé était de l'alcool (Ethanol) et la durée de broyage choisie était de 15 min comme pour la clinkerisation par mécanosynthèse à base de calcaire.

1.1.Résultats Avant traitement thermique

Les figures E. 1-3 présentent les résultats de l'analyse par diffraction aux rayons X des mélanges laitier / kaolinite après un broyage à haute énergie de 15 min avec et sans PCA.

Ces résultats permettent de caractériser les mélanges avant l'application d'un traitement thermique à 900°C pendant 1h.

Sur la figure E.1, nous présentons les résultats du mélange laitier LHF / kaolinite broyé pendant 15 min, dans les 2 proportions 80% - 20% et 70% - 30% respectivement de laitier et de kaolinite et à 1% de PCA.

Les diffractogrammes ont révélé la présence de pics de quartz (SiO_2) « PDF 01-079-1910 » possédant une structure cristalline hexagonale. Ces pics ont été trouvés dans les postions 2θ suivantes : 20,87° Q (1 0 0), 26,66° Q (0 1 1), 36,57° Q (1 1 0), 39,50 °Q (0 1 2), 40,32° Q (1 1 1), 42,48° Q (2 0 0), 45,23° (0 2 1), 50,18° Q (1 1 2), 54,91° Q (0 2 2), 60,01° Q (2 1 1), 68,19° (0 2 3).

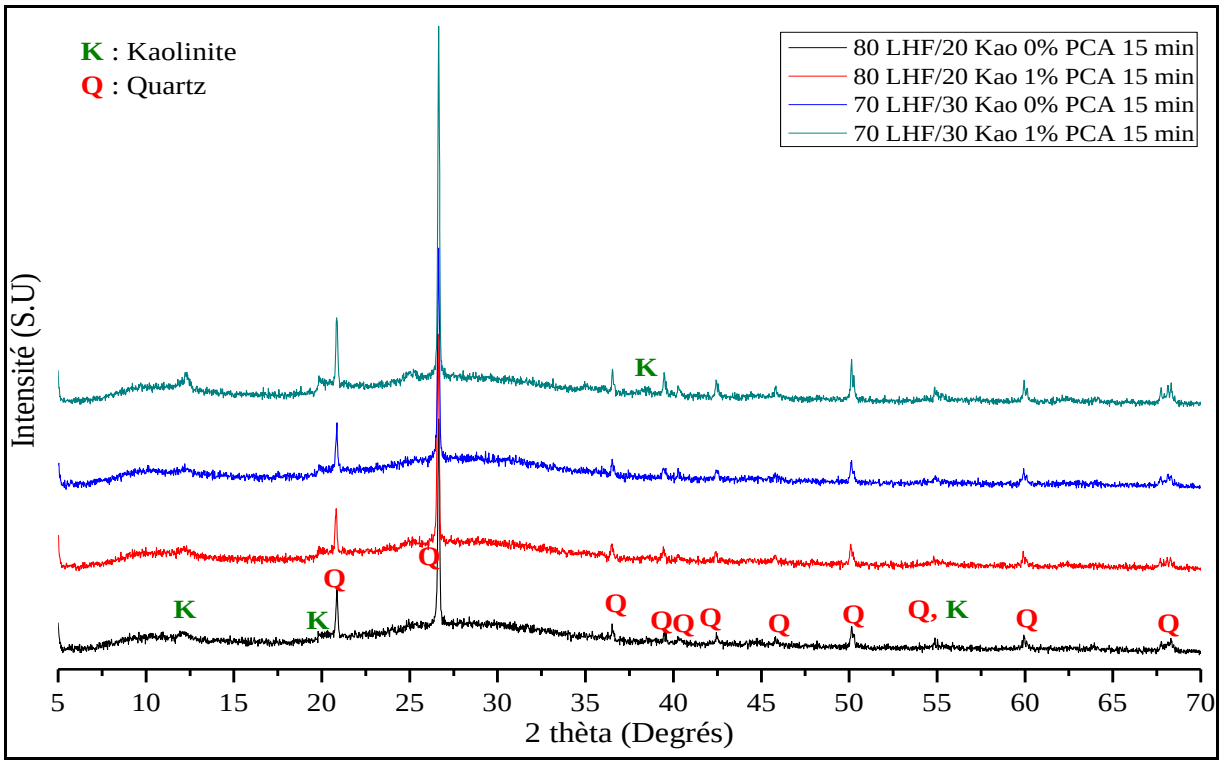


Figure E. 1. Diffractogrammes des produits de clinkérisation par mécanosynthèse d'un mélange de LHF amorphe / Kaolinite avant traitement thermique.

Nous avons trouvé aussi de la kaolinite (Al_2 Si_2O_5 $(OH)_4$) « PDF#00-001-0527 » possédant une structure triclinique. Ces pics ont été trouvés dans les positions 2θ suivantes : 12,29° K (0 0 1), 19,95° K (0 2 0), 38,47° K (-2 0 2) (uniquement pour le diffractogramme 70-30 1% PCA 15min) et 54,98° K (1 4 2). Nous observons aussi une large bande de diffusion pour les valeurs de 2θ comprises entre 20° et 38°, caractéristique des matériaux amorphes (vitreux).

La figure E.2, présente les diffractogrammes des mélanges LHFB / kaolinite broyés pendant 15 min avec et sans PCA. Dans ces diffractogrammes, les pics observés sont les mêmes que ceux de la figure E.1.

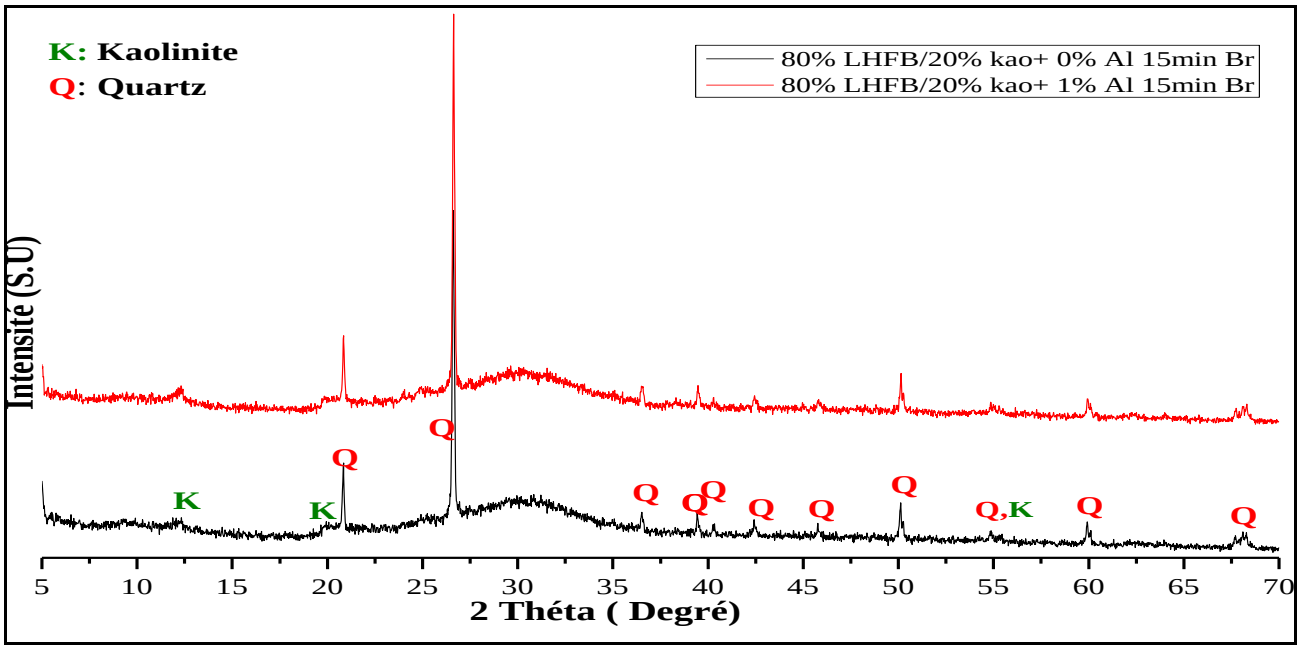


Figure E. 2. Diffractogrammes des produits de clinkérisation par mécanosynthèse d'un mélange de LHFB / Kaolinite avant traitement thermique

La figure E.3 montre les résultats de l'analyse DRX réalisée sur les mélanges (laitier cristallin / kaolinite) broyés pour les deux proportions (80% - 20% et 70% - 30%) avec et sans PCA.

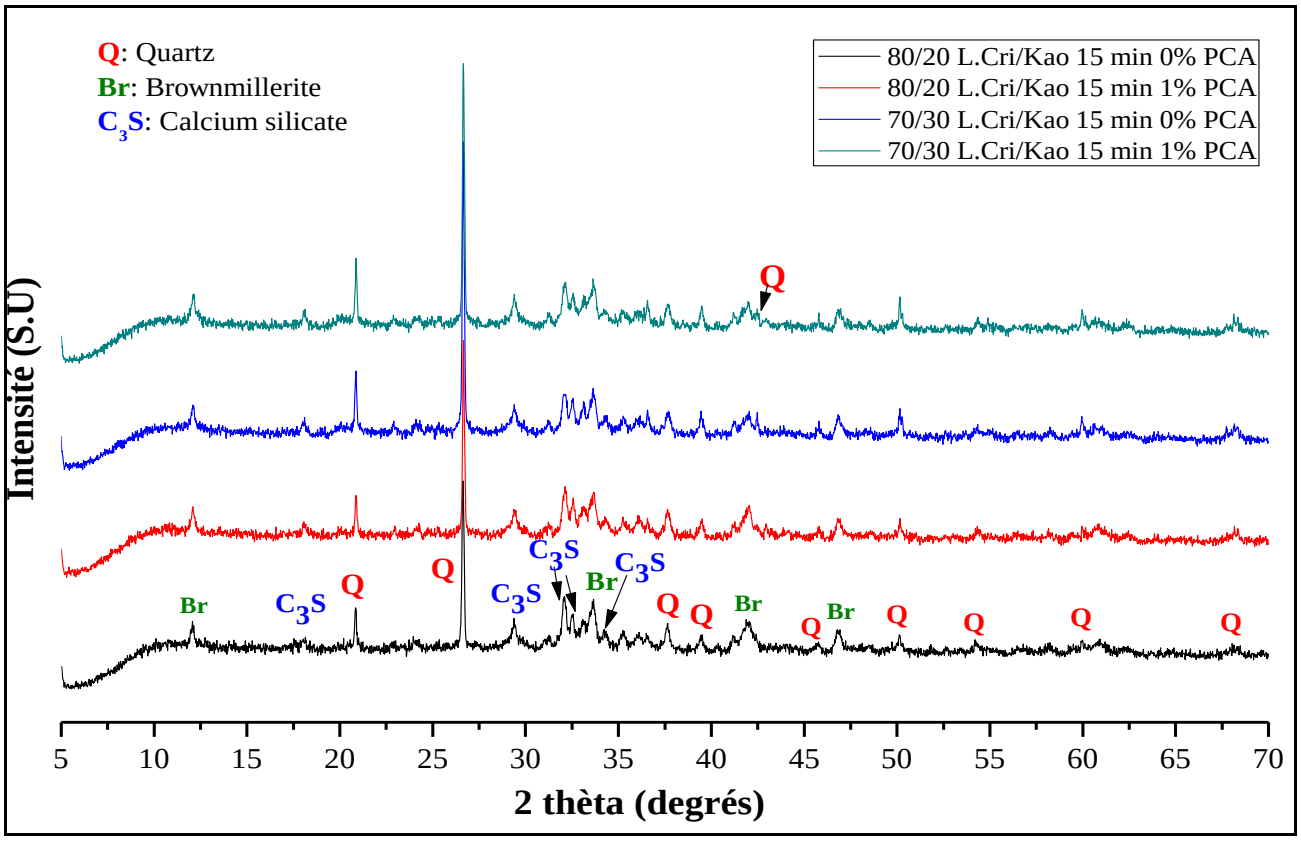


Figure E. 3. Diffractogrammes des produits de clinkerisation par mécanosynthèse d'un mélange de Laitier cristallin / Kaolinite avant traitement thermique

L'analyse DRX de ces mélanges a montré la présence de plusieurs composés tels que le quartz (SiO_2) « PDF# 01-079-1910 » possédant une structure hexagonale dans les positions 2θ suivantes : 20,87° Q (1 0 0), 26,66° Q (0 1 1), 36,57° Q (1 1 0), 39,50 °Q (0 1 2), 40,32° Q (1 1 1), 42,48° Q (2 0 0), 45,23° (0 2 1), 50,18° Q (1 1 2), 60,01° Q (2 1 1). L'analyse DRX a révélé également la présence de la Brownmillerite $Ca_2(Al, Fe)_2O_2$ possédant une structure cristalline orthorhombique. Les pics ont été trouvés dans les positions suivantes : 12,12° Br (0 2 0), 32,68° Br (0 0 2), 33,37° Br (2 0 0), 41,76° Br (2 4 0), 46,96° Br (2 0 2). Du tri-calcium silicate C_3S (Ca_3SiO_5) est également présent avec une structure triclinique, dans les positions 2θ suivantes : 18,06° (2 3 0), 22,87° (-2 5 1), 29,38°(-4 1 2), 32,03°(0 9 0), 32,07°(2 -6 1).

1.2.Résultats d'analyses DRX après traitement thermique

Les figures E.4-6 présentent les résultats de l'analyse DRX pour les mélanges obtenus avec clinkérisation par mécanosynthèse pour trois types de laitiers utilisés après broyage et après traitement thermique (TT).

a) Laitier Amorphe LHF/Kaolinite

Sur la figure E.4 sont présentés les résultats de l'analyse DRX des mélanges à base de laitier amorphe.

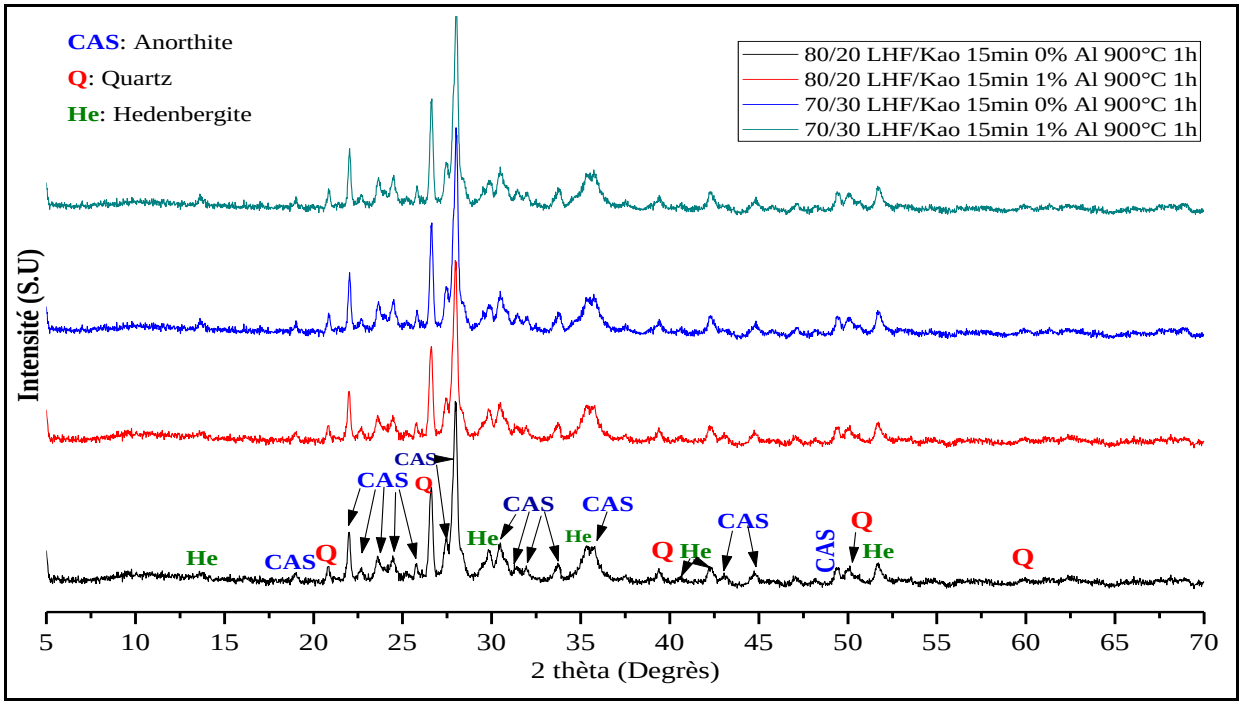


Figure E. 4. Diffractogrammes des produits de clinkerisation par mécanosynthèse d'un mélange de LHF amorphe / Kaolinite après traitement thermique

Annexe E

Les analyses ont révélé la présence de quartz (SiO_2) « PDF#01-079-1910 » possédant une structure hexagonale, dont les pics apparaissent aux positions suivantes : 20,87° Q (1 0 0), 26,66° Q (0 1 1), 39,49° Q (0 1 2), 50,18° Q (1 1 2), 60,01° Q (2 1 1). Nous avons remarqué la présence d'Anorthite ($CaAl_2Si_2O_8$) « PDF# 00-041-1486 » possédant une structure triclinique, dont les pics sont situés aux positions suivantes : 18,92° (0 -2 2), 21,99° (-2 0 2), 22,74° (1 -1 2), 23,54° (-1 3 0), 24,57° (1 3 0), 25,70° (-1 -1 4), 27,37° (-2 2 0), 27,80° (0 4 0), 28,05° (0 0 4), 28,56° (2 2 0), 30,46° (0 -2 4), 31,63° (-2 2 4), 33,75° (-1 3 4), 35,84° (-3 1 4), 42,22° (2 -4 2), 44,78° (-4 1 3), 49,34° (-4 0 6). Nous avons remarqué aussi la présence d'Hedenbergite ($CaFe2+Si_2O_6$) « PDF#01-076-2557 » qui a une structure monoclinique et dont les pics se trouvent dans les positions suivantes : 13,62° (1 1 0), 29,78° (-2 2 1), 35,40° (0 0 2), 42,22° (-3 3 1), 44,93° (0 4 1), 51,88° (1 5 0).

Nous avons remarqué certains changements entre les diffractogrammes avant et après TT :

1) Nous avons remarqué la disparition des tous les pics de kaolinite ainsi que de certains pics de quartz aperçus avant le TT : 36,57° (1 1 0), 40,32° (1 1 1), 42,48° (2 0 0), 45,23° (2 0 0), 54,91° (0 2 2), 68,19° (0 2 3). Ces disparitions de pics de quartz sont dues au fait que les grains de quartz sont rentrés dans des réactions de transformations.

2) Nous avons aussi remarqué l'apparition de l'Anorthite ($CaAl_2Si_2O_8$) qui est un polymorphe de CAS_2 [54] et de l'Hedenbergite ($CaFe2+Si_2O_6$). Ces 2 composés observés après les traitements thermiques, doivent être des produits de la réaction de clinkérisation où la kaolinite et une partie du quartz ont été consommés. En général, ces composés ne sont pas présents dans les ciments.

3) Les paramètres utilisés dans cette clinkérisation par mécanosynthèse ne nous ont pas permis de produire les phases recherchées tels que l'alite et la bélite.

4) Nous avons aussi observé que quelle que soit la proportion du mélange laitier/kaolinite utilisée et qu'un PCA soit utilisé ou non lors du broyage du mélange, il n'y avait pas de différence significative (diffractogrammes identiques).

b) Laitier amorphe broyé LHFB/Kaolinite

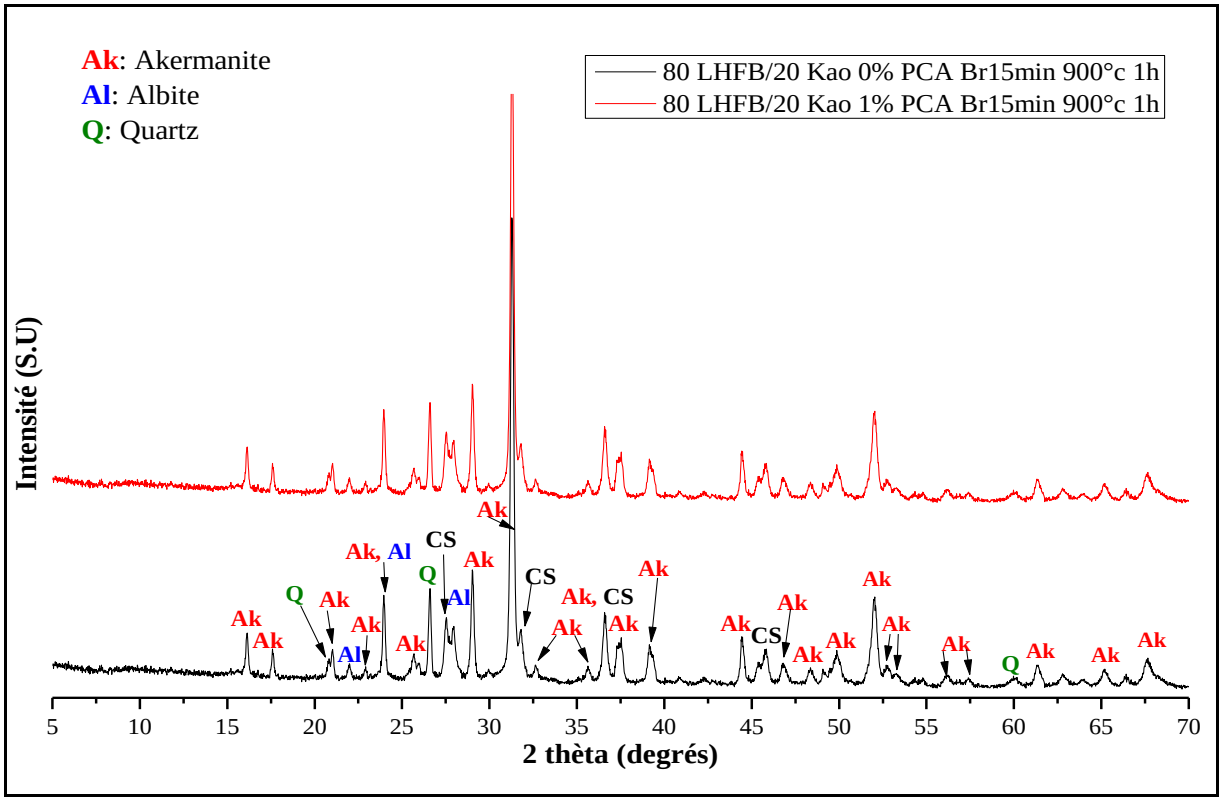


Figure E. 5. Diffractogrammes des produits de clinkérisation par mécanosynthèse d'un mélange de LHFB /Kaolinite après traitement thermique

Les diffractogrammes de la figure E.5 concernent les mélanges à base de laitier amorphe broyé. Nous avons trouvé des pics de quartz (SiO_2) «PDF#01-079-1910 », possédant une structure hexagonale, dans les positions suivantes : 20,87° Q (1 0 0), 26,66° Q (0 1 1), 60,05° (2 1 1). L'Akermanite $Ca_2Mg(Si_2O_7)$ « PDF# 01-079-2423 » de structure tétragonale, a également été observée, dans les positions 2θ suivantes : 16,17° (1 1 0), 17,61° (0 0 1), 21,04° (1 0 1), 22,95° (2 0 0), 24,00° (1 1 1), 25,71° (2 1 0), 29,08° (2 0 1), 31,34° (2 1 1), 32,69° (2 2 0), 35,65° (0 0 2), 36,68° (3 1 0), 37,55° (1 0 2), 44,48° (2 1 2), 46,91° (4 0 0), 48,44° (4 1 0), 49,94° (3 3 0), 52,08° (3 1 2), 52,84° (4 2 0), 53,36° (3 3 1), 56,28° (3 2 2), 57,41° (1 1 3), 61,38° (2 1 3), 62,86° (5 0 1), 64,00° (5 1 1), 65,18° (2 2 3), 66,42° (3 0 3), 67,73° (3 1 3). De même que de l'Albite [(Na, Ca) Al (Si, Al)$_3$ O$_8$] « PDF# 00-041-1480 » de structure triclinique pour les valeurs de 2θ suivantes : 22,05° (-2 0 1), 28,04° (0 0 2). Nous avons aussi trouvé du calcium silicate [$CaSiO_3$] de structure triclinique dans les positions 2θ suivants : 27,62°, 31,96°, 36,6°, 45,82°

Des changements entre les diffractogrammes des mélanges LHFB / kaolinite, avant et après TT, ont été observés :

1) Pour les mélanges (laitier moulu/ kaolinite), nous avons remarqué la disparition des tous les pics de kaolinite ainsi que de certains pics de quartz aperçus avant le TT : 36,57° (1 1 0), 40,32° (1 1 1), 42,48° (2 0 0), 45,23° (2 0 0), 54,91° (0 2 2), 68,19° (0 2 3). Ces disparitions de pics de quartz sont principalement dues aux réactions de transformation des grains de quartz.

2) Nous avons constaté l'apparition, après traitement thermique, de composés tels que l'akermanite « $Ca_2Mg(Si_2O_7)$ », de l'albite « (Na, Ca) Al (Si, Al)$_3$ O_8 » et du calcium silicate « $CaSiO_3$ ». Ces produits de la réaction de clinkerisation par mécanosynthèse ne sont pas ici non plus des produits recherchés.

3) Nous avons aussi observé que, quelle que soit la proportion du mélange laitier/kaolinite et avec ou sans utilisation de PCA lors du broyage, il n'y avait pas de différence significative entre les différents diffractogrammes.

c) <u>Laitier cristallin</u>

Sur la figure E.6, nous présentons les résultats de l'analyse DRX des produits de la clinkérisation par mécanosynthèse (après broyage et TT) des mélanges à base de laitier cristallin.

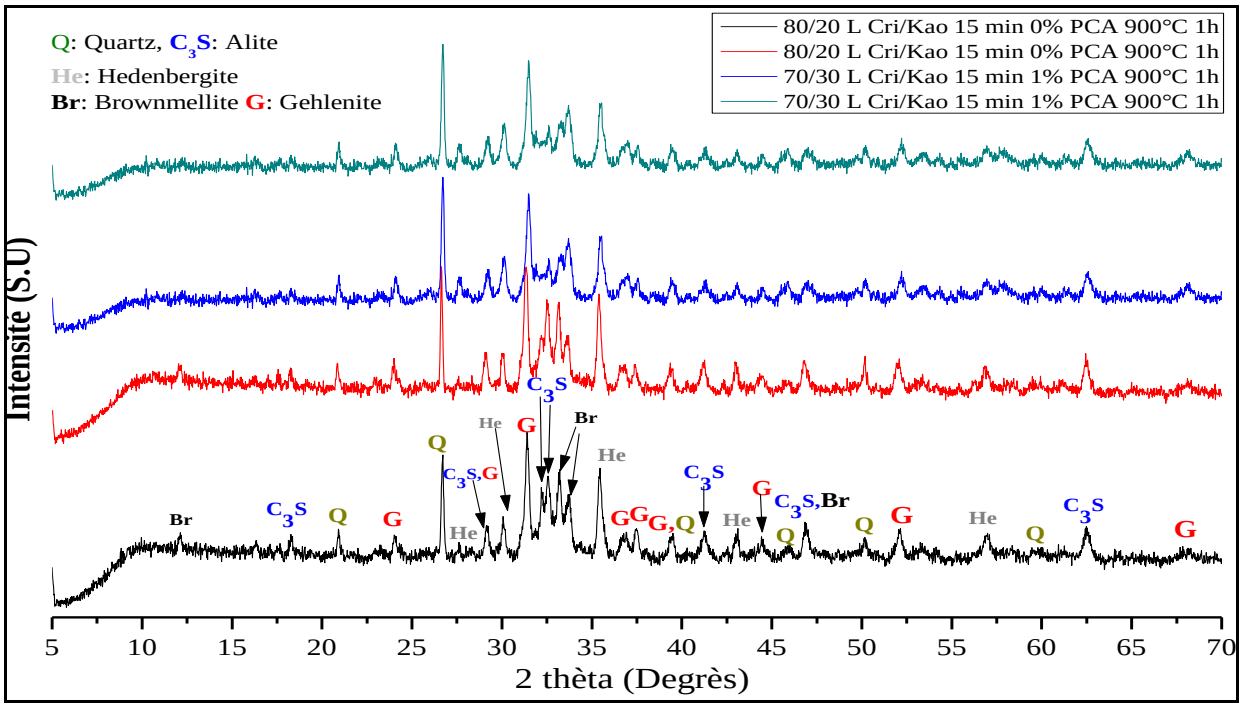


Figure E. 6.Diffractogrammes des produits de clinkérisation par mécanosynthèse d'un mélange de Laitier cristallin / Kaolinite après traitement thermique.

Les résultats DRX obtenus après un traitement thermique du mélange, nous ont permis de montrer la présence de plusieurs composés :

- Le quartz (SiO_2) « PDF# 01-079-1910 » de structure hexagonale dans les positions 2θ suivantes : 20,87° Q (1 0 0), 39,50° Q (0 1 2), 45,23° (0 2 1), 50,18° Q (1 1 2), 60,01° Q (2 1 1).

- La Brownmillerite $Ca_2(Al, Fe)_2O_2$ « PDF# 01-089-2817 » de structure cristalline orthorhombique, dont les pics se trouvent aux positions 2θ suivantes : 12,12° (0 2 0), 26,60° (1 0 1), 33,37° (2 0 0), 33,75° (1 4 1), 46,96° (2 0 2).

- La Ghlenite ($Ca_2Al_2SiO_7$) « PDF# 01-073-6601 » de structure cristalline tétragonale, avec des pics situés dans les positions 2θ suivantes : 24,01° (1 1 1), 29,15° (2 0 1), 31,44° (2 1 1), 36,96° (3 1 0), 37,54° (2 2 1), 39,30° (3 0 1), 44,42° (2 1 2), 52,14° (3 1 2), 68,24° (5 2 1).

- L'hedenbergite ($CaFe^{2+}Si_2O_6$) « PDF# 00-016-0701 » de structure cristalline monoclinique dont les pics se trouvent aux positions 2θ suivantes : 27,53° (2 2 0), 30,09° (2 1 1), 35,48° (-3 2 1), 43,07° (4 2 0), 57,22° (5 3 0).

- Et enfin du tri-calcium silicate (C_3S) (Ca_3SiO_5) « PDF# 00-055-0738 » de structure triclinique, dont les pics sont situés aux positions 2θ suivantes : 18,06° (2 3 0), 29,38° (-4 1 2), 32,16° (9 0 0), 32,58° (6 2 2), 41,25° (6 2 2), 46,89° (-12 2 2), 62,51° (0 4 4).

Les changements constatés entre les diffractogrammes avant et après TT sont :

1) La disparition de certains pics de quartz après TT tels : 26,65° (0 1 1), 36,57° (1 1 0), 40,32° (1 1 1), 42,48° (2 0 0), 67,80° (2 1 2), 68, 19° (0 2 3). En ce qui concerne la Brownmillerite, nous n'avons observé aucun changement.

2) L'apparition de quelques pics de C_3S a été observée aux positions suivantes telles que 41,25° (6 2 2), 46,89° (-12 2 2) et 62,51° (0 4 4). Ces apparitions seraient dues à la réaction de clinkerisation par mécanosynthèse.

3) Nous avons aussi observé l'apparition de 2 composés, la Ghlenite ($Ca_2Al_2SiO_7$) et l'Hedenbergite ($CaFe^{2+}Si_2O_6$). Ces composés aussi sont des produits de la réaction de clinkérisation. Mais nous constatons là aussi que les phases recherchées dans la clinkérisation n'ont pas été produites. Le C_3S est un élément qui est intégré au laitier cristallin même si on a observé l'apparition de quelques pics.

À partir des différents résultats obtenus dans le cas du laitier cristallin, les paramètres du procédé de clinkerisation par mécanosynthèse ne sont pas suffisants pour la production des éléments dont nous avons besoin dans le clinker.
Il est donc nécessaire de faire d'autres essais en modifiant les paramètres (temps de broyage, température de cuisson, temps de cuisson, refroidissement …etc.). Il est aussi nécessaire de faire une meilleure quantification des phases produites (Méthode de Rietveld).

Nous devons aussi étudier l'effet des proportions des différents composés dans le mélange, car comme nous l'avons vu, après la clinkerisation nous avons obtenu des C-A-S ou des C-A-F et aucune phase C_3S et C_2S (sauf le C_3S qui était déjà présent dans le laitier cristallin). Nous proposons de favoriser l'addition de plus de CaO et SiO_2.

1. Géopolymères produits à base de bicarbonate et d'hydroxyde de soude

1.1. Produit Géopolymères avant hydratation

Nous avons utilisé dans cette étude du bicarbonate de sodium $NaHCO_3$ (Bic) comme activateur chimique en plus de l'hydroxyde de sodium (NaOH). Les proportions utilisées étaient de 70% de coproduits industriels et 30% d'activateurs chimiques (27% de métasilicates de soude et 3% d'hydroxyde de soude) et différents temps de broyage ont été considérés. Pour les cendres volantes, les temps de broyage étaient de 3 et 7 min. Pour le laitier nous avons préparé 2 poudres géopolymères à 3 min de broyage avec et sans utilisation d'alcool comme PCA.

Les figures F.1 et F.2 présentent les diffractogrammes des poudres géopolymères produites par mécanosynthèse avec les cendres volantes et avec le laitier respectivement.

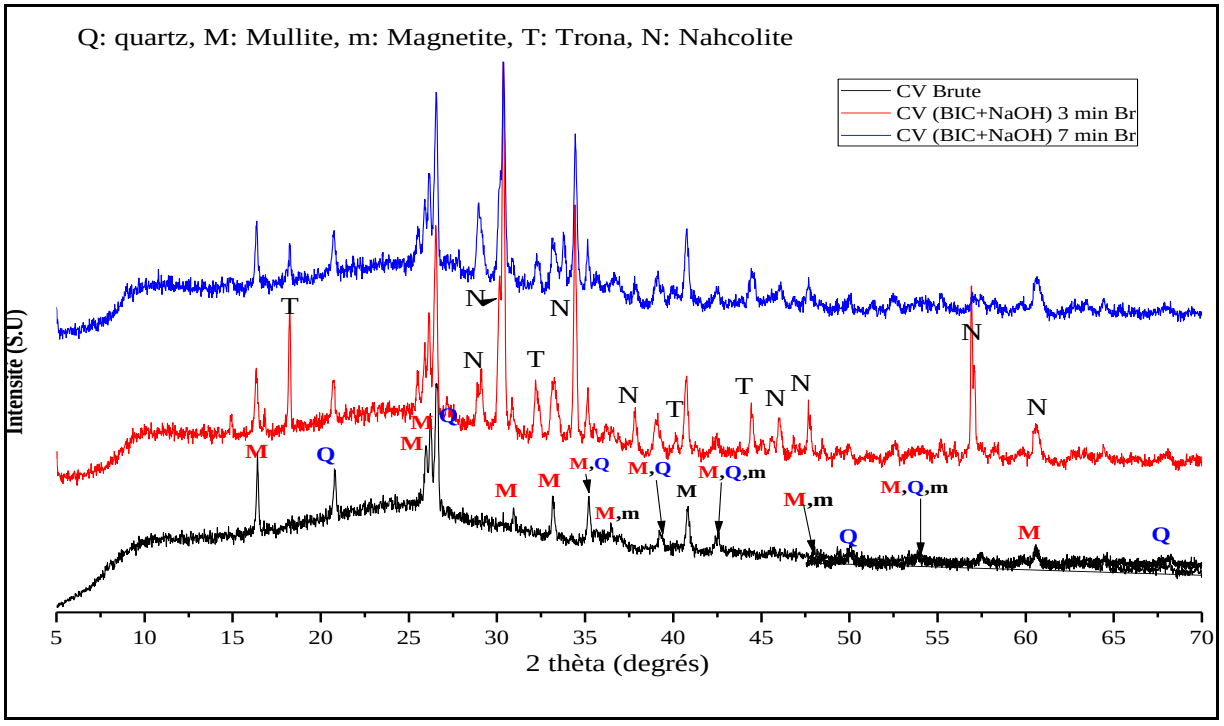


Figure F.1. *Diffractogramme des poudres géopolymères produites à base de cendres volantes, bicarbonates et NaOH*

Le diffractogramme des cendres volantes brutes a été commenté précédemment (voir 4.1). En ce qui concerne les autres diffractogrammes, « CV+Bic+NaOH 3min Br » et « CV+Bic+NaOH 7min Br », en plus des pics de quartz et de mullite, nous observons des pics de Trona ($Na_3(HCO_3)(CO_3)•2(H_2O)$) «PDF # 00-029-1447 » de structure cristalline monoclinique, dans les positions 2θ suivantes : 18,18 (4 0 0), 32,55 (1 1 2), 40,17 (2 0 4), 44,82 (-10 0 2) ainsi que des pics de Nahcolinte ($NaHCO_3$) « PDF 00-015-0700 » de structure

cristalline monoclinique dans les positions 2θ suivantes : 28.91 (1 1 0), 30.19 (0 2 2) 30.35 (-1 1 2), 33.11 (1 2 0) 37.55 (-1 2 3), 46.15 (-1 0 4), 47.64 (-1 4 2), 56.90 (0 6 0), 60.69 (-2 1 4). Ces 2 groupes de pics sont issus de l'ajout de bicarbonates de soude et nous observons ces 2 groupes de pics au cours de la technique que nous avons utilisée pour la production de produits géopolymères activés avec les bicarbonates de soude dans le cas des CV figure ou dans le cas de LHF figure F.2)

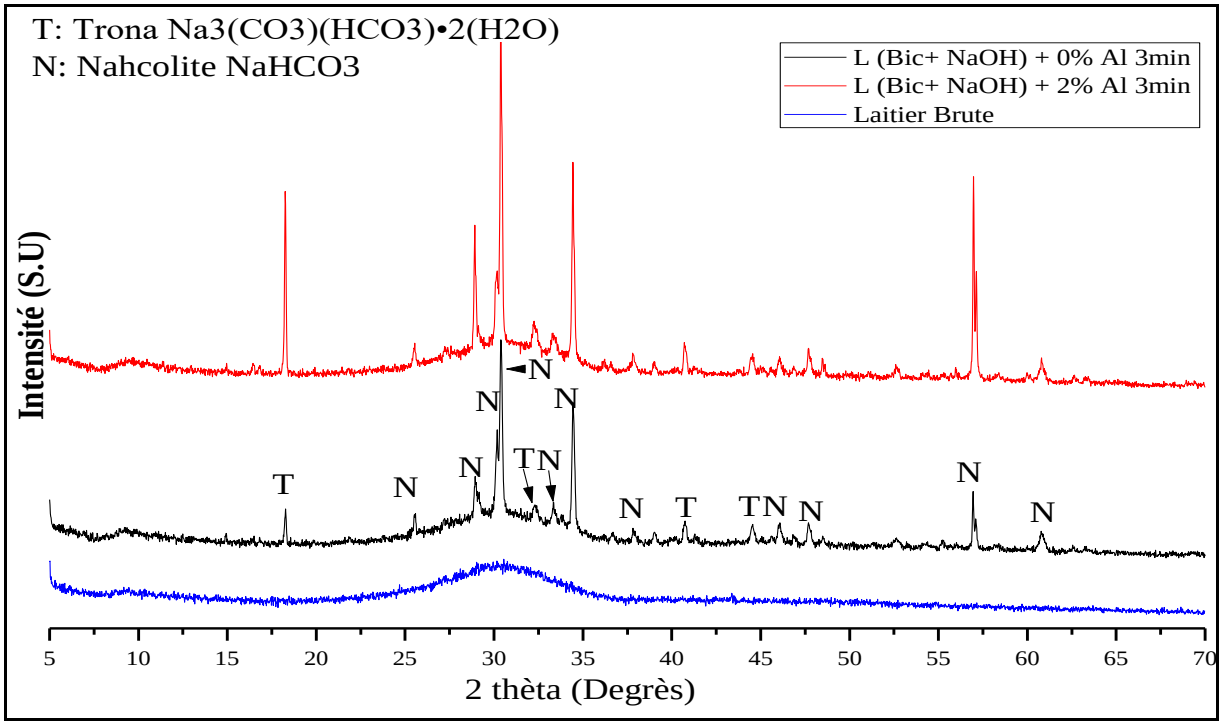


Figure F. 2. Diffractogramme des poudres géopolymères produits à base de laitier, bicarbonates et NaOH

1.2. Géopolymères après hydratation

Dans le tableau F.1, nous avons présenté les valeurs de la résistance à la compression simple des pâtes géopolymères en utilisant les 2 poudres préparées par mécanosynthèse à base de cendres volantes et laitier de haut fourneau, nommées respectivement « CV-BIC-NaOH » et le « L-Bic-NaOH »

La préparation des pâtes géopolymères a été faite en ajoutant une quantité d'eau qui varie selon la poudre utilisée. Les pâtes ont été mises dans des moules en polystyrène de tailles 4*4*16 cm.

Tableau F. 1. Résistance à la compression des pâtes géopolymères préparées avec des CV et LHF, bicarbonates et NaOH

	Broyage Bic+ NaOH				
	Rc (MPa) 7 J	Rc (MPa)28 J		Rc (MPa) 7 J	Rc (MPa)28 J
LHF 3min 0%Al	0,712±0,2	1,028±0,3	CV 3min	0,500±0,2	0,642±0,2
LHF 3min 2%Al	0,790±0,2	0,707±0,2	CV 7min	0,712±0,2	0,916±0,2

La résistance des pâtes géopolymères préparées à base de « L-Bic-NaOH » étaient de 0,712 et de 1,028 MPa à 7 et 28 jours de cure respectivement. Tandis que celle des pâtes préparées avec les cendres volantes était plus faible. On observe aussi que lors de l'utilisation de PCA lors du broyage de laitier, les résistances mécaniques pour les produits broyés sans PCA été légèrement plus résistant que pour les produits broyés avec PCA.

Les valeurs de résistance à la compression des pâtes géopolymères obtenues sont médiocres et ne permettent pas leur utilisation comme matériaux de construction. Par contre, il est possible d'utiliser ces produits géopolymères à base de bicarbonate de soude dans les techniques de solidification/stabilisation des sols, c'est pour cela qu'il serait intéressant de faire des études pour déterminer la faisabilité du traitement des sols en utilisant ces produits.

Dans une étude de Fernández-Jiménez et Palomo[82], l'utilisation d'un mélange de bicarbonate de soude et d'hydroxyde de soude pour l'activation chimique de cendres volantes a permis de produire une pâte géopolymère qui, traitée thermiquement à 85°C pendant 20h avait une résistance à la compression de 35 MPa.

Dans l'étude de Bernal et al. [158], du laitier de haut fourneau et une solution de carbonate de sodium ont été utilisés pour la fabrication de mortiers géopolymères qui ont été stockés à 23°C et ont été testés mécaniquement à différentes échéances. Les résistances à la compression à 4 jours sont de 9 MPa. Les auteurs ont remarqué une importante amélioration de la résistance (31 MPa), et une RC de 44 MPa pour 56 jours de cure.

Ces études nous montrent que l'utilisation de bicarbonate de soude peut être efficace pour l'activation des coproduits industriels et la fabrication de matériaux de construction. C'est pour cela qu'il serait intéressant de poursuivre cette étude en utilisant du bicarbonate de soude et de l'hydroxyde de soude comme activateurs chimiques, de continuer à utiliser les cendres volantes et les laitiers et d'autres coproduits industriels seuls ou dans des mélanges avec d'autres types de produits ou minéraux pour la production de produits géopolymères.

La figure F.3 présente les résultats des analyses FTIR des pâtes géopolymères à base de cendres volantes et le tableau 4.8 résume les différentes affectations de bandes d'absorption.

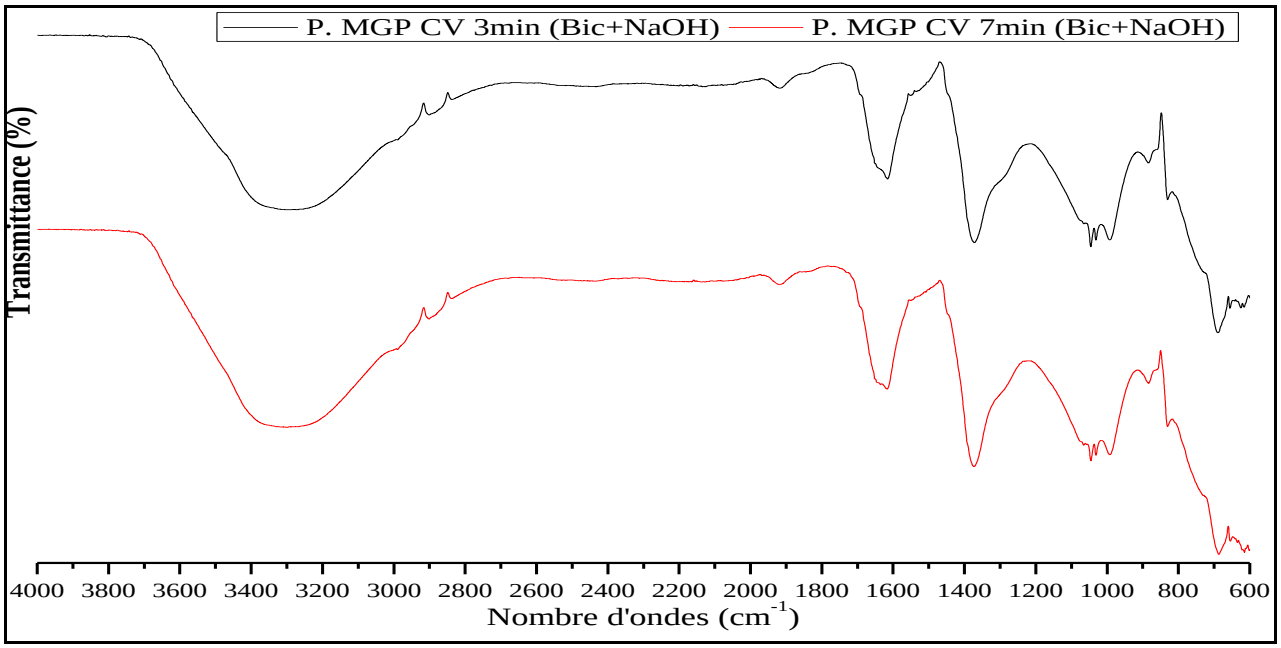


Figure F. 3. Spectre FTIR des pâtes géopolymères à base de cendres volantes, bicarbonate et NaOH à 7 jours de cure

Tableau F. 2. Affectation des pics trouvés dans les pâtes géopolymères CV +bic + NaOH par la FTIR

Nombres d'ondes (cm^{-1})	620	700	850	890	1050	1370	1650	2900	3300
Attributions	Si-O-T T : Si,Al	Si-O-Si (Al)	C-O	Si-O	Si-O	C-O	H-O-H	-OH	-OH

Nous observons une large bande d'adsorption entre 2800 cm^{-1} et 3700 cm^{-1} et un pic de 2900 et à 1650 cm^{-1} qui sont relatifs à des liaisons –OH [111,159–161]. Les bandes d'adsorption à 1370 et 850 cm^{-1} qui sont relatives à des vibrations antisymétriques de CO_3^{2-}[111,159,161], peuvent être liées à la présence de bicarbonate de soude résiduel dans la pâte, ce qui peut expliquer la faible résistance mécanique des pâtes de géopolymères produites. La seconde explication serait que ces carbonates soient le produit d'une réaction entre le NaOH ajouté et le CO_2 atmosphérique. [112,150,151]

Les bandes d'adsorption à 1050 et 890 cm^{-1} sont relatives à des liaisons Si-O [111,159] et en ce qui concerne les bandes à 700 et 620 cm^{-1} , ce sont des bandes relatives à des liaisons Si-O-T avec (T : Si-Al) [159,160]. Ces 2 bandes d'absorption sont dues à la présence de mullite ($3Al_2O_3$, $2SiO_2$) dans les cendres volantes et peuvent aussi s'expliquer par leur présence dans N-A-S-H et C-A-S-H [111,161].

La figure F. 4, présente les spectres FTIR des pâtes géopolymères préparées à partir de laitier, de bicarbonate de soude et d'hydroxyde de soude.

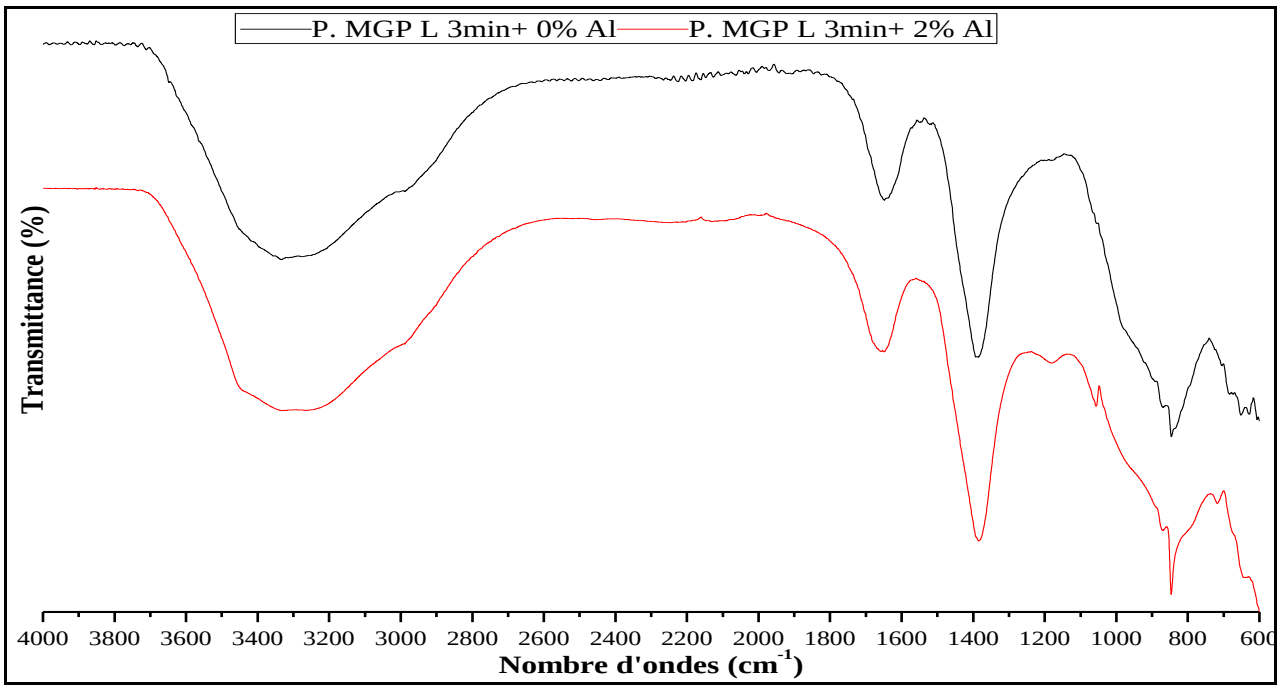


Figure F. 4. Spectre FTIR des pâtes géopolymères produites à partir de laitier, bicarbonates et NaOH

Tableau F. 3. Affectation des pics trouvés dans les pâtes géopolymères à base de LHF+ bic+ NaOH par la FTIR

Nombres d'ondes (cm^{-1})	650	710	850	1070	1370	1650	3300
Attributions	Si-O-T T : Si , Al	Si-O-Si (Al)	C-O	Si-O	C-O	H-O-H	-OH

Nous observons une large bande d'adsorption entre 2800 et 3700 cm^{-1} et une autre bande à 1650 cm^{-1} qui sont toutes deux relatives à des liaisons –OH. [111,159–161]. Nous observons également la présence de liaisons CO_3^{2-} par les bandes d'absorption à 1370 et 850 $cm^{-1.}$ Ces 2 bandes importantes sont dues au bicarbonate résiduel dans la pâte de géopolymères. L'intensité des pics montre que le bicarbonate de soude n'a pas réagi, ce qui peut expliquer les faibles performances mécaniques.

Les bandes 850, 700 et 620 cm^{-1} sont relatives à des liaisons Si-O-T avec (T : Si-Al) [136,137] ces liaisons peuvent être identifiées aux différents gels N-A-S-H ou C-A-S-H [111,161] mais la faible intensité de ces 2 pics montre la faible production des gels, ce qui prouve que la réaction de géopolymerisation n'a pas été optimale, d'où les faibles performances mécaniques et la faible intensité des pics Si-O-T (T : Si ou Al).

À partir des 2 types de produits géopolymères produits à base de bicarbonate de soude et d'hydroxyde de soude, nous pouvons dire que la géopolymerisation par mécanosynthèse est

possible, mais les faibles performances mécaniques et la faible production des gels N-A-S-H et C-A-S-H montre que la technique n'est pas encore optimale et qu'il faut encore poursuivre l'étude afin de l'optimiser.

2. Géopolymères produits à partir de bicarbonate de soude

Dans cette thèse, nous avons également travaillé sur la géopolymerisation par mécanosynthèse de produits géopolymères en n'utilisant qu'un seul activateur chimique, le bicarbonate de soude, à différentes proportions, entre 2 et 20 % wt en fonction de la masse des coproduits utilisés (Cendres volantes (CV), laitier cristallin (LC)). La durée de broyage adoptée était 15 min. Le but de cette étude était d'étudier l'effet de la quantité de Na_2CO_3 sur les performances mécaniques des produits géopolymères.

Des échantillons de mortiers géopolymères ont été préparés en utilisant 450 g de produits géopolymères, 1350 g de sable normalisé, de l'eau et une quantité de solution de NaOH variant en fonction de la réactivité des produits géopolymères. La quantité d'eau à utiliser a été estimée en fonction de la maniabilité du mélange.

Le tableau F.4 montre les résultats d'essais de résistance à la compression des mortiers géopolymères hydratés avec de l'eau.

Tableau F. 4Résistance à la compression de mortiers géopolymères préparés à partir de CV ou de LHF avec du bicarbonate de soude et hydraté à l'eau

	Hydratation avec l'eau			
	Rc (MPa) 7 J		Rc (MPa)7 J	Rc (MPa)28 J
CV 2%BIC+0%Al	0	LC 2%BIC+0%Al	1,655	2,701
CV 2%BIC+1%Al	0,6875	LC 2%BIC+1%Al	1,58	2,630
CV 5%BIC+0%Al	0	LC 5%BIC+0%Al	1,713	2,936
CV 5%BIC+1%Al	0	LC 5%BIC+1%Al	4,723	5,937
CV 10%BIC+0%Al	0	LC 10%BIC+0%Al	1,384	2,503
CV 10%BIC+1%Al	0	LC 10%BIC+1%Al	11,265	11,947
CV 20%BIC+0%Al	0	LC 20%BIC+0%Al	1,338	2,331
CV 20%BIC+1%Al	0	LC 20%BIC+1% Al	6,394	13,747

Les produits géopolymères à base de cendres volantes ont donné les résultats les plus faibles. La plupart des mortiers étaient si friables qu'une petite pression entre les doigts était largement suffisante pour casser les échantillons, sauf pour le mortier « CV 2%BIC+1%Al »

qui avait une résistance de 0,69 MPa. Ce produit peut être utilisé pour un traitement de sol et non comme matériaux de construction.

Pour les mortiers géopolymères préparés à partir de laitier cristallin et avec exclusivement de l'eau (tableau 4.10), les résistances à la compression à 7 et à 28 jours sont bien meilleures que pour les géopolymères préparés à partir de cendres volantes. La résistance à la compression des mortiers géopolymères « LC10%BIC+1%Al » à court terme est : 11,265 et 11,947 MPa à 7 et à 28 jours. La résistance à la compression la plus élevée a été observée pour le mélange « LC 20%BIC+1% Al » (13,747 MPa).

En ce qui concerne l'utilisation d'une solution aqueuse de NaOH à 10 M pour la production de mortiers, nous avons présenté les résultats des essais de résistance à la compression simple dans le tableau F.5.

Tableau F. 5. Résistance à la compression de mortiers géopolymères préparés à partir de CV ou de LHF avec du bicarbonate de soude et hydraté au NaOH

	Hydratation NaOH		
	Rc (MPa) 7J		Rc (MPa) 7J
CV 2%BIC+0%Al	0	LC 2%BIC+0%Al	4,412 ±0,5
CV 2%BIC+1%Al	2,411±0,3	LC 2%BIC+1%Al	3,232±0,5
CV 5%BIC+0%Al	0	LC5%BIC+0%Al	4,191±0,5
CV 5%BIC+1%Al	1,290±0,3	LC 5%BIC+1%Al	0,5±0,3
CV 10%BIC+0%Al	0	LC 10%BIC+0%Al	3,794±0,5
CV 10%BIC+1%Al	0	LC 10%BIC+1%Al	1,304±0,2
CV 20%BIC+0%Al	1,649±0,3	LC 20%BIC+0%Al	4,182±0,5
CV 20%BIC+1%Al	1,754±0,3	LC 20%BIC+1% Al	3,415±0,5

Dans cette configuration, nous observons que les résistances à la compression des mortiers préparés avec des produits géopolymères à base de cendres volantes sont plus élevées lorsque l'hydratation est faite avec du NaOH plutôt qu'avec de l'eau. La résistance maximale est obtenue pour la formulation « CV 2%BIC+1%Al » : 2,41 MPa à 7 jours.

En ce qui concerne les mortiers préparés à partir de laitier cristallin hydraté, la résistance à la compression pour le mortier « LC 2%BIC+0%Al » est de 4,412 MPa à 7 jours de cure. Ce résultat est assez proche de celui concernant le produit géopolymère « LC5%BIC+0%Al » ou de celui du mortier « LC 20%BIC+0%Al » à 7 jours de cure.

❖ Conférences nationales et internationales :

1. R. HAMZAOUI, O. BOUCHENAFA, A. BENNABI, J. COLIN, Milling conditions effect on contaminated sediments treatment by milled pozzolanic materials, ICEST Juin 2016-Houston
2. O. BOUCHENAFA, R. HAMZAOUI, A. BENNABI, J. COLIN, Optimisation d'un procédé de broyage à haute énergie de laitiers pour une substitution partielle du clinker dans la confection de pâtes cimentaires, 5es Rencontres de l'AUGC, ECN/UN, Nantes, 22 au 24 mai 2017.
3. O. BOUCHENAFA, R. HAMZAOUI, A. BENNABI, J. COLIN, Influence of PCA on structure of fly ashes and slag obtained by mechanosynthesis. Applications: Mechanical performance of substituted paste (CEMI+ 50% slag /or fly ashes). 2nd International RILEM/COST Conference on Early Age Cracking and Serviceability in Cement-based Materials and Structures - EAC2 12–14 September 2017, ULB-VUB, Brussels, Belgium.
4. O. BOUCHENAFA, R. HAMZAOUI, A. BENNABI, J. COLIN, Mechanosynthesis and geopolymerazation of coproducts (fly ash and slag), Engineering Mechanics Institute Conference 2018, MIT-Boston-USA, 29 Mai-01 Juin 2018.
5. O. BOUCHENAFA, R. HAMZAOUI, L. AZEM, A. BENNABI, J. COLIN, "Manufacturing equivalent Clinker by indirect mechanosynthesis process," ILCCC2019. UCL-Londres-UK 24-26 Juin 2019.

❖ Publications scientifiques

1. O. BOUCHENAFA, R. HAMZAOUI, A. BENNABI, and J. COLIN, "PCA effect on structure of fly ashes and slag obtained by mechanosynthesis. Applications: Mechanical performance of substituted paste CEMI + 50% slag /or fly ashes," *Constr. Build. Mater.*, vol. 203, pp. 120–133, Apr. 2019.
2. R. HAMZAOUI, O. BOUCHENAFA, O. BENMAAOUIA, S. GUESSASMA, "Introduction of milled kaolinite obtained by mechanosynthesis to cement mixture for the production of mortar: Study of mechanical performance of modified mortar", Powder. Techol.355 (2019) 340–348. doi:10.1016/j.powtec.2019.07.062.
3. R. HAMZAOUI, S. GUESSASMA, K. ABAHRI, O. BOUCHENAFA, "Formulation of modified cement mortars using optimal combination of fly ashes, shiv and hemp fibres" Journal of Materials in Civil Engineering. Accepted.