

Republique Algérienne Démocratique et Populaire

UNIVERSITE DE BOUMERDES

Institut des Matériaux de Construction

THESE

en vue de l'obtention du diplôme de

MAGISTER

en Sciences et Technologie des Matériaux de Construction

OPTION: Technologie des Liants et des Bétons

THEME :

**Elaboration d'un ciment sans clinker à base
de co-produits industriels.**

Présentée par: Madjid SAMAR

Le Décembre 1998 à I.M.C. Université de Boumerdes

Directeur de thèse: Pr. M. T. ABADLIA

Président: A. BALI, Pr, ENP El-Harrach.

Rapporteur: M. T. ABADLIA, Pr, IMC, U. Boumerdes.

Examineurs: M. CHEMROUK, Pr, Directeur EPAU.

A. GHOMARI, MC, U. Mostaganem.

A. BENMOUNAH, PhD, CC, IMC, U. Boumerdes.

Boumerdes Décembre 1998

Remerciements

Le présent travail a été réalisé aux laboratoires de technologie des silicates de l'Institut des Matériaux de Construction de l'Université de Boumerdes, de l'Unité de Recherche et des Etudes Géologiques (ENDMC) de Boumerdes, de l'EREM (Boumerdes) et au Centre de Recherche et Développement de SONATRACH (Boumerdes).

Partout, accueil, encouragement et aide nous en été réservés et apportés par l'encadrement technique et scientifique, auquel je tiens à exprimer ma profonde reconnaissance.

Je tiens à témoigner ma très profonde reconnaissance à Monsieur le Professeur M. T. ABADLIA, d'avoir accepté de diriger ce travail, qu'il trouve en ces lignes ma respectueuse gratitude pour sa bienveillante disponibilité, ses encouragements, son expérience et ses conseils éclairés, dont j'ai pu bénéficier et grâce aux quels ce travail a pu progresser.

Que Monsieur A. BALLI, Professeur à l'ENP d'El-Harrach, trouve en ces lignes ma respectueuse gratitude, pour l'honneur qu'il a bien voulu me faire, en acceptant la présidence du jury de ma soutenance.

Je prie Messieurs CHEMROUK, GHOMARI et BENMOUNAH d'accepter ma respectueuse gratitude, pour l'honneur qu'ils ont bien voulu me faire, en examinant ce travail.

Enfin, je voudrais remercier tous ceux qui à des degrés divers ont contribué à la présentation de ce mémoire, sans oublier ma famille, à qui je dédie cette thèse.

Thème: Elaboration d'un ciment sans clinker à base de co-produits industriels.

Résumé

Notre intérêt va porter sur la valorisation de deux sous-produits industriels:

– le laitier de haut fourneau, qui ne trouve pas une large utilisation chez nous, et qui est produit à environ 700 000 t/an;

– le phosphogypse, toxique et très polluant, produit par ASMIDAL, est soit rejeté en mer, soit mis en terril et dont la production est estimée à 800 000 t/an.

Ces deux sous-produits sont caractérisés par de bonnes propriétés susceptibles d'être utilisées dans le domaine des ciments, dans certaines conditions.

Nos travaux ont abouti à la mise au point d'un ciment sans clinker à base de ces deux sous-produits, avec les caractéristiques suivantes:

– composition: 80% de laitier, 17% de phosphogypse et 3% de chaux;

– ciment performant de type sursulfaté et de classe 400.

Ses propriétés physico-chimiques sont dans les normes, et ses résistances mécaniques sont:

– compression: 425 bars à 28 jours et 510 bars à 18 mois;

– flexion: 78 bars à 28 jours et 105 bars à 18 mois;

– stabilité chimique très bonne;

– durabilité: conservation en eau de mer (3 mois): $R_c=600$ bars, $R_f=115$ bars;

conservation en eau séléniteuse (3 mois): $R_c=570$ bars, $R_f=93$ bars.

De part ses performances, ce ciment est destiné aux constructions souterraines et en milieu agressif. Il n'a jamais été fabriqué en Algérie jusqu'à présent et son prix de revient est bas.

Table des Matières

Introduction

Partie I: Recherche bibliographique

I. Le laitier	1
I.1. Caractéristiques générales	2
I.2. Le laitier cristallisé	3
I.3. Le laitier granulé	5
I.3.1. La chimie du laitier vitrifié	6
I.3.2. Rôle de l'activant	7
I.3.3. Différents modes d'activation et hydrates obtenues	8
I.3.3.1. Activation alcaline	
I.3.3.2. Activation sulfatique	9
I.3.3.3. Activation sodosulfatique	
I.3.3.4. Activation sulfatocalcique	
I.3.3.5. Activation par clinker de ciment Portland.	
I.4. Utilisation du laitier en cimenterie	10
I.4.1. Les ciments de laitier	12
I.4.2. Les ciments normalisés	13
I.4.3. Ciment sursulfaté	14
I.4.4. Propriétés des ciments de laitiers	17
I.4.5. Utilisation des ciments de laitier	19
I.5. Le phosphogypse	20
I.5.1. Généralités	
I.5.2. Origine et processus d'obtention	
I.5.3. Propriétés du phosphogypse	21
I.5.4. Composition chimique	22
I.5.4.1. Impuretés solubles	
I.5.4.2. Impuretés insolubles	
I.6. Caractéristiques et structure du phosphogypse	23
I.7. Morphologie cristalline du phosphogypse	24
I.8. Possibilités d'utilisation du phosphogypse	26
I.8.1. Dans l'industrie chimique	
I.8.2. Amendement des sols	
I.8.3. Génie civil	
I.8.4. Industrie des matériaux de construction	
I.8.4.1. Liants plâtreux	

I.9. Argumentation et but de la recherche	
I.9.1. Etat actuel des connaissances dans le domaine des ciments de laitier sans clinker	30
II. Méthodologie des expériences	
II.1. Introduction	36
II.2. Caractéristiques des matériaux	
II.2.1. Le laitier	
II.2.1.1. Mesure du pH du laitier	38
II.2.1.2. Analyse minéralogique	
II.2.1.3. Les propriétés physiques	39
II.2.1.4. Détermination de l'activité du laitier	40
II.2.2. Le phosphogypse	43
II.2.2.1. Analyse du phosphogypse avant et après lavage	
II.2.2.2. Mesure du pH du phosphogypse	44
II.2.2.3. Mesure de l'humidité	
II.2.2.4. Détermination de la teneur en bihydrate de calcium	
II.2.2.5. Propriétés physiques du phosphogypse	
II.2.3. Caractéristiques de la chaux hydratée	45
II.2.3.1. Analyse chimique	
II.2.3.2. Propriétés physiques	46
III. Résultats expérimentaux	
III.1. Essais de différents modes d'activation	47
III.1.1. Préparation des éprouvettes	
III.1.1.1. Moulage des éprouvettes	48
III.1.1.2. Conservation des éprouvettes	
III.1.2. Résistances mécaniques obtenues par les mélanges	49
III.1.2.1. Essai de rupture par flexion	
III.1.2.2. Contrainte de rupture par flexion	
III.1.2.3. Essai de rupture par compression	50
III.2.1. Avec le phosphogypse lavé et séché	51
III.2.1.1. Résultats obtenus	52
III.2.1.2. Principe de l'essai de prise	53
III.2.1.3. Interprétation des résultats	55
III.2.1.4. Résistances mécaniques avec $SSB=2600\text{ cm}^2/\text{g}$	59
III.2.1.5. Résistances mécaniques avec $SSB=3400\text{ cm}^2/\text{g}$	61
III.2.1.6. Interprétation des résultats	62

III.2.2. Etude de l'évolution du pH lors de l'hydratation du laitier, à diverses activations	75
III.3. Etude et réalisation d'un ciment sans clinker	79
III.3.1. Résistances mécaniques des mélanges	81
III.3.1.1. Résistance à la flexion	
III.3.1.2. Résistance à la compression	
III.3.1.3. Caractéristiques du ciment obtenu	87
Conclusion	92
Bibliographie	94
Annexes	98

Introduction

La crise de l'énergie, la diminution des ressources mondiales en matières premières et enfin la législation de plus en plus sévère en matière de protection de l'environnement, ont engendré un intérêt grandissant en faveur de la valorisation des déchets et co-produits industriels. L'étude des données bibliographiques récentes montre tout l'intérêt que portent certains pays (Russie, Japon, France, Allemagne, Grande Bretagne), à ces problèmes de déchets industriels dans le domaine des matériaux de construction.

A l'instar de ces pays, l'Algérie s'intéresse au problème des déchets et co-produits industriels. En effet, notre pays produit chaque année des quantités énormes de déchets, causant un grand problème de pollution.

Il faut noter que ces déchets et co-produits industriels ont généralement une faible valeur marchande. Leur utilisation est donc bien adaptée à l'élaboration de matériaux de grande diffusion dont le prix est relativement modeste. Ils peuvent intervenir aux différents stades de la production des matériaux de construction.

Notre intérêt va porter sur la valorisation de deux co-produits industriels:

- Le laitier de haut fourneau qui ne trouve pas en ce moment une large utilisation chez nous et qui est produit à environ 700 000 t/an.
- Le phosphogypse, toxique et très fortement polluant produit par ASMIDAL, qui est soit rejeté en mer soit enterré et dont la production est estimée de 600000 à 800 000 t/an .

Ces deux co-produits sont caractérisés par de bonnes propriétés susceptibles d'être utilisés dans le domaine des ciments, exploités dans certaines conditions.

I. Le laitier

Les laitiers de haut fourneau sont des co-produits de la fabrication de la fonte des usines sidérurgiques. Ils sont formés de la gangue du minerai de fer, des fondants ajoutés, et des impuretés du coke. Ce sont des silico-aluminates de calcium et de magnésium.

Le laitier est recueilli à la partie inférieure du haut fourneau à une température comprise entre 1425 et 1550 °C.

I.1. Caractéristiques générales

Les composés chimiques principaux du laitier sont CaO , SiO_2 , Al_2O_3 , et MgO . Pour un minerai donné, on doit avoir de faibles variations de composition chimique, de façon que l'opération de réduction, dans le haut fourneau, ne soit pas perturbée ou qu'elle ne consomme pas trop d'énergie thermique.

Le laitier fondu renferme beaucoup d'énergie thermique, environ 1700 kJ/kg (soit 406 kcal/kg). Si cette énergie est entièrement dissipée par un lent refroidissement, il se forme une roche cristalline stable de silicates de CaO , MgO , et Al_2O_3 utilisée depuis longtemps en construction routière et dans les ouvrages d'art.

Contrairement au clinker Portland, les laitiers de haut fourneau ne renferment jamais d'oxydes libres tels que $\text{FeO}_{\text{libre}}$, $\text{CaO}_{\text{libre}}$, ou $\text{MgO}_{\text{libre}}$. De même les minéraux riches en chaux des clinkers $3\text{CaO}.\text{SiO}_2$ et $3\text{CaO}.\text{Al}_2\text{O}_3$ n'apparaissent pas.

La vitesse de refroidissement du laitier fondu conditionne ses propriétés et sa structure.

On distingue:

- Le laitier cristallisé obtenu par refroidissement lent;
- le laitier vitrifié (granulé) obtenu par refroidissement rapide, par trempe.

I.2. Le laitier cristallisé

Il est obtenu par refroidissement lent du laitier en fusion, et correspond à une forme minéralogique stable. Il est chimiquement stable et son pouvoir hydraulique, lorsqu'il existe, ne peut être que modeste. Son utilisation découle de ses propriétés, c'est un granulat. En effet, après concassage et triage, il constituera un excellent granulat utilisé en construction, et dans les techniques routières (granulat ayant des propriétés mécaniques voisines de celles du basalte).

Les composés susceptibles d'être rencontrés dans le laitier cristallisé basique sont indiqués dans le tableau 01 ci-après.

Tableau 01: Composés susceptibles d'être présents dans le laitier cristallisé

MELILITE:	COMPOSITION
Mélange cristallin de:	
Gehlénite	$2\text{CaO}.\text{Al}_2\text{O}_3$
Akermanite	$2\text{CaO}.\text{MgO}.\text{2SiO}_2$
Silicate bicalcique	$2\text{CaO}.\text{SiO}_2$
Rankinite	$3\text{CaO}.\text{2SiO}_2$
Wollastonite	$\text{CaO}.\text{SiO}_2$
Forstérite	$2\text{MgO}.\text{SiO}_2$
Enstatite	$\text{MgO}.\text{SiO}_2$
Merwinite	$3\text{CaO}.\text{MgO}.\text{SiO}_2$
Monticellite	$\text{CaO}.\text{MgO}.\text{SiO}_2$
Anorthite	$\text{CaO}.\text{Al}_2\text{O}_3.\text{2SiO}_2$
Diopside	$\text{CaO}.\text{MgO}.\text{2SiO}_2$
Leucite	$(\text{K}_2\text{O}.\text{Na}_2\text{O})\text{Al}_2\text{O}_3.\text{4SiO}_2$
CLASSE DES OXYDES:	
Spinelles	$\text{MgO}.\text{Al}_2\text{O}_3$
Perowskite	$\text{FeO}.\text{Fe}_2\text{O}_3$
CLASSE DES SULFURES	
Oldhanite	$\text{CaS}, \text{MnS}, \text{FeS}$

Remarque:

Le refroidissement lent des laitiers basiques provoque la recristallisation de C_2S de β en γ - forme (il fait augmenter le volume de 10 %), et s'accompagne de l'autopulvérisation de la masse de laitier.

Il faut signaler que l'absence d'oxydes libres (en particulier CaO) confère au laitier une résistance chimique élevée (notamment aux sulfates et aux chlorures).

1.3. Le laitier granulé (vitrifié)

Le refroidissement rapide ou trempe est obtenu par granulation ou boulettage. Ce fût en 1853 que commença la granulation du laitier de haut fourneau, afin de produire un matériau facile à transporter, on formait un sable plus ou moins vitreux.

En 1862, Emile Langen découvrit que ce produit avait certaines propriétés hydrauliques. Par la suite, les procédés de granulation furent améliorés en vue d'obtenir des laitiers de haut fourneau granulés à haute teneur en verre destinés à la préparation des ciments de laitiers. Cette teneur en verre, dans les laitiers modernes pour cimenterie est de 90 % en poids et même davantage.

Le laitier vitreux possède une structure irrégulière riche en énergie. C'est un liquide surfondu qui conserve, du fait de la trempe, une énergie de cristallisation non dissipée qui va lui permettre d'être hydraulique.

En effet, dans un laitier refroidi lentement, la cristallisation libère une certaine énergie, donc une certaine chaleur. Dans le cas d'un refroidissement brutal, par trempe, le laitier possédera une chaleur latente de cristallisation (environ 200 j/g) qui lui confèrera une hydraulicité latente.

Par refroidissement brusque, les laitiers renferment en plus de ces minéraux cristallins, des phases amorphes dont la teneur peut atteindre 90 ÷ 95 %. Le bain de fusion du laitier renferme des anions formateurs de verre $\text{Si}_2\text{O}_5^{2-}$, $\text{Si}_2\text{O}_7^{6-}$, AlO_6^{8-} , PO_4^{3-} , SO_4^{2-} , S^{2-} , O^{2-} et autres, et les cations modificateurs Ca^{2+} , Mg^{2+} , Na^{2+} , K^+ , Mn^{2+} , Fe^{2+} , Ba^{2+} , etc..., qui par refroidissement réagissent mutuellement en formant des chaînes $[-\text{Me} - \text{O} - \text{Si} -]_n$ différentes par leur longueur et par leur configuration. Par refroidissement brusque, les ions n'ont pas le temps nécessaire pour former des groupements simples, mobiles qui pourraient servir comme germe de cristallisation. La structure de la phase amorphe du laitier est analogue à celle du verre ordinaire qui se présente comme un réseau tridimensionnel rempli des anions et des ions modificateurs.

L'hydraulicité du laitier ou sa réactivité hydraulique, est liée à son taux de vitrification, c'est à dire de la partie vitreuse par rapport à la partie cristallisée. Ce taux est d'autant plus grand que le laitier est actif (il est de 90 à 95 %). Il est important que le taux de vitrification soit très élevé (un laitier entièrement cristallisé ne serait pas du tout hydraulique); en effet, les laitiers granulés réagissent avec l'eau plus activement que ceux cristallins. Ceci s'explique par le fait qu'à température ambiante, la phase vitreuse est instable, et en présence d'eau elle essaie de se reconvertir en phase cristalline plus stable. Sa grande énergie chimique lui garantit une stabilité élevée, d'où résulte la solution sursaturée métastable déjà aux premiers instants d'hydratation, qui entraîne sa cristallisation.

Cependant, il est admis qu'une petite quantité de matériaux cristallins est favorable à l'hydraulicité, peut-être parce qu'ils constituent dans la masse vitreuse des zones de très grande hétérogénéité, voire des "germes de cristallisation".

L'hydraulicité du laitier dépend également de sa composition chimique. La composition chimique joue d'abord un rôle sur la structure du laitier. Le degré de polymérisation de la silice dépend de l'état de liaison des composés majeurs - ions calcium, magnésium, aluminium - qui peuvent intervenir comme formateurs ou modificateurs du réseau vitreux, ainsi que des éléments mineurs, tels que: manganèse, titane, soufre,... donc sur sa plus ou moins grande stabilité et sa réactivité. La composition chimique est une donnée caractéristique, car elle détermine la basicité et le type de réaction des laitiers, et parce qu'elle influence la structure du verre.

I.3.1. La chimie du laitier vitrifié

Chimiquement, le laitier est essentiellement composé de quatre oxydes: CaO, MgO, SiO₂ et Al₂O₃, représentant 95 à 97%. La composition chimique des laitiers de haut fourneau est proche de celle du clinker mais pauvre en CaO, en moyenne elle est la suivante:

CaO	—————→	38 ÷ 46 %
SiO ₂	—————→	30 ÷ 35
Al ₂ O ₃	—————→	9 ÷ 18
MgO	—————→	4 ÷ 10
MnO	—————→	2 ÷ 5
FeO et Fe ₂ O ₃	—————→	1 ÷ 3
Na ₂ O + K ₂ O	—————→	0.5 ÷ 2
S	—————→	1 ÷ 2.5.

Les laitiers comme les ciments Portland sont des produits à très forte hydraulité. Mais si pour le ciment Portland, l'hydraulité est déclenchée par simple addition d'eau, pour le laitier, elle doit être déclenchée et stimulée par un activant basique.

I.3.2. rôle de l'activant

La nécessité d'un agent basique ou activant pour déclencher la prise du laitier, résulte, selon **Roger DRON** [1], du fait que l'hydratation est provoquée par la succession de deux phénomènes où la chaine intervient.

- Le premier est le passage en solution dans l'eau interstitielle des éléments aluminium, silicium et calcium. Cette solubilisation intervient par les sites aluminium et l'attaque a lieu par les ions hydroxydes OH⁻ de la solution. Elle devient notable à pH=12.
- Le second est la cristallisation, à partir de la phase aqueuse, de composés hydratés dont la composition globale est plus riche en chaux que ne l'est le laitier. Un apport de calcium est donc nécessaire, à défaut duquel le milieu liquide s'appauvrirait en chaux et verrait son pH baisser en dessous du seuil d'attaque.

Le rôle de l'activant est double. Il doit:

- répondre à une condition de pH, en apportant une quantité de chaux au moins égale à celle que nécessite la saturation de la phase aqueuse en chaux pour atteindre le pH de 12,6 correspondant à cette saturation;
- contribuer à la formation des hydrates, il participe aux réactions de formation des hydrates par lesquelles il est consommé.

I.3.3. Les différents modes d'activation et nature des hydrates obtenues

La réaction de dissolution non congruente entraîne la formation d'une enveloppe de particules colloïdales sur la surface des grains. Ces particules sont généralement formées de Si(OH)_4 et Al(OH)_3 qui freinent la pénétration de l'eau vers le centre des grains anhydres. L'hydratation du laitier granulé est ainsi ralentie.

I.3.3.1. Activation alcaline

Elle peut être sodique ou calcique. Lorsque le laitier est activé à la chaux, c'est l'activation calcique. En présence de chaux, la vitesse d'hydratation est accélérée, cela s'explique par la destruction de l'enveloppe composée de Si(OH)_4 et Al(OH)_3 sur la surface des grains non hydratés. Cette destruction s'opère par la réaction du calcium sur les hydroxydes en formant les hydrosilicates et les hydroaluminates à faible basicité. La cristallisation de l'enveloppe s'accompagne de la formation dans sa structure de capillaires à travers lesquels l'eau peut rentrer pour atteindre le noyau des grains. Tant que l'eau renferme Ca^{2+} , la formation d'une nouvelle enveloppe ne peut pas avoir lieu et l'hydratation se déroule lentement et continuellement. Ce contact permanent des particules avec l'eau, permet le transfert ionique des cations modificateurs de verre (Na^+ , Mg^{2+} et autres) en H^+ qui s'accompagne de la déformation des couches superficielles, ce qui accélère leur dissolution ultérieure.

De cette élévation de la dissolution résultent des réactions des ions hydratés d'aluminium, de silice et de calcium indirectement dans la solution aqueuse, entraînant la cristallisation des hydrates respectifs.

Les produits d'hydratation qui se forment sont des silicates de calcium CSH, d'aluminate tétracalcique C_4AH_{13} mais pas d'hydrogélénite C_2ASH_8 .

Le laitier peut-être activé par la soude NaOH, il se forme: CSH, C_4AH_{13} et d'hydrogélénite C_2ASH_8 .

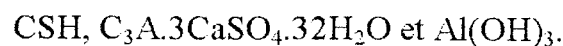
Les adjuvants à base de soude sont très efficaces pour activer les laitier. On utilise principalement:

- La soude caustique;
- le carbonate de sodium;
- l'aluminate de sodium;
- le silicate de sodium;
- le chlorure de sodium;
- le métasilicate de sodium.

I.3.3.2. Activation sulfatique

Le laitier est activé par les sulfates de calcium. En présence de SO_4^{2-} et Ca^{2+} dans la solution, les cristaux de l'hydrosulfoaluminate de calcium se forment et freinent la formation de l'enveloppe composée d'hydroxydes d'aluminium et silicium et au cas où elle apparaît, ils rassemblent les conditions nécessaires à sa destruction. L'existence de SO_4^{2-} dans la solution garantie la formation de cristaux de trisulfoaluminate de calcium hydraté ayant l'aspect d'aiguille conférant une résistance mécanique à la pierre durcie.

La réaction est assez lente, et il se forme les composés hydratés suivants:



Les sulfates de calcium principalement utilisés sont les suivants:

- Le gypse naturel: $CaSO_4.2H_2O$;
- le semi-hydrate: $CaSO_4.0,5H_2O$;
- l'anhydrite: $CaSO_4$;
- le phosphogypse.

Lors de l'activation sulfatique par le gypse, l'hydratation est lente. L'action accélératrice sur le laitier du sulfate de chaux, aidé de quelques pour cents de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ou de clinker Portland est à la base de la prise et du durcissement des ciments sursulfatés, c'est à dire constitués essentiellement de laitier et d'anhydrite (CaSO_4).

I.3.3.3. Activation sodo-sulfatique

C'est la combinaison des deux activations précédentes soude + sulfate. Il se forme surtout: CSH, et $\text{C}_3\text{A} \cdot 3\text{CaSO}_4 \cdot 32\text{H}_2\text{O}$ (étringite).

I.3.3.4. Activation sulfato-calcique

Elle est obtenue par un mélange de gypse et de chaux et conduit aussi à la formation de CSH, mais C_4AH_{13} et alumine sont remplacés par de l'étringite, dont la texture en aiguilles disposées en touffes est plus favorable à la réticulation en réseau.

I.3.3.5. Activation par le clinker du ciment Portland

C'est la portlandite ($\text{Ca}(\text{OH})_2$), libérée par l'hydratation des minéraux du ciment qui active le laitier.

I.4. Utilisation du laitier en cimenterie

Le laitier ne peut être utilisé sous toutes ses formes dans la fabrication du ciment. Pour être utilisable à cette fin, le laitier doit être trempé (vitrifié). Par contre, le laitier cristallisé obtenu par refroidissement lent ne présente qu'une hydraulicité très faible qui ne permet pas son utilisation dans la fabrication du ciment.

De nos jours, la teneur en verre (ou taux de vitrification) des laitiers utilisés en cimenterie atteint (et dépasse) 90% en poids. La réactivité maximale serait obtenue par un taux de vitrification de 95 à 97% (correspondant à la présence de 3 à 5% d'éléments cristallins).

Le deuxième facteur intervenant dans l'utilisation d'un laitier hydraulique, pour la fabrication de ciment, est sa composition chimique.

En effet, on distingue deux sortes de laitier: acide et basique.

1°/- Le laitier acide:

C'est un laitier qui contient en moyenne 50 à 60% de silice fondue, très peu d'alumine, et souvent que 25 à 30% de chaux.

Le rapport pondéral $\frac{\text{CaO}}{\text{SiO}_2} < 1,1$.

2°/- Le laitier basique:

C'est un laitier dont le rapport pondéral $\frac{\text{CaO}}{\text{SiO}_2} > 1,3$.

Pour les cimenteries, il convient que les laitiers ne soient pas trop basiques, et dans ce

but, on évite un rapport pondéral $\frac{\text{CaO}}{\text{SiO}_2} > 1,5$ (risque de gonflement alcalin du béton).

Pour apprécier la qualité du laitier comme agent minéral actif des liants, on se sert de deux modules:

– Le module de basicité: $M_b = \frac{\text{CaO} + \text{MgO}}{\text{SiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3}$;

– le module d'activité: $M_a = \frac{\text{Al}_2\text{O}_3}{\text{SiO}_2}$.

Ainsi pour les laitiers basiques:

$$M_b > 1 \text{ et } M_a = 0,17 \div 0,25.$$

Pour les laitiers acides:

$$M_b < 1 \text{ et } M_a = 0,33 \div 0,40.$$

Dans différents pays, on utilise un coefficient de qualité pour apprécier la qualité du laitier:

JAPON: $Cq = (\text{CaO} + \text{MgO} + \text{Al}_2\text{O}_3) / \text{SiO}_2 \geq 1,4$.

ALLEMAGNE: $Cq = (\text{CaO} + \text{MgO} + \text{Al}_2\text{O}_3) / \text{SiO}_2 \geq 1,6$.

$$\text{USA:} \quad Cq = (\text{CaO} + \text{MgO} + \text{Al}_2\text{O}_3/3) / (\text{SiO}_2 + 2\text{Al}_2\text{O}_3/3) > 1.$$

$$\text{Ex: URSS:} \quad Cq = (\text{CaO} + \text{MgO} + \text{Al}_2\text{O}_3) / (\text{SiO}_2 + \text{TiO}_2) \geq 1,2.$$

On doit tenir compte du fait qu'un ciment de laitier de haut fourneau, pendant l'oxydation, est un système multi-matériau compliqué. Il s'ensuit que l'on ne peut espérer prévoir le développement des résistances à l'aide de simples modules hydrauliques.

Dans plusieurs pays, ces modules sont donnés pour simplement classer les laitiers de haut fourneau en différentes classes et se sont avérés valables pour le contrôle de laitiers connus. Cela s'applique spécialement à des laitiers provenant d'une aciérie donnée. Ils n'ont donc pas le caractère de corrélation fonctionnelle, d'application générale, entre hydraulité et composition chimique et ne sont pas valables pour classer des laitiers de haut fourneau provenant de différentes origines [2].

I.4.1. Les ciments de laitier

Le laitier granulé de haut fourneau permet l'obtention de ciments très importants et sont de deux types principaux:

- D'une part, les ciments réalisés les premiers en date et qui sont obtenus par mélange intime de laitier et de chaux (chaux grasse et hydraulique) appelée CLX;
- d'autre part, les ciments obtenus par mélange de laitier et clinker Portland. On peut citer le CHF (le ciment de haut fourneau) et le CLK (le ciment de laitier au clinker); la différence entre ces deux types de ciments réside dans la teneur de laitier ajoutée au clinker Portland;
- en outre, il existe un ciment métallurgique spécial, qui est un ciment connu sous le nom de ciment sursulfaté (CSS), c'est un ciment composé à la fois de laitier, de clinker Portland et de sulfate de calcium.

I.4.2. Les ciments normalisés

1°/- Le ciment de haut fourneau (CHF):

Il résulte de la mouture d'un mélange de clinker et de laitier granulé dans les proportions suivantes: clinker 25 à 60 % et laitier de 40 à 75 % (NF P15-301).

Le gypse est ajouté pour régulariser la prise en quantité, telle que la teneur en $SO_3 < 4\%$.

Le durcissement du CHF est lent, mais il acquiert de bonnes résistances à longue échéance. Il existe plusieurs classes CHF: 35, 45, 55 et HP, et les résistances minimales à la compression à 28 jours sont de 35, 45 et 55 MPa.

Le CHF est utilisé pour les travaux en milieu humide, pour les ouvrages massifs (fondations, murs de soutènement) et souterrains. Il présente une très bonne tenue en présence des eaux nocives et une faible chaleur de prise.

2°/- Le ciment de laitier à la chaux (CLX):

Il résulte de la mouture d'un mélange de chaux grasse ou hydraulique et de laitier granulé dans les proportions suivantes: laitier $\geq 70\%$ et chaux $\leq 30\%$.

La teneur en SO_3 est au plus égale à 5% (NF P15-306).

Il conviennent pour les travaux hydrauliques et agricoles, pour la maçonnerie et travaux souterrains.

3°/- Le ciment de laitier au clinker (CLK): (NF P15-301)

Il contient au moins 80% de laitier, le reste des constituants étant du clinker. Le sulfate de calcium est ajouté pour ajuster la prise de façon que la teneur en $SO_3 < 5\%$. Il existe deux classes de CLK: 45 et 45R. Les résistances minimales à la compression à 28 jours sont de 35 MPa. Ce type de ciment est utilisé pour les travaux hydrauliques, les fondations et ouvrages souterrains et résiste bien aux milieux agressifs.

4°/- Le ciment au laitier et aux cendres (CLC):

Il contient de 25 à 60% de clinker, 20 à 45% de laitier et de 20 à 45% de cendres volantes, avec ajout de gypse pour régulariser la prise. Ce type de ciment est utilisé

pour tous travaux en béton aérien et hydraulique et en béton précontraint. Il est également utilisé pour les travaux en milieux agressifs, en grande masse (faible chaleur d'hydratation), dans les fondations.

I.4.3. Ciment sursulfaté

Un ciment fabriqué à partir du laitier granulé, activé avec beaucoup de sulfate de calcium, est connu en Grande Bretagne comme ciment sursulfaté (BS 4248-1968).

En Belgique, où il a été l'une des plus importantes sources de production commerciale, le nom donné est "ciment métallurgique sursulfaté (NBN 132)". En France, ce matériau est connu sous le nom de ciment sursulfaté (NF P15-313). Ce ciment est fabriqué par un mélange broyé de 80 à 85% de laitier granulé et de 10 à 15% d'anhydrite ou bien gypse surcuit, et de 5% de ciment Portland.

– Le standard britannique exige une teneur en laitier granulé non inférieure à 75%, $MgO < 9\%$ et $SO_3 > 4,5\%$, autres sulfures $\leq 1,5\%$ et un résidu insoluble $\leq 3\%$. La surface spécifique ne doit pas être inférieure à $4000 \text{ cm}^2/\text{g}$.

– Le standard germanique exige une teneur minimale de 75% de laitier et 3% de SO_3 et un maximum de 5% de ciment Portland ou un autre activateur alcalin. Le laitier doit contenir au moins 13% de Al_2O_3 et conforme à la formule:

$$\frac{CaO + MgO + Al_2O_3}{SiO_2} \geq 1,6.$$

– Le standard français exige une teneur minimale de 5% de SO_3 , mais ne précise pas les teneurs en laitier et en activateur. Une teneur modérément élevée de Al_2O_3 est habituellement préférée dans les laitiers utilisés. Keil a donné les valeurs de 15 à 20%, mais les ciments sont fabriqués avec satisfaction avec des laitiers contenant moins d'alumine. L'expansion à froid par le test Le Chatelier après 24 heures ne dépasse pas 5 mm. La chaleur d'hydratation ne dépasse pas 60 à 70 cal/g à 7 et 28 jours. Le début de la prise est supérieur à 45 mn et la fin ne dépasse pas 10 heures, égale à celle du CPA.

Le ciment sursulfaté comme le ciment alumineux, combine plus d'eau lors de son hydratation que le ciment Portland. Ce ciment est plutôt plus sensible à la détérioration durant le stockage que le ciment Portland, à cause des effets de la carbonatation. Le temps de prise est plus long et les résistances sont vite affectées. Un ciment détérioré de cette façon peut être restauré par l'addition de 1% de chaux hydratée [3].

Le ciment sursulfaté a une basse chaleur d'hydratation, environ 40 à 45 Cal/g à 7 jours et 45 à 50 Cal/g à 28 jours.

Le taux de durcissement augmente à des températures proches de 40 °c, ce qui permet son utilisation dans des climats tropicaux. A des températures supérieures, les résistances chutent sérieusement, et un effet similaire est obtenu par traitement par pression de vapeur ou bien à la vapeur à une température supérieure à 50 °c. Cette baisse de la résistance est attribuée à la déshydratation, ou la décomposition du sulfoaluminate de calcium.

Du fait de sa haute résistance aux sulfates, ce ciment est utilisé dans les constructions souterraines, quoiqu'il est aussi utilisé pour les structures sur le sol. Dans ce dernier cas, il est nécessaire de maintenir sa surface humide, autrement, il aurait tendance à devenir friable et poussiéreux.

Le ciment sursulfaté est résistant à une variété d'agents agressifs. Blondiau a constaté un comportement satisfaisant à des tests supérieurs, durant 3 années, en contact avec une solution saturée de gypse, des eaux naturelles souterraines, une solution de $MgSO_4$ (20 g/l), $Al_2(SO_4)_3$ (20 g/l), $(NH_4)_2SO_4$ (5 g/l), eau de mer,...; une bonne résistance est aussi observée avec une solution de HCl (5 g/l).

D'autres tests [4] ont montré que ce ciment résiste bien aux sulfates de calcium et de sodium. La résistance aux sulfates de calcium et de sodium peut être attribuée à

l'absence d'hydroxyde de calcium et au fait qu'une partie d'alumine est rapidement combinée en étringite lors de la prise du ciment.

– **Hydratation du ciment sursulfaté:**

Le début de prise et du durcissement est associé à la formation du sulfoaluminate de calcium, à partir des constituants du laitier et du sulfate de calcium ajouté.

La formation de la forme hautement sulfatée du sulfoaluminate de calcium (étringite) n'a pas lieu rapidement dans la solution saturée en chaux et le monosulfate de calcium tend à se former en une phase instable. L'étringite ne peut pas se former dans l'eau sans la présence de l'hydroxyde de calcium. L'ajout de ciment Portland ou de chaux à ce ciment est nécessaire pour lui donner l'alcalinité requise et rendre possible la formation de l'étringite. Les derniers travaux [5] indiquent qu'une quantité de 0,15 à 0,50 g de CaO par litre est la plus favorable. Une addition excessive de ciment Portland forme une solution saturée en chaux et donne une basse résistance mécanique. A l'usine, à la place du ciment portland, la chaux hydratée peut être utilisée en petite quantité.

L'analyse du ciment durci, par les méthodes ATD et aux rayons "X", a montré que les produits d'hydratation les plus importants sont l'étringite et une phase tobermoritique [6]. L'étringite est détectée après quelques heures d'hydratation, et la phase tobermoritique après un jour. La phase étringite se développe rapidement et semble atteindre un maximum entre trois à sept jours. Les résistances initiales semblent ainsi être attribuées à la formation de l'étringite. Mais le développement des résistances, après trois jours environ, doivent désormais provenir de l'accroissement de la formation des hydrosilicates de calcium.

Il y a moins de certitude pour connaître ni l'étendue, ni à quel moment se forme le monosulfoaluminate de calcium. Il a été identifié par **Smolczyk** à 7 jours, dans le

ciment durci. Soit il se forme directement, soit par la décomposition de l'étringite, comme le suggère **D'ans** et **Eick** [7], on l'ignore encore.

Le ciment sursulfaté est encore plus résistant, aux attaques par l'eau de mer, les sulfates et autres agents agressifs, que le ciment Portland au laitier. Il a été utilisé successivement dans différentes conditions agressives, par exemple, en Belgique dans les travaux en mer, et pour le renforcement des conduites en béton dans les eaux souterraines, et qu'on a constaté très destructives pour le CPA et le ciment Portland au laitier.

Il a été trouvé quelques utilisations dans la construction de bâtiment, l'exemple le plus notable est le palais de Chaillot à Paris, construit en 1937. En grande Bretagne, il a été utilisé dans les travaux de chimie, dans des conditions sévères d'exposition à de fortes concentrations de sulfates, et sous les ponts au dessus des voies de chemins de fer pour résister à l'action des flux de gaz des locomotives.

1.4.4. Propriétés des ciments de laitier

1°/- Prise et durcissement:

Les ciments à teneur importante en laitier (CHF et CLK), ont des temps de prise plus long que ceux des ciments Portland sans addition, surtout par temps froid.

Ainsi, si les résistances mécaniques à 28 jours sont équivalentes, les résistances aux jeunes âges (2 jours par exemple) des ciments des laitiers sont en général inférieures; mais au delà de 28 jours, la pente des courbes de résistance est plus grande que celle des ciments Portland et les résistances mécaniques obtenues à long terme peuvent être sensiblement supérieures.

2°/- Caractéristiques d'hydratation:

La chaleur d'hydratation des ciments à base de laitier est d'autant plus faible que leur teneur en laitier est plus élevée. Elle est très faible pour les CHF et les CLK. Pour cette raison, le retrait thermique est plus faible. De ce fait, les ciments de laitier sont

extrêmement utiles dans les bétons de masse (construction des barrages), les risques de fissuration par retrait thermique étant très réduits.

3°/- Comportement chimique des ciments de laitier:

Une des propriétés la plus spécifique et la plus intéressante des ciments aux laitiers est leur remarquable résistance aux milieux agressifs (eaux de mer, eaux pures, eaux acides, eaux séléniteuses,...). En effet, l'hydratation des ciments Portland libère de la portlandite $\text{Ca}(\text{OH})_2$, contrairement à celle des ciments de laitier. L'oxygène et l'eau de mer agissent sur le béton de ciment Portland par dissolution et délavage progressifs de cette portlandite et du CSH par permutation des ions Ca^{2+} et Mg^{2+} , d'où une augmentation de la porosité du béton et une diminution des résistances mécaniques. L'eau de mer agit aussi par combinaison des sulfates avec les aluminates, en conduisant à la formation d'un composé très expansif (l'étringite secondaire ou sel de candlot) dont résulte la désagrégation du béton. L'hydratation des ciments de laitier produit moins de portlandite que celle du ciment Portland.

La quantité de portlandite produite, très faible pour un CHF, devient nulle lorsque la teneur en laitier est suffisante ($\geq 80\%$ de laitier). Le laitier consomme la portlandite ($\text{Ca}(\text{OH})_2$) émise par le clinker Portland, et évite ainsi la solubilisation de cette dernière par les eaux acides ou par les eaux pures, et conduit à une résistance très grande des ciments de laitier à ces agents chimiques.

– Si le pH de la pâte de ciment Portland hydraté est très basique, de l'ordre de 13, celui de la pâte de ciment de laitier (CHF ou CLK), étant donné sa teneur moindre en chaux, est de 12 environ; il est cependant très largement suffisant pour assurer la passivation des aciers.

– Le laitier de haut fourneau réduit la réaction alcali-granulat [2]: l'expansion provoquée par cette réaction ne se produit pas avec les ciments de laitier. Cette réaction dépend de la teneur en alcalin du clinker. Dans tous les cas, la teneur en laitier ne doit pas être inférieure à 50%.

– Une propriété est importante pour la protection contre la corrosion, comme pour la prévention des réactions alcalis-granulats, c'est la haute résistance du béton de ciment de laitier de haut fourneau à la diffusion des chlorures et des alcalis.

La résistance à la diffusion augmente considérablement avec la teneur en laitier de haut fourneau.

– Les bétons de ciment de laitier offrent une imperméabilité croissante avec la teneur en laitier. La pâte de ciment de laitier développe plus de CHS micro-poreux et une porosité capillaire plus faible que celle de la pâte de ciment Portland durcie. En effet, on observe une diminution simultanée de pores capillaires (rayon $> 300 \text{ \AA}$) et de la diminution moyenne des pores, d'où résulte une diminution globale de la porosité capillaire (de 25 à 30%).

1.4.5. Utilisation des ciments de laitier

A côté du clinker de ciment Portland, le laitier granulé de haut fourneau est le seul composé qui, pour son efficacité hydraulique, peut être utilisé aussi bien comme constituant secondaire que comme constituant principal du ciment, à des teneurs en poids supérieures à 50% et jusqu'à 80% (en Allemagne) ou même 95% (France).

L'utilisation des ciments de laitier est une conséquence de leurs propriétés. Le domaine d'utilisation des ciments aux ajouts contenant du laitier est pratiquement le même que celui des ciments Portland sans addition de même classe de résistance: ouvrages d'art, béton armé en élévation, béton précontraint,...

Les ciments à forte teneur en laitier seront préférés aux ciments Portland pour les ouvrages exigeant à la fois des résistances mécaniques finales élevées et une bonne tenue à l'action des milieux agressifs (fondations, travaux souterrains, injection, canalisation, égouts, réservoirs, cuves,...). On les utilise aussi à cause de leur faible chaleur d'hydratation, pour le bétonnage par temps chaud, ainsi que pour les bétonnages de masse (dalles épaisses, piliers, barrages et tous ouvrages massifs).

Les ciments de laitier s'accrochent parfaitement à l'étuvage.

I.5. Le phosphogypse

I.5.1. Généralités

Les matières plâtreuses sont produites à partir de matières premières naturelles. Mais le développement intense des diverses branches de l'industrie a donné naissance à de grandes quantités de déchets gypseux (phosphogypse, borogypse, fluorogypse).

I.5.2. Origine et processus d'obtention

Le phosphogypse est un sous-produit issu de la fabrication de l'acide phosphorique, lors des traitements des phosphates naturels par l'acide sulfurique.

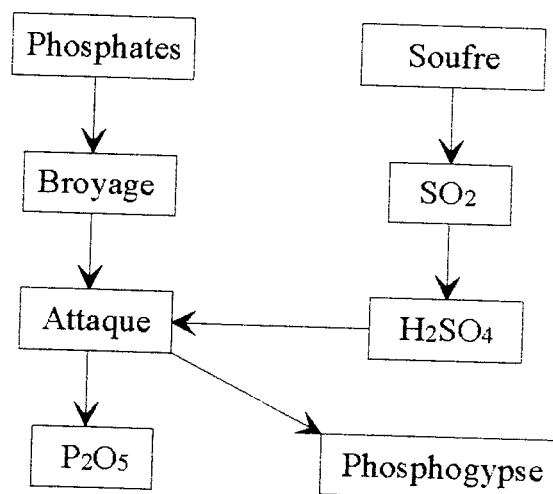
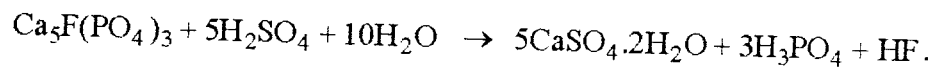


Fig.01: Schéma technologique de fabrication du phosphogypse

Le phosphogypse obtenu est caractérisé généralement par une haute teneur en humidité (30 à 40%) et une grande dispersion. Le phosphogypse comprend:

- le dihydrate de calcium: 94,5%;
- Ca₃(PO₄)₂ : 2,5%;
- CaF₂ : 0,2%;
- SiO₂ : 0,3%.

Le résidu obtenu (le phosphogypse) se présente sous la forme de gâteau de filtration. Sa structure est presque identique à celle du gypse nature. Ainsi pour obtenir une tonne d'acide phosphorique, il est nécessaire de traiter quatre tonnes de phosphates, à l'aide de deux tonnes et demi d'acide sulfurique. De cette opération, résulte cinq tonnes de phosphogypse.

Il est à noter que notre pays produit annuellement plus de six cents mille (600000) tonnes de phosphogypse, qui posent un très grave problème d'élimination, d'autant plus important que le co-produit est très polluant et nocif.

I.5.3. Propriétés du phosphogypse

Après filtration, le phosphogypse se présente sous la forme d'un sable très fin de couleur jaune. Le phosphogypse dont le pH est acide (entre 2 et 3) est composé de plusieurs éléments. Il est constitué jusqu'à 94% de sulfate de calcium dihydrate, de phosphate de calcium, d'acide phosphorique H_3PO_4 non lavé et de fluor (impuretés), il peut contenir aussi quelques traces de fer, de zinc, de manganèse. La présence de ces éléments dans le phosphogypse est due à leur présence dans le minerai de phosphates et dans les impuretés de l'acide phosphorique.

L'utilisation du phosphogypse est limitée par la présence de P_2O_5 , ce dernier retarde la prise et diminue la résistance du produit fin.

A des températures de 170 à 180 °C, il se dégage jusqu'à 50% de fluor (F^-), cependant l'évacuation complète ne peut se faire qu'à de hautes températures (de l'ordre de 1400°C), par conséquent pour l'utilisation du phosphogypse dans l'industrie de la construction, il faut préalablement le purifier des éléments P_2O_5 et F^- et ceci par une granulation et une dessiccation ultérieure.

I.5.4. Composition chimique

Le phosphogypse contient en moyenne 95 à 96% de calcium dihydraté et 1,5% de phosphate, ainsi qu'un grand nombre d'impuretés que l'on peut répartir en deux classes:

- Impuretés insolubles;
- impuretés solubles.

I.5.4.1. Impuretés solubles

Il s'agit de sels ou d'acides non déterminés par lavage, leur présence est liée à la filtrabilité du gypse. Les cristaux tabulaires retiendront le plus d'impuretés solubles, parmi lesquelles on trouve:

- P_2O_5 soluble sous forme de $(H_2PO_4)^-$;
- F soluble sous forme de $(SiF_6)^{2-}$, $(F)^-$;
- les alcalins Na^+ et K^+ .

I.5.4.2. Impuretés insolubles

Au total les phosphogypses contiennent rarement plus de 3 à 5% d'impuretés dont la plus grande partie est insoluble.

1°/- Soit du minéral sans transformation pendant l'attaque:

- Silice (quartz);
- apatite non attaquée;
- carbone organique.

2°/- Soit des réactions secondaires dans le milieu d'attaque:

– P_2O_5 syncristallisé dans le gypse. La teneur est fonction du rapport $SO_4^{2-}/H_2PO_4^-$ du milieu d'attaque, elle est d'autant plus faible que ce rapport est élevé.

Il n'est pas éliminable sans destruction du réseau cristallin du gypse;

– P_2O_5 insoluble sous forme de phosphates complexes, en général en très faibles quantités.

Fluor et divers composés insolubles peuvent prendre naissance:

- syncristallisé dans le gypse: dans le cas où le rapport Al/Si du milieu d'attaque est élevé, on trouvera des complexes AlF_5 , syncristallisés dans le gypse et en partie responsable de la morphologie de ce dernier;

- co-cristallisés: CaF_2 , Na_2SiF_6 , composés complexes de type $CaSO_4 \cdot SiF_6(OH) \cdot 12H_2O$ (lié à un rapport Al/Si équilibré) et du type cryolithe Na_3AlF_6 ;

- métaux: Fe, Si, Mg, etc..., sous des formes difficilement identifiables (phosphates, ou sulfates complexes);

- enfin, les impuretés diverses en très faibles concentrations.

I.6. Caractéristiques et structure du phosphogypse

Du point de vue morphologique, on distingue quatre formes caractérisant les phosphogypses.

La morphologie cristalline résulte d'un certain nombre de facteurs dont les plus importants sont:

a- La surface spécifique du phosphogypse:

La réactivité d'un solide est d'autant plus grande que la surface spécifique est élevée. Il s'ensuit que la sursaturation dans le milieu réactionnel sera fonction de cette SSB. Avec une surface spécifique faible, la sursaturation est faible, donc la cristallisation du gypse conduit à la formation de cristaux aciculaires.

Dans le cas d'une surface spécifique (SSB) élevée, la sursaturation est grande, les cristaux de gypse se présentent sous forme d'agrégats.

b- Les impuretés des phosphates:

On peut retenir essentiellement l'influence de l'aluminium dont la présence (avec le fluor) nuit à la croissance en agrégats. Le silicium aussi, lié au fluor, a l'effet inverse, c'est à dire qu'il a tendance à solubiliser le fluor (les complexes Si-F sont plus forts que ceux Al-F et ne syncristallisent pas dans le réseau du gypse.

c- Conditions d'attaque:

Les fortes teneurs en P_2O_5 permettent un amincissement des cristaux et inversement.

I.7. Morphologie cristalline des phosphogypses

Les phosphogypses présentent une morphologie cristalline. Quatre formes cristallines peuvent se manifester dans la morphologie cristallines des phosphogypses.

1- Cristaux aciculaires

Ces cristaux ont les dimensions suivantes:

$$L= 80 \text{ à } 500 \mu;$$

$$I= 20 \text{ à } 100 \mu;$$

$$e= 5 \text{ à } 10 \mu.$$

Deux groupes très distincts de phosphates minéraux donneront ce type de cristaux:

- Les phosphates à fortes surfaces spécifiques ($S > 12 \text{ m}^2/\text{g}$), riches en silice et pauvre en alumine (certains phosphates méditerranéens);
- les phosphates à faibles surfaces spécifiques ($S < 4 \text{ m}^2/\text{g}$), tels que les apatites cristallines, les phosphates sédimentaires,...

2. Cristaux tabulaires monodispersés:

Ce sont des parallélogrammes, parfois des losanges dont les dimensions sont:

$$L= 40 \text{ à } 200 \mu;$$

$$I= 30 \text{ à } 150 \mu;$$

$$e= 5 \text{ à } 10 \mu.$$

Les conditions de formation de ces cristaux sont en général liées à des phosphates minéraux de surface spécifique élevée, ayant des teneurs en alumine et en silice équilibrées.

3. Cristaux en agrégats:

C'est un assemblage de cristaux compacts dont la forme s'inscrit dans une sphère de 50 à 100 μ . Ces formes de cristaux sont obtenues avec des phosphates de surfaces spécifiques moyennes pour des milieux d'attaque concentrés (30% P_2O_5).

4. Cristaux compacts:

Ce sont des cristaux tabulaires dont l'épaisseur s'est accrue au point d'atteindre plusieurs dizaines de microns. Ils sont obtenus dans des conditions analogues à celles donnant les cristaux tabulaires, à partir des phosphates riches en alumine.

I.8. Les possibilités d'utilisation du phosphogypse

I.8.1. Dans l'industrie chimique

- Fabrication combinée d'acide sulfurique et clinker.
- Fabrication du sulfate d'ammonium.

I.8.2. Pour l'amendement des sols

I.8.3. Dans le génie civil

Le phosphogypse est utilisé en assise de chaussée et en terrassement.

I.8.4. Dans l'industrie des matériaux de construction

L'utilisation la plus intéressante pour valoriser en grande quantité le phosphogypse peut être trouvée dans l'industrie des matériaux de construction, en transformant ce gypse synthétique en liant plâtreux. Toutefois, la présence d'impuretés dans le phosphogypse rend nécessaire des opérations de purification et de neutralisation.

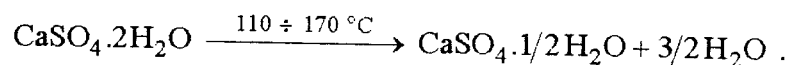
I.8.4.1. Les liants plâtreux

Les liants plâtreux sont des produits finement pulvérisés obtenus par cuisson du sulfate de calcium bihydraté ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$). D'après la température et les conditions de cuisson, on distingue:

1°/- Le plâtre de construction:

C'est un produit finement pulvérisé obtenu par cuisson du sulfate de calcium bihydrate (gypse) par voie sèche de 110 à 170 °C. Ce plâtre est formé de sulfate de calcium semi-hydrate β .

La réaction de transformation est la suivante:



2°/- Le plâtre à haute résistance:

Le plâtre de haute résistance s'obtient par la cuisson, par voie humide, il est formé de semi-hydrate (α).

- Soit en atmosphère de vapeur saturante (en autoclave à une pression de 2 à 7 bars);
- soit en présence de solution saline: à la pression atmosphérique et à une température de l'ordre de 115 à 120 °C.

Le plâtre à haute résistance a la même composition que le plâtre de construction. Par contre, sa structure cristalline diffère de celle du plâtre de construction. Ce dernier est constitué par de petits cristaux de $\text{CaSO}_4 \cdot 1/2\text{H}_2\text{O}$, tandis que le plâtre à haute résistance est constitué par de gros cristaux.

3°/- Ciment d'anhydrite:

On fabrique ce liant par la cuisson du gypse à une température de 600 à 700 °C, sous cet aspect, le plâtre n'a aucune propriété de liant. Si on lui ajoute des catalyseurs chimiques, on obtient un liant actif désigné sous le nom de ciment d'anhydrite.

On l'emploie pour les sols, le marbre artificiel et dans les mortiers pour maçonnerie et les enduits. Les liants d'anhydrite ont une résistance mécanique élevée qui peut atteindre 400 bars.

4°/- Dans le domaine des ciments

Le phosphogypse peut être utilisé comme régulateur de prise des ciments Portland dans une proportion de 3 à 5%.

L'utilisation du phosphogypse se heurte d'une part à des problèmes techniques importants, tels que le retard important dans la prise, diminution des résistances aux très jeunes âges, action des impuretés sur la qualité du ciment obtenu, d'autre part aux problèmes liés aux lieux d'implantation des cimenteries par rapport aux carrières et aux unités de fabrication d'acide phosphorique.

I.9. Argumentation et but de la recherche

Le tour d'horizon que nous venons de faire des connaissances actuelles sur les ciments de laitier, et sur les différents moyens d'activation du laitier, nous conduit à faire le bilan suivant:

Des quantités importantes de sous-produits apparaissent dans la fabrication de nombreux produits de base ou de matériaux. C'est le cas du sulfate ferreux, sous-produit de la fabrication de l'oxyde de titane, du fluorosilicate de sodium qui est un déchet des superphosphates, etc.

Le laitier du haut fourneau et le phosphogypse occupent une place importante dans cette série, et constituent deux sous-produits généralement en grande quantité.

Après avoir passé en revue les conditions d'obtention de ces deux sous-produits, et donné quelques indications sur leurs particularités physiques et chimiques, leurs propriétés, ainsi que les conditions de leur utilisation dans les matériaux de construction, nous pouvons affirmer qu'il nous est possible d'obtenir un ciment sans clinker, à base de ces deux déchets industriels.

Le laitier de haut fourneau et le phosphogypse ne sont pas des déchets, mais au contraire une réserve pour la fabrication de liant hydraulique.

Plusieurs pays (France, Japon, Russie, Grande-Bretagne,...) s'intéressent particulièrement à ces problèmes de valorisation des déchets industriels, car cette valorisation est liée à la fois à la crise d'énergie, à la protection de l'environnement ainsi qu'au souci de produire plus de ciment et à moindre coût.

Il faut hélas, constater que malgré la connaissance des facteurs qui conditionnent la qualité du laitier de haut fourneau, il existe des particularités propres au laitier de chaque pays (composition chimique, taux de vitrification, etc.).

Le laitier algérien, de par sa composition chimique, diffère des laitiers européens, de même que notre phosphogypse possède ses propres particularités. Dans le but d'interpréter tous les phénomènes qui apparaissent lors de la conception de ce ciment,

ainsi que lors de son emploi, l'utilisation des techniques de recherche, telles que les appareils les plus récents sur les études de structure et composition de la matière sont nécessaires (analyse différentielle aux rayons X, microscope électronique à balayage, etc.).

En tenant compte du fait que jamais en Algérie, on n'a utilisé le phosphogypse, et que jamais un ciment sans clinker et à base de déchets industriels n'y a été conçu, on peut donc conclure qu'une telle recherche ne vise pas seulement une autosatisfaction de l'auteur de ce travail. Son but est tout d'abord de mettre au point un ciment de bonne qualité et à moindre coût énergétique (car il n'y a pas de cuisson) et contribuer à combler un déficit, en répondant aux besoins en ciment sans cesse croissants.

L'intérêt scientifique de cette recherche est évident, il s'agit de la mise au point d'un nouveau ciment (à base de déchets uniquement). C'est aussi une modeste contribution à l'étude du comportement du laitier et du phosphogypse (algériens) dans les ciments.

C'est pourquoi, il est essentiel pour nous d'étudier l'élaboration et les propriétés d'un tel ciment.

I.9.1. Etat actuel des connaissances dans le domaine des ciments de laitier sans clinker

On peut citer:

1°/- Le ciment de laitier à la chaux (CLX):

Il résulte d'un mélange convenable, homogénéisé et finement moulu de chaux grasse ou hydraulique et de laitier granulé dans les proportions suivantes:

- Laitier: $\geq 70\%$;
- chaux : $\leq 30\%$;
- SO_3 : $\leq 5\%$.

Il existe deux classes de résistance de ce type de ciment: CLX 100 et CLX 160.

Comme on le constate, ce ciment n'a pas de grandes résistances mécaniques.

2°/- Le ciment de laitier sans clinker:

C'est un liant hydraulique obtenu par broyage ensemble de 85 à 90% de laitier granulé de haut fourneau, de 5 à 8% de CaSO_4 et 5 à 8% de dolomie cuite. La classe de résistance est 300.

3°/- Le ciment de laitier au gypse ou ciment sursulfaté (CSS):

Parmi les travaux de recherche, les plus importants dans ce domaine, on peut citer ceux de **Boudnikov [08]**, qui en 1928 a établi que le sulfate de calcium, en présence d'un milieu alcalin, active les propriétés hydrauliques du laitier granulé.

Selon **Boudnikov**, un CSS est composé de laitier granulé, de CaSO_4 jusqu'à 15% et jusqu'à 8% de dolomie calcinée ou de 5% de CPA ou bien de 3% de chaux.

Ainsi selon ce chercheur, l'agent basique libère CaO et peut dégager aussi les ions hydroxydes OH^- , qui créent un milieu basique favorable à la participation de la partie vitreuse du laitier de haut fourneau, dans les réactions de durcissement. Ces deux fonctions sont propres à la dolomie calcinée, au clinker, à la chaux et au sulfate de calcium, pour un laitier fortement basique. En effet, le sulfate de calcium calciné

contient, en plus de l'anhydrite, une certaine quantité de CaO libre. Il a été constaté dans ces travaux, que l'activation par les sulfates est plus efficace pour les laitiers alumineux (à forte teneur en alumine).

En 1946, avec un laitier broyé avec 9,6% de refus au tamis 90, on a obtenu un ciment de laitier sans clinker, avec une résistance à la compression à 28 jours de 348 bars et de 509 bars après 12 ans. Ce ciment était composé de laitier, de sulfate de calcium (anhydrite) et de dolomie calcinée.

De son côté **Starutsin** a fabriqué un ciment sans clinker de très haute qualité, avec un laitier acide ayant une grande teneur en alumine ($\text{Al}_2\text{O}_3 = 24,93\%$), 10% d'anhydrite (CaSO_4) et 10% de dolomie calcinée à 900 °C. La résistance à la compression obtenue à 28 jours est de 445 bars.

Cependant, les travaux de **Boudnikov** et **Gouzeva** [09] ont montré qu'on peut obtenir un ciment sans clinker d'une grande résistance, avec un laitier acide à faible teneur en alumine, à condition de prendre comme activateur le sulfate de calcium (CaSO_4), en mélange avec CaO et MgO ou bien avec la dolomie calcinée à 1000 °C.

Ainsi, avec un ciment composé de 80% de laitier, de 15% d'anhydrite (CaSO_4) et de 5% de dolomie calcinée à 1100 °C, ils ont obtenu, après 28 jours de durcissement, des résistances à la compression de 308 bars, et à la flexion de 21 bars. D'après les normes en vigueur, le ciment sursulfaté (CSS) est obtenu par le broyage de 75 à 85% de laitier granulé, de 15 à 20% de gypse ou anhydrite et de 5% de clinker et ou de 3% de chaux. Il existe deux classes de résistance: le CSS 325 et le CSS 400.

Il n'y a pas de silicate bicalcique (C_2S) ou en petite quantité et inexistence de C_4AF . Les CSS du point de vue processus et produits de durcissement principalement différent du CPA et à un degré moindre s'approche du ciment alumineux, ce qui prédestine la résistance du CSS à l'eau douce, marine et autres eaux minérales (sulfates).

4°/- Travaux de Voinovitch, Raverdy et Dron [10]:

Les travaux, en vue de réaliser un nouveau liant par association du "verre liquide" et de laitier granulé de haut fourneau, remontent aux années 1950 et sont à mettre à l'actif de **P.P. Boudnikov** et **J.L. Znatko-Jakovski** (1953). Ces derniers se sont également penchés sur l'aspect théorique du durcissement du liant ainsi activé. Ils ont abouti à la conclusion que cette prise était très accélérée par les activants alcalins (soude, silicate de sodium) ou sulfatique (gypse) et l'élévation de la température du traitement hydrothermal (autoclavage).

Se basant sur ces conclusions et ayant tenu compte des travaux de **J. D'ans** et **Heick**, de **G. Malquori et al** et de **Schweite et al**, ils ont abouti à la conclusion que l'eau a un double rôle:

- Elle dissout les éléments du laitier à partir de la surface des grains et c'est au sein de la phase aqueuse que prennent naissance les composés très peu solubles qui cristallisent ensuite. Ce pouvoir dissolvant de l'eau est modifié par une élévation du pH qui assure la passage en solution de l'alumine.
- Elle participe à la réaction de la prise, les composés qui prennent naissance sont des hydrates.

De même que le rôle de l'activant a été partiellement élucidé. Il agit sur la solubilisation de la chaux, de la silice et surtout de l'alumine par élévation du pH. Ainsi l'hydroxyde d'aluminium précipite en milieu ammoniacal (pH=11,5), mais il se redissout vers pH=12,5, par formation de $Al(OH)_4$. Cette valeur est atteinte avec la chaux (pH=12,5). Ceci explique que l'activation puisse se faire indifféremment par la chaux, la soude ou un silicate alcalin à la dose requise (pH du milieu $\geq 12,6$).

Leur présence permet de passer de l'état métastable (phase vitreuse + eau) à un état stable (phase cristalline hydratée) par l'intermédiaire de l'état dissout, sans être obligatoirement consommé par la réaction.

Se basant donc sur toutes ces données essentielles **Voinovitch, Raverdy et Dron**, ont entamé leurs recherches en vue d'obtenir un ciment de laitier granulé sans clinker. Ils ont utilisé comme activants, différents silicates alcalins, et étudié l'influence du dosage en silicate, du module silicique, de la surface spécifique Blaine, de la température et des teneurs en eau.

Les meilleurs résultats ont été obtenus avec le métasilicate de sodium, avec un module silicique voisin de 1,0. Ils constatent que sous l'effet des activants cités, il y a passage en solution des oxydes donateurs de cristaux, tels que la géhlénite hydratée, l'aluminate tétracalcique et le silicate de calcium faiblement basique (CSH).

L'emploi de l'activation mixte (métasilicate + phosphogypse ou gypse) conduit à la formation de l'étringite qui contribue à une meilleure structuration de l'édifice.

Les résultats obtenus en Pologne par **A. Derdacka et J. Molepszy** [11].

Ces derniers activent le laitier par le carbonate de sodium, la soude ou le silicate de sodium au module silicique voisin de 1,5. Ils constatent que la surface spécifique (SSB) du laitier ainsi que la nature de l'activant ont une influence déterminante sur la résistance du liant.

Si l'activant est la soude, avec une SSB=3200 cm²/g, la résistance à 28 jours est de 32 à 38 Mpa, et à une SSB=4200 cm²/g, la résistance à 28 jours est de 44 Mpa.

Avec le métasilicate de sodium, et à des finesses analogues du laitier, les résistances obtenues sont de l'ordre de 60 à 70 Mpa, mais avec un autoclavage.

Toujours dans le même domaine, on peut citer les travaux de **X.O. Glukhovsky, G.S. Rostovskaya et G.V. Rumina**, en vue de la mise au point d'un ciment de laitier alcalin, à haute résistance [12].

Ils ont obtenu des ciments de laitier alcalin par broyage du laitier granulé produit par la métallurgie et l'électrochimie des minéraux phosphoreux, avec addition d'une solution d'un composé de métaux alcalins de façon à produire la réaction alcaline, qui peut être

un alcali caustique de forme R-OH, des sels d'acides faibles de types R_2CO_3 , R_2SO_3 , RF etc., des silicates de type $R_2O(0,5\div 2,5)SiO_2$, des aluminosilicates de type $R_2O.Al_2O_3$; où R_2O sont des oxydes des métaux alcalins Li_2O , Na_2O , K_2O et RO, des oxydes de métaux alcalino-terreux, tels que Al_2O_3 , Fe_2O_3 , Cr_2O_3 , etc.

La résistance de ces ciments varie de 400 à 1200 bars. En ce qui concerne leur résistance à la corrosion, ils surpassent les ciments résistants aux sulfates, et en ce qui concerne la vitesse de durcissement, ils sont comparables aux ciments alumineux.

5°/- Etude d'un liant à base de phosphogypse et de laitier de M. Raverdy [13]

Elle met en évidence les possibilités d'association du phosphogypse sur le laitier granulé. A partir d'un mélange laitier + phosphogypse + soude, il a cherché à obtenir la meilleure formule en faisant varier les teneurs du phosphogypse de 5 à 50% et celles du laitier de 50 à 95% avec des teneurs en soude de 0,5 à 1%.

De même que trois (03) finesses différentes du laitier ont été expérimentées: 2000, 3000 et 4000 cm^2/g .

A la lecture des résultats, il apparaît que les meilleures résistances à la compression sont obtenues avec 20 et 30% de phosphogypse et 0,5% de soude:

55,1 MPa à 28 jours, 65 MPa à 90 jours et 73,2 MPa à 180 jours, avec 20% de phosphogypse et supérieures à celles du ciment témoin (le CPA). Le dosage de 30% de phosphogypse donne également des résistances assez proches de celles du dosage à 20% (finesse du laitier 3000 et 4000 cm^2/g). On constate aussi que le dosage de 0,5% de soude donne toujours des résistances légèrement au-dessus de celui de 1%.

L'étude de l'évolution du retrait en fonction du pourcentage de phosphogypse, montre que les dosages à 5 et 20% de phosphogypse avec 0,5 et 1% de soude et les deux finesses de 3000 et 4000 cm^2/g présentent, ainsi que le témoin (le ciment CPA 400), des valeurs inférieures à 800 $\mu m/m$. Le retrait croît très brusquement à partir de 30% de phosphogypse, cela est d'autant plus marqué que la mouture du laitier est plus grossière

(pour la finesse de $2000 \text{ cm}^2/\text{g}$), les valeurs trouvées à 28 jours varient entre 900 et 1300 $\mu\text{m}/\text{m}$).

Le gonflement: les seuls dosages qui représentent des gonflements inférieurs à $250 \mu\text{m}/\text{m}$ à 28 jours sont à 20% de phosphogypse et 0,5% de soude, pour les finesses de 3000 et $4000 \text{ cm}^2/\text{g}$, ainsi que le CPA témoin le CPA 400.

II. Méthodologie des expériences

II.1. Introduction

Les données bibliographiques, nous ont montré que la réactivité hydraulique du laitier dépend de la nature même du laitier:

- la composition chimique;
- la structure vitreuse (influencée par la composition chimique et la vitesse de refroidissement).

Le laitier granulé peut-être activé de trois façons, par:

- un broyage poussé;
- la chaleur (étuvage, autoclavage);
- des adjuvants chimiques tels que la chaux provenant de l'hydratation du ciment portland (portlandite), ou ajoutée sous forme de chaux vive CaO , ou de chaux éteinte Ca(OH)_2 , la soude (NaOH) ou des sels de soude, et le sulfate de calcium (gypse par exemple).

Avant d'aborder les essais en vue de l'élaboration de notre ciment, nous avons comme on l'a vu, séché et broyé notre laitier, nous avons déterminé sa composition chimique et sa structure, mais il est impératif de vérifier son activité.

II.2. Caractéristiques des matériaux utilisés

II.2.1. Le laitier

Les propriétés du laitier se retrouvent dans les ciments de laitier. C'est pourquoi, la connaissance des caractéristiques du laitier avant son utilisation dans la composition d'un ciment s'avère nécessaire. Outre sa structure, sa composition chimique (tabl. 02) est très importante.

Tableau 02: analyse chimique du laitier

Eléments	Teneurs, %
SiO ₂	38,69
Al ₂ O ₃	6,15
Fe ₂ O ₃	4,78
CaO	36,01
MgO	5,85
SO ₃	0,24
K ₂ O	0,04
Na ₂ O	0,69
P ₂ O ₅	0,00
TiO ₂	0,19
MnO	1,70
Cr ₂ O ₃	0,01
BaO	3,32
PF	1,78

A la lecture des résultats de l'analyse chimique, quelques constatations s'imposent:

- Une teneur en silice (SiO₂) supérieure à celle de la chaux (CaO), donnant un caractère acide à notre laitier.

$$\text{Module de basicité: } M_b = \frac{\text{CaO} + \text{MgO}}{\text{SiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3} = \frac{36,01 + 5,85}{38,69 + 6,15} = 0,93.$$

- La silice (SiO₂): tous les experts s'accordent à dire qu'une augmentation des teneurs en SiO₂ a généralement un effet négatif et que CaO a une influence positive.
- Notre laitier est relativement pauvre en alumine (Al₂O₃), cependant les interprétations de l'influence de Al₂O₃ sont contradictoires en apparence. Cette

influence dépend de la teneur en Al_2O_3 [14], mais aussi de l'échéance à laquelle on a fait l'expérience [15]. Ainsi pour des résistances initiales, l'influence est positive jusqu'à des teneurs de 18 à 21% [16]. A 28 jours, et au delà, une influence négative commence à se faire sentir, si la teneur en Al_2O_3 excède un maximum de 13 à 14% en poids [17]. Selon d'autres investigations, des teneurs supérieures à 11% en poids sont déjà la cause d'une diminution des résistances après 7 jours et 28 jours [18].

- MgO: tout comme les autres oxydes, MgO n'est pas à l'état libre dans le laitier. Il a une influence positive. A une teneur jusqu'à 11% en poids, MgO joue le même rôle que CaO.
- MnO: dans tous les cas MnO a un effet négatif, mais reste sans effet jusqu'à 1,4%.
- P_2O_5 : une teneur élevée de 1 à 2% retarde le durcissement des laitiers activés au clinker. Toutefois, P_2O_5 est absent dans notre laitier.
- TiO_2 : à des teneurs supérieures à 4%, TiO_2 diminue les résistances des laitiers activés au clinker.

Conclusion: Cette composition chimique ne présente pas d'inconvénient pour l'utilisation de notre laitier dans les ciments.

II.2.1.1. Mesure du pH du laitier

Le pH est obtenu (**pH=11**) par mesure dans une suspension de la poudre broyée. Il est pris après 5 mn d'agitation de 5g d'échantillon dans 100 cm^3 d'eau distillée.

II.2.1.2. Analyse minéralogique

Cette analyse a été réalisée par diffraction aux rayons "X".

Préparation de l'échantillon: le laitier reçu, a été d'abord séché à une température de $105 \text{ }^\circ\text{C}$ jusqu'à poids constant, puis broyé à une SSB= $4500 \text{ cm}^2/\text{g}$. Des prises d'échantillon ont été effectuées en plusieurs endroits, et après homogénéisation, un

échantillon a été prélevé pour réaliser l'analyse chimique et minéralogique. Cette analyse a été réalisée au laboratoire de l'UREG (Boumerdes). Le diagramme obtenu montre l'absence de phase cristalline. Ce qui veut dire que notre laitier est vitrifié (granulé, cf. Annexe I).

II.2.1.3. Les propriétés physiques

a/- La masse spécifique:

Elle a été déterminée par la méthode au picnomètre LeChatelier:

résultat: $M_s=2,91 \text{ g/cm}^3$.

La température de l'essai est $20 \text{ }^\circ\text{C}$, et le liquide utilisé est le benzène.

b/- Surface spécifique Blaine:

Elle a été déterminée à l'aide du perméabilimètre Blaine, selon la norme NF.P15.442.

c/- Humidité:

Il s'agit de la teneur en eau libre obtenue par pesées d'un échantillon de laitier avant (M_0) et après (M_1) séchage en étuve ventilée, réglée à une température de $105 \text{ }^\circ\text{C}$.

L'humidité s'exprime par la relation:

$$H\% = \frac{M_0 - M_1}{M_1} \times 100.$$

$$H\%=17,54\%.$$

d/- Masse volumique du laitier:

– Masse volumique tassée:

$$M_{V1}=1278,79 \text{ g/l};$$

– Masse volumique non tassée:

$$M_{V2}=911,80 \text{ g/l}.$$

II.2.1.4. détermination de l'activité du laitier

Définition: La détermination de l'activité du laitier consiste en la détermination de son pouvoir de réagir avec une chaux éteinte. Cette activité est caractérisée par la quantité de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ combinée et par la vitesse d'introduction. Cette méthode consiste à mesurer la quantité de chaux absorbée par un gramme de laitier durant 30 jours, à la température ambiante ($20\text{ }^\circ\text{C} \pm 2^\circ\text{C}$). on prend 2g de laitier pulvérisé à une granulométrie de $100\ \mu$.

Mode opératoire de la détermination de l'activité du laitier en 30 jours:

Les auteurs de cette méthode sont **Timashev** et **Butt (1974)**:

- On prépare une solution saturée de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ dont la concentration est de 1,05 à 1,15 g/l;
- on prépare une solution de HCl à 0,05N;
- on verse 100 ml de la solution saturée de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ dans une fiole à 100 ml de volume, à laquelle on ajoute 2g de laitier; après deux jours, on prend 50 ml de cette solution et on dose par HCl à 0,05 N et on note le volume d'acide au point de virage, ensuite on compense les 50 ml enlevés par 50 ml de la solution initiale de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ et après deux jours, on refait le même dosage;
- la même manipulation se répète 15 fois tous les deux jours et nous aurons déterminé l'activité du laitier en 30 jours.

Par définition, l'activité sera déterminée par la quantité de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ en mg absorbée par 1g de laitier en 30 jours.

Le volume de HCl nécessaire pour le dosage complet de la solution basique de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ est équivalent à la quantité de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ non absorbée par le laitier dans les 50ml. Donc en sachant la concentration initiale de la solution, on détermine la quantité de chaux absorbée par un gramme de laitier en 2 jours.

$$q = \frac{\left(16V_0 - \sum_{i=1}^{14} V_i - 2V_{15}\right) \left(N_{\text{HCl}} \times m_{\text{eqgr}} \text{CaO} \times 100\right)}{2} ;$$

où: V_0 - Volume de HCl nécessaire pour neutraliser 50ml de la solution de chaux déjà préparée.

V_i - Volume de HCl nécessaire pour neutraliser 50ml de solution contenant le laitier.

N_{HCl} - Normalité de la solution de HCl=0,05N.

$m_{\text{eqgr}} = 0,028$.

Les résultats des essais sont illustrés dans le tableau 03.

Tableau 03: Activité du laitier mesuré à 30 jours

N° du dosage	V_i (ml), HCl	V_0 (ml), HCl
V_0	#	30,5
V_1	28,9	"
V_2	24,8	"
V_3	27,1	"
V_4	27,3	"
V_5	25,6	"
V_6	25,1	"
V_7	23,1	"
V_8	26,1	"
V_9	27,3	"
V_{10}	24,4	"
V_{11}	26,5	"
V_{12}	27,6	"
V_{13}	26,4	"
V_{14}	25,6	"
V_{15}	26,4	"

Résultat de l'essai: Il consiste à mesurer la quantité de chaux absorbée par 1g de laitier en 30 jours. La mesure est faite tous les deux jours, ainsi en 30 jours nous avons 15 mesures (cf. tableau 03):

Résultat: $g_{CaO}=48,58$ mg de CaO/1g de laitier.

Un gramme de laitier absorbe donc 48,58 mg de CaO en 30 jours, ce qui représente 4,858% de son poids. Notre laitier possède donc une réactivité hydraulique.

Cet essai a été réalisé à la cimenterie de Hamma- Bouziane à Constantine. Le résultat est conforme aux travaux de **Daimon [19]**, qui ont montrés que l'hydratation du laitier ne dépend pas beaucoup de la quantité de chaux , quand elle dépasse 5%.

II.2.2. Le phosphogypse

Le phosphogypse d'ASMIDAL présente un fort taux d'acidité et une importante teneur en P_2O_5 , qu'il convient de neutraliser ou d'éliminer par lavage.

II.2.2.1. Analyse chimique du phosphogypse avant et après lavage

Tableau 04: Composition chimique du phosphogypse

Eléments	Teneurs (%)	
	Avant lavage	Après lavage
SiO ₂	1,86	0,84
Al ₂ O ₃	0,40	0,59
Fe ₂ O ₃	0,10	0,16
CaO	36,57	38,82
MgO	0,28	0,62
SO ₃	46,81	53,82
K ₂ O	0,04	0,03
Na ₂ O	0,46	0,14
P ₂ O ₅	4,03	0,85
TiO ₂	0,03	0,04
MnO	0,00	0,00
Cr ₂ O ₃	0,01	0,00
P.F.	8,84	3,46
Total	99,43	99,64

Après son lavage, le phosphogypse présente une composition chimique convenable.

II.2.2.2. Mesure du pH du phosphogypse

- Avant lavage (à l'état brut): pH= 3,4;
- Après lavage: pH= 8,5.

Après son lavage, le phosphogypse présente un pH de 8,5 égal à celui du gypse naturel, ce qui permet son utilisation dans les matériaux de construction.

II.2.2.3. Mesure de l'humidité

Déterminée par la même méthode que pour le laitier, mais la température de séchage est de 80 °C.

$$H=31,0974 \%$$

II.2.2.4. Détermination de la teneur en bihydrate de calcium

(CaSO₄.2H₂O) contenu dans le phosphogypse

On prend un échantillon de phosphogypse de masse = 200g, après homogénéisation, on prend 4g, que l'on fait sécher à une température de 80 °C jusqu'à la masse constante. Puis, on procède à la détermination de la teneur en eau de cristallisation, en chauffant cet échantillon sec dans un four à une température de 350°C jusqu'à la masse constante.

Résultats: $m_1=4,00g$; $m_0=3,28g$.

$$\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O} = \frac{4,77(4 - 3,28)}{4} \times 100\% = 85,86\%.$$

La constante 4,77 représente la valeur du rapport molaire 172/36. Où 172 est la masse moléculaire du CaSO₄ et 36 celle de deux molécules d'eau (2x18) de cristallisation.

II.2.2.5. Propriétés physiques du phosphogypse

a/- Masse spécifique ou masse volumique absolue:

la masse spécifique est obtenue par la même méthode que pour le laitier; elle est la même que celle du gypse naturel:

$$M_s=2,35 \text{ g/cm}^3.$$

b/- Surface spécifique:

Déterminée à l'aide du perméabilimètre Blaine:

$$SSB= 2593 \text{ cm}^2/\text{g}.$$

c/- Masse volumique (apparente):

– Masse volumique tassée:

$$M_{vt}=1563,013 \text{ g/l}.$$

– Masse volumique non tassée:

$$M_v=1142,29 \text{ g/l}.$$

II.2. 3. Caractéristiques de la chaux hydratée**II.2.3.1. Analyse chimique**

Tableau 05: Composition chimique de la chaux

Eléments	Teneurs, %
SiO ₂	0,34
Al ₂ O ₃	0,38
Fe ₂ O ₃	0,16
CaO	64,92
MgO	0,24
SO ₃	0,14
K ₂ O	0,05
Na ₂ O	0,06
P ₂ O ₅	0,09
TiO ₂	0,02
MnO	0,01
Cr ₂ O ₃	0,00
P.F	33,23
Total	99,64

Selon sa teneur en MgO , cette chaux est calcique, et selon sa teneur en CaO , c'est une chaux aérienne.

II.2.3.2. Propriétés physiques

- Humidité: $H=0,25\%$.

Déterminée de la même façon que pour le laitier et le phosphogypse.

- Masse spécifique (ou masse volumique absolue) = $2,40 \text{ g/cm}^3$.
- Surface spécifique Blaine: $SSB=11149 \text{ cm}^2/\text{g}$.
- Masse volumique apparente:
 - Tassée: $M_v = 492,75 \text{ g/l}$.
 - Non tassée: $M_v = 361,97 \text{ g/l}$.

Les méthodes utilisées sont les mêmes que pour le laitier et le phosphogypse. Essais réalisés au laboratoire de l'UREG et confirmés par le laboratoire de l'EREM (Boumerdes).

III.1. Essais de différents modes d'activation

Pour ces essais, le laitier est séché et broyé à une SSB=3400 cm²/g, puis on a préparé différents mélanges de laitier + phosphogypse + soude (0,5% de solution à 0,1N), dans les proportions indiquées dans le tableau 06.

Tableau 06: Composition des mélanges

N° des mélanges	Laitier (%)	Phosphogypse (%)
1	90	10
2	80	20
3	70	30
4	60	40
5	55	45

Chacun de ces mélanges est homogénéisé dans un mélangeur à jarre.

Pour chacun de ces mélanges, on a confectionné un mortier normal ayant la composition suivante (norme NF P15-403):

450 g du mélange,

1350 g de sable normal,

225 ml d'eau.

A l'eau de gâchage, on a ajouté 0,5% de solution de NaOH à 0,1N, calculé sur la masse de phosphogypse, contenue dans chaque mélange.

III.1.1. Préparation des éprouvettes de dimensions 4x4x16 cm

Le mortier normal est préparé selon les proportions déjà citées, le mélange des matières est effectué au moyen d'un malaxeur.

Le malaxeur en position de fonctionner:

- verser l'eau dans le récipient, lui ajouter le ciment (mélange laitier + phosphogypse);

- mettre le malaxeur en marche à la vitesse lente pendant 1 mn, dans les 30 secondes, introduire le sable;
- mettre le malaxeur à la vitesse rapide pendant 2 mn;
- arrêter le mouvement. A l'aide du batteur démonté de son axe, racler les parois et le fond du récipient de façon qu'aucune partie du mortier n'échappe au mélange.
- Après remontage du batteur, reprendre le malaxage en 2 mn à vitesse rapide.

III.1.1.1. Moulage des éprouvettes

Les éprouvettes doivent être mouillées immédiatement après le malaxage. Le moule fermement fixé à la table à choes, introduire en une ou plusieurs fois, avec une cuillère convenable la première de deux couches de mortier (chacune à peu près 300 g) dans chaque compartiment du moule, directement à partir du récipient de malaxage. Etaler la première couche uniformément le long de chaque compartiment. Serrer la première couche du mortier par 60 choes. Introduire la seconde couche et serrer à nouveau par 60 choes.

Retirer le moule et enlever l'excès de mortier (araser). Etiqueter ou marquer les moules pour identifier les éprouvettes.

III.1.1.2. Conservation des éprouvettes

Le moule rempli de mortier, marqué et recouvert d'un couvercle est placé jusqu'au moment du démoulage dans une armoire humide à la température $20 \pm 1^\circ\text{C}$, dont l'humidité relative aussi voisine que possible de la saturation (au moins 90%).

L'air humide doit accéder à tous les côtés du moule. Les moules ne sont pas entassés les uns sur les autres. Le démoulage se fait 24 heures après la mise en moule. Toutefois, si au bout de 24 heures, le mortier n'a pas acquis une résistance suffisante pour qu'on puisse le manipuler sans risque de détérioration, le temps de démoulage est augmenté de 24 heures, mais le compte rendu doit le mentionner.

III.1.2. Résistances mécaniques obtenues par ces mélanges

Les essais mécaniques ont été réalisés conformément à la norme AFNOR P15-451 (essais mécaniques). Les essais sont normalement exécutés sur éprouvettes en mortier normal NF P15-403.

Les éprouvettes: la confection, la conservation et le démoulage des éprouvettes (de dimensions 4x4x16 cm), sont effectués conformément aux prescriptions de la norme NF P15-401.

III.1.2.1. Essai de rupture par flexion

a/- Le dispositif:

le dispositif de flexion comporte deux appuis à rouleau de 10 mm de diamètre distants de 100 mm sur lesquels repose l'éprouvette prismatique suivant une face latérale, et un troisième rouleau de même diamètre, équidistant des deux premiers, et transmettant la charge F.

b/- La machine d'essai:

Ce dispositif à rouleaux est adapté dans une machine d'essai permettant d'exercer et de mesurer de faibles charges (inférieures à 1000 daN) avec une précision de 1^o dans les 4/5 supérieurs de l'échelle de mesure. La charge F croît progressivement de 5 daN s ± 1 daN s.

III.1.2.2. Contrainte de rupture par flexion

La contrainte de rupture par flexion est $0.234xF$ (correspondant à la formule de la résistance des matériaux: $R = 6M/b^3$ dans laquelle M est le moment de flexion et b l'arête de la section carrée du prisme).

La contrainte R est exprimée en bars si F est exprimée en décanewtons, M en centimètre-décanewtons et b en centimètres ($1 \text{ bar} \approx 1.02 \text{ kgf/cm}^2$).

III.1.2.3. Essai de rupture par compression

a/- Dispositif d'essai:

Chaque demi-prisme est essayé en compression sur ses faces latérales de moulage, sous une section de 40mmx40mm, entre deux plaques de métal dur d'au moins 10 mm d'épaisseur, de 40 mm \pm 0,1 mm de largeur et de longueur supérieure à 40mm.

Le demi-prisme est placé entre elles de manière que son extrémité intacte dépasse d'environ 1 cm.

b/- La machine d'essai:

L'ensemble du dispositif et de l'éprouvette est placé entre les plateaux d'une presse répondant aux spécifications des normes NF P18-411 et NF P18-412. Il y est placé de telle manière que l'axe des sections de compression soit centré sur la rotule du plateau supérieur.

Les contraintes de rupture à la traction par flexion et de rupture par compression sont mesurées sur 3 éprouvettes par flexion et 6 demi-éprouvettes rompues par compression.

La contrainte de rupture par compression R_c est:

$$R_c = \frac{F}{S}, \text{ (en bars);}$$

où: F- contrainte appliquée;

S- la section carrée: 4cmx4cm.

c/- Résultats obtenus:

Ils représentent une moyenne. Nous avons confectionné trois éprouvettes pour chaque âge (cf. tableau 07).

Tableau 07: Résistances mécaniques

Mélanges	Résistances à la compression (bars)			Résistances à la flexion (bars)		
	7j	14j	28j	7j	14j	28j
1	---	104	164	---	27	34
2	---	85	136	---	23	33
3	---	99	114	---	25	26
4	---	62	89	---	22	24
5	---	51	75	---	18	20

Conclusion:

Les résultats obtenus sont très faibles. Le fort taux d'acidité du phosphogypse brut, non lavé a influé négativement sur l'activation du laitier. Donc, le lavage du phosphogypse est nécessaire, afin d'élever son pH et éliminer le P_2O_5 qui retarde la prise.

III.2.1. Avec le phosphogypse lavé et séché

Après avoir été lavé à l'eau, le phosphogypse est séché jusqu'à poids constant.

Le pH de ce phosphogypse épuré est **pH=8.5**. La composition chimique après lavage est donnée au tableau 04.

A partir d'un mélange laitier + phosphogypse + soude, on a cherché les proportions en produits qui donneront les meilleures performances mécaniques. Les proportions en laitier et phosphogypse utilisées sont les mêmes que celles données au tableau 06.

Pour les cinq mélanges de phosphogypse et de laitier, on a étudié trois teneurs en soude: 0,3%, 0,6% et 0,9%. De même qu'on a expérimenté deux finesses différentes du laitier entrant dans la composition des cinq dosages: 2600 cm^2/g et 3400 cm^2/g .

Le total des compositions étudiées a été de 30. Sur ces 30 formules, on a mesuré les temps de prises et aussi les résistances mécaniques à la flexion et à la compression aux échéances de 7, 14 et 28 jours, sur éprouvettes prismatiques (4x4x16 cm) de mortier au 1/3 conformément à la norme AFNOR P15-451.

III.2.1.1. Résultats obtenus

Tableau 08: Temps de prise (h, mn).

SSB cm ² /g	NaOH %	Temps de prise, h, mn	Codes des mélanges				
			L1	L2	L3	L4	L5
2600 ± 100	0,3	Début	3 ^h 23	3 ^h 25	3 ^h 39	3 ^h 56	3 ^h 59
		Fin	5 ^h 28	6 ^h 30	7 ^h 36	11 ^h 25	3 ^h 59
	0,6	Début	3 ^h 19	3 ^h 20	3 ^h 35	3 ^h 40	3 ^h 55
		Fin	5 ^h 29	6 ^h 45	9 ^h 01	12 ^h 57	14 ^h 05
	0,9	Début	3 ^h 10	3 ^h 05	3 ^h 10	3 ^h 20	3 ^h 30
		Fin	7 ^h 42	8 ^h 20	12 ^h 50	13 ^h 30	15 ^h 10
3400 ± 100	0,3	Début	2 ^h 20	2 ^h 30	2 ^h 35	3 ^h 05	4 ^h 31
		Fin	7 ^h 48	8 ^h 00	8 ^h 10	9 ^h 30	15 ^h 50
	0,6	Début	1 ^h 30	2 ^h 10	2 ^h 21	2 ^h 56	4 ^h 15
		Fin	8 ^h 10	8 ^h 30	11 ^h 52	14 ^h 10	15 ^h 55
	0,9	Début	1 ^h 20	2 ^h 00	2 ^h 03	2 ^h 30	4 ^h 35
		Fin	8 ^h 50	9 ^h 10	10 ^h 45	15 ^h 50	15 ^h 40

Les temps des prise sont déterminés conformément à la norme NF P15-431. Après avoir préparé une pâte normale selon la norme NF P15-402.

III.2.1.2. Principe de l'essai

L'essai de prise a pour but de déterminer le temps de prise, c'est à dire le temps qui s'écoule entre l'instant où le liant a été mis en contact avec l'eau de gâchage et le début de la prise. On détermine le début de prise à l'aide de l'aiguille de Vicat s'enfonçant dans un moule tronconique rempli de pâte normale. Le début de prise est l'instant où l'aiguille cesse de s'enfoncer et s'arrête à une distance du fond du moule supérieure à 1mm.

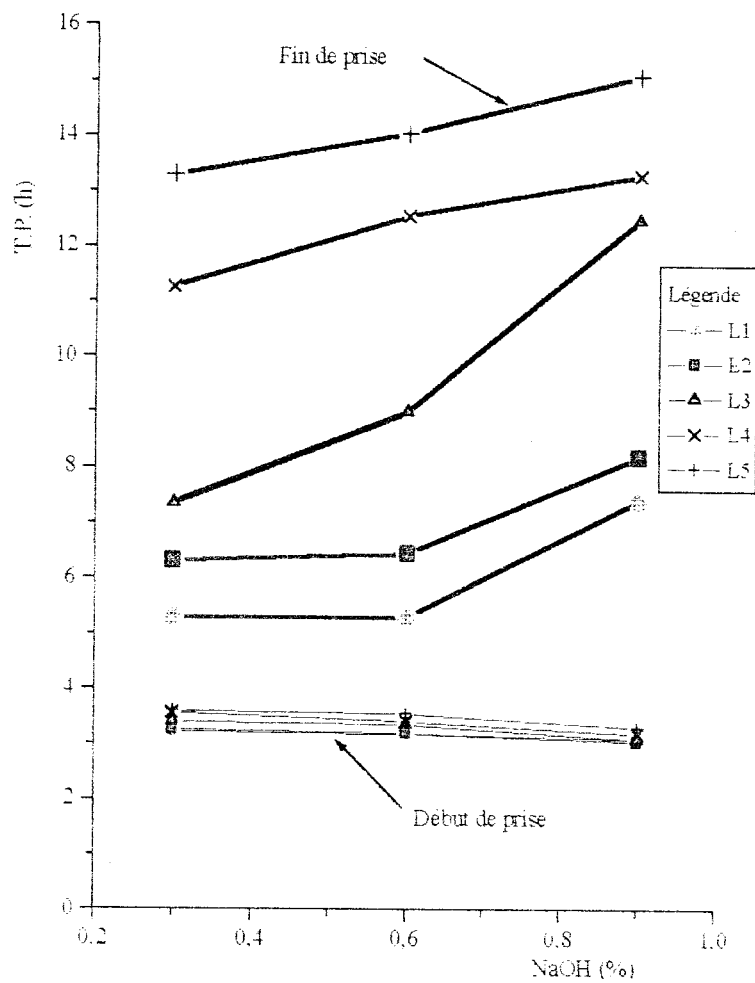


Fig.02: Temps de prise en fonction de la teneur en soude avec une SSB=2600 cm²/g

La fin de prise est l'instant où l'aiguille de Vicat ne pénètre plus que de 1mm dans la pâte normale. Pour cette détermination, la masse totale de la partie mobile de l'appareil de Vicat est de $300 \pm 1g$ (pour une pâte pure). Les essais sont effectués après conservation des moules dans une armoire humide à $20\text{ }^\circ\text{C}$ à un degré hygrométrique proche de la saturation ($>90\%$).

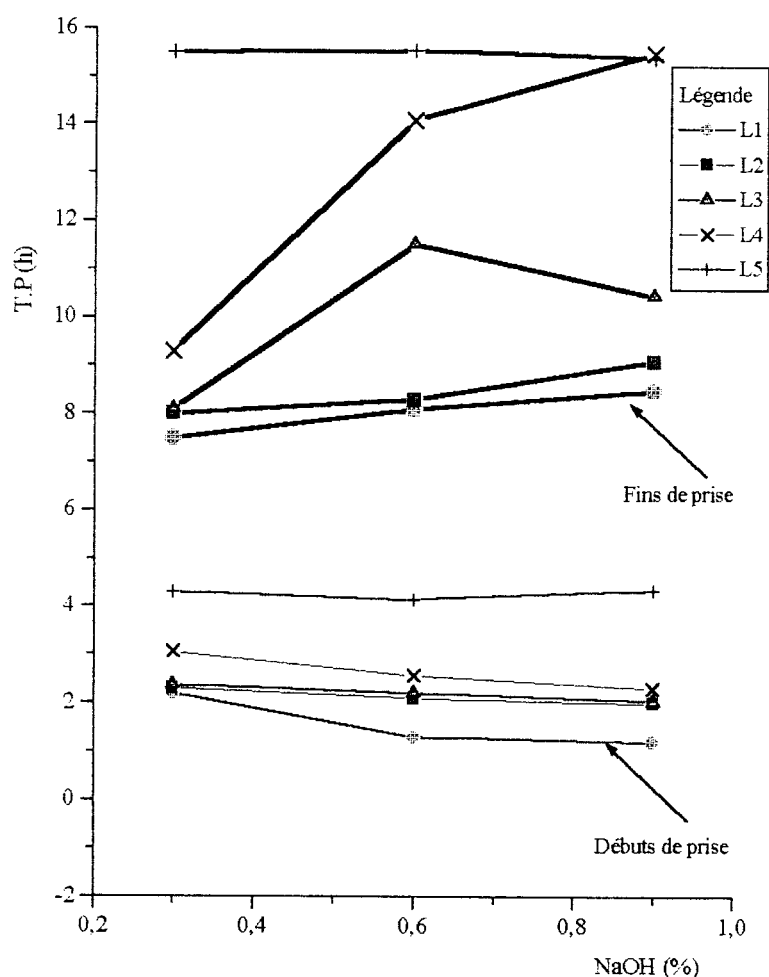


Fig.03: Temps de prise en fonction de la teneur en soude pour une $SSB=3400\text{ cm}^2/\text{g}$

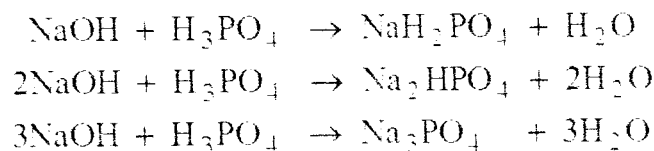
III.2.1.3. Interprétation - Temps de prise

L'influence de la soude (NaOH) est double:

D'une part, elle est un activateur du laitier, tout comme le phosphogypse (activation sodo-sulfatique).

D'autre part, elle servira à neutraliser l'acidité restante de H_3PO_4 , présent éventuellement dans le phosphogypse lavé (le $pH=8,5$ du phosphogypse lavé équivaut celui du gypse naturel qui est de 7 à 8,5; et la teneur en P_2O_5 du phosphogypse lavé est de $0,85\% < 1\%$).

Cette neutralisation, lorsque la teneur en soude augmente, se fera selon les réactions suivantes:



- **Interprétation fig.02 et 03:**

La soude fait baisser les temps de début de prise, quelque que soit la finesse (sauf pour le mélange à 45% de phosphogypse). Par contre, on constate une élévation des temps de fin de prise lorsque les teneurs en soude augmentent. Cette élévation est plus importante à la finesse 3400 cm^2 g. Ceci est dû au rôle neutralisateur de la soude. Ces réactions de neutralisation influeraient sur les temps de fin de prise, car lorsque les teneurs en soude augmentent, ces réactions de neutralisation sont plus longues et plus intenses.

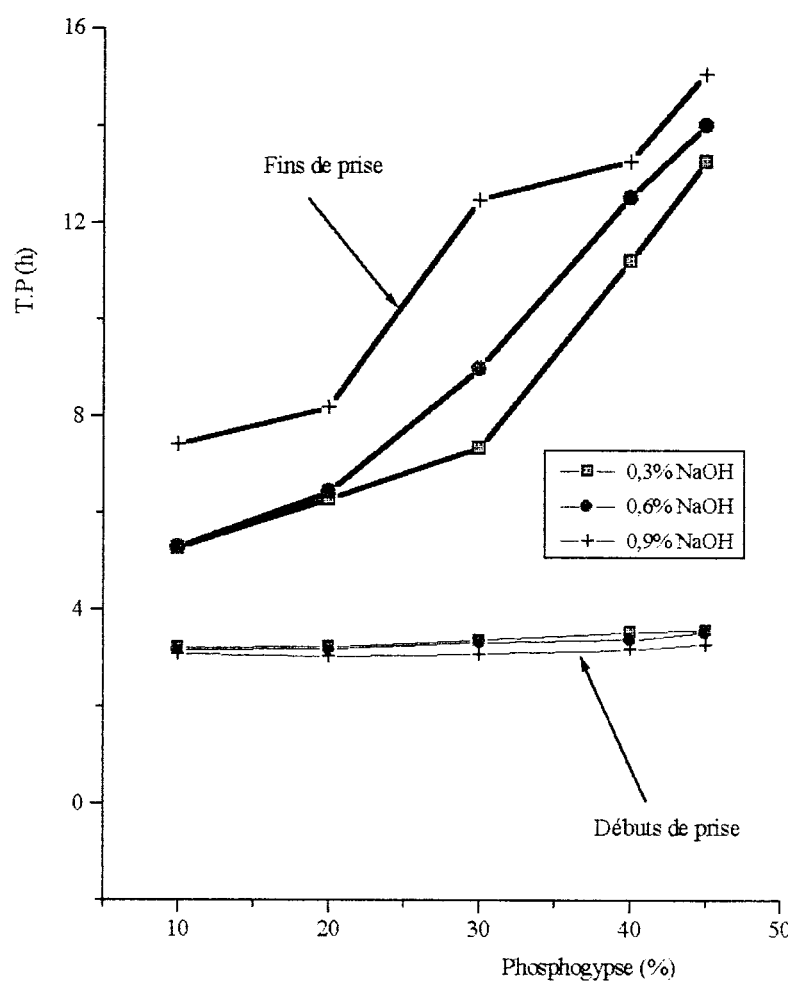


Fig. 04: Temps de prise en fonction du dosage en phosphogypse avec une SSB = 2600 cm²/g

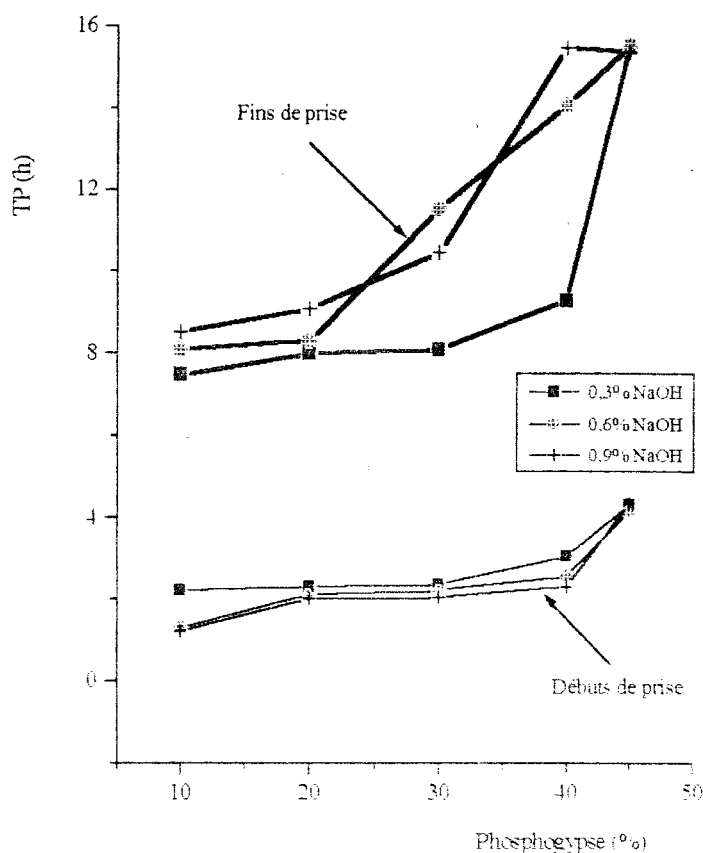


Fig.05: Temps de prise en fonction du dosage en phosphogypse avec une SSB = 3400 cm²/g

• **Interprétation fig.04 et 05:**

L'influence de la teneur en phosphogypse est insignifiante sur les temps de début de prise, par contre est significative pour les temps de fin de prise. En effet, les temps de fin de prise augmentent avec la teneur en phosphogypse, quelque soit la finesse de mouture. Ce phénomène est plus accentué au delà de 20% de phosphogypse, car l'interaction du phosphogypse, avec les éléments du laitier est d'autant plus lente que la teneur en phosphogypse est grande.

Concernant l'influence de la finesse de mouture, elle est positive sur les temps de début de prise. En effet, lorsque la finesse augmente jusqu'à 3400 cm²/g, les débuts de prise diminuent, car une bonne finesse des grains favorise la

solubilisation des éléments du laitier en milieu basique, ce qui a entraîné la diminution des temps de début de prise.

On constate que lorsque la finesse passe de 2600 à 3400 cm^2/g , l'écart entre les temps de début et de fin de prise augmente. On peut expliquer cela par le fait que lorsque la finesse augmente, l'interaction entre le laitier et le phosphogypse est plus grande, donc plus longue, ce qui entraîne une fin de prise retardée. Il est connu que l'activation sulfatique du laitier est lente. Ce phénomène est accentué lorsque la teneur en phosphogypse augmente et qui implique une baisse de la teneur en laitier du mélange, d'où une baisse de l'activité.

On peut retenir qu'avec une $\text{SSB} = 3400 \text{ cm}^2/\text{g}$, les résultats sont meilleurs, surtout pour les débuts de prise. Pour les teneurs de 10 et 20% de phosphogypse, les temps de début de prise sont supérieurs à 1^h30mn et ceux de fin de prise inférieurs à 10^h; ils sont conformes aux normes AFNOR et la teneur en soude ne doit pas dépasser 0,6%.

III.2.1.4. Résistances mécaniques avec SSB=2600 cm²/g

Tableau 09: Résistances mécaniques avec SSB=2600 cm² g

Codes	NaOH %	Résistances mécaniques (bars)					
		R _{flexion}			R _{compression}		
		7j	14j	28j	7j	14j	28j
L1	0,3	21	24	56	63	97	223
L2		19	23	52	58	90	201
L3		14	21	50	38	82	197
L4		14	18	46	35	65	183
L5		10	16	44	27	50	173
L1	0,6	28	30	63	82	110	250
L2		26	29	62	75	100	247
L3		19	33	66	44	88	263
L4		17	20	53	39	61	212
L5		13	12	41	27	32	162
L1	0,9	26	26	59	72	85	234
L2		24	25	58	66	79	231
L3		18	23	56	50	72	222
L4		16	20	60	45	66	208
L5		14	18	52	40	50	239

- **Interprétation:**

Il faut préciser que tous les mortiers ont un même rapport : $\frac{\text{Eau}}{\text{Ciment}} = 0,5$.

Du tableau 09, il apparaît que:

- Pour une SSB=2600 cm²/g, on constate qu'à une teneur en phosphogypse entre 10% et 30%, la résistance à la compression à 28 jours croît sensiblement avec l'augmentation de la teneur en soude de 0,3% à 0,6% et décroît entre 0,6% et 0,9% de soude.
- Pour un pourcentage en phosphogypse de 45%, la résistance à la compression (à 28 jours) décroît légèrement entre 0,3% et 0,6% de soude et croît entre 0,6% et 0,9% de soude.

III.2.1.5. Résistances mécaniques avec SSB= 3400 cm²/gTableau 10: Résistances mécaniques avec SSB=3400 cm² g

Codes	NaOH %	Résistances mécaniques (bars)					
		R _{flexion}			R _{compression}		
		7j	14j	28j	7j	14j	28j
L1	0,3	28	59	71	79	164	260
L2		27	55	81	71	192	282
L3		26	53	88	67	123	301
L4		17	52	85	58	192	281
L5		14	50	51	46	92	151
L1	0.6	32	64	76	84	167	276
L2		30	62	82	79	145	290
L3		30	61	88	75	139	330
L4		28	65	66	57	109	210
L5		23	50	58	54	79	171
L1	0.9	36	50	71	110	170	280
L2		35	51	77	99	154	301
L3		33	47	80	93	139	335
L4		29	43	56	60	92	190
L5		28	36	52	59	82	181

- **Interprétation:**

Du tableau 10:

- on voit qu'avec une $SSB=3400 \text{ cm}^2/\text{g}$, hormis le mélange à 40% de phosphogypse, les résistances à la compression à 28 jours, de tous les autres mélanges augmentent lorsque la teneur en soude croît.
- La différence entre les mélanges L3 (30% de phosphogypse) et L5 (50%) est notable du fait de la sursaturation en phosphogypse et de la diminution de la teneur en laitier qui entraîne une baisse des résistances.
- L'augmentation de la surface spécifique d'une part et l'augmentation de la teneur en soude d'autre part favorisent le déroulement du processus d'hydratation. En effet, l'augmentation de la SSB signifie une surface de contact plus grande entre les grains, ce qui favorise la solubilisation du laitier. Par contre, la soude assure un pH basique. La solubilisation des éléments aluminium, silicium et calcium intervient par les sites aluminium et l'attaque a lieu par les ions hydroxydes OH^- de la solution. Elle devient notable à **pH=12**. La soude est un activateur du laitier.
- Donc pour un même mélange, et une surface spécifique variable ($2600\pm 100 \text{ cm}^2/\text{g}$ et $3400\pm 100 \text{ cm}^2/\text{g}$), respectivement, la résistance croît avec la croissance de la surface spécifique:

ex: mélange L2:

Rc (bars)	Rc (bars)
201	282

- On constate aussi que la croissance de la teneur en phosphogypse et de la surface spécifique conduit à la croissance de la résistance à la compression. Et quelque soit la surface spécifique, on constate que la résistance à la compression croît avec la teneur en phosphogypse et le maximum de résistance est atteint avec une teneur de 30% de phosphogypse à 0,6% de NaOH et une $SSB=3400 \text{ cm}^2/\text{g}$. Le phosphogypse, jusqu'à sa valeur optimale 30% (L1-L3),

fait croître les résistances, car en présence du laitier il forme des hydrosilicates de calcium et de l'étringite $C_3A \cdot 3CaSO_4 \cdot 31H_2O$ en forme d'aiguille qui consolide la structure donc fait augmenter les résistances. Mais au-delà de 30% de phosphogypse les résistances chutent car la teneur en laitier a diminué.

- On peut dire que la teneur en NaOH de 0,6% est la teneur maximale au-delà de laquelle il n'y a d'effet sur la cinétique d'hydratation.

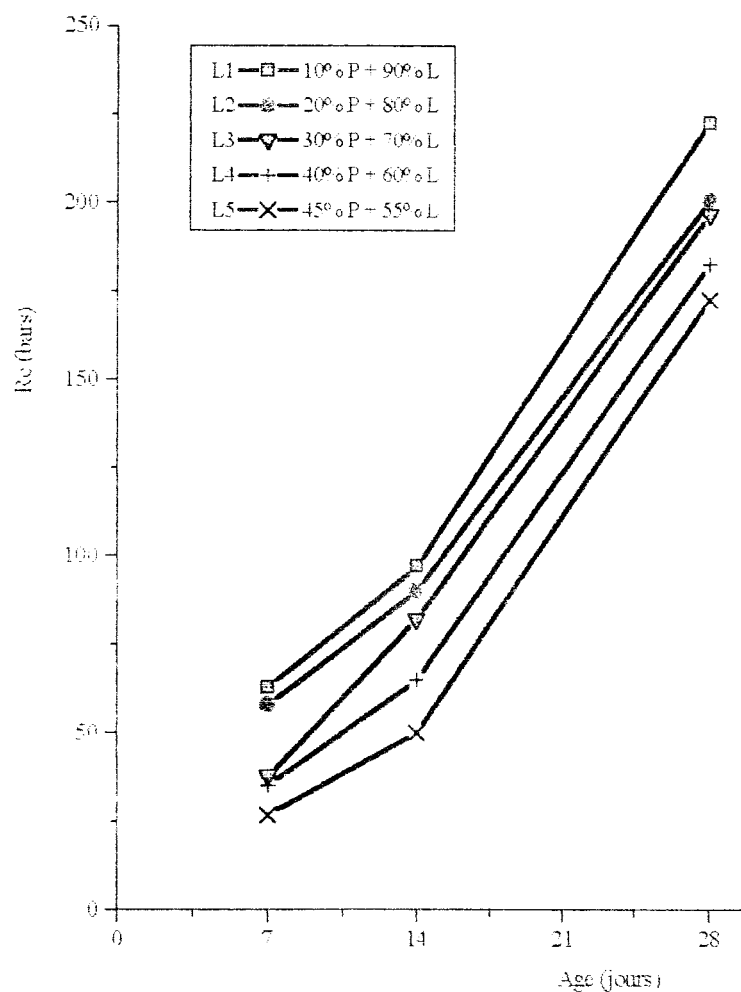


Fig. 06: Résistances à la compression en fonction de l'âge, SSB = 2600 cm^2/g et NaOH = 0,3%.

• Interprétation:

- En fonction de l'âge, toutes les courbes ont la même allure (cf. fig.06), c'est à dire qu'il y a augmentation des résistances à la compression avec l'âge.
- On s'aperçoit que les résistances à la compression décroissent lorsque la teneur en laitier diminue pendant que celle du phosphogypse augmente, et ceci avec une teneur en soude de 0,3% et une SSB du laitier de 2600 cm²/g.

La résistance à la compression maximale est obtenue avec le mélange L1 avec 90% de laitier et 10% de phosphogypse, à 28 jours **Rc=223bars**.

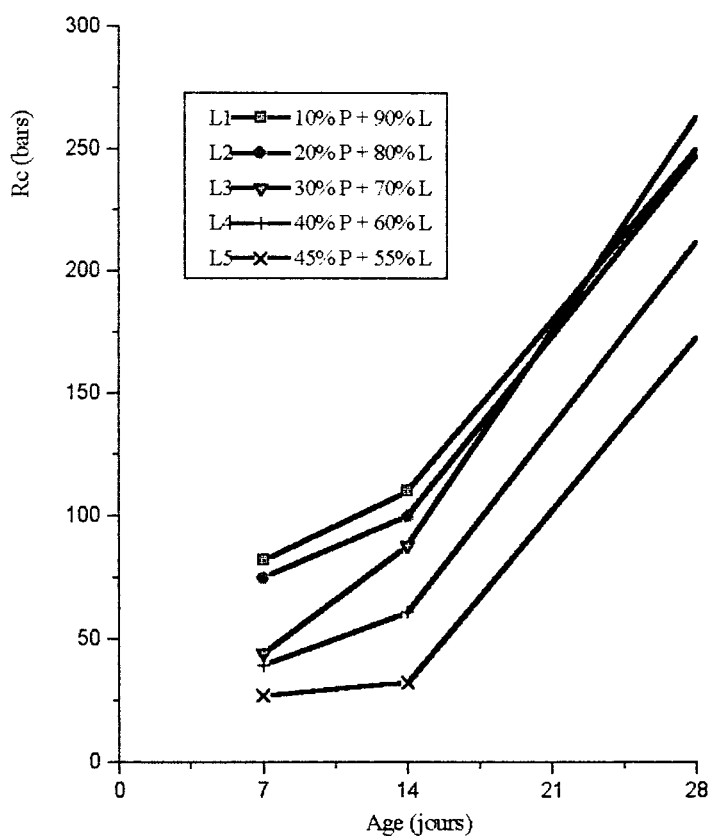


Fig.07: Résistances à la compression en fonction de l'âge, SSB=2600 cm²/g et NaOH=0,6%

- **Interprétation:**

- Avec 0,6% de NaOH, les mélanges L1, L2, L3 et L4 obtiennent des résistances plus élevées à tous les âges (cf. fig. 07), comparativement aux résultats avec 0,3% de NaOH. Mais le mélange L5 avec 45% de phosphogypse et 55% de laitier atteint des résistances à la compression inférieures à celle du mélange avec 0,3% de NaOH.
- On constate une élévation brutale de la résistance à la compression du mélange L3 composé de 30% de phosphogypse et 70% de laitier entre 14 et 28 jours. A 28 jours elle atteint 263 bars qui est la valeur maximale, obtenue parmi tous les mélanges.

Ce résultat s'explique par le fait que la teneur de 0,6% de NaOH assure un pH basique supérieur à celui apporté par 0,3% de NaOH. ce qui a permis l'obtention d'une proportion importante d'hydrates. D'autre part, la résistance maximale obtenue par le mélange L3 contenant 30% de phosphogypse s'explique par le fait que la soude joue un rôle de simple catalyseur, tandis que le phosphogypse entre dans la réaction d'hydratation et forme avec l'alumine du laitier de l'étringite $C_3A \cdot 3CaSO_4 \cdot 31H_2O$ [20], ce qui consolide la structure et augmente les résistances, et la teneur de 30% de phosphogypse est la teneur maximale qui donne les meilleurs résultats.

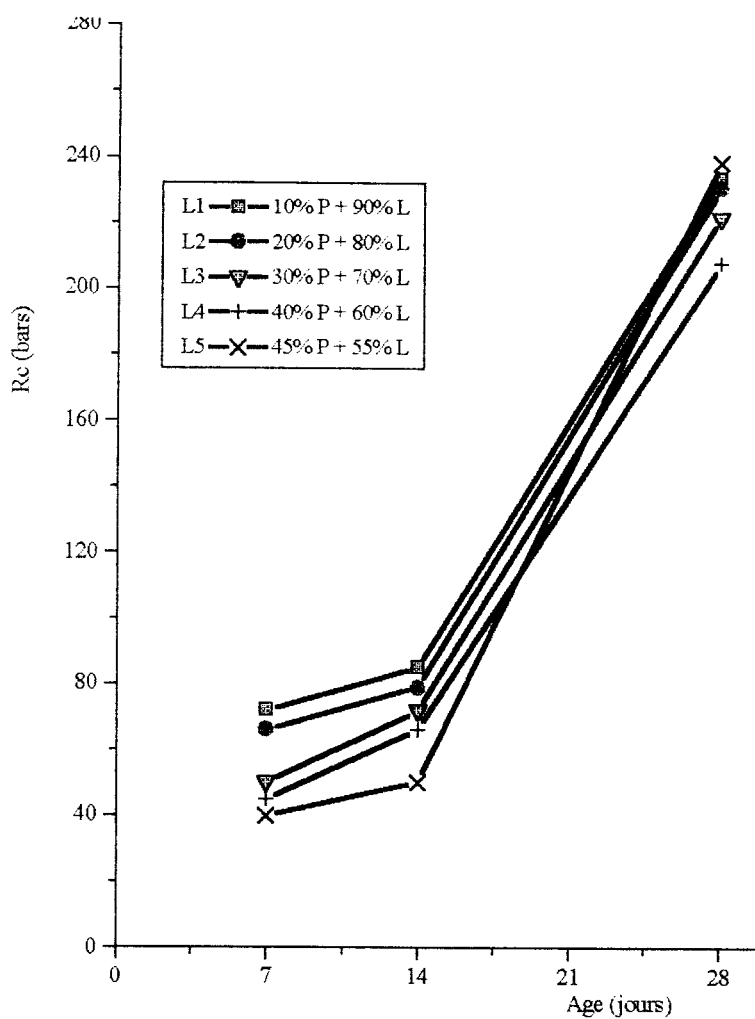


Fig. 08: Résistances à la compression en fonction de l'âge, SSB = 2600 cm²/g et NaOH = 0,9%.

- **Interprétation:**

- Avec 0,9% de NaOH (cf. fig.08), à 7 jours les mélanges L3, L4 et L5 obtiennent des résistances plus élevées qu'avec 0,6% de NaOH. Ceci s'explique par le fait que le pH est plus grand, ce qui a favorisé la réaction de formation d'une grande quantité d'étringite, surtout lorsque la teneur en phosphogypse est grande.
- A 28 jours, globalement les résistances sont inférieures à celles obtenues avec 0,6% de soude. Le mélange L5 avec 45% de phosphogypse a atteint la plus grande résistance, mais reste inférieures à celle obtenue avec 0,6% de NaOH.
- Nous pouvons dire donc que la teneur de 0,6% de NaOH est la teneur maximale qui a donné les meilleurs résultats.

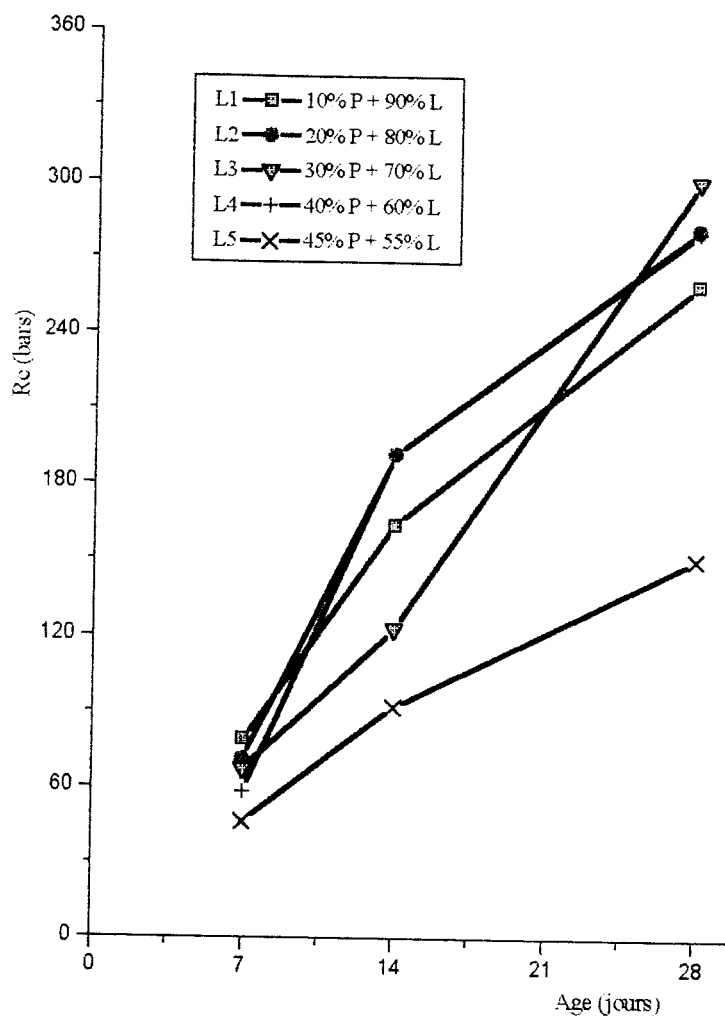


Fig. 09: Résistances à la compression en fonction de l'âge, SSB = 3400 cm²/g et NaOH= 0,3%.

• **Interprétation:**

A une SSB=3400 cm²/g et NaOH=0,3%, on constate:

- Une croissance des résistances à la compression en fonction de l'âge, pour tous les mélanges.

Afin de pouvoir comparer ces résultats à ceux d'un ciment portland, nous avons pris en considération les résistances minimales à la compression et à la flexion des ciments Portland appartenant aux classes 250, 325 et 500, selon les normes françaises et données par les tableaux 11 et 12, ci-après.

Tableau 11: Résistances minimales à la compression et classe de résistance des CPA

Résistances minimales à la compression, en bars			Classe de résistance normalisée
2j	7j	28j	
200	355	500	500
160	315	400	400
	210	325	325
	160	250	250

Tableau 12: Résistances minimales à la traction par flexion et classe de résistance des CPA

Résistances minimales (traction par flexion, en bars)			Classe de résistance normalisée
2j	7j	28j	
40	60	70	500
35	55	65	400
	40	55	325
	35	50	250

- On constate donc, que les résistances à la compression obtenues à 7 jours restent basses comparées à celle d'un CPA.
- Entre 7 et 14 jours, il y a une croissance de toutes les résistances à la compression pour tous les mélanges.
- Entre 14 et 28 jours, le durcissement se poursuit jusqu'à une valeur maximale de 301 bars, pour une teneur de 30% de phosphogypse. Ce dernier garantit la formation de l'étringite (trisulfoaluminate de calcium hydraté: $C_3A.3CaSO_4.31H_2O$) dont la forme en aiguilles renforce la structure de la pierre durcie.

- Pour le mélange à 45% de phosphogypse, les résultats restent faibles avec 0,3% de NaOH.

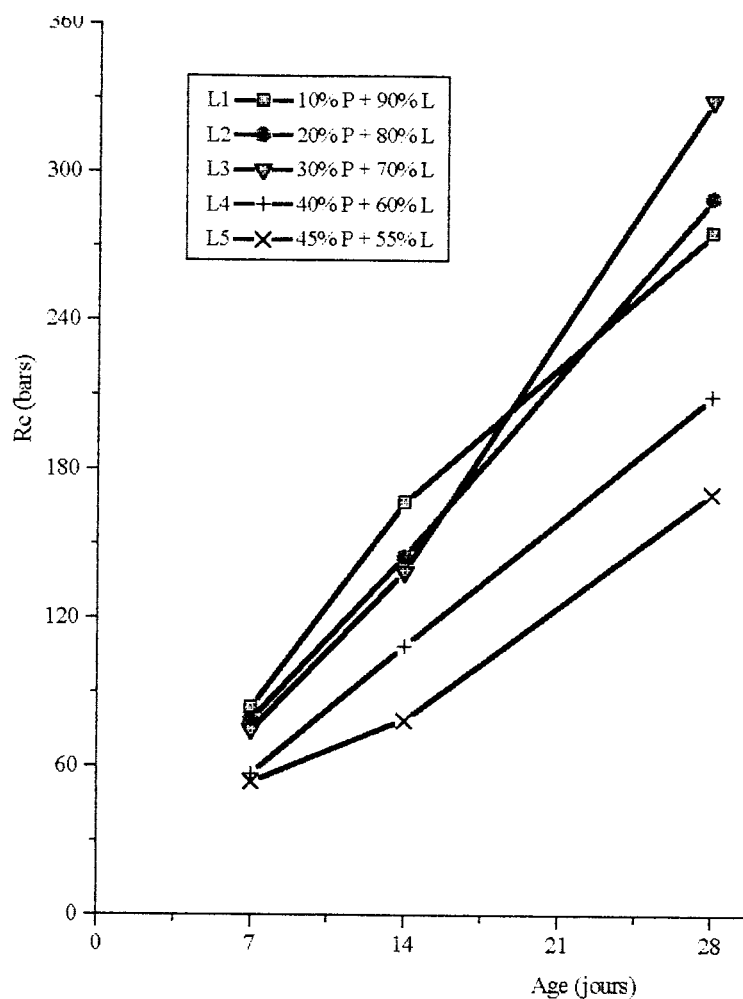


Fig.10: Résistances à la compression en fonction de l'âge, SSB = 3400 cm²/g et NaOH = 0,6%.

• Interprétation

- A une teneur de 0,6% de NaOH, les résultats obtenus à tous les âges sont dans l'ensemble supérieurs à ceux obtenus avec 0,3% de NaOH.
- A 7 et 14 jours, les résultats sont inférieurs à ceux d'un CPA, quel que soit sa classe de résistance.

- A 28 jours, on a obtenu une résistance à la compression maximale de 330 bars qui correspond à une teneur de 30% de phosphogypse et qui équivaut à celle d'un CPA de classe 325.

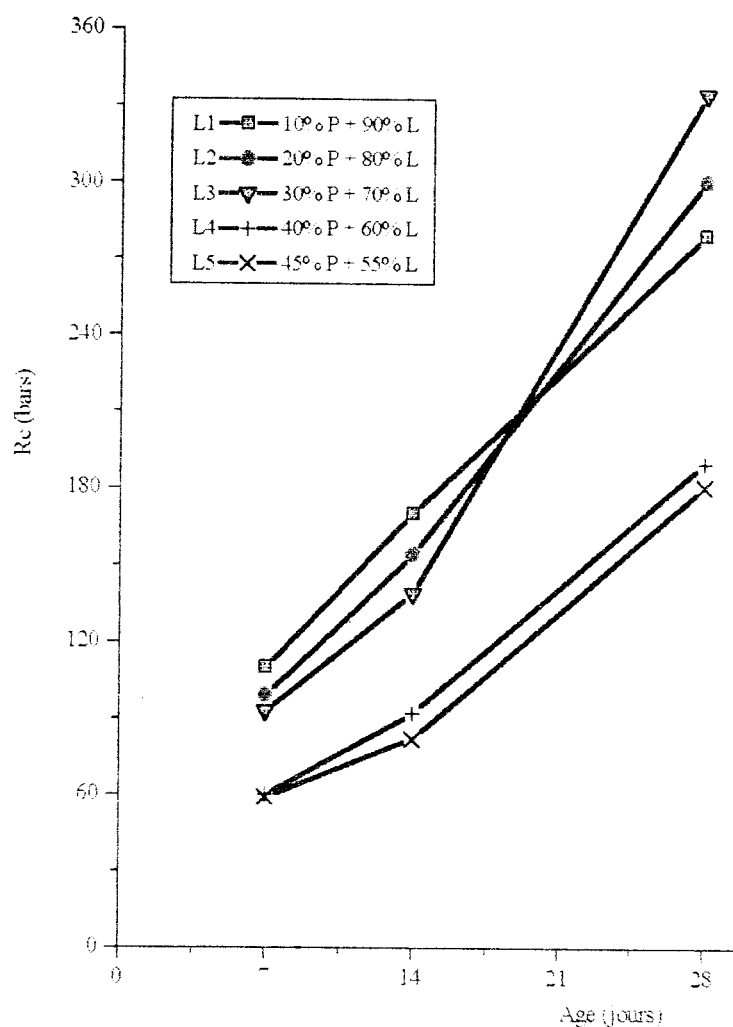


Fig. 11: Résistances à la compression en fonction de l'âge, SSB = 3400 cm²/g et NaOH = 0,9%.

• **Interprétation:**

- A une teneur de 0,9% de NaOH, les résultats obtenus sont dans l'ensemble supérieurs à ceux obtenus avec 0,3 et 0,6% de NaOH à tous les âges.
- Entre 7 et 14 jours, les meilleurs résultats sont obtenus avec 10, 20 et 30% de phosphogypse, mais restent inférieurs à ceux d'un CPA.

- A 28 jours, une résistance à la compression maximale de 335 bars est obtenue avec une teneur de 30% de phosphogypse, équivalente à celle d'un CPA de classe 325.

La fig.12, met en évidence l'influence du phosphogypse et de la finesse sur les résistances mécaniques des éprouvettes.

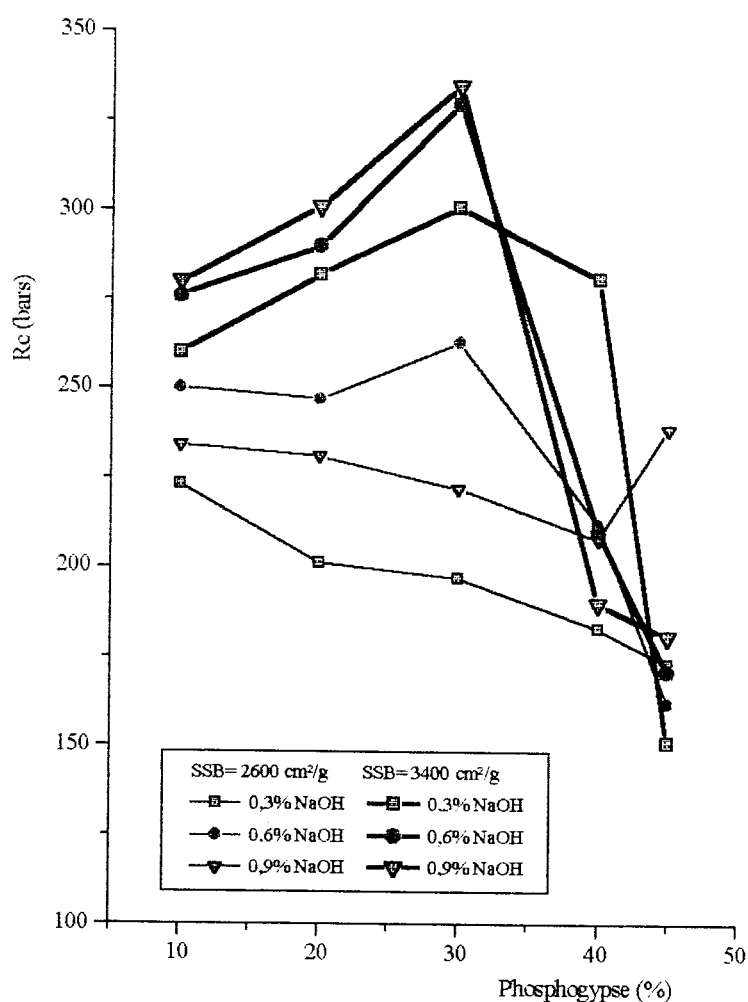


Fig. 12: Résistances à la compression en fonction du dosage en phosphogypse (à 28 jours).

• **Interprétation fig.12:**

- Avec une SSB=3400 cm²/g, la résistance à la compression maximale est obtenue par le mélange à 30% de phosphogypse, au delà de cette teneur les

- résistances chutent. On peut donc dire que la teneur de 30% de phosphogypse donne les meilleurs résultats, et au delà de celle-ci, le phosphogypse se trouve en excès et la teneur en laitier insuffisante, ce qui fait chuter les résistances.
- Avec une $SSB=2600 \text{ cm}^2/\text{g}$, les résistances à la compression à 28 jours sont nettement plus basses, pour toutes les teneurs en phosphogypse, car la finesse est grossière, ce qui diminue l'interaction entre les composants. Toutefois, avec une teneur de 30% de phosphogypse et une $SSB=2600 \text{ cm}^2/\text{g}$, on obtient un ciment de classe 250 qui pourrait être utilisé dans différents domaines.
 - Concernant les résistances à la flexion, elles évoluent de la même manière que les résistances à la compression.
 - Les résistances à la flexion obtenues avec une $SSB=3400 \text{ cm}^2/\text{g}$ sont toutes supérieures à celles obtenues avec une $SSB=2600 \text{ cm}^2/\text{g}$, ce qui est évident, sachant qu'une grande finesse favorise une meilleure interaction entre les composants.
 - Les meilleures résistances sont obtenues par les mélanges à 10, 20 et 30% de phosphogypse avec une teneur de 0,6% de NaOH, variant de 76 à 88 bars, qui correspondent aux résistances à la traction par flexion minimale d'un CPA de classe 500.
 - On peut conclure que pour cette finesse, la teneur en soude idéale est de 0,6%. De même que la présence de phosphogypse confère au ciment une bonne résistance à la traction par flexion jusqu'à une teneur maximale de 30% de phosphogypse. Ces résistances à la traction par flexion sont élevées, et ceci grâce à la structure fibreuse des minéraux du laitier qui se forment (les hydrosilicates de calcium), ainsi qu'à la structure en aiguilles de l'étringite qui se forme lors de l'interaction du phosphogypse et du laitier, ce qui renforce la structure de la pierre durcie.

Les résultats de tous les essais effectués avec l'activation à la soude, nous permettent de tirer les conclusions suivantes:

- Les résistances mécaniques augmentent avec les teneurs en soude. La croissance de la teneur en soude fait augmenter le pH et rend le milieu basique, ce qui permet la destruction de l'enveloppe qui entoure les grains de laitier, composée de $\text{Al}(\text{OH})_3$ et $\text{Si}(\text{OH})_4$, facilitant ainsi l'hydratation du laitier. On constate, toutefois, que la teneur de 0,6% est maximale, car au delà il n'y a pas d'effet important sur la vitesse d'hydratation. La soude est donc un bon activateur qui ne participe pas aux réactions chimiques. Elle assure un pH basique permettant l'hydratation du laitier.
- Lorsque la finesse augmente de 2600 à 3400 cm^2/g , les résistances mécaniques augmentent. En effet, lorsque la finesse de mouture croît, la surface de contact des grains est plus grande, d'où une plus grande réactivité.
- On constate que pour une même teneur en soude, les résistances à la compression croissent avec l'augmentation du pourcentage en phosphogypse jusqu'à une limite de 30%.

Le phosphogypse est donc un activateur, il réagit avec les aluminates du laitier pour former l'étringite: $\text{C}_3\text{A} \cdot 3\text{CaSO}_4 \cdot 31\text{H}_2\text{O}$, qui par sa structure en aiguilles consolide les résistances.

Nous avons effectué d'autres essais avec d'autres activateurs, tels que Na_2SiO_3 , KOH et Na_2SO_4 , mais ils n'ont pas donné de bons résultats. De ce fait, nous les avons éliminés. Pour mieux comprendre l'activation et l'hydratation du laitier, il faut tenir compte de son pH. En effet, ce dernier joue un grand rôle, car selon les travaux de R. Dron, un pH de 12,6 est nécessaire tout au long du processus d'hydratation. De ce fait, une étude sur l'évolution du pH lors de l'hydratation du laitier est nécessaire.

Nous l'avons menée pendant 15 jours avec deux activateurs qui sont la soude et la chaux hydratée $\text{Ca}(\text{OH})_2$, pris à des teneurs variables.

III.2.2. Etude de l'évolution du pH lors de l'hydratation du laitier à divers modes d'activation.

Les résultats ci-après montrent l'étude des variations des pH en fonction de la teneur en activant:

Tableau 13: Laitier activé à la soude (NaOH à 1N)

pH	pH1	pH2	pH3	pH4	pH5	pH6	pH7	pH8	pH9	pH10	pH11
Temps	5mn	2h	1j	2j	4j	5j	6j	7j	8j	12j	15j
10%	12,6	12,7	12,2	12,2	12,7	14,0	13,2	12,3	12,6	12,4	12,4
5%	12,6	12,4	12,1	12,1	12,5	13,9	12,9	12,4	12,4	12,3	12,3
1%	12,6	12,3	12,1	12,2	12,5	13,7	12,6	12,1	12,1	12,3	12,3
0,5%	12,6	12,2	12,1	12,2	12,5	12,9	12,4	12,4	12,1	12,2	12,2

L'étude des résultats présentés sur le graphe de la figure 13 nous permet de faire les constatations suivantes:

1°/- Un affaissement du pH à partir de 5 mn jusqu'à 2 jours, ceci correspond à la solubilisation de la couche formée de $\text{Al}(\text{OH})_3$ et de $\text{Si}(\text{OH})_4$ et aussi de l'alumine et de la silice composant le laitier. Puis une élévation du pH entre le 4^e et le 7^e jours consécutif à la solubilisation de la chaux (CaO) contenue dans le laitier. Le passage en solution de ces trois éléments Al_2O_3 , SiO_2 et CaO du laitier permet la formation d'hydrates insolubles l'hydroaluminate de calcium (C_4AH_{13}) et la gehlénite hydratée C_2ASH_8 , selon R. Dron. La soude apparaît donc jouer un rôle de catalyseur

d'hydratation du laitier, car ne participe pas aux réactions. Elle n'est pas consommée, ce qui est conforme à la théorie.

2°/- Entre le 7^e et le 15^e jours, une baisse du pH à des valeurs inférieures à 12,6, ce qui n'est pas favorable à un durcissement régulier du laitier.

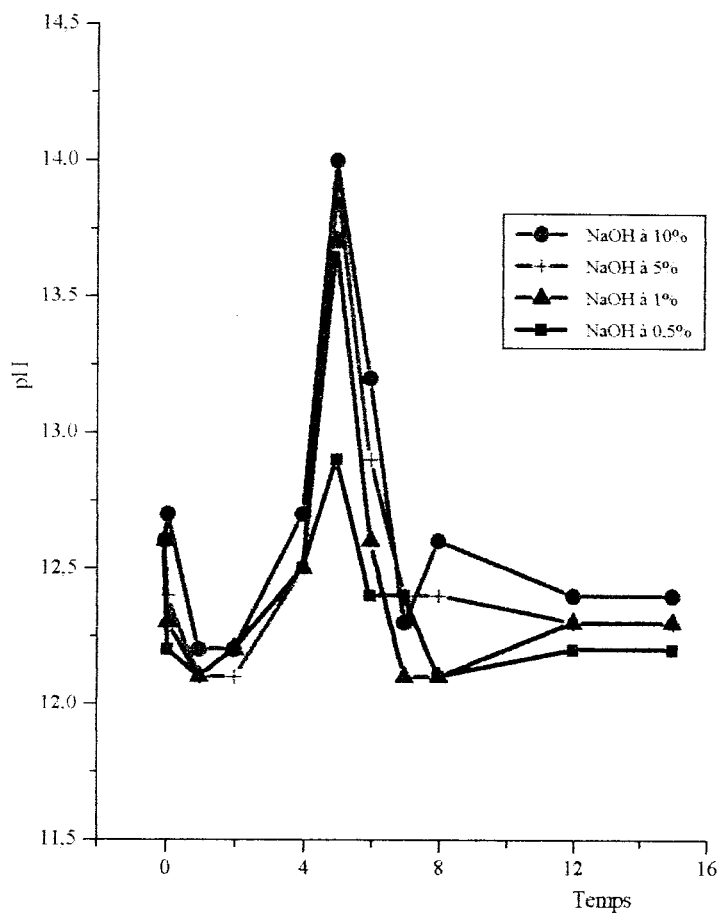
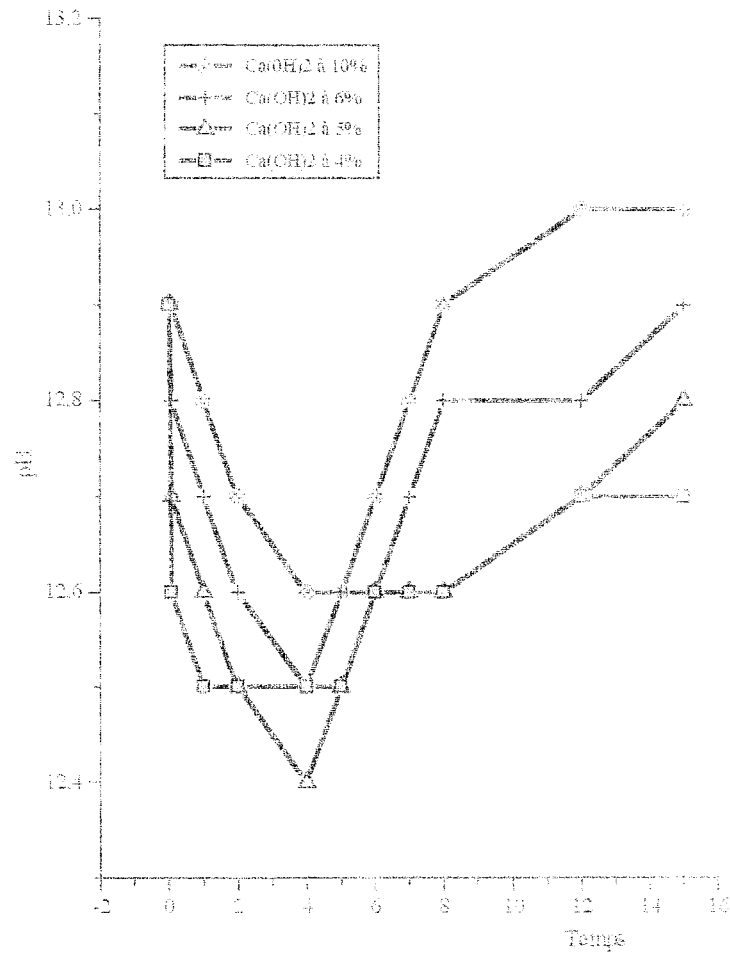


Fig.13: Evolution du pH en fonction du temps pour différentes teneurs en soude (NaOH à 1N)

Tableau 14: Laitier activé à la chaux ($\text{Ca}(\text{OH})_2$)

pH	pH1	pH2	pH3	pH4	pH5	pH6	pH7	pH8	pH9	pH10	pH11
Temps	5mn	2h	1j	2j	4j	5j	6j	7j	8j	12j	15j
10%	12,9	12	12,8	12,7	12,6	12,6	12,7	12,8	12,9	13,0	13,0
6%	12,9	12,8	12,7	12,6	12,5	12,6	12,6	12,7	12,8	12,8	12,9
5%	12,9	12,7	12,6	12,5	12,4	12,5	12,6	12,6	12,6	12,7	12,8
4%	12,9	12,6	12,5	12,5	12,5	12,5	12,5	12,6	12,6	12,7	12,7

Fig.14: Evolution du pH en fonction du temps pour différentes teneurs en chaux $\text{Ca}(\text{OH})_2$.

Les résultats figurant sur le graphe de la figure 14 nous permettent de faire les constatations suivantes:

1°/- l'allure de ces courbes nous montre un affaissement du pH entre le premier instant et le 4^e jour, ce qui coïncide selon **Daimon [19]** avec la solubilisation de l'alumine et de la silice (Al_2O_3 et SiO_2). Puis une élévation du pH à partir du 5^e jusqu'au 15^e jour qui est due à la libération de CaO contenu dans le laitier, ce qui va entraîner la formation des composés insolubles qui sont les hydroaluminates de calcium (CSH et CAH).

2°/- On constate aussi que la majeure partie des pH est supérieure ou égale à 12,6 ($\text{pH} \geq 12,6$) propice à une hydratation régulière, empêchant toute formation de $\text{Al}(\text{OH})_3$ et $\text{Si}(\text{OH})_4$ autour des grains de laitier, susceptibles de stopper son hydratation.

3°/- La chaux ($\text{Ca}(\text{OH})_2$) est donc non seulement un activateur du laitier, mais participe aux réactions d'hydratation, elle est consommée.

Conclusion:

Les résultats mentionnés ci-dessus montrent que l'activation à la chaux donne très vite des conditions de haute basicité permettant la dissolution des éléments du laitier, donc une hydratation plus rapide et régulière.

Il a été montré que $\text{Ca}(\text{OH})_2$ et NaOH amélioreraient remarquablement l'hydratation du laitier, mais la chaux plus efficacement, car assurant un $\text{pH} \geq 12,6$ régulièrement, tout au long de l'hydratation du laitier. D'autant plus que NaOH n'a pas été fréquemment utilisé jusqu'à maintenant dans les ciments.

Pour toutes ces raisons donc, pour l'élaboration de notre ciment sans clinker à base de laitier et de phosphogypse, la chaux est plus indiquée, nous donnant ainsi une activation mixte sulfo-calcique.

III.3. Etude et réalisation d'un ciment sans clinker à base de laitier, phosphogypse et chaux

A partir des conclusions tirées des essais précédents, nous avons décidé d'opter pour une activation mixte du laitier, c'est à dire avec le phosphogypse et la chaux (activation sulfocalcique), car d'une part la chaux offre les meilleures conditions d'activation et d'autre part le phosphogypse permet la consolidation des résistances mécaniques.

Pour cette étude, nous avons donc préparé différents mélanges, en faisant varier les teneurs du phosphogypse et de la chaux et en gardant celle du laitier à 80%, ceci afin de garantir l'obtention de bonnes résistances mécaniques.

Sachant l'intérêt d'une bonne finesse, la SSB du laitier est de $4500 \text{ cm}^2/\text{g}$ et celle du phosphogypse de $2600 \text{ cm}^2/\text{g}$.

Tableau 15: Composition des mélanges, %

Mélange	Laitier	Phosphogypse	Chaux
I	80	0	20
II	80	5	15
III	80	10	10
IV	80	12	8
V	80	14	6
VI	80	16	4
VII	80	17	3
VIII	80	18	2
IX	80	20	0

Les mélanges sont ensuite soumis aux contrôles physico-chimiques et mécaniques, dont les résultats sont représentés aux tableaux 16, 17 et 18.

Tableau 16: Propriétés physico-chimiques des mélanges.

Mélanges	CN %	DP h, mn	pH	Ms g/cm ³	SSB cm ² /g	Mv Tassée g/cm ³	Mv non tassée, g/l
I	31,5	3	12,9	2,88	5291	1018	715
II	31,0	3-30	12,9	2,88	4962	1094	757
III	30,5	4	12,9	2,87	4663	1154	791
IV	29,3	4-20	12,8	2,87	4518	1164	810
V	28,5	4-50	12,8	2,86	4286	1200	836
VI	28,0	5-05	12,7	2,84	4057	1254	856
VII	28,0	5-15	12,7	2,84	3937	1345	863
VIII	27,9	6	12,6	2,84	3821	1399	874
IX	27,7	>10	10,0	2,84	3098	2118	950

Ces résultats permettent les conclusions suivantes:

1. **La consistance normale:** elle augmente lorsque la finesse des mélanges augmentent. En effet, lorsque les particules sont plus fines, le besoin d'eau augmente. Toutefois les résultats obtenus sont dans les normes.
2. **Les débuts de prise:** ils sont tous supérieurs à 1^h30', conformément à la norme NF P15-301.
3. **Le pH:** mis à part le pH du mélange IX, tous les autres sont $\geq 12,6$, ce qui favorise une bonne hydratation du laitier.
4. **La surface spécifique Blaine:** elle augmente lorsque la teneur en chaux augmente, car la chaux a une finesse élevée.
5. **La masse spécifique:** augmente lorsque la teneur en chaux croît, car celle-ci étant très fine, occupe tous les vides. La masse spécifique de la chaux est 2,40 g/cm³ supérieure à celle du phosphogypse qui est de 2,35 g/cm³, ce qui explique les résultats obtenus.

III. 3.1. Résistances mécaniques des mélanges

III. 3.1.1. Résistances à la flexion

Tableau 17: Résistance à la traction par flexion en fonction de l'âge.

Mélanges	Résistances à la traction par flexion, bars				
	Ages, jours				
	3	7	28	60	90
I	15,00	32,2	62,7	70,4	77,5
II	16,7	40,6	74,6	74,7	81,3
III	17,0	33,4	59,7	65	87,2
IV	18,0	37,0	65	65,3	77,2
V	19,2	32,2	65	75,2	79,6
VI	19,4	32,8	73,7	76	80,2
VII	20,4	35,4	78,4	80,3	81,3
VIII	18,0	30,4	60,3	74,7	78,4
IX	0,0	—	—	13,1	—

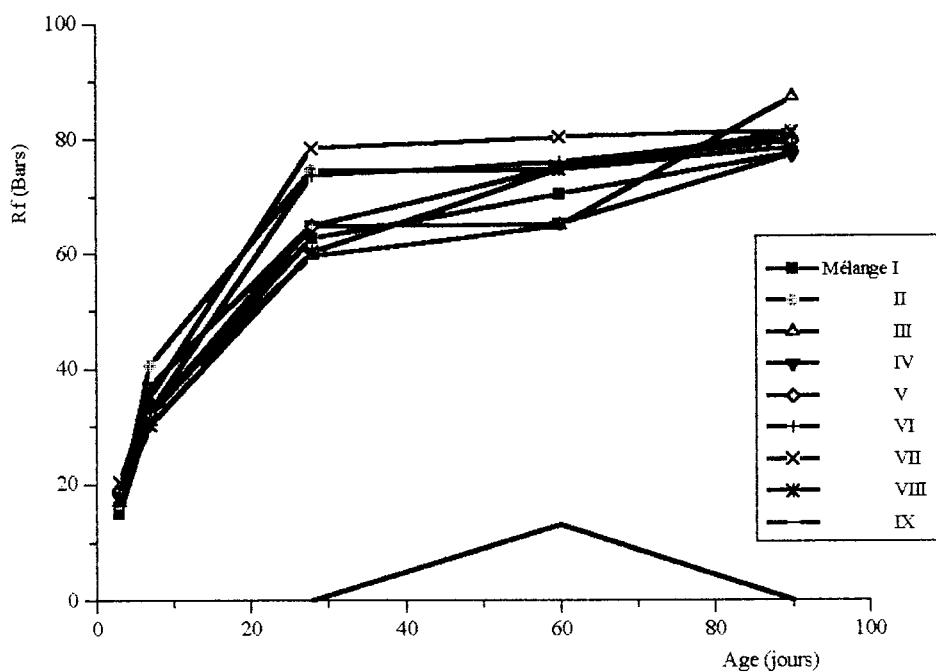


Fig.15: Résistances à la traction par flexion en fonction de l'âge.

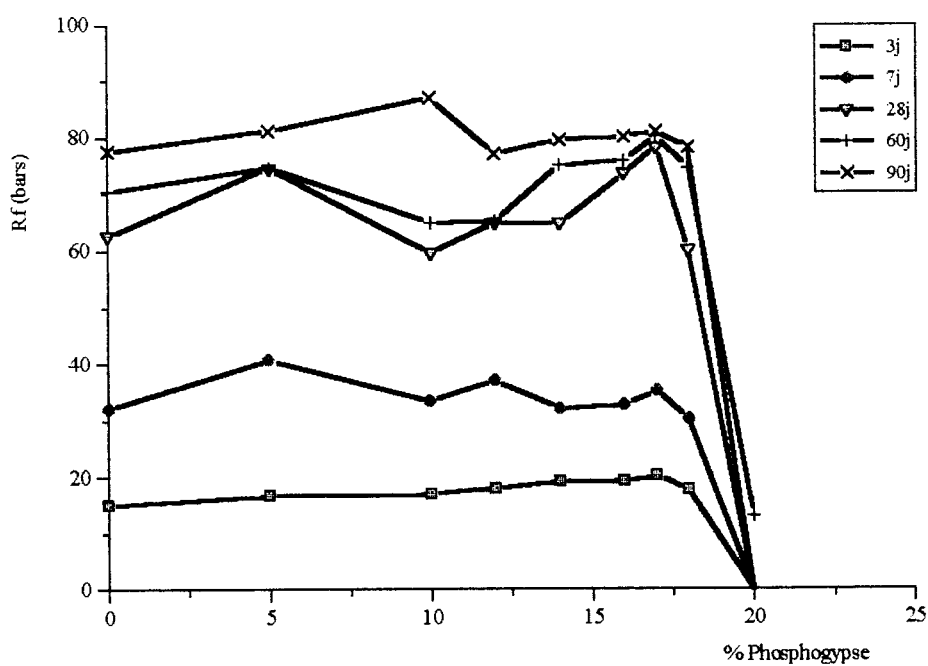


Fig.16: Résistances à la traction par flexion en fonction du dosage en phosphogypse.

- **Interprétation:**

Nous constatons que toutes les résistances augmentent avec l'âge, ce qui montre une hydratation et un durcissement réguliers. Les meilleures résistances à la flexion sont obtenues avec le mélange VII, composé de 17% de phosphogypse, de 3% de chaux et de 80% de laitier. La présence de cette forte teneur (17%) de phosphogypse a contribué à ce résultat, car il forme l'étringite qui par sa structure en forme d'aiguilles consolide la structure.

III. 3.1.2. Résistances à la compression

Tableau 18: Résistances à la compression en fonction de l'âge

Mélanges	Résistances à la compression, bars				
	Ages, jours				
	3	7	28	60	90
I	35,0	140,3	278,0	331,5	370,0
II	25,5	140,3	275,0	323,8	362,0
III	31,9	137,0	287,5	334,3	372,2
IV	73,4	137,0	293,8	335,6	368,8
V	63,8	118,0	318,8	340,2	369,4
VI	73,4	143,5	365,6	378,0	400,0
VII	73,4	160,3	425,0	442,5	450,0
VIII	39,9	156,3	325,0	375,6	390,0
IX	0	0	0	83,5	—

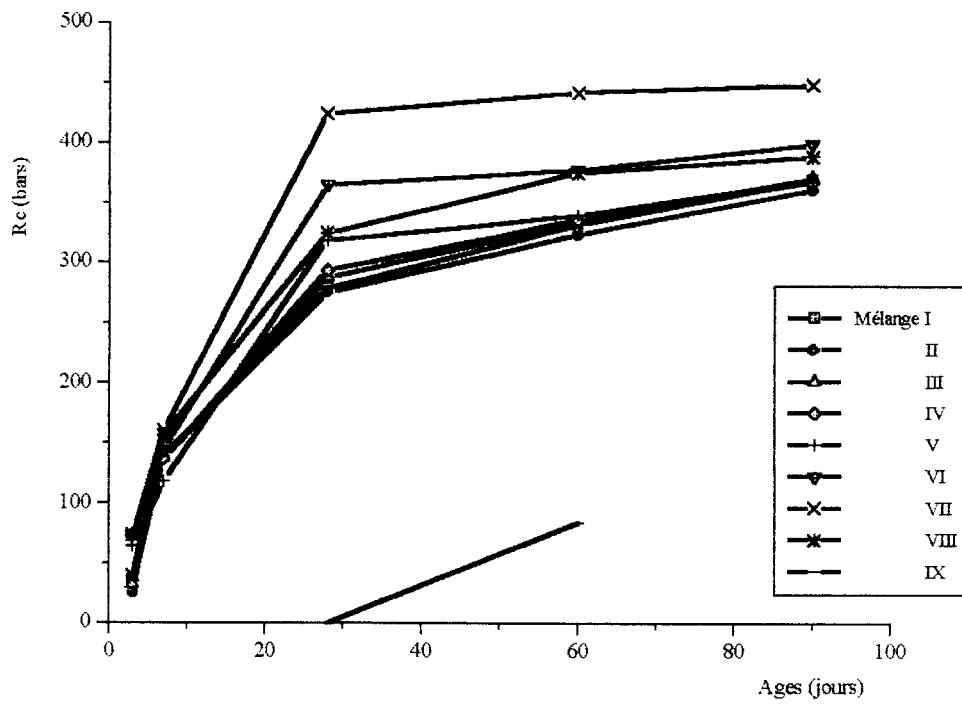


Fig.17: Résistances à la compression en fonction de l'âge

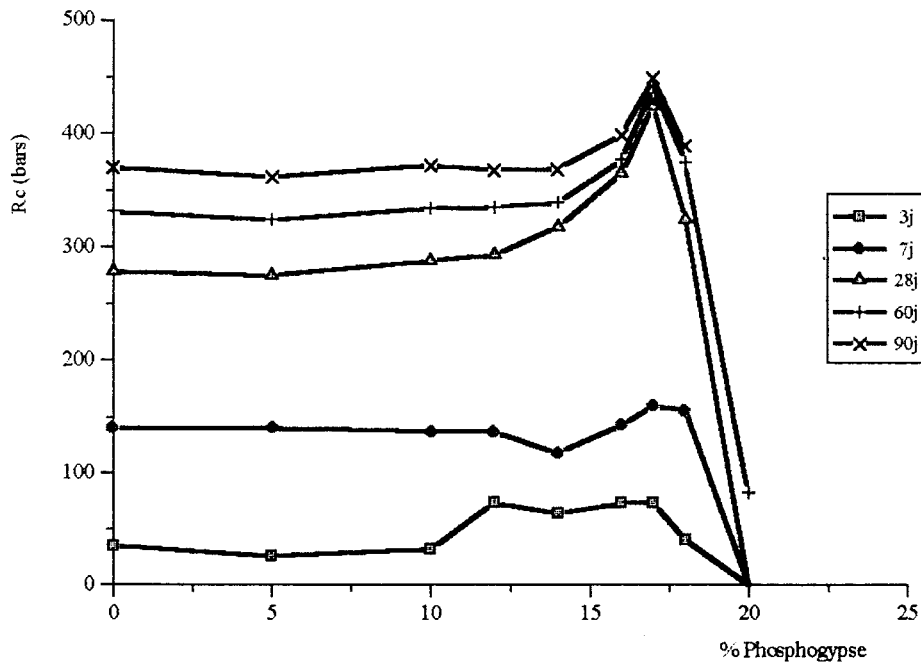


Fig.18: Résistances à la compression en fonction du dosage en phosphogypse

- **Interprétation:**

A l'étude des résultats, il apparaît que toutes les résistances à la compression augmentent avec l'âge, ce qui démontre une hydratation régulière.

Les résistances augmentent lorsque la teneur en phosphogypse croît, prouvant ainsi que le phosphogypse participe aux réactions d'hydratation en donnant naissance à l'étringite de formule $C_3A \cdot 3CaSO_4 \cdot 32H_2O$, qui par sa texture en forme d'aiguilles consolide les résistances. Mais n'est pas seule responsable des résistances, puisqu'il se forme aussi des hydrosilicates de calcium qui apportent les résistances mécaniques. On constate que les meilleurs résultats sont obtenus avec 80% de laitier, 17% de phosphogypse et 3% de chaux (mélange VII).

Afin de pouvoir faire une meilleure appréciation des résultats obtenus, il est nécessaire de connaître les résistances mécaniques minimales d'un ciment Portland (CPA) à tous les âges, ainsi que la classe de résistance normalisée (classification faite selon la norme NF P15-302).

En comparant les résultats obtenus aux résistances minimales d'un CPA données aux tableaux 11 et 12, on peut faire les constatations suivantes:

1°- Les résistances à la flexion aux jeunes âges (3 et 7 jours) sont basses et correspondent à celles d'un CPA de classe 250 (mélange VII). Seul le mélange II atteint à 7 jours une résistance à la flexion correspondant à celle d'un CPA 325.

On peut dire qu'aux jeunes âges (3 et 7 jours), l'hydratation et le durcissement sont lents. C'est l'une des caractéristiques des ciments au laitier. Par contre à 28 jours et plus, on constate une croissance élevée des résistances à la flexion qui atteignent et dépassent celles d'un CPA de classe 500 (mélanges VI et VII).

2°- Les résistances à la compression aux jeunes âges (3 et 7 jours) restent assez basses et correspondent à celles d'un CPA de classe 250 (mélange VII). A 28 jours et plus, les

résistances à la compression croissent rapidement et atteignent celles d'un CPA 400 (mélange VII).

En conclusion, nous pouvons dire que l'activation mixte sulfo-calciue (chaux + phosphogypse) est efficace. Elle offre les meilleures conditions d'hydratation et permet l'obtention de bonnes résistances mécaniques. Ceci grâce au rôle joué par chacun de ces activateurs, qui assurent à la fois des conditions de haute basicité nécessaire à la solubilisation des éléments chaux, silice et alumine et la formation d'hydrates insolubles qui sont les hydrosilicates de calcium et l'étringite qui apportent les résistances mécaniques.

Les meilleurs résultats sont obtenus par le mélange VII composé de 80% de laitier, 17% de phosphogypse et 3% de chaux. Cette teneur optimale de 3% de chaux confirme le résultat trouvé précédemment, lors de l'essai de détermination de l'activité du laitier que nous avons réalisé.

Pour toutes les raisons que l'on vient d'énumérer, le ciment sans clinker que nous cherchons est le mélange VII, c'est celui que nous retenons et dont nous allons étudier toutes les caractéristiques et les propriétés par des investigations approfondies.

III. 3.1.3. Caractéristiques du ciment obtenu

Il s'agit d'un ciment sans clinker, composé de 80% de laitier, de 17% de phosphogypse et de 3% de chaux.

Tableau 19: Composition chimique

Eléments	Teneur, %
SiO ₂	32,17
Al ₂ O ₃	7,17
Fe ₂ O ₃	2,60
CaO	40,22
MgO	5,34
SO ₃	6,38
K ₂ O	0,14
Na ₂ O	0,25
P ₂ O ₅	0,21
TiO ₂	0,26
MnO	0,92
Cr ₂ O ₃	0,00
P.F	3,53
Total	99,19

L'analyse chimique du ciment élaboré (tableau 19), montre une teneur en MgO > 5%. Selon **Smolczyk [2]**, les oxydes composant le laitier vitrifié sont tous à l'état combiné, et il n'y a pas MgO libre dans le laitier. Cette teneur ne présente donc aucun risque pour notre ciment. Les teneurs en alcalis Na₂O K₂O sont respectivement de 0,25% et 0,14%. La teneur en alcalis dans les ciments varie de 0,4% en Na₂O + K₂O jusqu'à 1%, dont une proportion substantielle passe en solution dans l'eau rapidement.

Habituellement, le total en alcalis R_2O est calculé comme étant l'équivalent en Na_2O , c'est à dire le pourcentage en Na_2O plus 0,658 fois la teneur en K_2O [20].

D'après l'A.S.T.M, un ciment ne peut entraîner la réaction alcali-granulat s'il contient moins de 0,6% d'équivalent Na_2O [21]. Le total en alcalis (R_2O) ou équivalent Na_2O de notre ciment est le suivant:

$$\%Na_2O + (0,658 \times \%K_2O) = 0,25 + (0,658 \times 0,14) = 0,25 + 0,09 = 0,34.$$

Le ciment élaboré avec un total en alcalis de 0,34, inférieur à 0,60, ne peut selon l'A.S.T.M entraîner la réaction alcali-granulat.

Tableau 20: Propriétés physico-chimiques

Propriétés	Valeurs		
Consistance normale, %	28		
Début de prise, h- mn	5-15		
Masse spécifique, g/cm^3	2,84		
Surface spécifique, Blaine, cm^2/g	3936		
pH	12,7		
Masse volumique tassée, g/l	1345		
Masse volumique non tassée, g/l	863		
Expansion à froid, mm	3		
expansion à chaud, mm	0		
	3 jours	7 jours	28 jours
Retrait, $\mu m/m$	380	450	675
Gonflement, $\mu m/m$	125	245	244
Chaleur d'hydratation, cal/g	43,70	60,60	92,90

Les propriétés physico-chimiques de notre ciment sont bonnes dans l'ensemble. Une SSB proche de $4000 \text{ cm}^2/\text{g}$ n'est pas excessive, mais est au contraire, comme on l'a vu précédemment, bénéfique, car c'est l'un des facteurs d'activation.

Le ph de 12,7 assure les conditions d'une hydratation régulière.

Le retrait et le gonflement: essais réalisés conformément à la norme NF P15-433.

– Le retrait: la mesure concerne le retrait hydraulique correspondant à la désiccation ou évaporation de l'eau libre du mortier. Ce retrait peut s'accompagner de fissures en surface et dans la masse, lorsque les valeurs dépassent une certaine limite à 28 jours ($800 \mu\text{m}/\text{m}$). Notre ciment présente une augmentation assez rapide du retrait entre 3 et 28 jours, mais ces valeurs restent inférieures à la limite de $800 \mu\text{m}/\text{m}$ admises pour les liants hydrauliques.

– Le gonflement: il se produit lorsque les liants hydrauliques soumis à une immersion ou placés en atmosphère humide contiennent certains minéraux qui peuvent être plus ou moins expansifs. Ce phénomène consiste en une augmentation de volume pouvant entraîner comme conséquence des éclatements du béton: lorsque les valeurs de gonflement atteintes à 28 jours dépassent la limite de $250 \mu\text{m}/\text{m}$. Notre ciment présente des gonflements à 28 jours inférieurs à la limite de $250 \mu\text{m}/\text{m}$ admise pour les liants hydrauliques.

– Expansion à froid et à chaud: exécutés selon la norme NF P15-432. L'expansion à froid a donné un écartement des aiguilles Lechatelier de 3 mm inférieur à la limite de 10 mm admise pour les liants hydrauliques. Ces 3 mm mettent en évidence la formation de trisulfoaluminate de calcium ($\text{C}_3\text{A} \cdot 3\text{CaSO}_4 \cdot 31\text{H}_2\text{O}$).

L'expansion à chaud: écartement des aiguilles nul, donc absence de $\text{Mg}(\text{OH})_2$ (magnésie). Ces résultats confirment la bonne qualité du ciment élaboré.

– Chaleur d'hydratation: déterminée au laboratoire de l'UREG selon la méthode par dissolution (selon B.S 1370). Des mesures effectuées par divers chercheurs ont

permis d'établir que la plus grande partie de la chaleur d'hydratation dégagée par le CPA provient du C_3A et du C_3S . Ces derniers étant absents dans notre ciment, donc celui-ci dégage moins de chaleur que le CPA, surtout à 3 et 7 jours. En effet, à 3 et 7 jours, le CPA dégage environ 74 et 86 cal/g nettement supérieure à celle dégagée par notre ciment qui est respectivement de 43,70 cal/g et 60,00 cal/g. Mais à 28 jours notre ciment dégage 92,90 cal/g, proche de celle d'un CPA qui est environ de 96 cal/g. La chaleur dégagée par notre ciment est donc moins brutale, elle s'étale sur une durée assez longue, ce qui est bénéfique pour les bétons de grande masse.

– Essais de durabilité: des éprouvettes conservées dans l'eau de mer à une température de 20 °c, pendant trois mois, ont donné des résistances à la compression de 600 bars et à la flexion de 115 bars, une absence de perte de poids et un gonflement identique à celui obtenu en eau douce.

La conservation des éprouvettes dans une eau séléniteuse contenant 2% de $CaSO_4 \cdot 2H_2O$, pendant 3 mois à 20 °c, a donné des résistances à la compression de 570 bars et 93 bars à la flexion, une absence de perte de poids et un gonflement identique à celui obtenu en eau douce. Ce qui démontre la bonne stabilité chimique de notre ciment aux milieux agressifs.

Tableau 21: Résistances mécaniques

Age (jours, mois)	3	7	28	60	90	18 mois
Flexion, bars	20	35	78	80	81	105
Compression, bars	73	160	425	442	450	510

On constate que les résistances mécaniques de notre ciment à 3 et 7 jours sont basses comparativement à celles d'un CPA. Mais à partir de 28 jours, elles atteignent et dépassent celles d'un CPA.

De par sa composition chimique et ses résistances mécaniques, nous pouvons affirmer que notre ciment est un ciment sursulfaté de classe 400 (CSS 400) conformément à la norme française NF P15-313.

Le diagramme de diffraction aux rayons "X" montre que les produits d'hydratation du ciment obtenu, après 28 jours, sont les hydrosilicates de calcium de type tobermoritique (pics d'intensité: $2.7713 \overset{\circ}{\text{Å}}$; $2.8019 \overset{\circ}{\text{Å}}$; $3.0647 \overset{\circ}{\text{Å}}$; $3.3468 \overset{\circ}{\text{Å}}$; $3.49 \overset{\circ}{\text{Å}}$; $3.8074 \overset{\circ}{\text{Å}}$; $4.9753 \overset{\circ}{\text{Å}}$; ...) et l'étringite $\text{C}_3\text{A} \cdot 3\text{CaSO}_4 \cdot 32\text{H}_2\text{O}$ (pics d'intensité: $2.5597 \overset{\circ}{\text{Å}}$; $3.8697 \overset{\circ}{\text{Å}}$; $4.6904 \overset{\circ}{\text{Å}}$; $5.6163 \overset{\circ}{\text{Å}}$; $7.6364 \overset{\circ}{\text{Å}}$; $9.7852 \overset{\circ}{\text{Å}}$).

Le pic d'intensité $2.1515 \overset{\circ}{\text{Å}}$ indique la présence du monosulfoaluminate de calcium $\text{C}_3\text{A} \cdot \text{CaSO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ dû à une transformation d'une partie de l'étringite.

Une augmentation de l'intensité des pics au delà de 28 jours (2 mois) de durcissement, signifie une hydratation plus complète et un degré plus grand de cristallisation des hydrosilicates formés. Lorsque la chaux varie de 3, 10 et 20% et que le phosphogypse varie de 17, 10 et 0%, le diagramme de diffraction aux rayons "X" montre que l'augmentation de la teneur en chaux dans la composition détermine une intensification du processus d'hydratation, rendu visible par une intensité un peu plus grande des pics des rayons "X" caractéristiques des hydrates.

A 20% de chaux, donc à 0% de phosphogypse, l'étringite n'apparaît pas (ne se forme pas), elle est remplacée par les hydroaluminates de calcium à faible basicité. De même qu'une teneur plus grande en phosphogypse montre une intensité plus grande des pics de l'étringite.

Conclusion

L'activation du laitier par la soude et le phosphogypse avec les teneurs optimales de 70% de laitier, 30% de phosphogypse et 0,6% de solution de soude NaOH à 0,1N, a permis l'obtention d'un ciment sans clinker de classe 250, pour une SSB=2600 cm²/g et de classe 325, pour une SSB=3400 cm²/g, avec une résistance à la flexion de 88 bars qui correspond à celle d'un CPA de classe 500.

L'étude du pH avec la soude, pendant 15 jours, a montré une baisse de basicité aux premiers instants, suivie d'une élévation entre le 4^e et le 7^e jours, qui correspond à l'élimination de la couche composée de Al(OH)₃ et Si(OH)₄, puis de la solubilisation des éléments du laitier (CaO, Al₂O₃ et SiO₂), qui vont se combiner pour former les hydrosilicates de calcium, l'hydroaluminate de tétracalcique (C₄AH₁₃) et l'hydrogéhénite (C₂ASH₈), (selon **R. Dron [01]**). La soude est donc un bon activateur du laitier.

Par contre, avec la chaux hydratée, Ca(OH)₂, on constate que la majeure partie des pH est supérieure ou égale à 12,6 pendant les 15 jours, permettant ainsi une hydratation régulière qui empêche toute formation de la couche formée de Al(OH)₃ et Si(OH)₄ susceptible de stopper l'hydratation du laitier. La chaux donne très tôt des conditions de haute basicité et participe aux réactions d'hydratation (elle est consommée). Il se forme des hydrosilicates et des hydroaluminates de calcium [01].

D'autres activateurs ont été essayés sans donner de résultats. La soude et la chaux sont de bons activateurs, cependant la soude n'a pas été fréquemment utilisée, jusqu'à maintenant, dans les ciments.

Pour l'élaboration du ciment sans clinker, notre choix s'est donc porté sur la chaux; nous donnons ainsi une activation mixte sulfocalcique, avec une SSB du laitier de

4500cm²/g. L'activation du laitier par le phosphogypse et la chaux est la plus adéquate. Les teneurs optimales de 80% de laitiers, 17% de phosphogypse et 3% de chaux, ont permis l'obtention d'un ciment sursulfaté doté d'excellentes performances physico-chimiques et mécaniques (425 bars à 28 jours pour atteindre 510 à 18 mois).

De part sa résistance à la compression, il est de classe 400, à 18 mois, cette résistance atteint 510 bars. Sa résistance à la traction par flexion est élevée, 78 bars à 28 jours et 105 bars à 18 mois, dépassant celle d'un CPA.

Il résiste bien aux eaux agressives, cette bonne résistance chimique est liée à la faible teneur en chaux et à la forte compacité des hydrates formés (dimensions moyennes des pores plus petites); pour la même raison, ce ciment offre une bonne résistance à la diffusion des alcalis et des ions chlorés.

Il est doté d'une grande stabilité chimique à froid et à chaud. Les chaleurs dégagées, surtout aux premiers âges sont basses, ce qui présente un avantage certain pour les ouvrages en grande masse.

Ce ciment élaboré, jusqu'à présent, jamais fabriqué en Algérie, va contribuer à la valorisation de deux importants co-produits industriels, qui sont le laitier de haut fourneau et le phosphogypse.

Ces travaux ont fait l'objet d'une publication à Genève en Suisse [41], et d'une communication lors du séminaire organisé par SIDER à Annaba du 29 au 30 novembre 1998 (valorisation du laitier de haut fourneau).

BIBLIOGRAPHIE**[01] R. DRON**

Mécanisme de la prise du laitier. Thèse de Doct-Ing. Univ - Paris VI- Nov-1973.

[02] H.G. SMOLCZYK

Structure et caractérisation des laitiers. S/s thème III-1- 7^e congrès de la chimie du ciment. Paris 1981.

[03] R. KEIL

Symposium sur la chimie du ciment. Londres 1952.

[04] G. H. THOMAS

Symposium sur la chimie du ciment. Tokyo 1968.

[05] P. P. BOUDNIKOV

Chemical abstract - 42- 1948.

[06] H.G. SMOLCZYK

Zement - kalk- gips - 18- 1965.

[07] D'ANS, H. EICK

Zement - kalk- gips - 7- 1954.

[08] P. P. BOUDNIKOV, IL- ZNAYKO-JAROVSKY

Laitier granulé et ciment de laitier. Moscou 1983.

[09] S. M. ROYAK, G.S. ROYAK

Ciments spéciaux. Moscou 1983.

[10] I. VOINOVITCH, M. RAVERDY, R. DRON

Ciment de laitier sans clinker. 7^e congrès de la chimie du ciment. Paris 1981.

[11] A. DERDACKA, M. MOLEPSZY

Laitier granulé pour la préparation des ciments hydrauliques sans clinker- ciment-wapno- gips - N°10, 1975.

[12] V. D. GLUKHOVSKY et Col

High strength alkaline cement. 7^e congrès de la chimie du ciment. Paris 1981.

[13] M. RAVERDY

Etude d'un liant à base de phosphogypse et de laitier.

[14] M. CHERON, C. TENDINOIS

The rôle of magnesia and alumina in the hydraulic properties of granulated blast furnace slags. Congrès international de la chimie du ciment. Tokyo 1968, vol IV.

[15] P. TERRIER

Recherche sur l'hydraulicité des laitiers granulés de haut fourneau. CILAM - information N°8 - 1973.

[16] PANKRATOV

Hydraulic activity of blast furnace granulated slags. Tsement N°1- 1971, p19 20.

[17] S. M. ROIAK, J. CH. CHKOLNIK

Influence des particularités physiques et chimiques des laitiers de haut fourneau sur leur activité hydraulique. 7^e congrès de la chimie du ciment. Paris 1981.

[18] Y. TOTAMI et Col

The hydration of blast furnace slag cement. 7^e congrès de la chimie du ciment. Paris 1981.

[19] M. DAIMON

Mécanisme et cinétique d'hydratation du laitier. 7^e congrès de la chimie du ciment. Paris 1981.

[20] F. M. LEA

Chemistry of cements and concrete. 3^e Edition -Edward Arnold (publishers). Glasgow 1970.

[21] R. SIERRA

Analyse des thèmes et communications. Thèmes V et VII. 7^e congrès de la chimie du ciment. Paris 1981.

[22] M. PAPADAKIS, M. VENUAT

Fabrication - utilisation des liants hydrauliques. 2^e Edition. Paris 1966.

[23] M. VENUAT

Adjuvants et traitements. Edition Venuat. Paris 1984.

-
- [24] H. LAFUMA**
Chimie appliquée aux matériaux de construction. Masson et C^{ie} Editeurs.
Paris VI- 1962.
- [25] J. ALEXANDRE, J. L. SEBILEAU**
Le laitier du haut fourneau.
- [26] J. BAROB, R. SAUTEREY**
Le béton hydraulique (ponts et chaussées). Paris 1982.
- [27] M. VENUAT**
Pratique des ciments, mortiers et bétons. Editions moniteur. 2^e édition.
- [28] I. TOREANU, M. GEORGESCU, A. PURI**
Hydraulic phases in slag- water activator systems. 7^e congrès de la chimie des ciments. Paris 1981.
- [29] E. DEMOULIAN et Col**
Influence de la composition chimique et de la texture des laitiers sur leur hydraulité. 7^e congrès de la chimie des ciments. Paris 1981.
- [30] I. VOINOVITCH, R. DRON**
Action de différents activants sur l'hydratation du laitier granulé. SIL industries 4,4 -5209 (1976).
- [31] H. G. SMOLCZYK**
Structure et caractérisation des laitiers. 7^e congrès de la chimie des ciments.
Paris 1981.
- [32] P. FIERENS, P. POSWICK**
Nouveaux aspects de l'hydratation des laitiers industriels. 7^e congrès de la chimie des ciments. Paris 1981.
- [33] M. REGOURD et Col**
Caractérisation et activation thermique des ciments au laitier. 7^e congrès de la chimie des ciments. Paris 1981.
- [34] M. T. ABADLIA, Prof.**
Fabrication de blocs de laitier et étude de leurs propriétés d'exploitation. Journées scientifiques, El-harrach, Mai 1989.

[35] M. REGOURD

Structure et comportement des hydrates de ciments au laitier. 7^e congrès de la chimie des ciments. Paris 1981.

[36] B. GUETTACHE

Comportement des minéraux en milieu hyper-alcalin. application à la prévision des dégradations internes des bétons. Thèse de doctorat en géologie de l'ingénieur. Ecole Nationale des Ponts et Chaussées. France - Mars 1993.

[37] JOUENE

Traité de céramique et matériaux. Edition Septima 1990.

[38] R. SERSALE, G. FRIGIONE

Microstructure and properties of hydrated cements with different slag cement. 7^e congrès de la chimie des ciments. Paris 1981.

[39] R. DRON, F. BRIVOT

Approche du problème de la réactivité du laitier granulé. 7^e congrès de la chimie des ciments. Paris 1981.

[40] V. I. SATARINE et Col

Intensification des processus de durcissement du ciment Portland de laitier et perfectionnement de la structure du ciment durci. 7^e congrès de la chimie des ciments. Paris 1981.

[41] M. T. ABADLIA, M. SAMAR, M. DEBIANE

Maximal valorization of phosphogypsum in building materials. Collected papers of the R'95 Internatinal Congress, Geneva Switzerland. February 1-3-1995. Editions Anis Barrage and Naver Edelmann. ISBN 3.905555-05-0 (volume V). Published by EMPA 1995.

[42] M. PAPADAKIS, M. VENUAT

Industrie de la chaux, du ciment et du plâtre. DUNOD - Paris 1970.

[43] B. DAHMANE

Valorisation du phosphogypse. Thèse de Docteur Ingénieur. Paris 1978.

ANNEXES

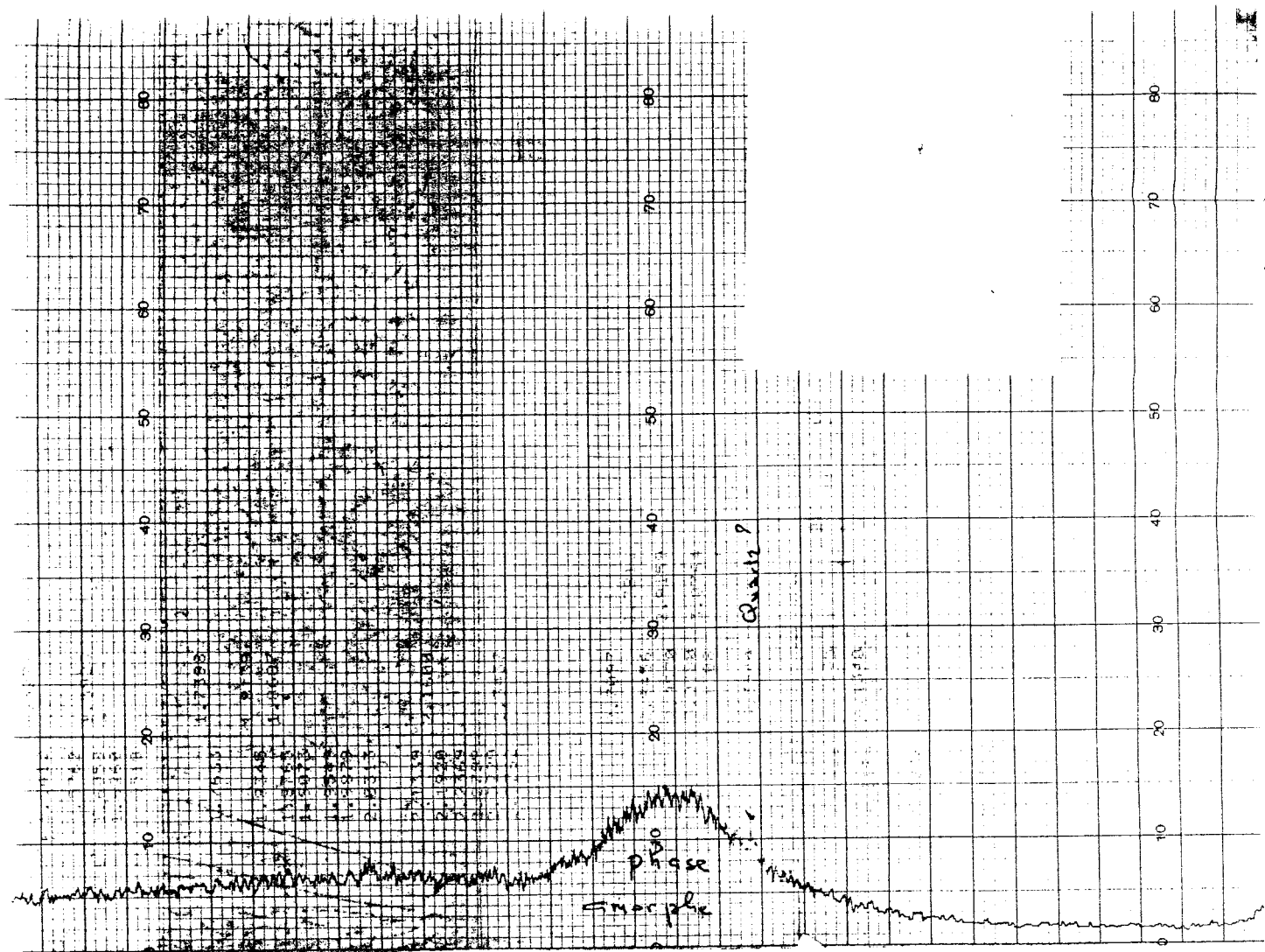


Fig.A1: Diffraction « X » de la structure du laitier.

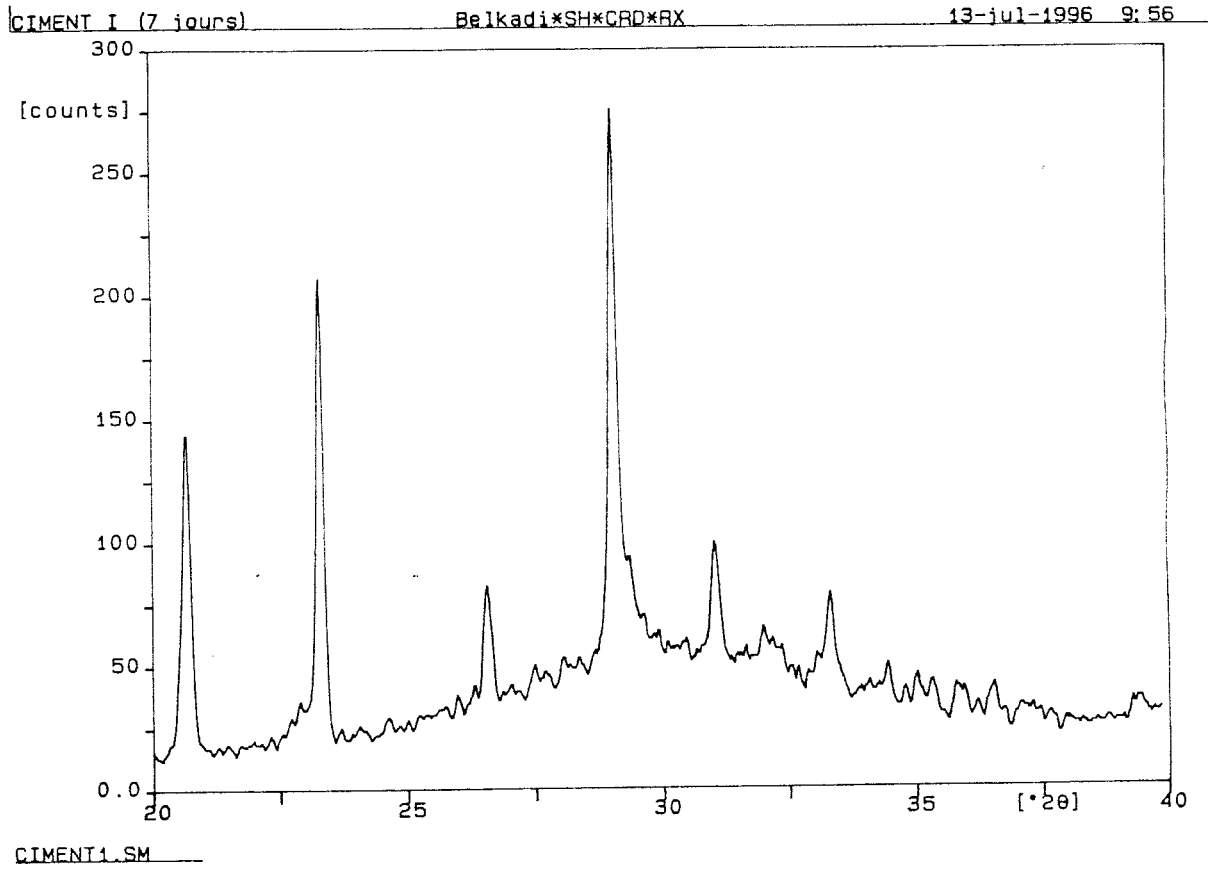


Fig. A2: Diffraction « X » du ciment obtenu à 7 jours d'âge.

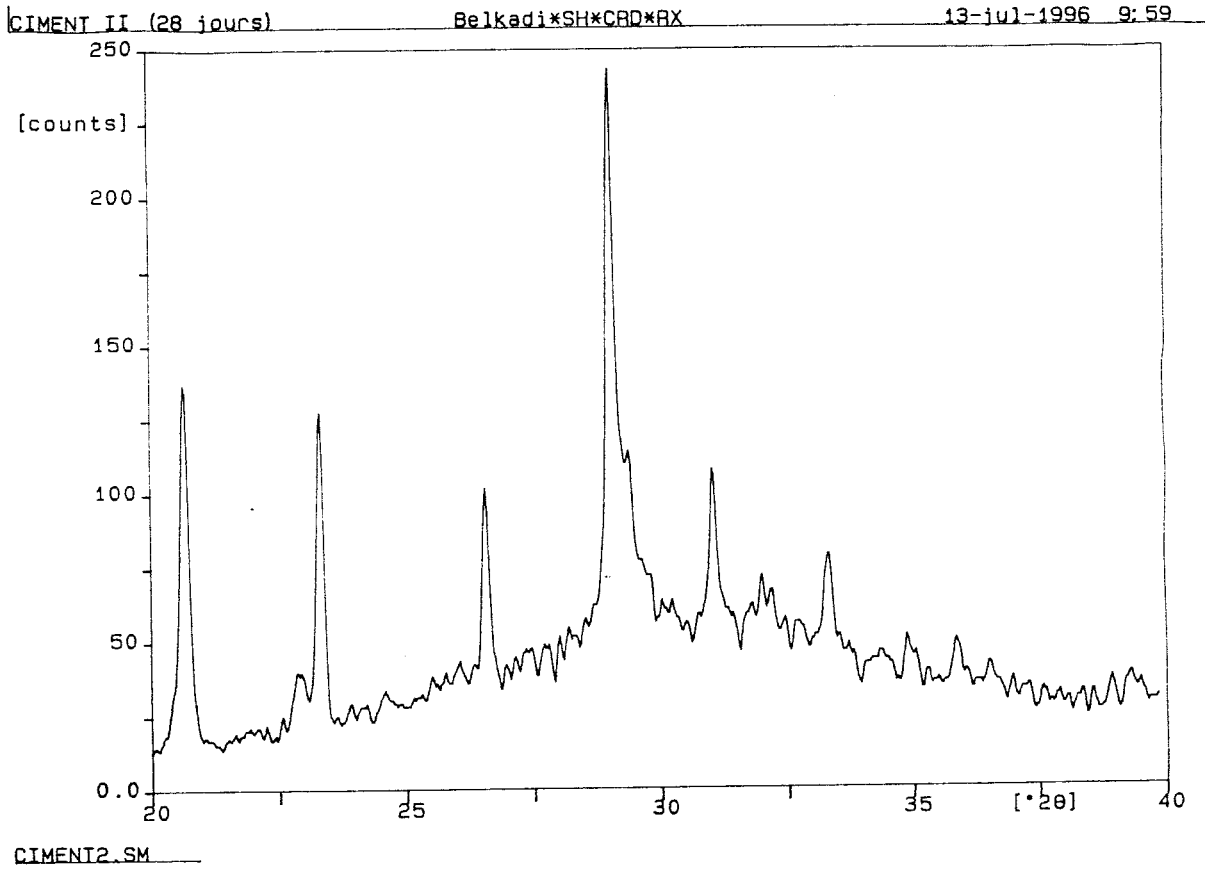


Fig. A3: Diffraction « X » du ciment obtenu à 28 jours d'âge.

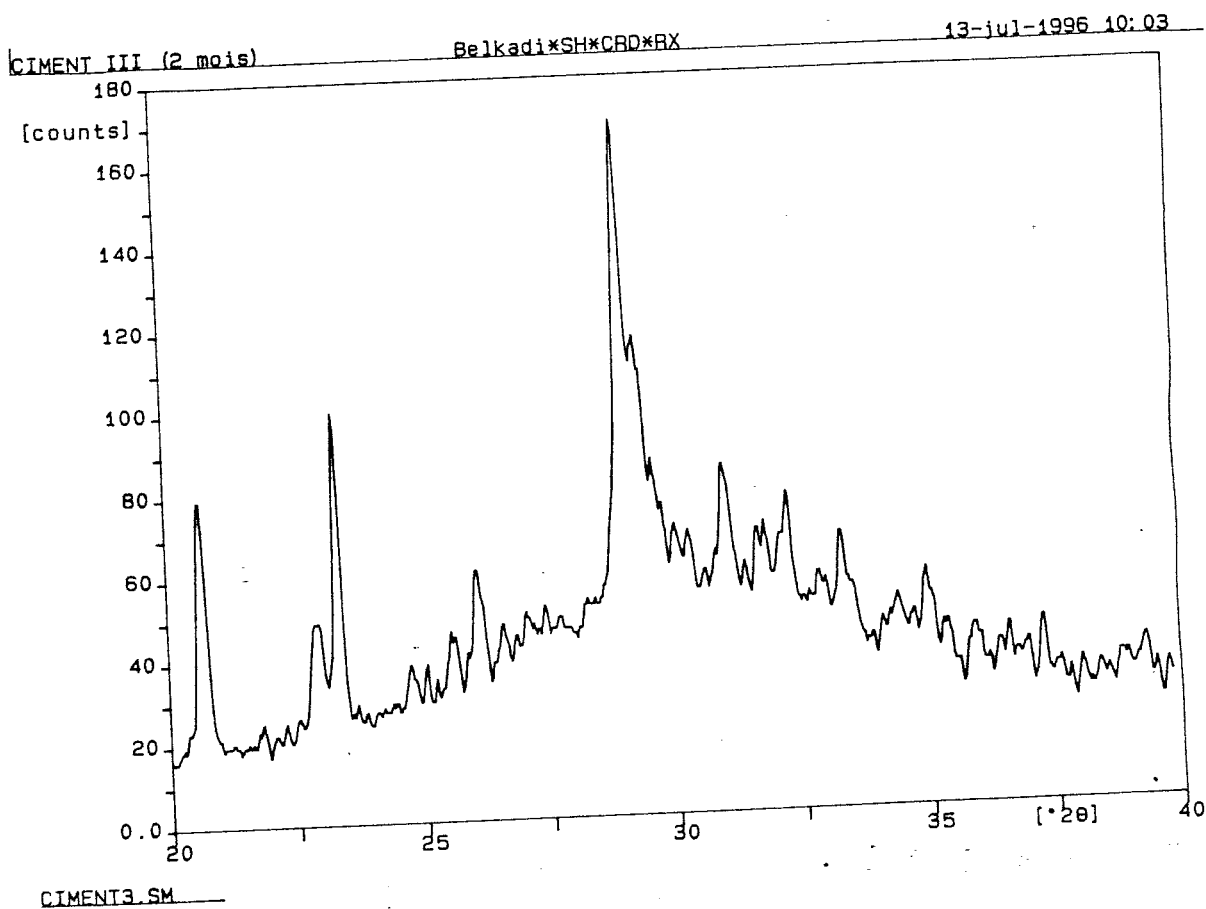


Fig. A4: Diffraction « X » du ciment obtenu à 2 mois d'âge.