

الجمهورية الجزائرية الديمقراطية الشعبية
وزارة التعليم العالي والبحث العلمي

UNIVERSITÉ BADJI MOKHTAR - ANNABA
BADJI MOKHTAR – ANNABA UNIVERSITY



جامعة باجي مختار – عنابة

Faculté : Sciences de l'ingénierie

Département : Génie Civil

Domaine : Sciences et Techniques

Filière : Génie Civil

Spécialité : Matériaux

Mémoire

Présenté en vue de l'obtention du Diplôme de Master

Thème:

**Elaboration et caractérisation d'un ciment à base d'une
opale**

Présenté par : *OUNNAS Rym*

Encadrant : *BENAYACHE Sihem*

M.R.B.

URMA – ANNABA/CRTI

Jury de Soutenance :

Nom et prénom	Grade	Université	Président
ARABI Nourddine	P.r	Badji Mokhtar Annaba	Président
BENAYACHE Sihem	M.R.B	Badji Mokhtar Annaba	Encadrant
ACHOURA Djamel	P.r	Badji Mokhtar Annaba	Examineur

Année Universitaire : 2020/2021

Dédicace

Je dédie ce modeste travail à ceux qui ont passé leur vie rêvant

de voir ce jour-ci, à ceux

Qui m'ont entouré d'amour et tendresse étant petits, pour

leurs sacrifices à notre bonheur.

A ma famille, ma mère et mon père, ainsi que mes frères

Enfin à toutes les personnes et spécialement collègues d'étude que j'aime et aux

quelles je souhaite une vie pleine de joie et de succès.

OUNNASS Rym

Dédicace

Aux obstacles qui m'ont poussé à continuer mes études

A mes parents et toute ma famille

MABROUK Ouassila

Remerciements

Le présent travail a été réalisé au sein du laboratoire de la société des ciments de Hdjar Essoud (SCHS) qui est une filiale du groupe industriel des ciments d'Algérie (GICA), et du laboratoire du département de génie civil de l'université Badji Mokhtar – Annaba en collaboration avec l'unité de recherche en matériaux avancés (URMA) à Annaba.

On tient à exprimer nos sincères remerciements à notre directrice de mémoire madame BENAYACHE Sihem, maître de recherche à l'unité de recherche des matériaux avancés (URMA) qui nous a donné l'opportunité d'effectuer ce travail, de ses conseils scientifiques tout au long de l'année, sa grande disponibilité, ses encouragements et de la confiance qu'elle nous a accordée.

On remercie vivement monsieur BEHIM Mourad, et monsieur ACHOURA Djamel professeurs à la faculté des sciences de l'ingénierie de l'université Badji Mokhtar – Annaba, pour leurs aides, leurs conseils et leurs orientations très utiles.

On tient à exprimer nos sincères remerciements à toute l'équipe du laboratoire de la SCHS pour leur accueil chaleureux, leur aide et beaucoup plus pour leur patience durant la partie expérimentale de notre travail.

On voudrait remercier également l'équipe du laboratoire du département du génie civil à l'université Badji Mokhtar – Annaba pour sa disponibilité et son aide.

Nos remerciements s'adressent aussi aux membres de jury pour l'honneur qu'ils nous ont fait en acceptant de juger ce travail. Et spécialement au président de jury monsieur Arabai Nourddine, professeur à la faculté des sciences de l'ingénierie de l'université Badji Mokhtar – Annaba

OUNNASS Rym

MABROUK Ouassila

Résumé

La diatomite est un matériau naturel formé à partir des restes de diatomées qui sont des algues unicellulaires. Le but de cette étude est d'étudier l'utilisation de la diatomite dans la production du ciment, afin de réduire les émissions de dioxyde de carbone (CO₂) d'une part et améliorer les performances du ciment. Les mortiers ont été préparés en mélangeant du ciment Portland (CEMI) avec 5, 10, 15% et 20% en poids de diatomite, le gypse et le sable. Les composites de ciment ont été étudiés après 2, 7 et 28 jours de durcissement à l'eau. Les propriétés chimiques, physiques, minéralogiques et mécaniques ont été réalisées. Le diffractogramme de rayon X de la diatomite révèle la présence de la silice amorphe et de phases cristallines telles que le quartz, et la calcite. Les valeurs de la surface Blaine ainsi que les valeurs de la consistance ont augmenté. Les mortiers avec une substitution inférieure à 15% présentent des résistances comparables à celle du ciment de référence.

Mots clés: Ciment ; Diatomite ; Pouzzolane ; Résistance mécanique.

Abstract

Diatomite is a natural material formed from the remains of diatoms which are unicellular algae. The aim of this study is to study the use of diatomaceous earth in the production of cement, in order to reduce carbon dioxide (CO₂) emissions and improve the performance of the cement. The mortars were prepared by mixing Portland cement (CEMI) with 5, 10, 15% and 20% by weight of diatomaceous earth, gypsum and sand. Cement composites were studied after 2, 7 and 28 days of water hardening. The chemical, physical, mineralogical and mechanical properties have been carried out. The X-ray diffractogram of the diatomaceous earth reveals the presence of amorphous silica and crystalline phases such as quartz, and calcite. The Blaine surface values as well as the normal consistency values have increased. Mortars with a substitution of less than 15% reveal comparable strength values to that of the reference cement.

Keywords: Cement; Diatomite; Pozzolan; Strength.

تلخيص

الدياتومايت مادة طبيعية تتكون من بقايا الدياتومات وهي طحالب وحيدة الخلية. تهدف هذه الدراسة إلى دراسة استخدام التراب الدياتومي في إنتاج الأسمنت ، من أجل تقليل انبعاث ثاني أكسيد الكربون (CO₂) من جهة وتحسين أداء الأسمنت. تم تحضير الملاط بخلط الأسمنت البورتلاندي (CEMI) مع 5 ، 10 ، 15% و 20% بالوزن من التراب الدياتومي ، الجبس والرمل. تمت دراسة مركبات الأسمنت بعد 2 و 7 و 28 يومًا من تاريخ صب الملاط. تم تحديد الخصائص الكيميائية والفيزيائية والمعدنية والميكانيكية. يكشف مخطط حيد الأشعة السينية لمادة الدياتومايت عن وجود السيليكات غير المتبلورة وكذا المراحل البلورية مثل الكوارتز والكالسيت. قيم المساحة الخاصة Blaine و قيم الاتساق العادي في زيادة. الملاط الذي يحتوي على أقل من 15% من الاستبدال تظهر مقاومة مماثلة لتلك الموجودة في الأسمنت المرجعي.

TABLE DES MATIERES

DEDICACE.....	2
REMERCIEMENTS.....	4
TABLE DES MATIÈRES	5
LISTE DES FIGURES	9
LISTE DES TABLEAUX	11
INTRODUCTION GENERALE	12
Chapitre I	14
Synth èse bibliographique	14
I.1. Le Ciment	16
I.1.1 Fabrication du ciment.....	17
I.1.1.1 Pr éparation du cru.....	17
I.1.1.2 Cuisson du cru.....	17
I.1.1.3 Le broyage du clinker.....	17
I.1.2 Les diff érents types du ciment.....	18
I.1.3 Les classes du ciment	19
I.1.4 Le clinker.....	20
I-1-4.1 Composition chimique.....	20
I-1-4.2La microstructure.....	21
I-1-4.2.1 Alite (C ₃ S).....	23
I-1-4.2.2 B éite (C ₂ S).....	23
I-1-4.2.3 C éite(C ₃ A) et Ferrite (C ₄ AF).....	24
I.2 L'hydratation du ciment portland	25
I.3 Les ajouts cimentaires	29
I.3.1 Classification des ajouts.....	29
I.3.1.1Fillers calcaires.....	30
I.3.1.2 les Pouzzolanes.....	30
I.3.1.2.1 Pouzzolane artificielle.....	31

I.3.1.2.1.1 Laitier de haut fourneau.....	30
I.3.1.2.1.2 Cendres volantes.....	32
I.3.1.2.1.3 Les argiles calcinées.....	32
I.3.1.2.1.4 Fumée de silice.....	33
I.3.1.2.2 Pouzzolane naturelle.....	33
I.3.1.2.2 .1 Verre volcanique.....	33
I.3.1.2.2 .2 Tufs volcaniques compacts	34
I.3.1.2.3 L'effet des additions minérales pouzzolaniques sur les matériaux cimentaires.....	34
I.3.1.2.3.1 Effet des additions minérales pouzzolaniques sur les propriétés du matériau cimentaire à l'état frais.....	34
I.3.1.2.3.1.1 La rhéologie.....	34
I.3.1.2.3.1.2 Le temps de prise.....	35
I.3.1.2.3.2 Effet des additions minérales pouzzolaniques sur les propriétés du matériau cimentaire à l'état durci.....	35
I.3.1.2.3.2.1 La porosité accessible à l'eau.....	35
I.3.1.2.3.2.2 Le retrait.....	36
I.3.1.2.3.2.3 La résistance à la compression.....	36
I.4 La diatomite.....	37
I.4.1 Structure de la diatomite	38
I.4.2 Utilisation de la diatomite.....	38
Chapitre II.....	40
Matériaux et méthodes.....	40
II.1 Elaboration du ciment.....	41
II.1.1 Matériaux de départ.....	41
II.1.1.1 le clinker	41
II.1.1.2 Le gypse	43
II.1.1.3 le sable.....	45
II.1.1.4 La diatomite.....	47
II.2 Méthodes expérimentales.....	47
II.2.1 Le broyage.....	47
II.2.2 Le tamisage	48
II.2.3 les masses volumiques.....	49

II.2.3.1 Masse volumique absolue	49
II.2.3.2 Masse volumique apparente	50
II.2.4 Surface spécifique Blaine.....	50
II.2.5 Consistance normalisée et temps de prise	51
II.2.5.1 Consistance normalisée.....	51
II.2.5.2 Le temps de prise.....	51
II.2.6 Essai de stabilité du ciment.....	52
II.2.7 Essai de la perte au feu.....	53
II.2.8 Mesure de la résistance mécanique.....	54
II.2.8.1 La résistance à la flexion et à la compression.....	55
II.2.9 Mesure du retrait.....	55
II.2.10 Absorption capillaire.....	56
II.2.11 Essai de la chaux libre.....	58
II.3 Techniques de caractérisation.....	58
II.3.1 Diffraction des rayons X.....	58
II.2.2 La Spectrométrie de fluorescence X, SFX.....	59
II.3.3 Microscope électronique à balayage (MEB).....	60
Chapitre III	61
Résultats et discussions.....	61
III.1 Caractérisation des matériaux de départ.....	62
III.1.1 Diatomite	62
III.1.1.1 Analyse chimique.....	62
III.1.1.2 Analyse par diffraction des rayons X.....	63
III.1.1.3 Analyse morphologique.....	63
III.1.2 Le clinker.....	65
III.1.3 Le gypse.....	65
III.1.4 Le sable.....	66
III.2 Caractérisation des échantillons du ciment à l'état anhydre	66
III.2.1 Analyse chimique.....	66
III.2.2 La surface spécifique Blaine.....	68
III.2.3 Les masses volumiques.....	69
III.2.3.1 la masse volumique absolue.....	69
III.2.3.2 la masse volumique apparente.....	69

III.3 Caract érisation des pâtes de ciment.....	70
III.3.1 La stabilit é volumique.....	70
III.3.1 La consistance.....	71
III.3.2 Temps de prise des échantillons de ciment	71
III.4 Caract érisation des mortiers.....	73
III.4.1 Le retrait.....	73
III.4.2 Les r ésistances m écaniques.....	74
III.4.2.1 R ésistance à la compression.....	74
III.4.2.2 R ésistance à la flexion.....	75
III.4.3 Indice d'activité.....	75
III.4.4 Absorption capillaire.....	76
Conclusion g énérale	78
REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES.....	81

LISTE DES FIGURES

Figure I.1: Les étapes de fabrication du ciment Portland	18
Figure I.2: Clinker observé au microscope optique	22
Figure I.3: Micrographies MEB des cristaux de l'alite	23
Figure I.4 : Micrographie MEB des cristaux de la Bêite.....	24
Figure I.5: Micrographie MEB du C3A (Cêite) +C4AF (Ferrite)	25
Figure I.6: Un cristal hexagonal de Portlandite (au centre) entouré de gel CSH	27
Figure I.7: Aiguilles d'étrang ét é.....	27
Figure.8: Flux d'hydratation du ciment portland	28
Figure I.9 : Origine des matériaux pouzzolaniques	32
Figure I.10: La diatomite brute.....	37
Figure I.11 : Quelques espèces de diatomés.....	37
Figure I.12: structure de la diatomite.....	38
Figure II.1 le clinker.....	42
Figure II.2 : Le gypse.....	44
Figure II.3 : Sable normalisé.....	45
Figure II.4 : courbe granulométrique du sable normalisé.....	46
Figure II.5 : Poudre de diatomite.....	47
Figure II.6 : Broyeur à billes.....	48
Figure II.7 : Tamiseuse à jet d'air ALPINE.....	49
Figure II.8 : pycnomètre Le Chatelier.....	49
Figure II.9 : Mesure de la masse volumique apparente.....	50
Figure II.10 : Mesure de la surface spécifique de Blaine.....	50
Figure II.11 : Appareil Vicat.....	51
Figure II.12 mesure de début et fin de prise	52
Figure II.13: Moule à aiguille Le Chatelier.....	53
Figure II.14 : Four à calcination.....	53
Figure II.15 : Les étapes de confection du mortier	54
Figure II.16 : Presse hydraulique.....	55
Figure II.17: L'essai d'absorption capillaire.....	57
Figure II.18 : Détermination de la chaux libre.....	58
Figures II.19 : Les étapes de la spectrométrie par fluorescence.....	59
Figure III.1 : Diffractogramme X de la diatomite.....	64

Figure III.2 : Morphologie de la diatomite.....	64
Figure III.3 : Variation des principaux composants des ciments élaborés avec le taux substitution.....	67
Figure III.4 : Evolution des surfaces spécifiques Blaine avec le taux des substitutions de la poudre de diatomite.....	68
Figure III.5 : Variation de la masse volumique absolue avec le taux de substitution de la diatomite.....	69
Figure III.6 : Variation de la masse volumique apparente avec le taux de substitution de la diatomite.....	70
Figure III.7 : Début et fin de prise des ciments élaborés.....	72
Figure III.8 : Evolution de la déformation des mortiers des ciments élaborés comparés au mortier témoin.....	73
Figure III.9 Evolution de la résistance a la compression avec le temps.....	74
Figure III.10 : Evolution de la résistance à la flexion avec le temps.....	75
Figure III.11 : Évolution de l'indice d'activité à 28 jours avec le taux de substitution et limite normative de 75%.....	76
Figure III.12 : Evolution du coefficient d'absorption avec le temps pour les mortiers de 28 jours.....	77

LISTE DES TABLEAUX

Tableau I.1 : Les types de ciment.....	19
Tableau I.2 : Les classes de r é sistance du ciment	20
Tableau I.3 : Composition chimique du clinker.....	21
Tableau I.4 : Les phases min é rales du clinker	21
Tableau II.1 : Composition chimique du clinker.....	42
Tableau II.2 : Composition min é ralogique du clinker.....	43
Tableau II.3 : Composition chimique du gypse.....	44
Tableau II.4 : composition chimique du sable normalis é.....	45
Tableau II.5 : Composition granulom é rique du sable normalis é.....	46
Tableau III.1 : Composition chimique de la diatomite.....	63
Tableau III.2 : Composition chimiques du clinker.....	65
Tableau III.3: Composition min é ralogique du clinker (% ENMASSE).....	65
Tableau III.4 : Composition chimiques du gypse.....	66
Tableau III.5 : Composition chimiques du sable normalis é.....	66
Tableau III.6 : Composition chimiques des échantillons de ciment.....	67
Tableau III.7 : Surface sp é cifique Blaine (SSB) des échantillons de ciment.....	68
Tableau III.8 : la masse volumique apparente des diff é rents ciments.....	70
Tableau III.9 :L'expansion des ciments.....	71
Tableau III.10 : La consistance des échantillons de ciment.	71
Tableau III.11 : Le temps de prise des échantillons de ciment.....	72
Tableau III.12 : Evolution de la d é formation des mortiers des ciments é labor é s compar é s au mortier t é noin.....	73
Tableau III.13 : Les indices d'activit é des diff é rents ciments.....	76
Tableau III.14 : L'absorptivit é des diff é rents mortiers.....	77

Introduction g é n é r a l e

Introduction générale

Le ciment est le matériau de construction le plus utilisé dans le monde depuis plusieurs années et sa production augmente de jour en jour. Cependant, la production de ce matériau est très énergivore et génère des émissions importantes de dioxyde de carbone (CO₂). Avec la récente augmentation du réchauffement de la planète, l'attention portée aux soucis que posent les émissions de gaz à effet de serre liées à la production du ciment, s'est accrue. Une des solutions alternatives à ce problème est de substituer partiellement le clinker, qui est le constituant majoritaire du ciment, par des matériaux pouzzolaniques. Ces additions minérales présentent une certaine activité chimique dite "pouzzolanique" qui leur permet de réagir avec la chaux pour former des composés semblables aux hydrates du ciment. On trouve les matériaux pouzzolaniques sous forme naturelles ou artificiels. Parmi les pouzzolaniques naturelles on cite la diatomite.

La diatomite est une roche sédimentaire, formée par l'accumulation de restes fossiles de diatomées qui sont des algues unicellulaires avec des parois de silice [Benayache S, 2020]. Ce matériau naturel possède une structure très poreuse. En raison de cette structure, la diatomite présente une faible densité, une grande surface spécifique, une grande capacité d'absorption et une inertie chimique [G. Sheng et al, 2008]. Grâce à ces caractéristiques, elle est utilisée dans plusieurs domaines notamment la filtration, la catalyse et l'absorption. La recherche sur l'utilisation de la diatomite en tant qu'additif au ciment a récemment fait l'objet de plusieurs études. L'objectif de notre travail est d'étudier l'utilisation de la diatomite dans la production du ciment.

Ce mémoire est constitué de trois chapitres, d'une introduction générale et d'une conclusion générale.

Le premier chapitre est dédié à une étude bibliographique qui décrit les types et les classes du ciment, sa fabrication, le processus d'hydratation, les types de pouzzolaniques et l'effet pouzzolanique ainsi qu'une description de la diatomite.

Le deuxième chapitre présente les matériaux utilisés dans ce travail et les méthodes des essais ainsi que les techniques utilisées pour déterminer les propriétés mécaniques et les caractéristiques physico-chimiques.

Le troisième chapitre décrit les résultats expérimentaux et leurs discussions.

Chapitre I

Synthèse bibliographique

Chapitre I

Synthèse bibliographique

Ce chapitre est consacré à une étude bibliographique concernant un état de l'art sur le ciment, son hydratation ainsi que les matériaux pouzzolaniques et leurs effets sur les matériaux cimentaires. Enfin, nous nous intéresserons à l'opale (diatomite), sa structure et son utilisation.

I.1. Le Ciment

Le ciment est un liant hydraulique, obtenu par cuisson et broyage d'un mélange d'argile et de calcaire. Ce matériau finement broyé, gâché avec de l'eau, forme une pâte qui fait prise et durcit par suite de réactions d'hydratation. Après durcissement, cette pâte conserve sa résistance et sa stabilité, même sous l'eau. Son emploi le plus fréquent est sous forme de poudre, mélangée à de l'eau, pour agréger du sable fin, des graviers, pour produire du mortier, ou encore du béton.

En effet, les ciments sont composés de petits grains individuels de différents matériaux, qui doivent être statistiquement homogènes en composition. Un haut degré de régularité dans toutes les propriétés du ciment est obtenu par un procédé continu de production en masse et en particulier, par des procédés convenables de broyage et d'homogénéisation [Saidat F, 2013]. De nombreux autres éléments sont incorporés en fonction de l'utilisation du ciment, permettant ainsi de constituer des bétons et des mortiers.

La production du ciment progresse régulièrement depuis le début des années cinquante. Elle ne cesse d'augmenter dans les pays en voie de développement en particulier en Asie, qui s'est taillé la part du lion dans l'augmentation de la production mondiale de ciment pendant la dernière décennie.

I.1.1 Fabrication du ciment

Les matières premières utilisées pour la préparation du ciment sont le calcaire et l'argile. En fait, le ciment est constitué de quatre principaux composés: la chaux (CaO) apportée par des roches calcaires, la silice (SiO₂), l'alumine (Al₂O₃), et l'oxyde de fer (Fe₂O₃) provenant de l'argile. La fabrication du ciment est passée par trois principales étapes (**Figure I.1**):

I.1.1.1 Préparation du cru

On réalise un mélange de calcaire et d'argile dont le dosage est 80% et 20% respectivement. Le produit obtenu est très finement broyé où la granulométrie de la poudre est inférieure à 200µm. Une fois le mélange est broyé et homogénéisé, on obtient une poudre s'appelle le cru.

I.1.1.2 Cuisson du cru

La calcination du cru se fait à une température de 1450°C dans un four rotatif. A cette température, le calcaire (CaCO₃) est décarbonaté selon la réaction (I.1) et se transforme en chaux vive.



La chaux peut réagir avec les éléments argileux de manière à former des oxydes réactifs: les silicates et les aluminates. Le mélange obtenu est alors rapidement refroidi jusqu'à température ambiante (trempe à l'air) afin d'obtenir un produit sous forme de granules, de quelques millimètres à quelques centimètres de diamètre, qui s'appelle le clinker. Celui-ci est le constituant principal du ciment. Dans cette étape, l'émission de dioxyde de carbone (CO₂) est importante.

I.1.1.3 Le broyage du clinker

Le broyage a pour but de réduire les granules de clinker en poudre d'une part, et procéder à l'ajout de gypse (sulfates de calcium) à une teneur d'environ 5% massique d'autre part, pour former le ciment Portland. Il est possible d'ajouter au clinker des additions minérales, telles que les fillers calcaires, cendres volantes, fumées de silice... dans le but de diminuer la quantité d'énergie consommée pendant le processus de fabrication et de diminuer

la teneur en dioxyde de carbone produit. Il en résulte donc différents types de ciment selon le type et le dosage de ces additions.

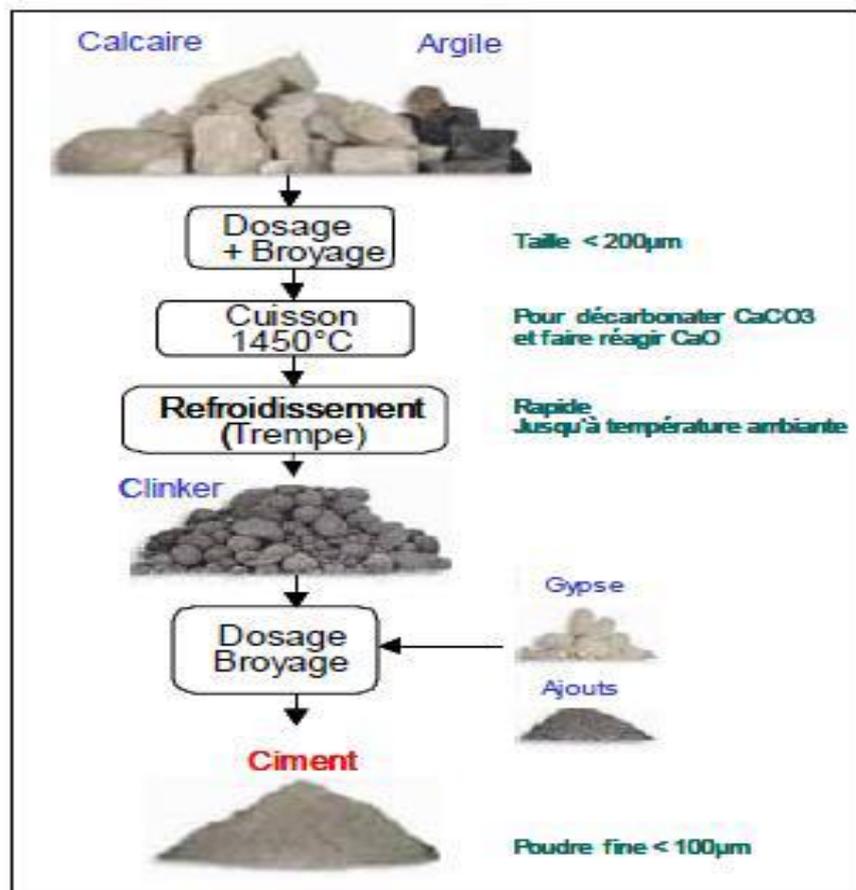


Figure I.1: Les étapes de fabrication du ciment Portland [D. Ganzalez, 2006].

I.1.2 Les différents types de ciment

Les additions minérales sont des matériaux minéraux finement broyés, utilisés en substitution partielle ou en ajout au ciment, afin d'améliorer certaines de ses propriétés, ou pour conférer des propriétés particulières au béton [EN 197-1, 2012]. De plus, pour répondre aux différents problèmes rencontrés lors de la construction des ouvrages, telles que la résistance à une attaque physique ou chimique et la mise en œuvre particulière. Selon les différentes additions (les fillers, les pouzzolanes, fumée de silice, les cendres volantes...), la norme [NF EN 197-1, 2001] regroupe cinq (5) types de ciment qui sont montrés dans le **Tableau I.1**.

Tableau I.1 : Les types de ciment.

Types de ciments courants	Notation	Clinker (%)	Type d'ajouts (%)	Constituants secondaires
Ciment portland	CEM I	95-100	-	0-5
Ciment portland composé	CEM II/A	80-94	6-20	
	CEM II/B	65-79	21-35	
Ciment de haut fourneau	CEM III/A	35- 64	36-65	
	CEM III/B	20-34	Laitier 66-80	
	CEM III/C	5-19	81-95	
Ciment pouzzolanique	CEM IV/A	65-89	Pouzzolane, cendre 11-35	
	CEM IV/B	45-64	Fumée de silice 36-55	
Ciment composé	CEM V/A	40-64	Laitier 36-60	
	CEM V/B	20-38	Pouzzolane 62-80	

I.1.3 Les classes du ciment

La classe est définie par la valeur minimale de la résistance mécanique à la compression, mesurée à 28 jours sur mortiers normalisé (Mortier normalisé; 3 sable/1 ciment/0,5 Eau). Il existe trois classes qui sont : 32,5 - 42,5 et 52,5. La valeur maximale de la résistance normale à 28 jours pour les classes 32,5 et 42,5 est indiquée dans le **Tableau I.2**.

Tableau I.2 : Les classes de résistance du ciment [NF EN 196-1].

Classe de résistance	Résistance à la compression (MPa)			
	résistance à court terme		résistance courante	
	2 jours	7 jours	28 jours	
32,5 N	-	$\geq 16,0$	$\geq 32,5$	$\leq 52,5$
32,5 R	$\geq 10,0$	-		
42,5 N	$\geq 10,0$	-	$\geq 42,5$	$\leq 62,5$
42,5 R	$\geq 20,0$	-		
52,5 N	$\geq 20,0$	-		
52,5 R	$\geq 30,0$	-	$\geq 52,5$	-

I.1.4 Le clinker

I-1-4.1 Composition chimique

Le clinker est principalement composé de quatre d'oxydes métalliques, qui sont : l'oxyde de calcium (CaO), la silice (SiO₂), l'alumine (Al₂O₃) et l'oxyde de fer (Fe₂O₃). La somme de ces quatre composants est généralement supérieure à 95% en masse. La composition chimique du clinker peut être donnée par les limites, représentée dans le **Tableau I.3** [Rouessac et Rouessac, 1998].

Tableau I.3 : Composition chimique du clinker.

Constituants	Minimum	Maximum
CaO	61,0	68,1
SiO ₂	20,0	24,3
Al ₂ O ₃	3,7	7,1
Fe ₂ O ₃	1,7	5,7
MgO	1,7	4
K ₂ O	0,05	1,4
Na ₂ O	0,05	0,7
TiO ₂	0,15	0,4
Mn ₂ O ₃	0,05	1,2
P ₂ O ₅	0,05	0,6
SO ₃	0,05	1,3
Cl	0,00	0,1
Perte au feu	0,2	1,1

I-1-4.2 La microstructure

Le clinker compose la phase réactive du ciment Portland. Il se constitue d'un mélange de phases silicates de calcium et de phases aluminates de calcium, qui sont regroupées, avec leurs proportions, dans le **Tableau I.4**.

Tableau I.4 : Les phases minérales du clinker [Baron J, 1982].

Phases minérales	Appellation cimentière	Composition chimique	Notation cimentière	Teneur moyenne dans le clinker (% massique)
Silicate bicalcique	Belite	2CaOSiO ₂	C ₂ S	20-25%
Silicate tricalcique	Alite	3CaOSiO ₂	C ₃ S	60-65%
Aluminate tricalcique	-	3CaOAl ₂ O ₃	C ₃ A	8-12%
Alumino ferrite tétracalcique	Celite	4CaOAl ₂ O ₃ Fe ₂ O ₃	C ₄ AF	8-10%

Selon la notation cimentière, chaque lettre représente un oxyde: C pour CaO, S pour SiO₂, A pour Al₂O₃, F pour Fe₂O₃ et H pour H₂O.

La composition théorique des phases principales du clinker peut être calculée à partir de sa composition chimique, réalisée par la fluorescence X, en utilisant les équations de BOGUE, qui permet d'exprimer les teneurs en phases minérales. Les équations sont les suivantes :

$$C_3S = 4,07(CaO) - 7,60(SiO_2) - 6,72(Al_2O_3) - 1,43(Fe_2O_3) - 2,85(SO_3) \quad (I.2)$$

$$C_2S = 2,87(SiO_2) - 0,75(3CaOSiO_2) \quad (I.3)$$

$$C_3A = 2,65(Al_2O_3) - 1,69(Fe_2O_3) \quad (I.4)$$

$$C_4AF = 3,04(Fe_2O_3) \quad (I.5)$$

Où les termes entre parenthèses représentent les fractions massiques des différents oxydes du ciment.

L'observation par microscope optique d'un échantillon du clinker montre la présence de ses quatre phases, comme montre la Figure I.2. De plus, elle montre l'existence de porosité. La proportion et la morphologie des phases du clinker, peuvent varier considérablement en fonction du processus de fabrication et les matières premières utilisées [Kreppelt F, 2002].



Figure I.2: Clinker observé au microscope optique [Ludovic Zingg, 2013].

I-1-4.2.1 Alite (C_3S)

L'alite ou le silicate tricalcique est la phase principale du ciment. Selon [Griesser Andreas, 2002], cette phase représente 40 à 80 % en teneur massique et il est souvent impur dans le clinker. En fonction de la température et des diverses impuretés, l'alite a sept phases polymorphes : trois phases tricliniques (T1, T2, T3), trois phases monoclinique (M1, M2, M3) et une phase rhomboédrique (R). La phase prédominante que l'on trouve habituellement dans le clinker industriel, est la phase monoclinique [Bigare M et al, 1967]. La phase C_3S est instable et elle n'est obtenue que grâce à une trempe rapide du clinker à la sortie du four. Cette phase est très importante pour le développement de la résistance mécanique au jeune âge du ciment [Lota J.S et al, 2000].

L'observation au microscope électronique à balayage montre que la phase alite se présente sous forme de cristaux pseudo hexagonaux comme le montre la Figure I.3.

I-1-4.2.2 Bélite (C_2S)

La bélite ou silicate bicalcique, représente 15 à 30% en teneur massique dans un ciment Portland. Cette phase a cinq formes polymorphiques qui sont γ , β , $\alpha'H$, $\alpha'L$ et α . La phase la plus courante dans le clinker est la phase β monoclinique. Sa morphologie (Figure I.4) montre qu'elle se présente sous forme de grains arrondis à surface striée où ces stries résultent du passage de la forme α à la forme β [Kacimi L et al, 2009]. Cette phase contribue à augmenter les résistances à long terme (résistances finales).

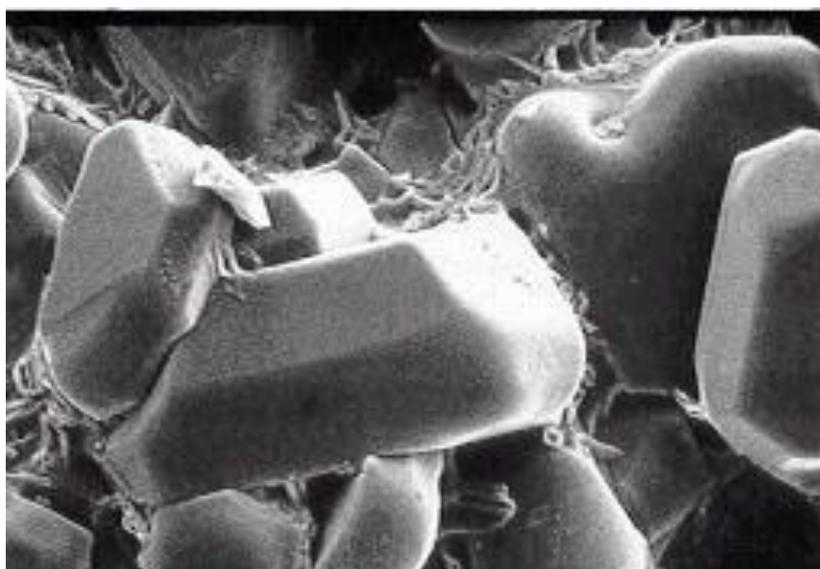


Figure I.3: Micrographies MEB des cristaux de l'alite [Altun I. A, 1999].



Figure I.4 : Micrographie MEB des cristaux de la Bélite[Altun I. A, 1999].

I-1-4.2.3 Célite (C₃A) et Ferrite (C₄AF)

A la température de clinkérisation, les cristaux de silicates de calcium sont entourés par un liquide interstitiel. Après solidification, ce liquide se compose globalement d'un mélange d'une phase riche en Al₂O₃ qui est la célite et d'une phase riche en Fe₂O₃ qui est la ferrite.

La phase célite ou l'aluminate tricalcique (Ca₃Al₂O₆), représente de 10% à 15% en teneur massique dans un ciment Portland. Cette phase se forme à une température de 800°C à partir d'aluminate monocalcique (CaAl₂O₄) par un ajout continu de chaux[WESSELSKY A et al, 2009]. La célite peut contenir plusieurs oxydes en impuretés, en particulier des oxydes alcalins, tels que Na₂O et K₂O, mais aussi MgO, Fe₂O₃, SiO₂, TiO₂, Cr₂O₃ et ZnO qui provoquent la modification de la symétrie du réseau cristallin de cubique en orthorhombique puis en monoclinique.

La ferrite ou le ferrialuminate tricalcique (Ca₄Al₂Fe₂O₁₀) représente de 5 à 15% de la masse du ciment Portland. Sa teneur en fer et en alumine dépend des matières premières. Cette phase se trouve sous la forme orthorhombique et elle peut insérer des ions étrangers, comme le magnésium.

Par observation au microscope électronique à balayage (MEB), Les deux phases se trouvent dans une phase interstitielle constituée de C₃A et C₄AF (Figure I.5).

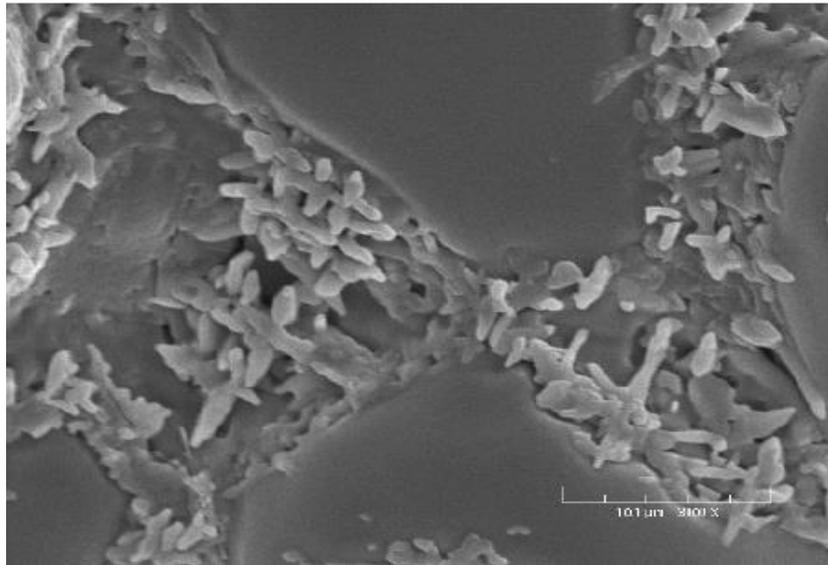


Figure I.5: Micrographie MEB du C3A (Célite) +C4AF (Ferrite) [Escadeillas G, 2008].

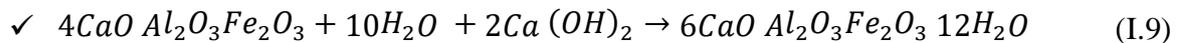
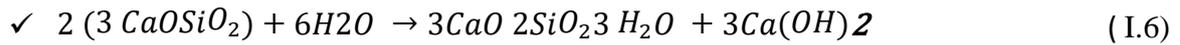
I.2L'hydratation du ciment portland

L'hydratation du ciment est une réaction chimique exothermique entre les phases minérales (C_3S , C_2S , C_3A et C_4AF) et l'eau de gâchage, qui s'enchaîne avec le temps et pendant plusieurs mois. Les composés qui résultent de cette réaction appelés les hydrates. Leur proportion dans la pâte du ciment hydratée est dépendante de la teneur en C_3S , C_2S , C_3A et C_4AF . Etant donné que les C_3S et C_2S représentent environ 75% de la masse du ciment, leur hydratation participe le plus au développement de la résistance du ciment.

Le mécanisme d'hydratation, dissolution- précipitation, a été proposé pour la première fois par le Chatelier en 1887.

- dès le contact avec l'eau, les espèces du ciment anhydre (légèrement soluble) passent en solution dans la phase aqueuse pour former des ions calcium (Ca^{2+}), des ions hydroxydes (OH^-), des ions silicates ($SiO_4H_2^{2-}$) ou aluminates ($Al(OH)_4^-$ AlO_2^-), et des ions sulfates (SO_4^{2-}),
- les ions en solution se combinent alors en composés hydratés lorsque les concentrations ioniques sont telles que les produits de solubilité des hydrates sont dépassés.

Les différentes réactions d'hydratation des différents composés du ciment portland s'écrivent comme suit :



L'hydratation des phases C3S et du C2S (equ I.1 et I.2) donne les mêmes composés qui sont les C-S-H (silicate de calcium hydraté), responsables de durcissement de la pâte, et la portlandite (CH), qui diminue la résistance du ciment. Les C2S réagissent plus lentement et contribuent ainsi au gain de résistance à plus long terme.

De point de vue morphologique, les cristaux des C-S-H se présentent sous forme de feuillets, s'enroulent sur eux même en formant des tubes creux, et ceux de la portlandite se trouvent sous forme de plaquettes hexagonales (Figure I.6), situés entre les grains du ciment.

Parmi les hydrates formés en trouvent aussi l'étringite (3CaO·Al₂O₃·3CaSO₃·32H₂O) issue du gypse contenu dans le ciment. Cette dernière phase, qui se trouve sous forme de film à la surface de C3A, ralentit l'hydratation de C3A en évitant la fausse prise.

La réaction d'hydratation de la phase C3A (equ I.3), qui se révèle très active, donne des hydrates qui provoquent la solidification de la pâte de ciment et donner naissance à une fausse prise. Pour éviter ce phénomène on ajoute du gypse (sulfate de calcium) qui sert à réguler la réaction de prise de ciment par la formation d'étringite (sulfoaluminate).

L'étringite cristallisée se présente sous forme d'aiguilles (Figure I.7) et peut souvent incorporer différents atomes, particulièrement Fe et Al, elle est quelquefois nommée phase AFt. L'étringite est donc un produit hydraté stable seulement dans le cas où le gypse est en quantité suffisante. La réaction du C4AF dégage peu de chaleur et participe peu au développement de la résistance.

Tant que l'hydratation n'est pas complète, le durcissement de la pâte peut durer jusqu'à un an, et la résistance du ciment augmente. D'un point de vue cinétique, le processus d'hydratation s'articule autour de cinq phases qui sont montrées sur la Figure I.8.

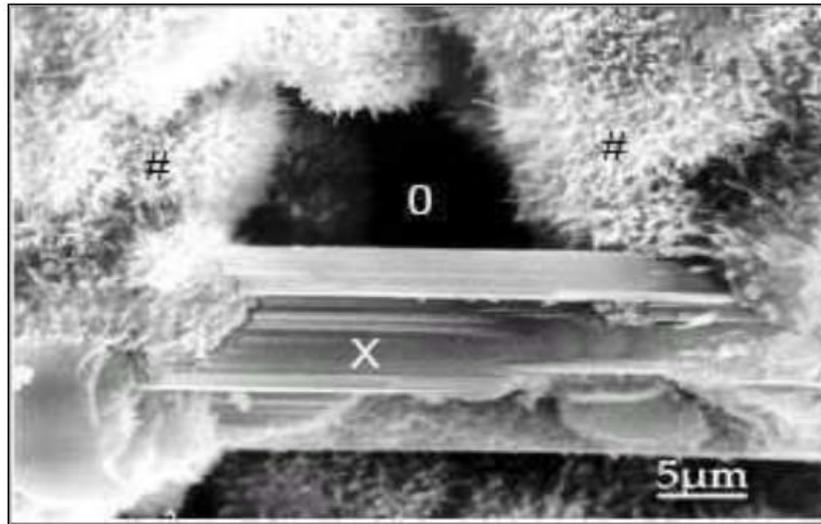


Figure I.6: Un cristal hexagonal de Portlandite (au centre) entouré de gel CSH [M. Regourd et al, 1975].

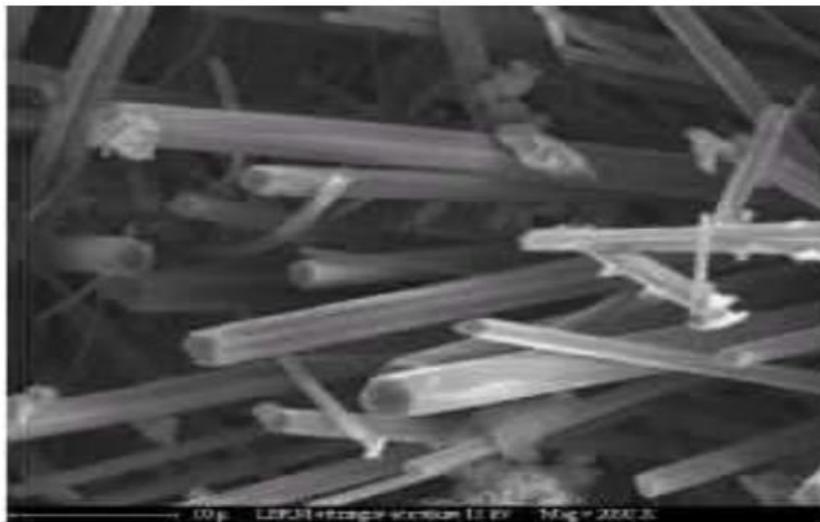


Figure I.7: Aiguilles d'étrangéité [E. Guillon/2004]

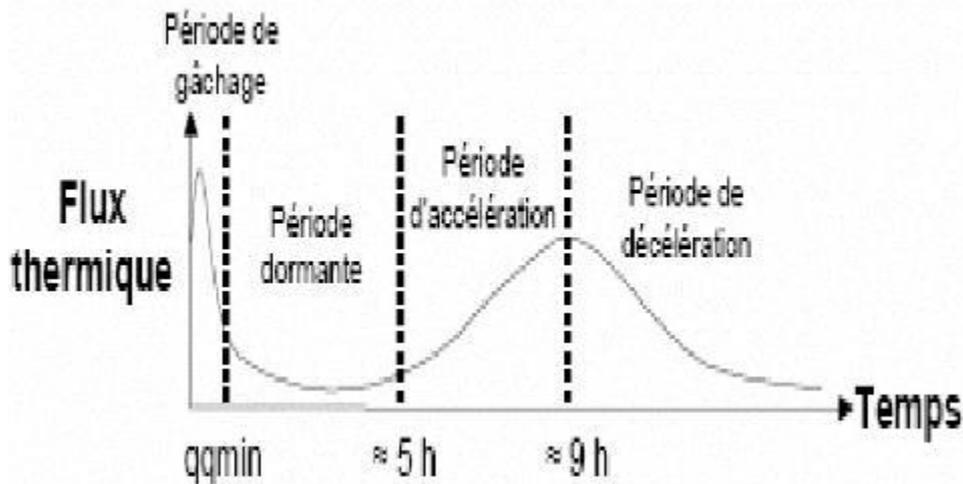


Figure I.8: Flux d'hydratation du ciment portland [Wang. G et al, 2010].

- **Période de gâchage:** C'est la dissolution rapide et exothermique des constituants du ciment. Le C3S et le C3A réagissent immédiatement avec l'eau, formant de l'ettringite et des C-S-H (métastables) en surface des grains.
- **Période dormante:** Sa durée est de quelques heures et le dégagement de chaleur est faible. Aucune évolution de la pâte ne semble se produire, mais les réactions chimiques ont pourtant commencé : des ions passent en solution dans l'eau durant cette phase (ions calcium, silicates, hydroxydes et sulfates). Le pH de la solution augmente, ce qui ralentit la dissolution des constituants du ciment. Par conséquent, la formation des C-S-H et d'ettringite est lente et la sursaturation en chaux de la phase aqueuse.
- **Période de la prise ou d'accélération:** La diminution de la teneur en ions Ca^{2+} et OH^- par la formation de $\text{Ca}(\text{OH})_2$, conduit à l'accélération de la dissolution des constituants du ciment. Il s'ensuit alors les mécanismes de dissolution, de nucléation et de précipitation des différentes phases, permettant la formation des hydrates : C-S-H, portlandite et l'ettringite). Cette activité chimique dégage beaucoup de chaleur. Les hydrates formés commencent à s'enchevêtrer et la pâte devient de plus en plus solide. La fin de période de prise est caractérisée par une accélération de l'hydratation.
- **Période de ralentissement:** La diffusion de l'eau vers l'interface réactionnelle des grains de ciment devient de plus en plus lente, par conséquent, les réactions d'hydratation sont limitées.
- **Période de durcissement:** Les résistances mécaniques se développent et la porosité se remplit progressivement des C-S-H. Les grains anhydres se trouvent recouverts d'une couche d'hydrates qui s'épaissit de plus en plus. Pour que l'hydratation se poursuive, il faut que l'eau

diffuse à travers les pores de gel de C-S-H. La chaleur dégagée diminue. Le gypse est épuisé, le C3A résiduel réagit avec l'ettringite pour former du monosulfoaluminate de calcium.

De manière générale, une pâte de ciment durcie ordinaire comporte :

- 50 à 70% d'hydrates C-S-H, jouant un rôle important sur les propriétés mécaniques du matériau,
- 25 à 27% de portlandite, ayant peu d'influence sur la résistance mécanique mais jouant un rôle important en ce qui concerne la durabilité du matériau.

I.3 Les ajouts cimentaires

Un ajout est un matériau qui présente une granulométrie très fine, ajouté à l'eau et le ciment pendant le malaxage, pour améliorer les caractéristiques du ciment, tels que les caractéristiques rhéologiques et / ou mécaniques, ou de lui confèrent des propriétés spécifiques. Leurs utilisations présentent des avantages techniques, économiques et écologiques [Gonzales D, 2006].

- Un avantage technique, car l'incorporation de particules très fines permet d'augmenter la résistance mécanique et chimique du béton durci, et parfois de limiter la fissuration à chaud.
- Un avantage économique, car les ajouts sont en général des déchets ou des sous-produits industriels nettement moins coûteux que le ciment lui-même.
- Un avantage écologique. La production du ciment Portland nécessite un apport énergétique élevé et engendre des dégagements de gaz à effet de serre. Le remplacement d'une partie du ciment par des ajouts réduit donc l'impact environnemental.

I.3.1 Classification des ajouts

Les ajouts peuvent être naturels ou artificiels, inertes ou actifs. Ils peuvent réagir en tant que matériau hydraulique, ou pouzzolanique, ou encore sous forme de fillers [Guettalla A ; Mezghiche B, 2001]. Les ajouts couramment rencontrés dans les ciments sont les suivants :

- les fillers calcaires (inertes).
- les laitiers de hauts fourneaux (propriétés hydrauliques latentes).
- les pouzzolanes (activité pouzzolanique).

I.3.1.1 Fillers calcaires

Le calcaire est une roche sédimentaire, composée majoritairement de carbonate de calcium CaCO_3 . Il a été introduit dans la fabrication des ciments à la suite des deux guerres mondiales pour augmenter la production et satisfaire la demande accrue de ce produit. Ainsi, son emploi a donné des résultats prometteurs de résistance et de durabilité. Il fut admis que ces fillers avaient principalement un effet physique de comblement de vide et d'amélioration de la porosité. De nos jours, des travaux de Husson.S et Chloup-Bondant [Husson.S, 1991 ; Chloup-Bondant M, 1996], laissent entrevoir une autre efficacité provenant de réactions superficielles entre les grains de calcite et le ciment, d'où on peut tirer les constatations suivantes :

- Le calcaire réagit avec les aluminates du ciment pour former des carboaluminates de calcium hydratés [Chloup-Bondant M, 1996].
- L'ion CO_3 peut se substituer aux ions SO_4^{2-} dans les sulfates hydratés [Husson.S, 1991],[Chloup-Bondant M, 1996].
- Le calcaire finement broyé accélère l'hydratation du ciment et plus particulièrement celle de son composé principal; le silicate tricalcique [Chloup-Bondant M, 1996][Heikal M et al, 1834].
- Le ciment au calcaire possède une demande en eau moins importante que celle des autres ciments pouzzolaniques [Chloup-Bondant M, 1996][Zhu W, 2005].

I.3.1.2 les Pouzzolanes

Une pouzzolane est un matériau siliceux ou aluminosiliceux qui, finement divisé et en présence d'humidité, réagit chimiquement avec l'hydroxyde de calcium libéré par l'hydratation du ciment portland pour former des composés possédant des propriétés liantes. La réaction pouzzolanique s'écrit comme suit :



Les pouzzolanes sont composées essentiellement de silice (SiO_2) et d'alumine (Al_2O_3). La partie restante contient de l'oxyde de fer et d'autres oxydes ainsi qu'un pourcentage de chaux (CaO). La proportion de CaO réactif est négligeable vis-à-vis du durcissement. La teneur en SiO_2 réactif doit être au moins égale à 25% en masse [NA 442]. Les matériaux pouzzolaniques ne durcissent pas par eux-mêmes lorsqu'ils sont mélangés avec

de l'eau mais, lorsqu'ils sont finement broyés, ils réagissent à température ambiante, en présence d'eau, avec l'hydroxyde de calcium ($\text{Ca}(\text{OH})_2$) dissous, pour former des composés de silicates de calcium et d'aluminates de calcium, générateurs de résistances. Ces composés sont comparables à ceux qui sont formés lors du durcissement des matériaux hydrauliques. Les matériaux pouzzolaniques doivent être convenablement préparés, c'est-à-dire sélectionnés, homogénéisés, séchés ou traités thermiquement et réduits en poudre, en fonction de leur état à la production ou à la livraison [NA 442]. Les matériaux pouzzolaniques sont divisés en deux grandes catégories: les pouzzolanes naturelles et les pouzzolanes artificielles. La figure I.9 montre l'origine des matériaux pouzzolaniques naturelles et artificielles.

I.3.1.2.1 Pouzzolane artificielle:

C'est une matière composée, essentiellement, de silice, d'alumine et d'oxyde de fer ayant subi un traitement souvent thermique pour lui assurer des propriétés pouzzolaniques. Parmi les matériaux traités thermiquement on cite: les argiles, schistes, latérite, et la bauxite [Meukam P, 2004].

I.3.1.2.1.1 Laitier de haut fourneau

Le laitier est un sous-produit de la fabrication de la fonte brusquement refroidi par aspersion d'eau. Il se présente sous forme de nodules dont la composition chimique comporte pratiquement les mêmes éléments que ceux du clinker [Zeroub H, 2012]. Il comprend de l'oxyde de calcium qui est de l'ordre de 40 à 50 %, de la silice entre 25 à 35 %, de l'alumine entre 12 à 30%, ainsi que la magnésie et d'autres oxydes en très faibles quantités. Cet ajout est un matériau vitreux s'apparent à du sable et qui est caractérisé par une réactivité hydraulique, indispensable pour son emploi en cimenterie.

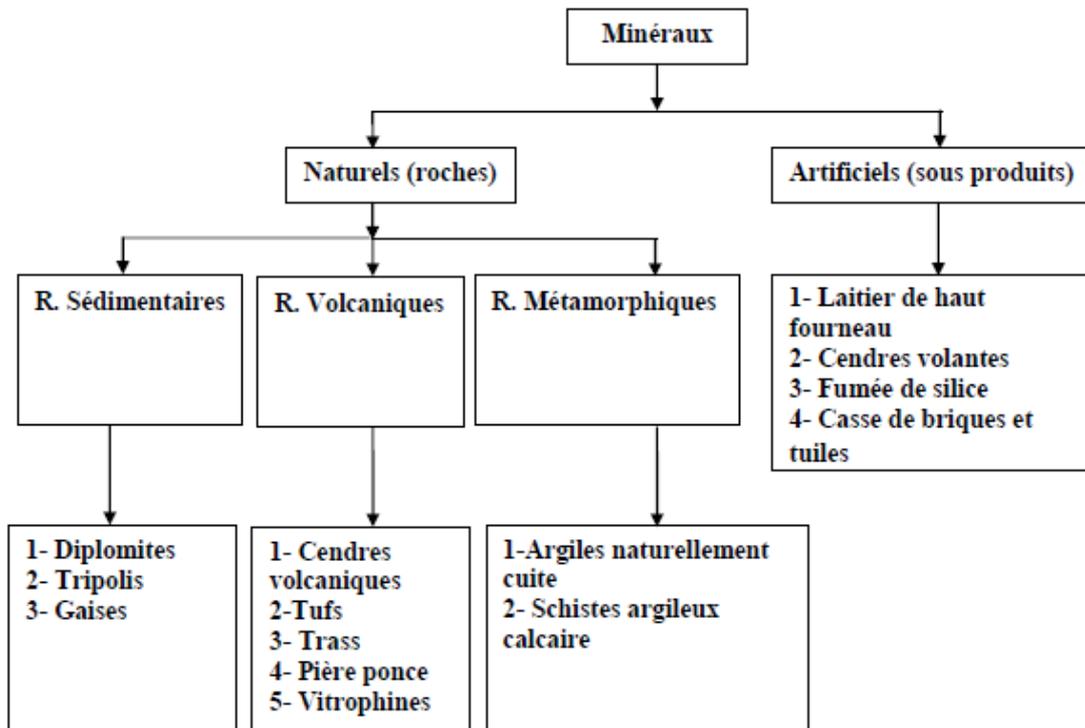


Figure I.9 : Origine des matériaux pouzzolaniques [Bessenouci, 2010].

I.3.1.2.1.2 Cendres volantes

Les cendres volantes sont le résidu finement divisé résultant de la combustion de la houille pulvérisée, dans les centrales thermiques. La première utilisation des cendres volantes comme matériau pouzzolanique a débuté aux USA en 1937.

On définit trois types de cendres volantes, en fonction de leur teneur en oxyde de calcium (CaO). Les cendres volantes qui présentent des teneurs en CaO inférieures à 8%, celles allant de 8% à 20% et celles supérieures à 20%. Le constituant majeur est une phase vitreuse formée de silice et d'alumine de 50 à 90% [Bouzoubaân, 2005].

I.3.1.2.1.3 Les argiles calcinées

L'argile calcinée est utilisée dans les constructions en béton conventionnel, tout comme dans le cas des autres pouzzolanes. Elle peut être utilisée en remplacement partiel du clinker ou de ciment [Steven H et al, 2004]. Parmi les argiles utilisées pour l'obtention des pouzzolanes artificielles on cite: la muscovite, l'illite, le schiste et la kaolinite. Le métakaolin est une poudre de grande surface spécifique obtenue par calcination-broyage ou broyage-calcination d'une argile composée majoritairement de kaolinite. Le métakaolin est constitué principalement de particule de silicate d'alumine amorphe ayant des propriétés

pouzzolaniques, il est composé essentiellement de silice SiO_2 et alumine Al_2O_3 réactifs. Les températures de calcination pour le métakaolin sont comprises entre 600 °C et 850 °C suivant le degré d'ordre de la kaolinite. Il se produit une réaction de déshydroxylation du matériau avec une destruction de la structure cristalline initiale conduisant à une nature amorphe du matériau. Le métakaolin se présente sous forme pulvérulente ou sous forme de suspension [NF P18-513].

I.3.1.2.1.4 Fumée de silice

La fumée de silice est un sous-produit de la fabrication du silicium obtenu à partir de quartz de grande pureté et de charbon dans un four à arc [TaylorH, 1990]. Les particules de la silice sont principalement composées de silice amorphe (>85%) et présentent des propriétés pouzzolaniques. Elles permettent aussi de compléter la granulométrie des ciments et ainsi d'améliorer la compacité du matériau durci et donc sa résistance mécanique [DRE, 98]. La fumée de silice représente dans ce groupe l'activité la plus importante, parce qu'elle possède la plus faible part cristalline et la plus grande surface spécifique.

I.3.1.2.2 Pouzzolane naturelle

C'est un produit composé essentiellement de silice, d'alumine et d'oxyde de fer ayant naturellement des propriétés pouzzolaniques. La pouzzolane naturelle peut être d'origine volcanique: verre volcanique, ponce, rhyolite, tufs, zéolite ou d'origine sédimentaire: terre à diatomées [Kittel, 1972].

I.3.1.2.2 .1 Verre volcanique

Il y a lieu de citer les pouzzolanes des roches pyroclastiques meubles ou à faible cohésion provenant des éruptions volcaniques. Ce type de roche se trouve dans un état vitreux ou du moins sous une forme d'instabilité ou de réactivité qui les rend sensibles à l'attaque par l'hydroxyde de calcium. On mentionne à titre d'exemples : pouzzolane de SANTORIN, de BALCOL en Italie et de SHIRASHU au Japon.

I.3.1.2.2 .2Tufs volcaniques compacts

Elles sont différentes des pouzzolanes de type verre volcanique. Ce sont les mêmes roches, mais ayant subi des transformations chimiques. L'altération du verre volcanique dans des conditions hydro-thermiques se traduit par la formation des minéraux zéolitiques de composition chimique variable. Ce genre de pouzzolane se distingue par une texture dure et compacte.

I.3.1.2.3 L'effet des additions minérales pouzzolaniques sur les matériaux cimentaires

Les additions minérales engendrent des modifications significatives sur les propriétés des matériaux cimentaires aussi bien à l'état frais qu'à l'état durci. Les mécanismes à l'origine de ces modifications paraissent particulièrement complexes, cependant plusieurs études récentes [A. Bessa-Badreddine, 2004 ; G. Salim et al, 2012] s'accordent pour distinguer trois principaux effets des additions minérales pouzzolaniques :

- 1- un effet granulaire favorable ou défavorable qui conduit à l'amélioration ou non de la compacité du mélange et des performances mécaniques du matériau durci.
- 2- un effet physico-chimique qui agit sur l'évolution de l'hydratation au cours de la prise et du durcissement ainsi que sur les propriétés physiques des matériaux cimentaires durcis.
- 3- un effet chimique lié à la composition minéralogique des additions et concerne leur capacité pouzzolanique à réagir avec l'eau et les constituants hydratés du ciment pour former de nouvelles phases minérales qui peuvent contribuer à l'évolution des résistances mécaniques au même titre que les produits hydratés du ciment.

Les propriétés physiques, les résistances mécaniques et les performances de durabilité des matériaux cimentaires avec additions minérales dépendent de l'abondance et du caractère favorable ou défavorable des trois effets ci-dessus.

I.3.1.2.3.1 Effet des additions minérales pouzzolaniques sur les propriétés du matériau cimentaire à l'état frais

I.3.1.2.3.1.1 La rhéologie

Les additions minérales pouzzolaniques les plus couramment utilisées sont la fumée de silice, les cendres volantes, le métakaolin, la poudre de verre, le sable de dune broyé, etc... Ces ajouts agissent plus ou moins favorablement sur les caractéristiques à l'état frais des matériaux cimentaires. Cet effet favorable ou défavorable dépend de plusieurs facteurs tels

que la morphologie, la surface texturale, la distribution granulaire et le potentiel zéta des particules d'addition utilisées [S. Grzeszczyk et al, 1997]. En effet, lorsque les particules de l'addition ne modifient pas les frictions intergranulaires du mélange, le besoin en eau des formulations croît avec la teneur des additions lorsque les particules des additions sont de dimension submicronique (additions ultrafines). En revanche, le besoin en eau varie peu lorsque les particules des additions sont microniques (additions fines) [Bessa-BadreddineA, 2004 ; BoudchichaA, 2007]. Il ressort également de la littérature [Bessa-BadreddineA, 2004; Felekoglu B et al, 2006] que pour des surfaces spécifiques comparables, les additions de formes irrégulières présentent des besoins en eau plus importants que les additions de formes angulaires ou arrondies. Ainsi lorsque les grains de l'ajout sont très fins, ils remplissent la porosité du squelette granulaire et libèrent l'eau emprisonnée qui contribue à l'hydratation du mélange. Cependant, cela est conditionné par le fait que les particules de l'addition ne modifient pas les frictions intergranulaires du mélange.

I.3.1.2.3.1.2 Le temps de prise

L'ajout des additions minérales pouzzolaniques peut allonger ou retarder le temps de prise des ciments. En effet, lorsque l'ajout entraîne une diminution de la demande en eau, on peut observer une accélération de la prise. Une rapide réactivité de l'addition peut aussi être à l'origine de cette accélération. Par contre, lorsque l'addition augmente la demande en eau, on observe un retard de la prise. De plus, une lente réactivité peut causer un retard de prise.

I.3.1.2.3.2 Effet des additions minérales pouzzolaniques sur les propriétés du matériau cimentaire à l'état durci

I.3.1.2.3.2.1 La porosité accessible à l'eau

La porosité des matériaux cimentaires est considérée comme un indicateur de durabilité vu qu'elle gouverne la quantité et la rapidité de pénétration des agents agressifs dans les matériaux cimentaires. Elle dépend de la taille, de la distribution et de la continuité des pores.

L'effet des additions pouzzolaniques sur la porosité des matériaux cimentaires est très important et est très étudié dans la littérature. Il ressort que les ajouts influencent la porosité par effet granulaire à travers l'empilement des grains et la réaction pouzzolanique [Ramezani pour.A et al, 2012]. Les additions pouzzolaniques à lente réactivité tendent à

augmenter la porosité au jeune âge, mais aux âges plus avancés, elles peuvent l'améliorer [ÇolakA, 2003]. Les additions à réaction rapide diminuent la porosité des matériaux cimentaires. Cela s'explique par une diminution de la taille des pores et une augmentation de la tortuosité due à la formation d'hydrates supplémentaires venant de la réaction pouzzolanique.

I.3.1.2.3.2.2 Le retrait

Le retrait est un phénomène causé par le départ d'eau retenue par tension superficielle dans les pores capillaires du ciment hydraté et la perte de l'eau physiquement absorbée des CSH [G.AppaRao, 2001]. L'affinement et la diminution du diamètre des pores avec l'ajout des additions pouzzolaniques occasionnent une tension capillaire qui génère un retrait de séchage. Le retrait endogène est quant à lui causé par la consommation de l'eau retenue dans les pores capillaires par le processus d'hydratation. L'effet des additions pouzzolaniques sur le retrait présente un réel intérêt et a fait l'objet de plusieurs études dans la littérature. Une augmentation du retrait peut générer une importante fissuration et compromettre la durabilité à long terme des ouvrages en matériaux cimentaires.

Il ressort des travaux antérieurs que les additions à forte réactivité pouzzolanique (fumée de silice) occasionnent une augmentation du retrait au jeune âge par rapport au mélange sans ajout [AppaRaoG, 2001]. La réaction pouzzolanique et le mécanisme d'affinement de la taille des pores sont principalement responsables de l'augmentation du retrait au jeune âge. À long terme, l'ajout de la fumée de silice n'affecte pas significativement le retrait.

I.3.1.2.3.2.3 La résistance à la compression

L'analyse de la revue bibliographique montre que les matériaux pouzzolaniques ont des vitesses de réaction différentes les uns par rapport aux autres. Cela se manifeste par un développement plus ou moins rapide de la résistance à la compression.

Les principaux facteurs affectant la contribution des additions pouzzolaniques dans la résistance à la compression sont: (1) l'effet granulaire, (2) l'effet de dilution et (3) la réaction pouzzolanique de l'addition avec la portlandite [S. Wild et al, 1996]. L'effet granulaire et la réaction pouzzolanique affectent positivement, contrairement à l'effet de dilution.

I.4 La diatomite

La diatomite, ou Kieselguhr, est une roche sédimentaire de couleur claire (Figure I.10), formée par l'accumulation de restes fossiles de diatomées qui sont des algues unicellulaires avec des parois de silice [Benayache S, 2020]. La membrane cellulosique de leur cellule, la frustule, capte la silice dissoute dans l'eau et s'en imprègne. Une des conditions principales de formation des frustules est la présence d'eau riche en silice solubilisée. Il existe plusieurs espèces de diatomées (Figure I.11) qui ont des frustules de formes et de structures variées. Ces frustules sont constituées de silice faiblement cristallisée et associée à des composants organiques [Gold.C, 2004]. Les principaux dépôts datent de 20 millions d'années et se trouvent dans plusieurs régions du monde comme la Chine, l'Allemagne, le Danemark, la Russie, l'Algérie, l'Argentine, la France et le plus important gisement connu est situé en Californie aux États-Unis.



Figure I.10: La diatomite brute.



Figure I.11 : Quelques espèces de diatomées.

I.4.1 Structure de la diatomite

La diatomite est principalement composée de silice amorphe [AksakalE.L et al, 2012]. La structure physique, qui est tout à fait complexe, est formée d'un agrégat de fines particules perforées. Elle contient de nombreux pores fins, cavités et des canaux [Şan O et al, 2009] [Figure I.12]. Les propriétés importantes des diatomites sont liées à leur structure physique.

Etant donné que la diatomite est un matériau vraiment poreux, (elle contient 80-90% pores) [AksakalE.L et al, 2012] elle a une combinaison unique des propriétés physique et chimique telles que la faible densité, la grande surface spécifique, la grande capacité d'adsorption et l'inerte chimique [Şan O et al, 2009;EdizN et al, 2010;Liu D et al 2013]. Elle est insoluble dans l'eau et elle est extrêmement stable dans les conditions ambiantes [G. Sheng et al, 2008]. Autres propriétés intrinsèques sont, une conductivité thermique faible et une température de fusion élevée [Şan O et al, 2009].

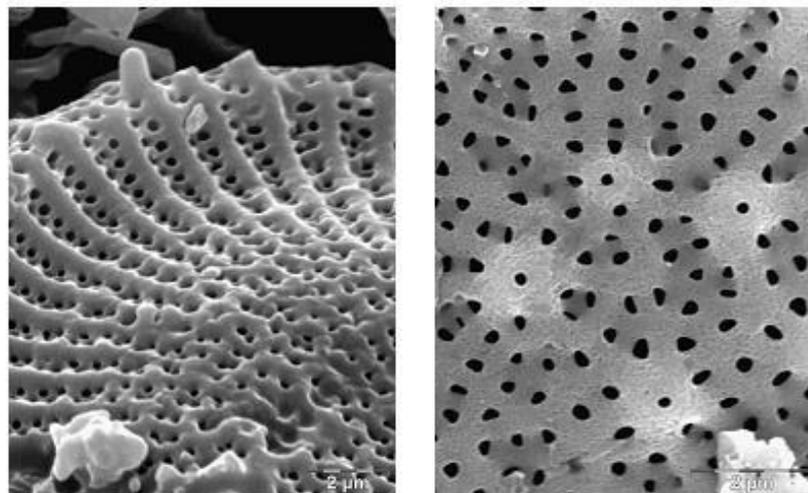


Figure I.12: structure de la diatomite[Vasconcelos et al., 2000].

I.4.2 Utilisation de la diatomite

Les caractéristiques naturelles des diatomites telles que la porosité, la faible densité et la forte inertie chimique. Ces propriétés excellentes lui confèrent une large gamme d'application industrielle. La diatomite peut être utilisée dans la purification des eaux potables, comme agent de filtration pour toute sorte de liquides des industries chimiques, pharmaceutiques et alimentaires notamment pour la filtration d'eau et l'huile, afin d'enlever les bactéries. De plus, ce matériau peut être utilisée comme un absorbant des pesticides en milieux poreux, dans la fabrication de quelques sirops pharmaceutiques. Leur grande surface

spécifique, leur rigidité et leur microstructure ont permis le développement de nombreuses applications comme support de catalyseur pour plusieurs réactions, abrasive, isolantacoustique, catalyseur et matériaux de construction légers pour le stockage d'énergie thermique [Inchaurrondo et al., 2016 ; Jeong et al., 2013]. Une grande capacité d'absorption et une faible masse volumique sont mises à profit dans le domaine des bétons pour des absorbants industriels, ainsi que pour le nettoyage des sols et l'absorption des graisses. C'est une source de nanomatériaux naturels à faible coût en raison de sa disponibilité en grandes quantités à partir de minéraux de diatomite fossilisés [Benayache S, 2020].

L'étude de l'utilisation de la diatomite, une pouzzolane naturelle, pour la fabrication du ciment, a attiré l'attention de plusieurs chercheurs. Stamatakis et al. [Stamatakis et al, 2003] ont remarqué que l'amélioration de la résistance mécanique a augmenté en fonction de l'augmentation de l'addition de la diatomite (de Grèce, de Hongrie et de Roumanie) et de la teneur en silice réactive. De plus, Fragoulis et al. [Fragoulis D et al, 2005] ont constaté que l'ajout de diatomite, en raison de la teneur en silice réactive, jouait un rôle important dans l'augmentation de la résistance.

Chapitre II

Matériaux et Méthodes

Chapitre II

Matériaux et Méthodes

Dans ce chapitre sont présentés les matériaux utilisés, les conditions d'élaboration des ciments, et les différentes techniques de caractérisation employées pour déterminer les caractéristiques physico-chimiques et les propriétés mécaniques du ciment.

II.1 Elaboration du ciment

II.1.1 Matériaux de départ

Les matériaux utilisés dans ce travail sont : le clinker, le gypse, le sable normalisé et la diatomite. Le clinker, le gypse et le sable normalisé sont obtenus de la cimenterie Hdjar-Soud (Skikda), du groupe Industriel des Ciments d'Algérie (GICA). Tandis que la diatomite est obtenue du gisement de Sig de la wilaya de Mascara.

II.1.1.1 le clinker

Le clinker est obtenu par voie sèche et cuisson à 1450°C dans le four rotatif, puis refroidi à l'air. A la fin il se présente sous forme de granulats de dimensions variés entre 07cm et 02 cm (*Figure II.1*). Sa composition chimique et minéralogique sont présentées dans les *Tableaux II.1* et *II.2*, respectivement.



Figure II.1 le clinker.

Tableau II.1 : Composition chimique du clinker.

Composants	Taux (%)
CaO	65,5
Al ₂ O ₃	5,74
Fe ₂ O ₃	3,79
SiO ₂	22,02
MgO	1,15
Na ₂ O	0,19
K ₂ O	0,77
SO ₃	0,21
CaOlibre	0,30
PAF	0,30

Tableau II.2 : Composition minéralogique du clinker.

Phases minéralogiques	Taux (%)
C ₃ S	55,85
C ₂ S	21,02
C ₃ A	8,80
C ₄ AF	11,53

Le clinker est produit dans cette filiale cimentaire à partir de deux constituants : le calcaire et l'argile.

- **Le calcaire**

Provenant de la carrière située à Djabel Safia (Daira de Benazzouz) à une distance de 8 Km de l'usine, reliant la cimenterie par des transporteurs. Elle s'étale sur une superficie de 162 ha, les réserves géologiques exploitables sont estimées à plus de 150 millions de tonnes, dont sa qualité est caractérisée par un calcaire pur et homogène. Le calcaire est extrait par abattage en grande masse au moyen d'explosif.[www.schs.dz]

- **L'argile**

Provenant de la carrière située à Oued El-kebir (commune de Aincharchar) à une distance de 4 Km de l'usine. Reliant l'usine par route servant au transport de l'argile par camion. Sa superficie est de 72 ha, elle renferme des réserves estimées à plus de 06 millions de tonnes. L'argile est extraite par ripage à l'aide d'une pelle mécanique, ensuite formée en tas, chargée sur camions à l'aide de chargeuse pour être acheminée vers l'usine.[www.schs.dz]

II.1.1.2Le gypse

Le gypse, dénommé aussi gypsite, ou pierre à plâtre, est une roche tendre saline ou une évaporite commune, voire abondante, entièrement cristallisée, composée principalement du minéral gypse, un sulfate doublement hydraté de calcium, décrite par la formule $\text{CaSO}_4 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ et qui constitue le premier fin dépôt dans les marais salants. Elle possède un domaine de stabilité assez étendu, mais en général dans des conditions de haute température et de migration aisée d'eau, cède sa place à l'anhydrite, plus dense et plus dure. Sa texture cristalline est en général moyenne à fine, elle peut être granulaire à fibreuse.[www.granu-est.dz]

L'industrie de la construction utilise à la fois le naturel et les formes synthétiques de gypse dans la fabrication du ciment Portland, bien que la quantité de gypse utilisé dans le mélange représente un faible pourcentage du volume de tous les ingrédients, le gypse a des fractions importantes. L'addition de gypse au clinker a pour but de régulariser la prise du ciment, notamment de ceux qui contiennent des proportions importantes d'aluminate tricalcique. Grâce à ce gypse, la prise du ciment, c'est-à-dire le début de son durcissement, s'effectue au plus tôt une demi-heure après le début de l'hydratation. Sans gypse, la prise serait irrégulière et pourrait intervenir trop rapidement. Le gypse utilisé dans notre étude provient de l'unité les lacs (GRANU EST) située dans la wilaya d'Oum Bouaghi à l'est Algérien. La composition chimique du gypse utilisé (*Figure II.2*) est illustrée dans le *Tableau II.3*.

Tableau II.3 : Composition chimique du gypse.

<i>Composants</i>	<i>Taux (%)</i>
<i>CaO</i>	<i>29.18</i>
<i>Al₂O₃</i>	<i>3.89</i>
<i>Fe₂O₃</i>	<i>1.78</i>
<i>SiO₂</i>	<i>9.78</i>
<i>MgO</i>	<i>1.97</i>
<i>Na₂O</i>	<i>0.05</i>
<i>K₂O</i>	<i>0.53</i>
<i>SO₃</i>	<i>34.07</i>
<i>PAF</i>	<i>18.32</i>



Figure II.2 : Le gypse.

II.1.1.3le sable

Le sable normalisé CEN (ISO) est un sable naturel, siliceux notamment dans ses fractions les plus fines. Il est propre, les grains sont de forme généralement isométrique et arrondie. Il est séché, criblé et préparé dans un atelier moderne offrant toutes garanties de qualité et de régularité.

Le sable est conditionné en sachets de polyéthylène (*Figure II. 3*) contenant chacun 350 ± 5 g. Les livraisons se font à l'unité, carton de 16 sachets pesant 21.6 kg. Egalement sur palette de 2 à 54 cartons, protégés par une housse en polyéthylène (transport routier) ou en carton renforcé (transport maritime). Le *Tableau II.3* montre la composition chimique du sable normalisé utilisé.



Figure II.3 : Sable normalisé.

Tableau II.4 : composition chimique du sable normalisé.

<i>Constituants</i>	<i>Taux (%)</i>
CaO	0.99
Al ₂ O ₃	1.90
Fe ₂ O ₃	0.00
SiO ₂	97.68
MgO	0.04
Na ₂ O	0.08
K ₂ O	0.59
SO ₃	0.00

La composition granulométrique déterminée par tamisage est conforme aux exigences des normes EN 196-1 et ISO 679.

Tableau II.5 : Composition granulométrique du sable normalisé [www.standard-sand.com].

Tamis ouverture des mailles (mm)	Refus cumulés(%)
0.08	99±1
0.16	87±5
0.50	67±5
1.00	33±5
1.60	07±5
2.00	0

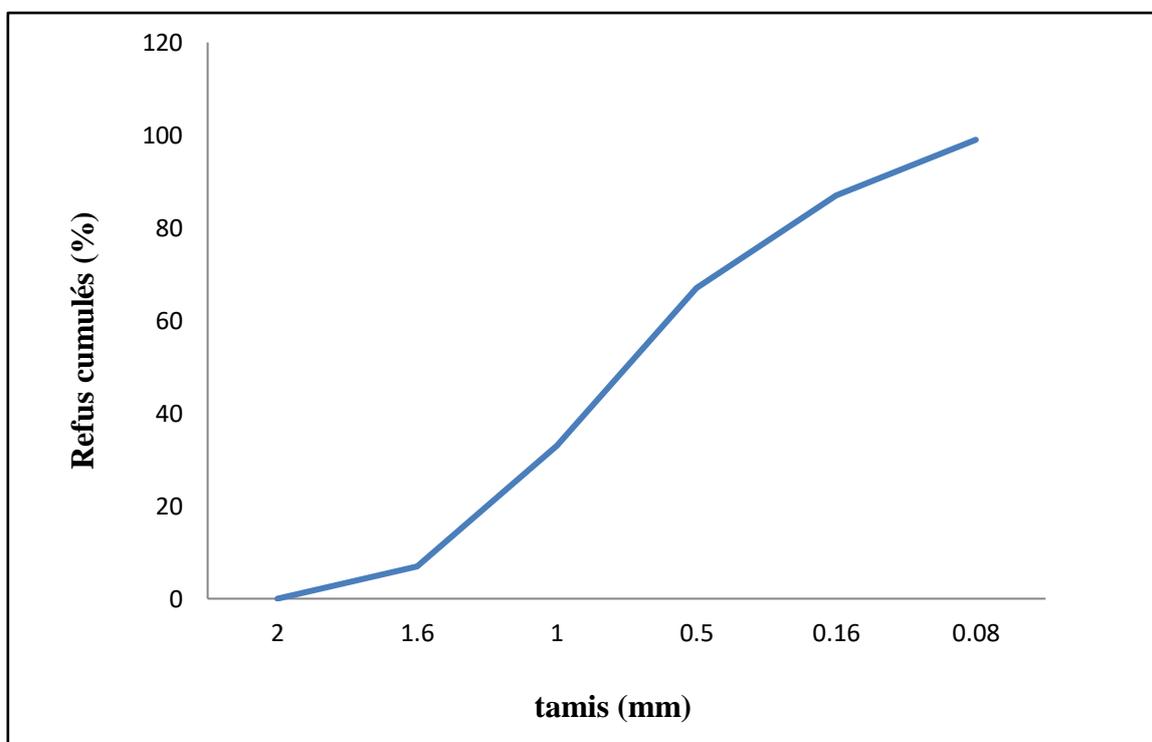


Figure II.4 : courbe granulométrique du sable normalisé.

II.1.1.4 La diatomite

La diatomite (*Figure I.5*) a été obtenue du gisement de Sig situé dans la Wilaya de Mascara, à l'ouest Algérien. Elle a été séchée dans une étuve à 105°C pendant 24 heures pour éliminer l'humidité.



Figure II.5 : Poudre de diatomite.

II.2 Méthodes expérimentales

Dans cette étude, les essais sont effectués sur la pâte de ciment et sur le mortier normal. Le choix du mortier se justifie en outre par le fait que la classe de résistance du ciment est déterminée par l'essai de compression sur le mortier normalisé. La pâte à base de ciment et de diatomite permet d'étudier plus finement les interactions mises en jeu dans la matrice cimentaire.

Pour ces deux corps d'épreuve, nous étudions cinq formulations différentes. Une formulation témoin à base de CEM I 42,5 (95% clinker + 5% en poids gypse) et quatre formulations d'étude préparées en effectuant une substitution massique partielle du clinker par la poudre de diatomite avec différents taux (5 %, 10 %, 15 %, 20 % en poids) et en gardant le gypse à 5 % en composition.

II.2.1 Le broyage

La qualité de chaque analyse de produit dépend de la qualité de la préparation d'échantillons. Il est d'autant plus important de coordonner précisément les différents paramètres lors du broyage. Ce paramétrage est en fonction de toute une série de différentes

propriétés du matériel de l'échantillon telles que : la densité, la dureté, la taille initiale, la quantité d'échantillon, la durée de broyage, la granulométrie finale désirée, l'abrasion des garnitures de broyage et la sensibilité à la température ou l'humidité résiduelle. Les constituants du ciment ont été séchés à une température de 105°C pendant 24 h avant d'être utilisés. Le clinker et le gypse ont été broyés, après être mélangés, avec un broyeur à billes de capacité de 10kg (Figure II.6). Ce type de broyage a été choisi afin de rapprocher des conditions industrielles.

Le ciment témoin nommé CEMI a été élaboré à partir de clinker et de gypse selon le rapport 95%:5% en poids. Les échantillons de ciment ont été préparés en effectuant une substitution massique partielle du clinker par la poudre de diatomite avec différents taux (5 %, 10 %, 15 %, 20 %) et en gardant le gypse à 5 % en composition. Les échantillons sont appelés ciment C5, C10, C15 et C20, respectivement.



Figure II.6 : Broyeur à billes.

II.2.2 Le tamisage

Le tamisage est une opération nécessaire pour le contrôle de la finesse du ciment. La finesse de nos échantillons a été contrôlée à l'aide d'une tamiseuse Alpine modèle (200 LS-N) (Figure II.7). La finesse est déterminée par rejet sur tamis 50 µm. Après l'obtention de la finesse désirée on a passé toutes les quantités dans un tamis de 200 µm.



Figure II.7: Tamiseuse à jet d'air ALPINE.

II.2.3 les masses volumiques

II.2.3.1 Masse volumique absolue

La masse volumique absolue des échantillons du ciment a été réalisée avec un pycnomètre (densimètre le Chatelier) selon la norme [NF EN 196-6] et [NA 231]. Elle est effectuée à partir de deux mesures dont le principe de l'essai est de remplir le volumétre d'alcool à l'aide d'un entonnoir à long col jusqu'à la lecture $N_0 = 0$ puis introduire la quantité de 64 g de ciment et laisser l'ensemble se reposer et noter le niveau N_1 (**Figure II.8**).



Figure II.8 : pycnomètre Le Chatelier.

II.2.3.2 Masse volumique apparente

Cet essai doit être réalisé trois fois selon la norme [NF EN 196-6] comme suit :

- Peser une mesure de 1 dm³ vide (M0) ;
- Verser le ciment au travers de l'entonnoir jusqu'à refus (**Figure II.9**);
- Araser et peser (M1) ;
- La masse de ciment est: M1 - M0 ;
- Connaissant la masse de ciment et le volume (V) du récipient calibré, on peut calculer la masse volumique apparente du ciment (ρ_a) comme suit :

$$\rho_a = (M1 - M0) / V \quad (II.1)$$



Figure II.9 : Mesure de la masse volumique apparente.

II.2.4 Surface spécifique Blaine

La surface spécifique Blaine (SSB) permet de mesurer la finesse d'un ciment qui est un paramètre de contrôle important pendant sa production. Le principe de la méthode Blaine consiste à mesurer le temps de passage d'une certaine quantité d'air à travers un lit poudre d'une hauteur connue. La surface spécifique Blaine des échantillons est mesurée selon les normes [NA231/2006] et [EN 196-6] à l'aide d'un perméabilimètre de Blaine.



Figure II.10 : Mesure de la surface spécifique de Blaine.

II.2.5 Consistance normalisée et temps de prise

II.2.5.1 Consistance normalisée

La consistance de la pâte caractérise la fluidité du ciment. La pâte de ciment est composée de ciment (C) et d'eau (E). On définit souvent le rapport E/C ou C/E qui permet d'obtenir une pâte de consistance normalisée. Pour déterminer ces rapports on effectue l'essai de consistance avec l'appareil de Vicat (**Figure II.11**) selon la norme **EN-196-3**. On mesure l'enfoncement qui est en fonction de la consistance de la pâte. On parle de consistance normalisée lorsque l'enfoncement (d) est dans l'intervalle de 4 mm à 7mm Si d n'est pas atteint, il convient de modifier les rapports C/E ou E/C afin d'obtenir la consistance normale.



Figure II.11 : Appareil Vicat.

II.2.5.2 Le temps de prise

L'objectif de l'essai de prise est de déterminer le début et la fin de prise des pâtes de ciment. Le temps de prise a été effectué suivant la norme [EN 196-3] et a été mesuré à l'aide d'une aiguille de Vicat automatique qui permet de suivre dans le temps l'évolution de la consistance d'une pâte de consistance normalisée.

Pour cela, une pâte de consistance normalisée a été préparée et a été rapidement introduite dans le moule tronconique posé sur une plaque de verre, sans tassement ni vibration excessifs. L'excès de mortier est retiré avec une truelle et mouvement de va-et-vient effectué avec une truelle maintenue perpendiculairement à la surface supérieure du moule. L'ensemble est placé sur la platine de l'appareil de Vicat et on a démarré les mesures. Le moment, mesuré à partir du début du malaxage et le moment où l'aiguille s'arrête à une distance d est appelé «

temps de début de prise ». Le « temps de fin de prise » est celui au bout duquel l'aiguille ne s'enfonce plus que de 0,5 mm.



Figure II.12 mesure de début et fin de prise

II.2.6 Essai de stabilité du ciment

L'essai de stabilité permet de s'assurer que le ciment ne contient pas de substances susceptibles de provoquer une expansion dangereuse au cours du temps. Les constituants du ciment qui sont susceptibles de générer une expansion sont le gypse ajouté au moment du broyage afin de régulariser la durée de prise, la chaux libre et la magnésie libre. Selon la norme [EN 197-1], l'expansion des ciments ne doit pas dépasser **10 mm**. L'essai de stabilité a été effectué suivant la norme [EN 196-3] [46]. Il consiste à confectionner une pâte de consistance normalisée, qui est introduite dans le moule de Chatelier. Après remplissage, le moule est conservé 24 h dans une salle à un taux d'humidité de $100\% \pm 5\%$ et une température de $20^{\circ}\text{C} \pm 2^{\circ}\text{C}$. Au bout de ce temps, l'écartement A entre les pointes des aiguilles est mesuré à 0,5 mm près. Le moule est alors entreposé dans le bain d'eau à 20°C qui est porté à ébullition pendant $3 \text{ h} \pm 5 \text{ min}$. Soit B l'écartement entre les pointes des aiguilles lorsque le moule, après refroidissement, est revenu à la température de 20°C . La stabilité S est caractérisée par la valeur B-A exprimée en mm à 0,5 mm près.

$$S(\text{mm}) = B - A \text{ (II.2)}$$



Figure II.13: Moule à aiguille Le Chatelier.

II.2.7 Essai de la perte au feu

On détermine la perte au feu par calcination de l'échantillon d'un ciment selon la norme NF EN 196-2 [NF EN 196-2] à une température d'environ $950 \pm 25^\circ\text{C}$. A l'issue de cet essai,

- l'eau et CO_2 se disparaissent de l'échantillon.
- Oxydation partielle des éléments qu'y présentent.
- Une correction de la perte au feu est nécessaire pour lever toute influence due à l'oxydation.

Cet essai, s'effectue avec une masse du ciment de $1,00 \pm 0,05$ g, qu'il faut mettre dans un récipient et laisser dans le four pendant 15 min. Après son refroidissement, à température ambiante, on pèse sa masse de nouveau. La perte au feu observée est calculée par la formule suivante :

$$L = [(m_i - m_f) / m_i] * 100 \quad (\text{II.3})$$

où

m_i est la masse initiale (g) et m_f est la masse finale (g).



Figure II.14 : Four à calcination

II.2.8 Mesure de la résistance mécanique

Les essais sont effectués sur le mortier normal. Le choix du mortier se justifie en outre par le fait que la classe de résistance du liant est déterminée par l'essai de compression sur le mortier normalisé conformément à la norme [NA 234].

Le mortier est confectionné suivant les rapports massiques d'un mortier normal classique, (sable/liant = 3, eau/liant = 0,5), pour toutes les formulations. Un malaxeur électrique de capacité 5 litres est utilisé pour la confection des mortiers selon la procédure suivante:

- le ciment, le sable sont introduits dans le malaxeur ;
- un malaxage à sec de 2 minutes est réalisé ;
- un arrêt de quelques secondes permet l'introduction de toute l'eau mélangée ;
- – un malaxage de 2 minutes est de nouveau effectué.

Le mortier ainsi confectionné est introduit dans les moules (soit 40x40x160 mm³) en deux couches. Après l'introduction de chaque couche, un appareil à chocs permet de donner 60 coups à l'éprouvette pour un bon serrage. Ces éprouvettes sont démoulées 24 h après le coulage et conservées en cure humide durant 2, 7 et 28 jours à la température ambiante avant d'être analysées.

II.2.8.1 La résistance à la flexion et à la compression

Les essais de flexion et de compression sont réalisés sur des éprouvettes prismatiques conformément à la norme [NF EN 196-1]. Les éprouvettes de dimension 40x40x160 mm³ sont d'abord soumises à un essai de flexion 3 points et les demi-éprouvettes obtenues sont testées en compression jusqu'à la rupture. L'essai de flexion est effectué sur trois éprouvettes de chaque formulation et les six demi-éprouvettes obtenues sont alors testées en compression. Ces essais mécaniques sont réalisés sur les éprouvettes en mortier à différentes échéances de 2, 7 et 28 jours et ils ont été effectués avec une presse hydraulique (**Figure II.16**)



Figure II.16 : Presse hydraulique.

II.2.9 Mesure du retrait

Le retrait est par définition la diminution d'une ou plusieurs dimensions d'un matériau par suite de solidification, de refroidissement ou de transformation chimique. Dans le cas du béton ou du mortier, le retrait qui se produit en l'absence de charge appliquée est dû à un départ d'eau en interne (par transformation, diffusion...) et/ou en externe (évaporation, séchage...). On distingue différents types de retrait à savoir le retrait chimique, le retrait endogène, le retrait thermique et le retrait de dessiccation.

La mesure de retrait a été effectuée selon la norme [NA 440]. Des éprouvettes de mortier 40x40x160 mm³ sont confectionnées et conservées dans une salle à 20°C et 100% d'humidité. Vingt-quatre heures après la confection des mortiers, les éprouvettes sont démoulées et les mesures commencent avec des lectures assez rapprochées au départ qui deviennent plus espacées avec le temps.

Tous les échantillons sont placés dans une chambre climatisée ($T = 20^{\circ}\text{C} \pm 1$, $\text{HR} = 50\% \pm 5$) où les mesures sont effectuées à l'aide d'un retractomètre équipé d'un comparateur permettant de réaliser des mesures avec une exactitude inférieure ou égale à 0,005 mm. Une tige étalon de 160 mm de longueur permet de régler le zéro du retractomètre. Cette tige est en Invar de façon à ce que les variations de température qu'elle peut connaître au cours de la manipulation n'entraînent pas de modification appréciable de sa longueur. La déformation de retrait (ϵ) est déterminée par la formule suivante :

$$\epsilon_{\text{retrait}} = \Delta L / L \quad (\text{II.4})$$

avec $\Delta L = l_t - l_0$ (II.5)

dont ΔL est mesuré à 24 heures, 3 jours, 14 jours et 28 jours.

Où l_0 correspond à la mesure de référence, soit la longueur mesurée lors de la première échéance, l_t est la mesure relevée à un instant t et L est la longueur initiale de l'éprouvette entre les faces des deux plots de mesure en contact avec le mortier.

II.2.10 Absorption capillaire

Les pores capillaires ont un rayon compris entre 0,01 et 100 μm et correspondent aux espaces de la matrice cimentaire non comblés par les hydrates. Ils sont initialement occupés par l'eau en formant un réseau continu. Ils occupent la plupart du volume de vide dans le matériau et conditionnent les mécanismes de transfert. Leur volume diminue progressivement au cours de l'hydratation. La réaction pouzzolanique qui engendre la formation d'une quantité plus importante de C-S-H, comble également une partie de cette porosité capillaire.

L'absorptivité est définie comme un transfert des liquides dans un matériau poreux dû à des tensions de surface dans les capillaires. L'absorption se fait habituellement en deux phases. Une première phase correspondant à l'absorption initiale qui désigne la période de remplissage des plus gros capillaires, et une deuxième phase désignant la période de remplissage des capillaires les plus fins. Aussi, plus le réseau poreux n'est fin, plus la cinétique d'absorption et par conséquent le coefficient d'absorption sont faibles.

L'essai d'absorption capillaire mesure le taux d'absorption d'eau par succion capillaire des éprouvettes de mortier, non saturées, mises en contact avec de l'eau sans pression hydraulique. Dans cette étude, l'essai est effectué selon la procédure AFPC-AFREM [AFPC AFREM/1997].

Les éprouvettes sont imperméabilisées sur leurs faces latérales à l'aide de silicone et leurs masses initiales sont mesurées. Elles sont ensuite immergées dans l'eau sur une hauteur maximale de 5 mm à l'aide de cales. Le récipient (**Figure II.17**) dans lequel sont placées les éprouvettes est muni d'un couvercle pour éviter l'évaporation de l'eau. À chaque échéance, à savoir 0,25 ; 0,5 ; 1 ; 2 ; 4 ; 8 et 24 heures, les éprouvettes sont sorties du récipient, essuyées à l'aide d'une éponge humide, pesées, puis replacées dans le récipient. L'essai est terminé après 24 heures.



Figure II.17: L'essai d'absorption capillaire

Le coefficient d'absorption capillaire est défini par la relation suivante :

$$Ca_t(kg/m^2) = (M_x - M_0) / A \quad (II.6)$$

Où M_x est la masse de l'éprouvette à une échéance donnée (kg), M_0 est la masse initiale de l'éprouvette (kg) et A la section de l'éprouvette (m^2) en contact avec l'eau.

L'absorptivité est définie par la vitesse d'absorption par remontée capillaire, elle est obtenue par une régression linéaire de l'ensemble des mesures qui se trouvent dans un domaine d'évolution linéaire du coefficient d'absorption Ca_t généralement entre 1 et 8 heures. L'absorptivité est donnée par l'équation II.7:

$$Ca(kg \cdot m^{-2} \cdot h^{-1/2}) = (Ca_8 - Ca_1) / (\sqrt{8} - \sqrt{1}) \quad (II.7)$$

Avec Ca : est l'absorptivité ($kg/m^2/h^{1/2}$).

Ca_8 et Ca_1 : sont respectivement le coefficient d'absorption à 8 et 1 heures.

II.2.11 Essai de la chaux libre

Les teneurs de la chaux libre dans nos échantillons de ciment sont déterminés au laboratoire de la cimenterie de HdjarEssoud. La teneur en oxyde de calcium libre dans le ciment est déterminée par la méthode « Ethyle-Glycérine », basée sur l'interaction de la chaux non combinée dans le ciment avec la solution de glycérol alcool pour donner le glycérate de calcium qui est titré par une solution d'acétate d'ammonium (CH_3COONH_3).



Figure II.18 : Détermination de la chaux libre

II.3 Techniques de caractérisation

II.3.1 Diffraction des rayons X

La diffraction des rayons X est une technique non destructive, utilisée pour l'identification de phases cristallines dans un matériau. Elle est donc applicable aux minéraux, aux roches, et à tout autre matériau cristallisé. Les rayons X sont des ondes électromagnétiques qui interagissent avec le nuage électronique des atomes. Ils sont diffusés par chacun des atomes de la cible et interfèrent entre eux. Les interférences peuvent être constructives ou destructives. Pour que les ondes diffusées par les différents plans soient constructives et que l'intensité totale de l'onde diffusée soit importante il faut que la loi de Bragg soit vérifiée:

$$2d\sin\theta = n\lambda \quad (\text{II.8})$$

Où d est la distance réticulaire entre deux plans atomiques, θ est l'angle d'incidence des rayons X, λ est la longueur d'onde du rayonnement utilisé et n (nombre entier) est l'ordre de diffraction. Chaque espèce cristalline présente un ensemble de raies de diffraction dont la position et l'intensité correspondent à sa structure. Le diffractomètre utilisé est de type PanAlyticalEmpyrean, en utilisant la radiation $\text{CuK}\alpha_1$ de longueur d'onde $\lambda = 0,154056$ nm.

II.3.2 La Spectrométrie de fluorescence X, SFX

La spectrométrie de fluorescence X est une technique d'analyse élémentaire globale permettant d'identifier et de déterminer la plupart des éléments chimiques qui composent un échantillon. Cette technique peut être utilisée pour des matériaux très variés : minéraux, céramiques, ciments, métaux, huiles, eau, verres... sous forme solide ou liquide.

Selon la norme [EN 196-2], l'échantillon à analyser doit être comprimé sous forme de pastille puis cette pastille (**Figures II.19A et 19B**) est placée sous un faisceau de rayons X (**Figure II.19C**). Sous l'effet de ces rayons X, les atomes constituant l'échantillon passent de leur état fondamental à un état excité. L'état excité est instable, les atomes tendent alors à revenir à l'état fondamental en libérant de l'énergie, sous forme de photons X. Chaque atome, ayant une configuration électronique propre, va émettre des photons d'énergie et de longueur d'onde propres. C'est le phénomène de fluorescence X qui est une émission secondaire de rayons X, caractéristiques des atomes qui constituent l'échantillon. L'analyse de ce rayonnement X secondaire permet à la fois de connaître la nature des éléments chimiques présents dans un échantillon ainsi que leur concentration massique.



Figures II.19 : Les étapes de la spectrométrie par fluorescence.

II.3.3 Microscopie électronique à balayage (MEB)

Le microscope électronique à balayage (MEB), ou Scanning Electron Microscopy (SEM) en anglais, est l'un des appareils d'observation les plus puissants à l'heure actuelle. Il permet d'étudier la morphologie de la surface d'un matériau et de l'observer à l'échelle du nanomètre, où le matériau doit être conducteur et supporter le vide sans le polluer. Son principe est basé sur l'interaction d'un faisceau d'électrons avec la matière, où ce faisceau balaye la surface de l'échantillon. Le microscope électronique à balayage possède deux types de détecteurs selon les différents types d'électrons émis par l'échantillon: un détecteur d'électrons secondaires qui permet d'obtenir des informations sur la topographie et un détecteur d'électrons rétrodiffusés qui permet d'obtenir des informations sur la composition des échantillons analysés. L'observation morphologique des échantillons a été effectuée sur un microscope électronique à balayage modèle DSM-960 A Zeiss avec un grossissement qui varie de 4x à 300.000x.

Chapitre III

Résultats et discussions

Chapitre III

Résultats et discussions

Dans ce chapitre, nous présentons les résultats de la caractérisation des matériaux de départ et les ciments fabriqués. Les caractéristiques physiques de ces matériaux, à savoir la masse volumique, la surface Blaine, la consistance et la résistance mécanique sont évalués. L'optimisation des conditions d'élaboration du ciment a été étudiée en fonction du dosage de diatomite.

III.1 Caractérisation des matériaux de départ

III.1.1 Diatomite

La diatomite est une roche sédimentaire, siliceuse, poreuse et friable, formée par l'accumulation de squelettes de diatomées qui sont des plantes aquatiques unicellulaires à parois de silice et qui se trouvent sous forme de nombreuses espèces. Selon la classification minéralogique [Yuan et al ; 2013], la diatomite est classée comme opale-A, du fait de sa composition riche en silice amorphe hydratée ($\text{SiO}_2, n\text{H}_2\text{O}$). Dans l'état naturel, les diatomites renferment généralement de la calcite, de l'argile et quelque fois du sable, en plus de petites quantités d'oxydes [Bariana et al., 2013; Konuklu et al., 2015]. Les propriétés chimiques, physiques et le degré de pureté des diatomites varient d'un gisement à l'autre.

III.1.1.1 Analyse chimique

Les résultats de la caractérisation par fluorescence X, menés sur la diatomite brute sont présentés dans le **Tableau III.1**. Ils montrent une composition chimique comportant principalement de la silice (SiO_2), de l'oxyde de calcium (CaO), de l'alumine (Al_2O_3) et de faibles teneurs en MgO , MnO , TiO_2 , K_2O et Fe_2O_3 . La silice (SiO_2), l'oxyde de calcium (CaO)

et l'alumine sont présents dans la diatomite avec 60,71%, 16,25% et 7,90%, respectivement. Le caractère siliceux de la diatomite est confirmé par la teneur importante en silice. De plus, on remarque une grande perte au feu qui est dû à la déshydratation de la diatomite et au dégagement de composants organiques volatils.

Tableau III.1 : Composition chimique de la diatomite.

Constituants	SiO ₂	CaO	MgO	Al ₂ O ₃	MnO	TiO ₂	K ₂ O	Fe ₂ O ₃	PAF
Diatomite	60,71	16,25	0,40	7,90	0,04	0,25	1,05	2,17	13,65

Selon la composition chimique : $Al_2O_3\% + SiO_2\% + Fe_2O_3\% = 70,78\%$ (Tableau III.1), la diatomite est un matériau pouzzolanique. Cela veut dire que la diatomite utilisée dans notre travail a la possibilité de fixer la chaux libérée par le ciment lors de son hydratation.

III.1.1.2 Analyse par diffraction des rayons X

Le diffractogramme de rayons X de diatomite est présenté dans la Figure III.1. Les résultats montrent la présence d'une phase amorphe caractérisée par un halo et des phases bien cristallisées caractérisées par des pics de diffraction fins. Le halo correspond à la silice amorphe, tandis que les phases cristallisées correspondent au quartz, et la calcite (CaCO₃).

III.1.1.3 Analyse morphologique

La morphologie de la diatomite est montrée sur la Figure III.2. D'après la figure, on constate que la diatomite présente une diversité d'espèces de diatomées avec des morphologies de frustules uniques. Ces frustules qui présentent des formes différentes (pénale, tubulaire et circulaire), sont souvent brisées mais très bien conservées. De plus, les diatomées ont une microstructure et une porosité cellulaires. Cela indique que ce matériau est très poreux.

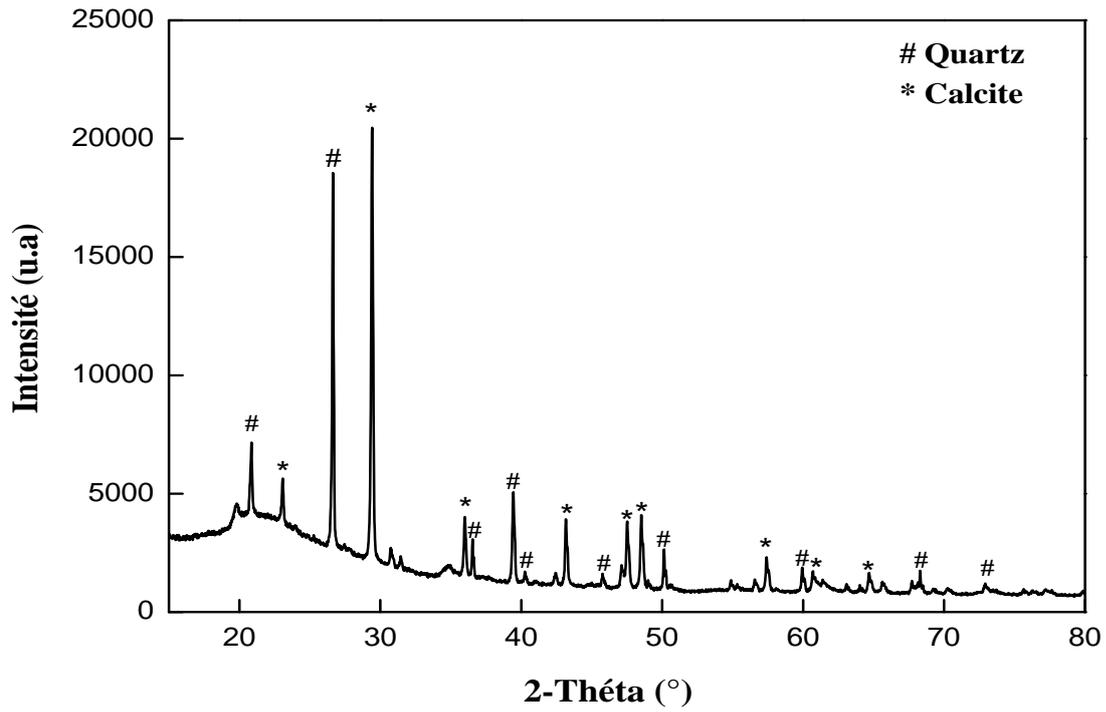


Figure III.1 : Diffractogramme X de la diatomite.

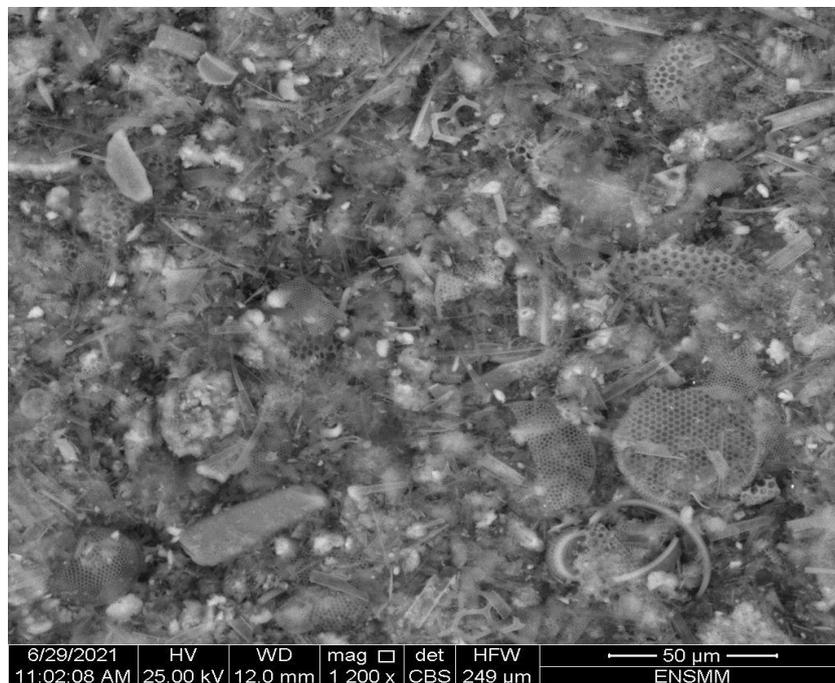


Figure III.2: Morphologie de la diatomite.

III.1.2 Le clinker

La composition chimique et minéralogique du clinker définit la qualité du ciment [Bastide, 1993]. Le clinker utilisé est fabriqué par la cimenterie Hadjr-Soud. Les principaux composés chimiques du clinker sont : CaO (65,95%), SiO₂ (22,02%), Al₂O₃ (5,74%) et Fe₂O₃ (3,79%) (**Tableau III.2**). En plus, d'autres oxydes à faibles proportions : MgO, K₂O, Na₂O et SO₃. Le Silicate tricalcique C₃S en très grande proportion dans le clinker (55,85%) représente l'élément actif des ciments, comme illustre le **Tableau III.3**, et confère des résistances maximales au cours terme de durcissement. Le Silicate bicalcique C₂S donne au ciment des résistances initiales moins élevées que le C₃S, mais développe des résistances mécaniques à long terme. L'aluminate tricalcique C₃A donne au ciment de très bonnes résistances mécaniques initiales à 2 jours de durcissement. L'aluminoferrite tétracalcique C₄AF donne au ciment des résistances faibles.

Tableau III.2: Composition chimiques du clinker.

Constituants (%)	CaO	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	SiO ₂	MgO	NaO ₂	K ₂ O	SO ₃	CaO libre	PAF
Clinker	65,95	5,74	3,79	22,02	1,15	0,19	0,77	0,21	0,30	0,30

Tableau III.3: Composition minéralogique du clinker (% en masse).

Phases minéralogiques	Taux (%)
C ₃ S	55,85
C ₂ S	21,02
C ₃ A	8,80
C ₄ AF	11,53

III.1.3 Le gypse

L'addition de gypse au clinker lors du broyage, a pour but d'inhiber l'hydratation des aluminates en évitant l'apparition de réactions chimiques précoces d'aluminate tricalcique (C₃A). Grâce à ce gypse, la prise du ciment s'effectue une demi-heure après le début de l'hydratation. Sans gypse, la prise serait irrégulière et pourrait intervenir trop rapidement. La composition chimique du gypse utilisé est montrée dans le **Tableau III.4**.

Tableau III.4:Composition chimiques du gypse.

Constituants (%)	CaO	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	SiO ₂	MgO	NaO ₂	K ₂ O	SO ₃	CaO libre	PAF
Gypse	29,18	3,89	1,78	9,78	1,97	0,05	0,53	34,07	-	18,32

III.1.4 Le sable

Le sable normalisé est le sable utilisé pour la confection des mortiers. Il joue un rôle important en réduisant les variations volumiques et les chaleurs dégagées. Sa composition chimique est illustrée dans le **Tableau III.5**.

Tableau III.5:Composition chimiques du sable normalisé.

Constituants (%)	CaO	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	SiO ₂	MgO	NaO ₂	K ₂ O	SO ₃	CaO libre	PAF
Sable normalisé	0,99	1,90	-	97,68	0,04	0,08	0,59	-	-	-

III.2 Caractérisation des échantillons du ciment à l'état anhydre

III.2.1 Analyse chimique

Les résultats de l'analyse chimique des ciments préparés sont présentés dans le **Tableau III.6**. Les constituants principaux sont la silice (SiO₂), l'oxyde de calcium (CaO), l'alumine (Al₂O₃) et l'oxyde de fer(Fe₂O₃), et d'autres oxydes comme MgO, Na₂O, K₂O et SO₃avec des pourcentages faible.

La variation des principaux composants (CaO, SiO₂ et Al₂O₃) des ciments élaborés avec le taux de substitution est présentée dans la **Figure III.3**. On a remarqué que la teneur en silice augmente avec le taux d'addition de la diatomite, alors que la teneur en CaO diminue. Les pourcentages des autres oxydes varient légèrement. L'augmentation de la teneur en silice est due au caractère siliceux de la diatomite.

Tableau III.6: Composition chimiques des échantillons de ciment.

désignations	CEMI	C5	C10	C15	C20
CaO (%)	64,56	60.67	59.98	58.27	55.61
Al ₂ O ₃ (%)	5,59	5.43	5.3	5.28	5.39
Fe ₂ O ₃ (%)	3.63	3.81	3.67	3.73	3.72
SiO ₂ (%)	21.08	22.86	26.1	29.4	33.48
MgO(%)	1.22	1.25	1.22	1.2	1.05
Na ₂ O(%)	0.17	0.17	0.18	0.2	0.22
K ₂ O(%)	1	0.92	0.88	0.88	0.65
Cl-(%)	0.004	0.02	0.028	0.0042	0.05
SO ₃ (%)	1.84	2.21	1.72	1.62	2.28
PAF(%)	0.27	0.27	0.26	0.23	0.18
TOTAL(%)	99.094	97.61	99.338	100.8142	102.62
CaO libre(%)	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5

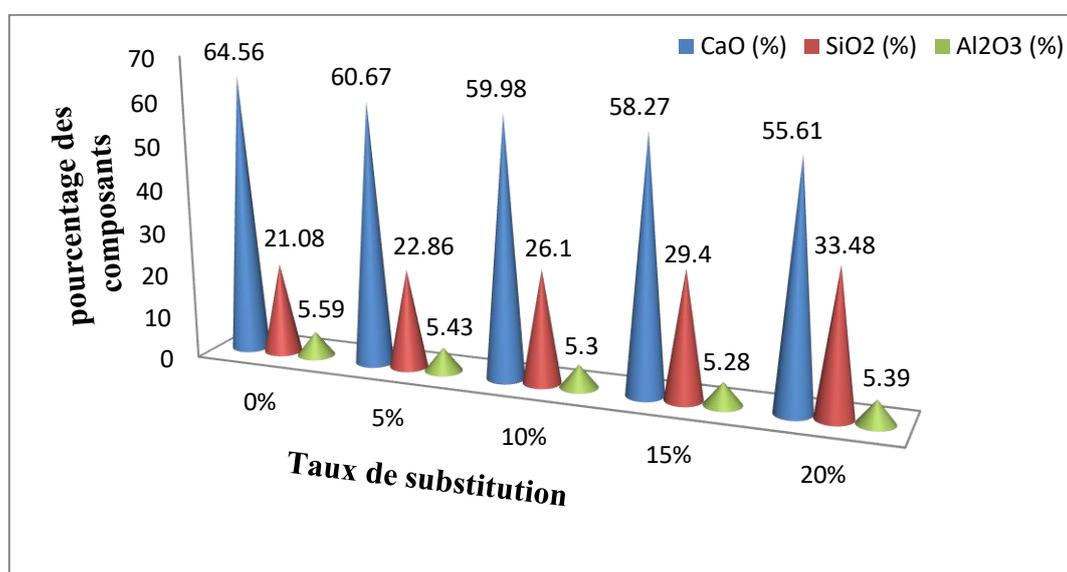


Figure III.3 : Variation des principaux composants des ciments élaborés avec le taux de substitution

III.2.2 La surface spécifique Blaine

Les surfaces spécifiques Blaine des échantillons sont données dans le **Tableau III.7** en variation avec le taux des substitutions de la poudre de diatomite et présentées en courbe dans la **Figure III.4**. D'après cette figure, on remarque une augmentation de la surface spécifique Blaine avec le taux d'addition de la diatomite. La surface spécifique du CEMI est égale à $3255 \text{ cm}^2/\text{g}$, tandis que celle du ciment C20 est $7045 \text{ cm}^2/\text{g}$. L'augmentation de la finesse des échantillons avec le taux d'addition de la diatomite est remarquable et elle peut être due à la surface spécifique de la diatomite ($5450 \text{ cm}^2/\text{g}$) qui est plus grande que celle du CEMI.

Tableau III.7 : Surface spécifique Blaine (SSB) des échantillons de ciment.

Ciments	CEMI	C5	C10	C15	C20
SSB (cm^2/g)	3255	4295	5213	5815	6520

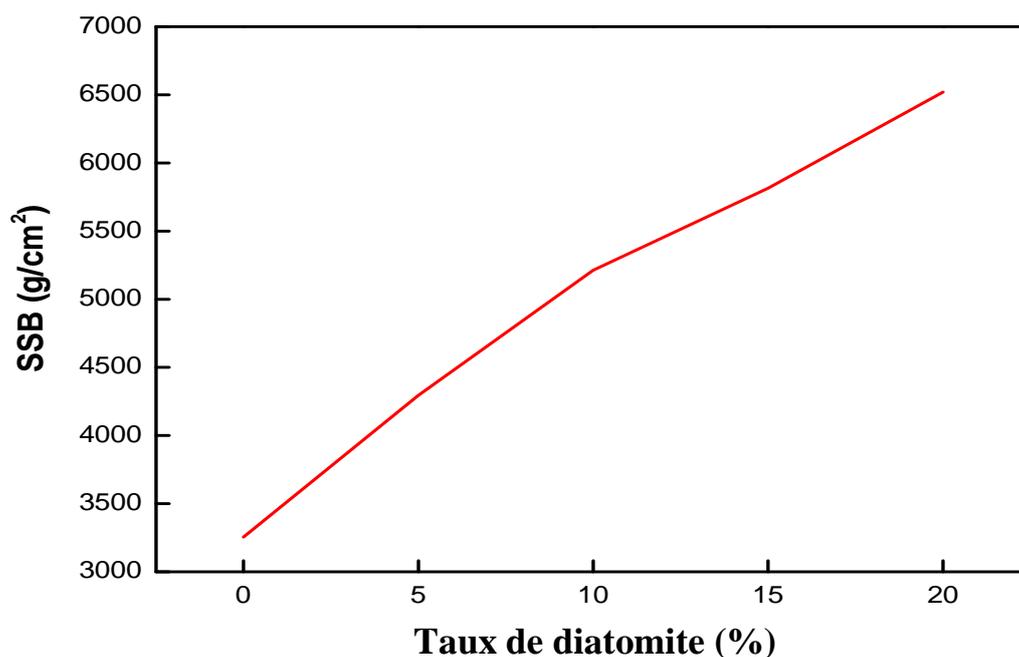


Figure III.4 : Evolution des surfaces spécifiques Blaine avec le taux des substitutions de la poudre de diatomite

III.2.3 Les masses volumiques

III.2.3.1 la masse volumique absolue

La **Figure III.5** montre la variation de la masse volumique absolue (spécifique ρ_s) des différents ciments en fonction du taux de substitution de la diatomite. Selon cette Figure, on a constaté une diminution de la masse volumique des différents ciments avec le taux de diatomite. Cette diminution peut être expliquée par la masse volumique de la diatomite (2,14 g/cm³) qui est plus faible que celle du ciment de référence (3,05 g/cm³). La légèreté de la poudre de la diatomite est liée à sa structure poreuse.

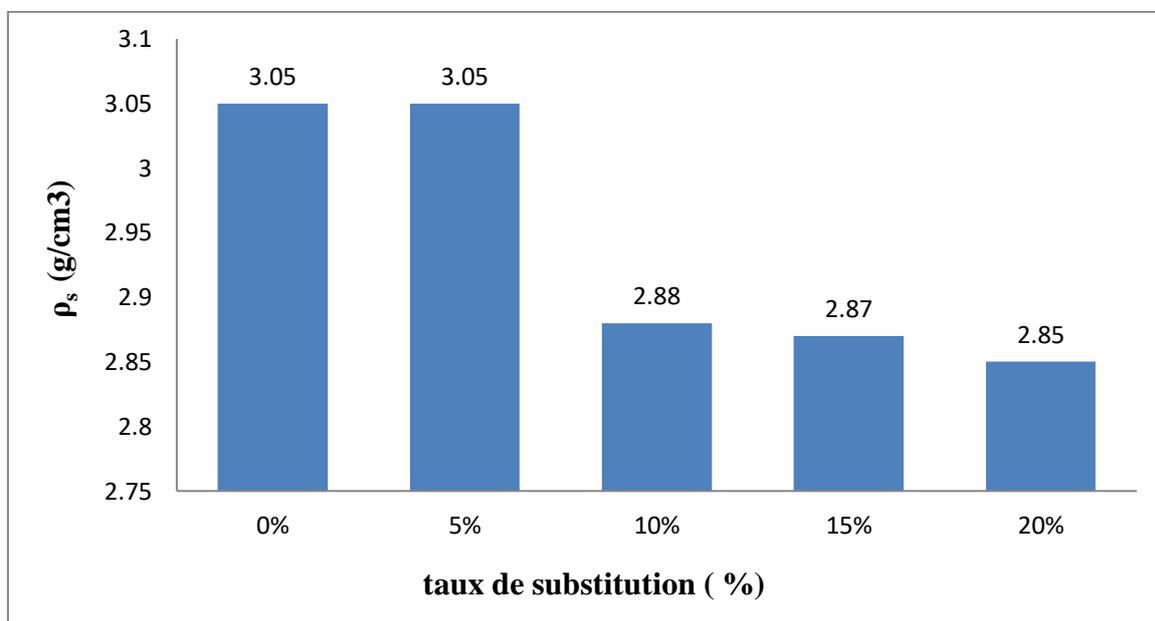


Figure III.5: Variation de la masse volumique absolue avec le taux de substitution de la diatomite.

III.2.3.2 la masse volumique apparente

La masse volumique apparente (ρ_a) des différents ciments élaborés sont illustrées dans le **Tableau III.8** et la **Figure III.6**. On a remarqué une diminution de la masse volumique des différents ciments avec le taux de la diatomite. Cela va influencer sur les masses volumiques apparentes des mortiers frais des différents ciments élaborés.

Tableau III.8 : la masse volumique apparente des différents ciments.

Taux de substitution (%)	0	5	10	15	20
$\rho_a(\text{g/cm}^3)$	1.06	0.848	0.748	0.662	0.646

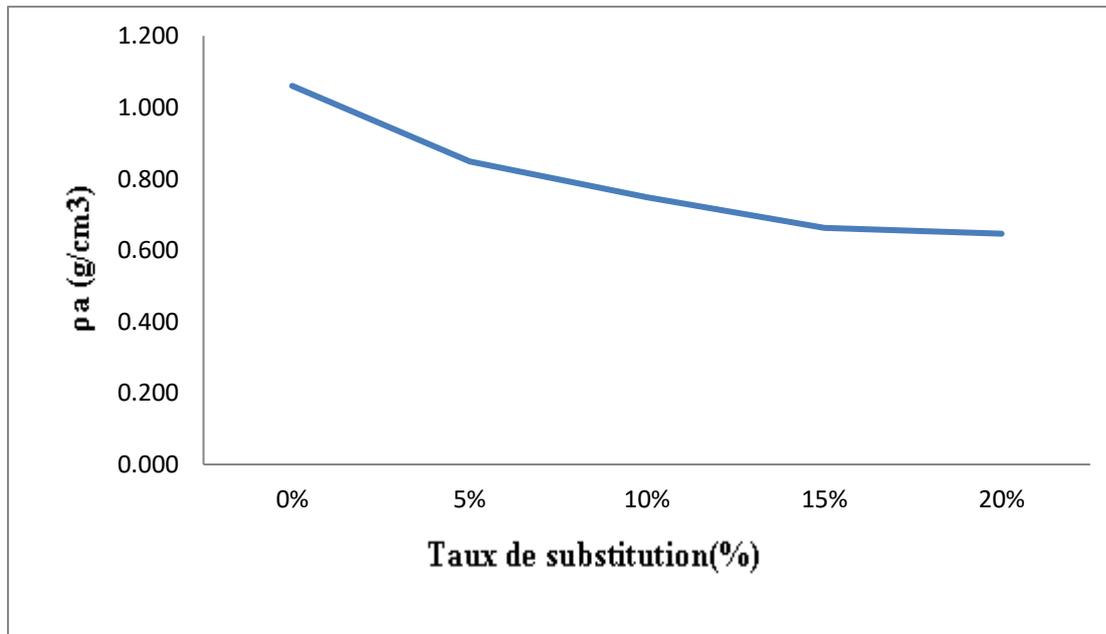


Figure III.6: Variation de la masse volumique apparente avec le taux de substitution de la diatomite.

III.3 Caractérisation des pâtes de ciment

III.3.1 La stabilité volumique

Selon la norme EN 197-1 [EN 197-1], l'expansion admissible des ciments courants est de 10 mm. Le ciment de base utilisé dans cette étude a une expansion de 0.0mm. Les résultats de l'expansion du ciment après l'ajout de la diatomite sont donnés dans le **Tableau III.9**. D'après ces résultats on constate que l'ajout de la poudre de diatomite n'a aucune influence sur la stabilité du ciment puisque l'expansion est la même. Cela s'explique par le fait que l'expansion est principalement liée à la présence de la chaux libre et du gypse apportés par le ciment et que la poudre de diatomite ne contient pas d'éléments expansifs.

Tableau III.9 : L'expansion des ciments.

Ciments	CEMI	C5	C10	C15	C20
Expansion (mm)	0	0	0	0	0

III.3.1 La consistance

La demande en eau varie en fonction de la structure chimique, de la surface spécifique et de la porosité du mélange de ciment. Les résultats de la consistance des ciments élaborés sont montrés dans le **Tableau III.10**. D'après les résultats illustrés dans la Figure III.5 on a constaté que la consistance a été augmentée pour tous les ciments fabriqués. De plus, l'augmentation de la demande en eau est remarquable pour les ciments C15 et C20, par rapport au ciment de référence (CEMI). Ceci s'explique par l'absorption d'eau par les pores de la diatomite à caractère hydrophile. Dans ce cas, on peut considérer que la diatomite a absorbé une partie d'eau disponible pour l'hydratation du ciment. Cette eau peut être disponible pour l'hydratation du ciment une fois qu'elle est durcie. Il est généralement admis que les additions de formes irrégulières présentent des besoins en eau plus importants que les additions de formes arrondies [A. Bessa-Badreddine, 2004 ; A. Çolak, 2003].

Tableau III.10 : La consistance des échantillons de ciment.

Ciments	CEMI	C5	C10	C15	C20
E/C	0.29	0.31	0.37	0.43	0.49

III.3.2 Temps de prise des échantillons de ciment

La prise du ciment est liée à la formation d'un nombre suffisant d'hydrates qui conduisent à la création d'un squelette solide. C_3S est la phase principale impliquée dans ce phénomène de prise mécanique, car son hydratation est associée au gain de résistance que développe le ciment à court terme [Bogue, 1952]. Le début de prise et la fin de prise constituent deux grandeurs caractéristiques du comportement d'un ciment.

Les résultats de temps de prise des ciments préparés sont montrés dans le **Tableau III.11**. D'après la **Figure III.7**, qui présente la variation du temps de prise en fonction du taux de la diatomite. On a remarqué que les temps de début et de fin de prise augmentent

proportionnellement avec l'augmentation de la teneur en diatomite. À 20% de substitution, le temps de début de prise augmente d'environ 80 min et le temps de fin de prise de 116 min par rapport à ceux du ciment témoin (CEMI). Ce retard de la prise est attribué principalement à la diminution du clinker en particulier la phase C₃A dans le ciment préparé. De plus, le retard de prise est peut être attribué à l'absorption d'eau remarquable par la diatomite. On peut remarquer que les ciments élaborés satisfont aux exigences de temps de début de prise qui doit être d'au moins 60 minutes pour les ciments de classe 42,5.

Tableau III.11 : Le temps de prise des échantillons de ciment.

Ciment	Temps de prise (min)	
	Début de prise	Fin de prise
CEMI	126	193
C5	194	265
C10	200	258
C15	196	246
C20	206	309

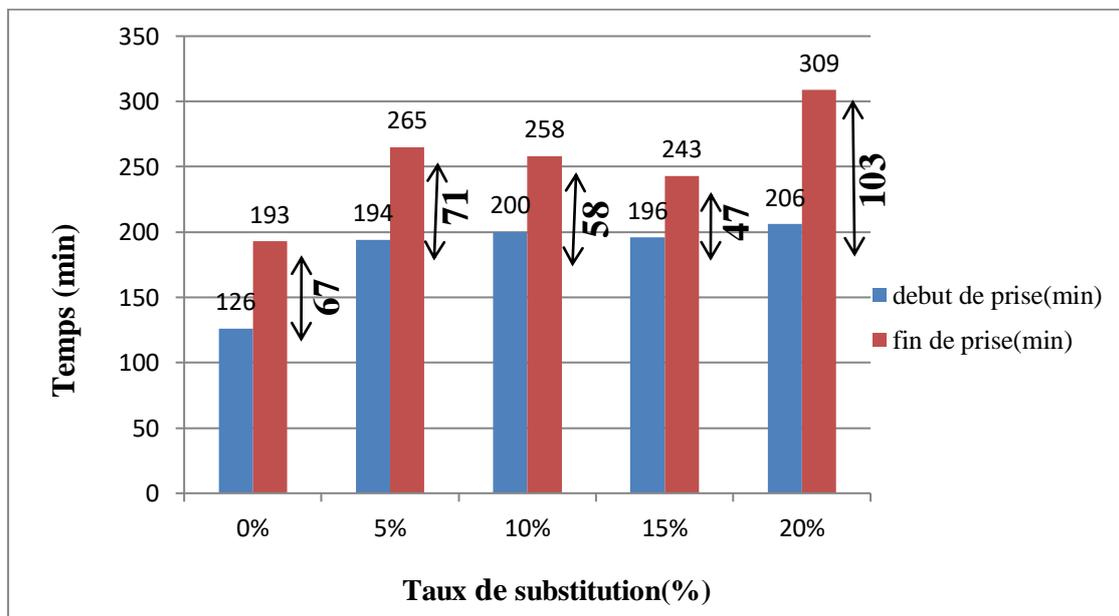


Figure III.7 : Début et fin de prise des ciments élaborés

III.4 Caractérisation des mortiers

III.4.1 Le retrait

Le **Tableau III.12** et la **Figure III.8** montrent l'évolution de la déformation du retrait ($\epsilon_{\text{retrait}}$) des mortiers d'étude comparés au mortier témoin. On constate que la déformation des ciments C5, C10 et C15 augmente avec le taux de substitution et le temps par rapport à la déformation du CEMI. Pour le mortier de 20%, la déformation a augmenté aussi par rapport à celle du CEMI. Cependant, elle a diminué par rapport au ciment qui la précède (C15). Cela est peut-être due au manque d'eau, à cause de l'absorption remarquable de la diatomite.

Tableau III.12 : Evolution de la déformation des mortiers des ciments élaborés comparés au mortier témoin.

ciments	CEMI	C5	C10	C15	C20
$\epsilon_{\text{retrait}}(\mu\text{m/m})$ à 24heure	-4968.7	-7187.5	-1785.625	-2082.5	-1340.625
$\epsilon_{\text{retrait}}(\mu\text{m/m})$ à 14jours	-780.625	-828.75	-1875.625	-2160.625	-1390.625
$\epsilon_{\text{retrait}}(\mu\text{m/m})$ à 28jours	-815.19	-819.37	-1868.12	-2178.75	-1385.63

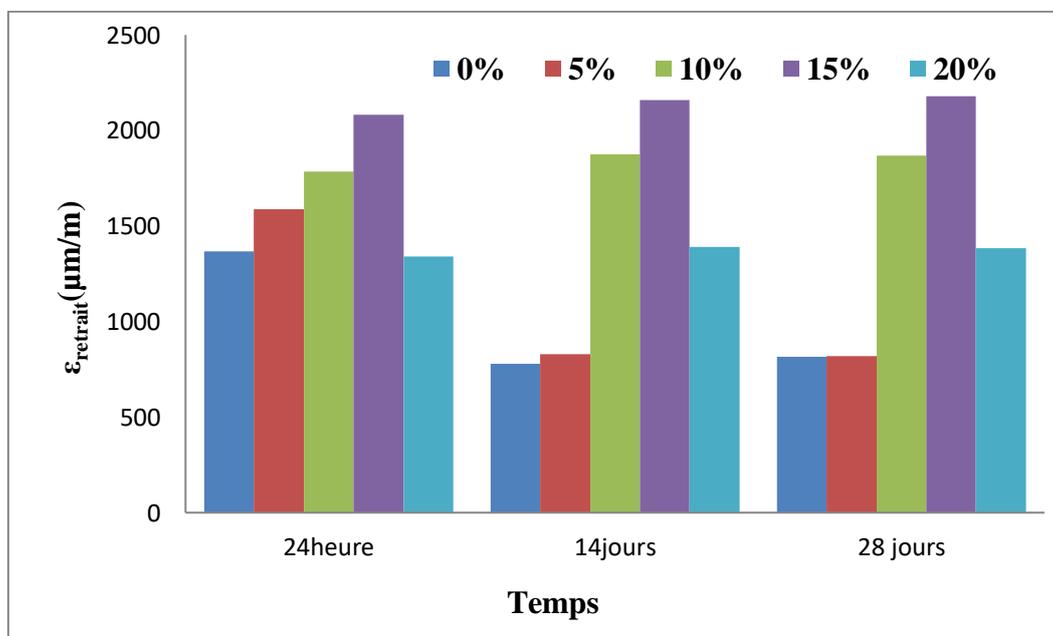


Figure III.8 : Evolution de la déformation des mortiers des ciments élaborés comparés au mortier témoin.

III.4.2 Les résistances mécaniques

III.4.2.1 Résistance à la compression

L'évolution de la résistance en compression des mortiers étudiés à 2, 7 et 28 jours de durcissement est montrée sur la **Figure III.9**. On a constaté une augmentation de la résistance avec l'âge du mortier, à cause de l'avancement de la réaction d'hydratation qui favorise le durcissement de la pâte de ciment grâce au développement des cristaux des hydrates. De plus, la valeur de la résistance diminue avec l'augmentation du taux de substitution.

A court terme (2 et 7 jours) d'hydratation, cette diminution est peut être due à la structure poreuse de la diatomite qui absorbe plus d'eau dans les pores pendant l'hydratation du ciment et la diminution du clinker en particulier le taux des minéraux C_3S et C_2S , responsable de l'augmentation de la résistance à court terme. Cependant, à 28 jours, les résistances de ciment C5 et C10 développent des résistances similaires à celle du ciment témoin. Tandis que la résistance du ciment C15 diminue légèrement par rapport à celle du ciment portland. Cela est peut être attribué à la formation de nouveaux hydrates par la réaction pouzzolanique de la diatomite. Pour le ciment C20, il a une résistance plus faible que celle du ciment de référence.

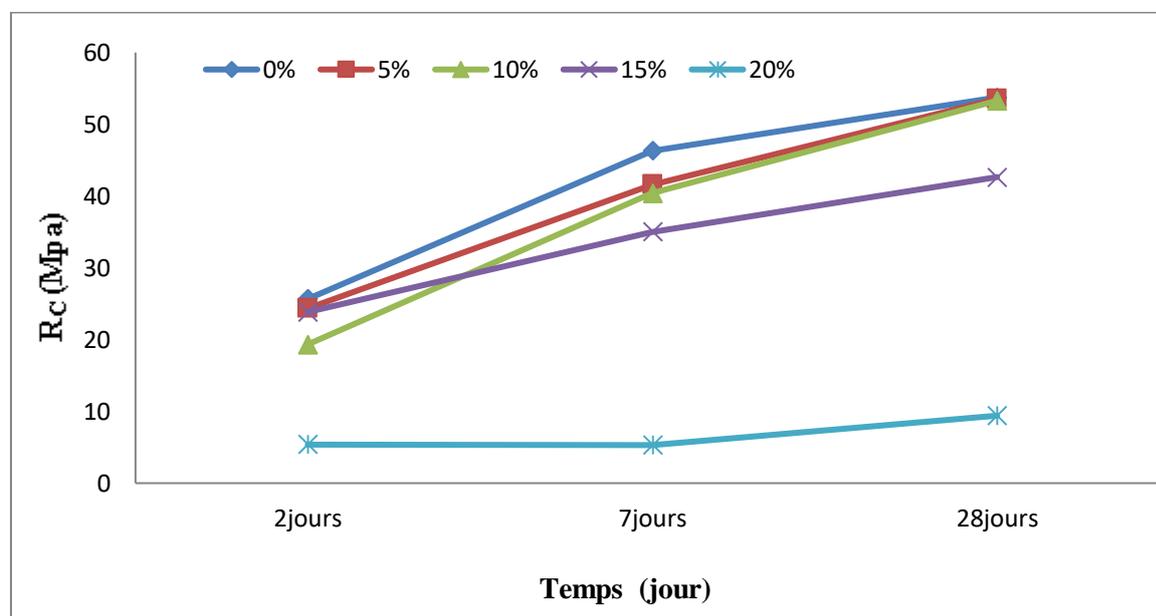


Figure III.9 Evolution de la résistance à la compression avec le temps

III.4.2.2 Résistance à la flexion

La **Figure III.10** montre l'évolution de la résistance à la flexion des mortiers étudiés à différents âge de durcissement (2, 7 et 28 jours). On a remarqué une augmentation de la résistance avec l'augmentation du temps de durcissement. A court terme (2 et 7 jours) et à long terme (28 jours) d'hydratation, les ciments C5, C10 et C15 développent des résistances comparables à celle du témoin. Cependant, le ciment C20 affecte négativement la résistance à tout âge. D'après ces résultats, on peut utiliser la diatomite jusqu'à 15%.

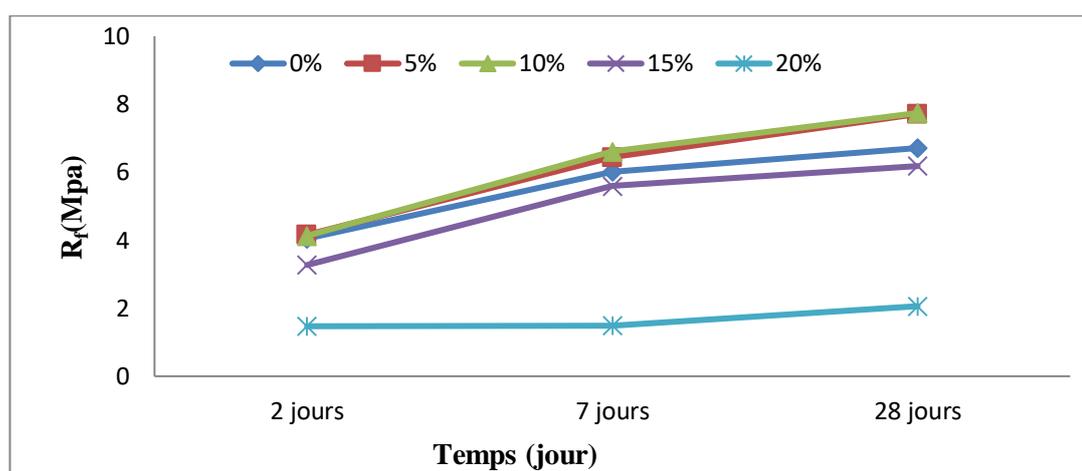


Figure III.10 : Evolution de la résistance à la flexion avec le temps

III.4.3 Indice d'activité

Les indices d'activité ont été calculés en faisant le rapport de la résistance (à 28 jours) du mortier contenant la substitution et celle du mortier témoin. Les résultats sont illustrés dans le **Tableau III.13** ainsi que dans la **Figure III.11** qui présente l'évolution de l'indice d'activité en fonction du taux de substitution de diatomite dans le ciment. D'après cette Figure, on a constaté que les valeurs d'indice obtenues pour les ciments C5, C10 et C15 de diatomite sont inférieures à 100%. Cela indique que la poudre de diatomite a une réactivité faible à l'échéance de 28 jours. L'indice maximal 99.59 % a été obtenu pour un taux de substitution de 5%, mais pour le taux de 20%, l'indice d'activité était hors norme [ASTM C 618- 08a/2008]. Cette norme exige que le ciment composé à base d'un matériau pouzzolanique ait un minimum de 75% d'indice d'activité. Pour cela, on peut conclure que la poudre de diatomite peut être utilisée jusqu'à un taux de 15 %.

Tableau III.13 : Les indices d'activité des différents ciments.

Ciments	CEMI	C5	C10	C15	C20
Rc (Mpa)	53.75	53.53	53.03	42.65	9.4
Indice d'activité(%)	/	99.59	98.66	79.35	17.49

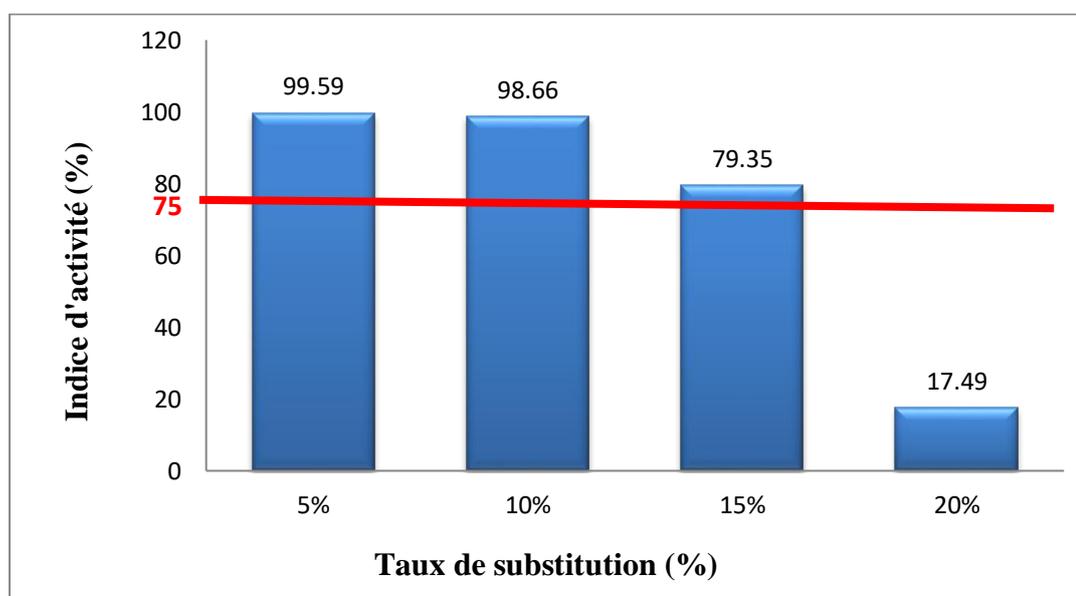


Figure III.11 : Évolution de l'indice d'activité à 28 jours avec le taux de substitution et limite normative de 75%.

III.4.4 Absorption capillaire

La Figure III.12 présente l'évolution du coefficient d'absorption capillaire (Ca) des différents mortiers (à l'échéance de 28 jours) en fonction du temps. On a remarqué que le coefficient d'absorption a augmenté avec le temps. Ainsi, on a constaté que ce coefficient a évolué proportionnellement avec la teneur de substitution de diatomite. Cela s'explique par le changement du réseau poral (volume et taille des pores) [N. Savadogo, 2017]. De plus, l'augmentation est plus importante pour le mortier C20, comparativement au mortier CEMI.

Concernant l'absorptivité des différents mortiers (Tableau III.14), on a constaté qu'elle est inférieure à $2 \text{ kg.cm}^{-2}.\text{h}^{-1/2}$ pour les mortiers C0 et C10. Donc, on peut dire que ces deux mortiers sont inhibiteurs d'eau [Christoph Zürcher et al, 2014]. Cependant, l'absorptivité des mortiers C5, C15 et C20, est supérieure à $2 \text{ kg.cm}^{-2}.\text{h}^{-1/2}$. Alors, les trois mortiers sont fortement absorbeurs d'eau [Christoph Zürcher et al, 2014].

Tableau III.14 : L'absorptivité des différents mortiers

Taux de substitution (%)	0	5	10	15	20
Ca(kg.cm ⁻² .h ^{-1/2})	1,7349	2,4522	1,5915	3,1626	2,3907

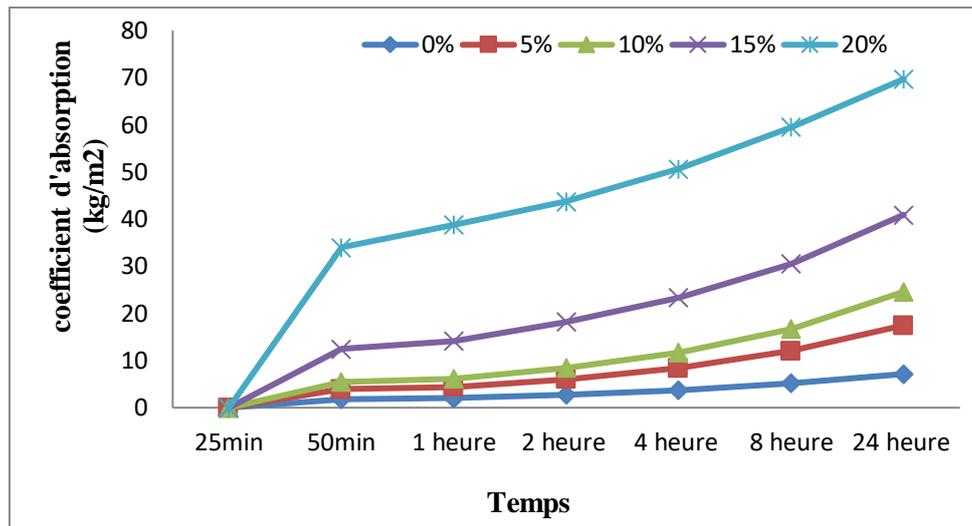


Figure III.12 : Evolution du coefficient d'absorption avec le temps pour les mortiers de 28 jours

Conclusion g é n é rale

Conclusion générale

Ce travail de mémoire porte sur une étude expérimentale concernant la valorisation des richesses nationales à travers l'élaboration d'un ciment à partir de la diatomite algérienne, le clinker et le gypse. Les ciments ont été élaborés avec différents taux de la diatomite. Les principaux résultats obtenus se résument comme suit :

Les résultats de la diffraction des rayons X montrent la présence de nombreuses phases dans les diatomites brutes telles que le quartz, la calcite (CaCO_3) et la silice amorphe.

Selon la composition chimique : $\text{Al}_2\text{O}_3\% + \text{SiO}_2\% + \text{Fe}_2\text{O}_3\% = 70,78\%$, la diatomite est un matériau pouzzolanique.

L'augmentation de la teneur en silice, dans les ciments élaborés, est due au caractère siliceux de la diatomite.

La surface spécifique Blaine des ciments préparés augmente avec le taux de substitution à cause de la porosité que possède la diatomite.

La masse volumique des différents ciments diminue avec le taux de substitution à cause de la masse volumique de la diatomite ($2,14 \text{ g/cm}^3$) qui est plus faible que celle du ciment de référence ($3,05 \text{ g/cm}^3$).

La diatomite n'a aucune influence sur la stabilité volumique des ciments élaborés puisque l'expansion qui est $0,5 \text{ mm}$, est la même pour tous les ciments.

La valeur de la consistance normale des pâtes de ciments évolue en fonction de l'ajout de la diatomite à cause de la structure de la diatomite qui a un caractère hydrophile.

Le temps du début de prise augmente avec le taux de substitution à cause de la nature absorbante de la diatomite qui demande plus d'eau que la pâte témoin, ce qui retarde la prise.

Le retrait pour les taux de substitution utilisés augmente avec le taux de substitution par rapport au ciment de référence.

À 28 jours d'hydratation, la valeur de la résistance mécanique des ciments CEMI, C5, C10 et C15 et C20 est de $53,75 \text{ MPa}$, $53,53 \text{ MPa}$, $53,03 \text{ MPa}$, $42,65 \text{ MPa}$ et $09,40 \text{ MPa}$, respectivement. La diatomite peut être utilisée que jusqu'au taux de 15%.

L'indice d'activité des ciments élaborés pour les taux 5%, 10% et 15% de diatomite est inférieur à 100% ce qui indique que les trois ciments (5%, 10% et 15%) ont une réactivité lente.

L'absorptivité des différents mortiers CEMI, C5, C10, C15 et C20 est $1,7349\text{kg}\cdot\text{cm}^{-2}\cdot\text{h}^{-1/2}$, $2,4522\text{kg}\cdot\text{cm}^{-2}\cdot\text{h}^{-1/2}$, $1,5915\text{kg}\cdot\text{cm}^{-2}\cdot\text{h}^{-1/2}$, $3,1626\text{kg}\cdot\text{cm}^{-2}\cdot\text{h}^{-1/2}$, $2,3907\text{kg}\cdot\text{cm}^{-2}\cdot\text{h}^{-1/2}$, respectivement. Les ciments CEMI et C10 sont inhibiteurs d'eau et les ciments C5, C15 et C20 sont absorbeurs d'eau.

Comme perspective, nous envisageons de poursuivre les travaux de recherche sur les ciments élaborés par une étude des hydrates formés par DRX et MEB ainsi que refaire l'étude en utilisant un superplastifiant .

Références bibliographiques

- «AFPC-AFREM: Détermination de la masse volumique apparente et de la porosité accessible à l'eau : Mode opératoire recommandé, dans "Méthodes recommandées pour la mesure des grandeurs associées à la durabilité», Toulouse, 1997.
- A. Bessa-Badreddine, «Étude de la contribution des additions minérales aux propriétés physiques mécaniques et de durabilité des mortiers», thèse de Doctorat de l'université de Cergy-Pontoise, 2004.
- A. Bessa-Badreddine, «Étude de la contribution des additions minérales aux propriétés physiques mécaniques et de durabilité des mortiers», thèse de Doctorat de l'université
- A. Çolak, «Characteristics of pastes from a Portland cement containing different amounts of natural pozzolan», *Cement and Concrete Research*, n°133, p. 585–593, 2003.
- A. Gastaldini, G. Isaia, T. Hoppe, F. Missau et A. Saciloto, «Influence of the use of rice husk ash on the electrical resistivity of concrete: A technical and economic feasibility study», *Construction and Building Materials*, n°123, p. 3411–3419, 2009.
- A. Ramezani pour et J. Bahrami, «Influence of metakaolin as supplementary cementing material on strength and durability of concretes», *Construction and Building Materials*, n°130, p. 470–479, 2012.
- Aksakal E.L., Angin I., Oztas T., "Effects of diatomite on soil physical properties, *Catena*, 88 (2012) 1–5.
- Altun I. A, Influence of heating rate on the burning of cement clinker, *Cem.Concr. Res.*, 29 (1999) 599–602.
- B. Felekoglu, K. Tosun, B. Baradan, A. Altun et B. Uyulgan, «The effect of fly ash and limestone fillers on the viscosity and compressive strength of self compacting repair mortars», *Cement and concrete research*, vol. 36, pp. 1719-1726, 2006.
- Bariana M., Aw M. S., Kurkuri M., Losic D., Tuning drug loading and release properties of diatom silica microparticles by surface modifications, *International Journal of Pharmaceutics* 443 (2013) 230-241.
- Baron J, Sauterey R., *Le béton hydraulique : connaissance et pratique*, Presses de l'ENPC, 1982, 560 pages

- Benayache S., Elaboration et caractérisation d'un composite à base de diatomite, thèse de doctorat, Université Annaba-Algérie, 2020.
- Bessenouci « Impact Et Contribution Thermo Energétique Des Matériaux De Construction A Base Pouzzolaniques Dans L'habitat » Mémoire De Magister ; Université Abou Bakr Belkaid Tlemcen ; Année Universitaire ,2010 .
- BIGARE M., GUINIER A., MAZIERES C. REGOURD M ., YANNAQUIS N ., EYSEL W., HAHN T ., WOERMANN E., Polymorphism of tricalcium silicate and its solid solutions, Journal of American Ceramic Society, Vol .50, No. 11,pp. 609-619, 1967.
- Bogue R. H. The chemistry of Portland cement. LWW (1955).
- Chloup-Bondant M., "Etude des mécanismes réactionnels dans l'hydratation des silicates et aluminates tricalciques en présence d'un filler calcaire", Thèse de Doctorat, Université de Henri Poincaré, Nancy I, Jan 1996, 156p. de Cergy-Pontoise, 2004.
- E. Guillon, « Durabilité Des Matériaux Cimentaires –Modélisation De L'influence Des Equilibres Physico-chimiques Sur La Microstructure Et Les Propriétés Mécaniques Résiduelles » . Thèse De Doctorat, ENS Cachan/ Cnrs/ Université Paris 6, France-2004.
- E.-H. Kadri, S. Kenai, K. Ezziane, R. Siddique et S. De, «Influence of metakaolin and silica fume on the heat of hydration and compressive strength development of mortar», Applied Clay Science , n ° 153 , p. 704–708, 2011.
- EdizN., İ. Bentli, İ. Tatar, Improvement in filtration characteristics of diatomite by calcination, International Journal of Mineral Processing, 94 (2010) 129-134.
- EN 197-1 : norme européenne décrit les ciments courants, ainsi que leur composition, leurs spécifications et leurs critères de conformité
- EN-196-3 : norme européenne spécifie les méthodes permettant de déterminer la consistance normalisée, les temps de prise et la stabilité des ciments.
- Fragoulis D, Stamatakis MG, Papageorgiou D, Chaniotakis E. The physical and mechanical properties of composite cements manufactured with calcareous and clayey Greek diatomite mixtures. Cement Concrete Comp, 27(2) (2005) 205–9.
- G. Appa Rao, «Long-term drying shrinkage of mortar & influence of silica fume and size of fine aggregate », Cement and Concrete Research, n ° 131, pp. 171-175, 2001.

- G. Escadeillas, Les ciments portland : Hydratation, Structuration des matériaux cimentaires. Laboratoire Matériaux et Durabilité des Constructions UPS – INSA Toulouse, 2008.
- G. Pratanu et T. Quang, «Influence of parameters on surface resistivity of concrete», Cement & Concrete Composites, 2015.
- G. Salim et M. Bouzidi, «Influence de l'addition du sable de dune en poudre au ciment sur les propriétés des bétons», European Journal of Environmental and Civil Engineering, pp. 1483-1507, 2012.
- G. Sheng, J. Hu, X. Wang, Sorption properties of Th(IV) on the raw diatomite—Effects of contact time, pH, ionic strength and temperature, Applied Radiation and Isotopes 66 (2008) 1313 – 1320.
- Ganzalez.D, Durabilité des assemblages collés du génie civil : effets du vieillissement hygrothermique aux échelles micro- et macroscopiques, thèse de doctorat, Université Blaise Pascal-France-2006.
- GRIESSER Andreas Dipl.Nat. ETH ZÜRICH, Cement-Superplastizer Interactions at ambient temperatures. Rheology, Phase Composition, Pore Water and Heat of Hydration of cementitious systems. Thèse de doctorat, Swiss Federal Institute of Technology, Zürich, 2002.
- Guettalla A, Mezghiche B, travaux de recherches, 2001.
- Heikal M., El-Didamony H., Morsy MS., "Limestone-filled pozzolanic cement" Cement and concrete research, vol. 30,2000, pp.1827-1834.
- Husson S., "Etude physico-chimique et mécanique des interactions ciment-fillers", Application aux mortiers, thèse de Doctorat, ENSM Saint-Etienne et INP Grenoble, mars 1991,166p.
- Inchaurrondo N., J. Font, C.P.Ramos, P. Haure, Naturel diatomites : Efficient green catalyst for Fenton-like oxidation of Orange II, Applied catalysis B : Environmental 181 (2016) 481-494.
- Jeong S.G., Jeon J., Lee, J-H, Kim Su., Optimal preparation of PCM/diatomite composites for enhancing thermal properties, Heat and Mass Transfer 62 (2013) 711-717.
- Kacimi L, A. Simon-Masseron, S. Salem, A. Ghomari, and Z. Derriche, Synthesis of belite cement clinker of high hydraulic reactivity, Cem. Concr. Res., 39 (2009) 559–565.
- Kittel, 1972 Introduction à la physique de l'état solide. Paris : Dunod, 350p. .

- Konuklu Y., O. Ersoy, O. Goke, Easy and industrially impregnation process for preparation of diatomite- based phase change material nanocomposites for thermal energy storage, *Applied Thermal Engineering* 91 (2015) 759-766.
- Kreppelt F, M. weibel, D. zampini, M. romer, Influence of solution chemistry on the hydration of polished clinker surfaces - a study of different types of polycarboxylic acid based admixtures, *Cement and Concrete Research*, 32 (2002) 187–198.
- Liu D., Yuan W., Yuan P., Yu W., Tan D., Liu H., He H., Physical activation of diatomite-templated carbons and its effect on the adsorption of methylene blue (MB), *Applied Surface Science*, 282 (2013) 838– 843.
- Livre de Christoph Zürcher, et Thomas Frank «Physique du bâtiment, Construction et énergie Traduit et adapté par Raphaël Compagnon » édition 2014
- LOTA J.S., KENDALL N. K., BENSTED J., Mechanism for the modification of Portland cement hydration using polyacrylic acid. *Advances in Cement Research*, Vol. 12, No. 12, pp.45-46, 2000.
- Ludovic Zingg «Influence de la porosité et du degré d'humidité interne sur le comportement triaxial du béton», Grenoble : thèse de doctorat 2013.
- M. Frías, M. Sánchez de Rojas et J. Cabrera, «The effect that the pozzolanic reaction of metakaolin has on the heat evolution in metakaolin-cement mortars», *Cement and Concrete Research* , n° 130, p. 209–216, 2000.
- M. Regourd, H. Hornain, « Applications De La Microscopie Electronique A Balayage » *Revue Des Matériaux De Construction*, 693 : 73–87- 1975.
- Meukam P. « Caractérisation de matériaux locaux en vue de l'isolation thermique de bâtiments », Thèse de doctorat, Université de Gergy-Pontoise, 2004.
- N. Savadogo, *Élaboration et caractérisation d'un écociment à base de poudre de mâchefer de charbon.* 2017
- NA 231/2006 : norme algérienne pour la détermination de la finesse des ciments
- NA 234 : norme algérienne pour la détermination des résistances mécaniques.
- NA 440 : norme algérienne décrit l'essais de retrait et de gonflement.
- NA 442 norme algérienne décrit composition, spécifications et critères de conformité.
- Nabil Bouzouba et Simon Foo « Utilisation De Cendres Volantes Et De Laitier Dans Le Béton : Guide Des Règles De L'art » *Laboratoire De La Technologie Des Matériaux*, Canada, 2005.

- NF EN 196-1 : norme spécifique la méthode permettant de déterminer la résistance à la compression et, facultativement, la résistance à la flexion d'un mortier de ciment.
- NF EN 196-2 : norme européenne décrit les méthodes d'analyse chimique des ciments.
- NF EN 196-6 : Norme européenne décrit trois méthodes de détermination de la finesse du ciment.
- NF P18-513 norme française définit les exigences chimiques et physiques ainsi que les critères de conformité pour les métakaolins.
- Norme, ASTM Standard, C618-08a : Standard Specification for Coal Fly Ash and Raw or Calcined Natural Pozzolan for Use in Concrete, West Conshohocken, PA: Annual Book of ASTM Standards, ASTM International, 2008.
- Norme, EN 197-1: Composition, spécifications et critères de conformité des ciments courants, Avril 2012.
- S. Grzeszczyk et G. Lipowski, «Effect of content and particle size distribution of high calcium fly ash on the rheological properties of cement pastes», *Cement and concrete research* , vol. 27, pp. 907-916, 1997.
- S. Wild, J. Khatib et A. Jones, «Relative strength, pozzolanic activity and cement hydration in superplasticized metakaolin concrete», *Cement and Concrete Research*, n° 126, p. 1537–1544, 1996.
- Saidat F, Activation chimique du métakaolin dans une matrice cimentaire, thèse de doctorat, Université Toulouse-France, 2013.
- Şan O., Gören R., Özgür C., Purification of diatomite powder by acid leaching for use in fabrication of porous ceramics, *Int. J. Miner. Process*, 93 (2009) 6-10.
- Sheng G., Hu J., Wang X., Sorption properties of Th(IV) on the raw diatomite—Effects of contact time, pH, ionic strength and temperature, *Applied Radiation and Isotopes*, 66 (2008), 1313 – 1320.
- Stamatakis MG, Fragoulis D, Csirik G, Bedeleian I, Pedersen S. The influence of biogenic micro-silica-rich rocks on the properties of blended cements. *Cement Concrete Comp* 25(2) (2003) 177–84.
- Steven H. Kosmatka, Beatrix Kerkhoff, William C. Panarese Normand F. MacLeod et Richard J. McGrath « Dosage et contrôle des mélanges de béton » 7^{ème} édition canadienne 2004.
- Taylor H. F. W, *Cement chemistry*, ISBN 0-12-683900-X (1990).

- Vasconcelos P. V., Labrincha J. A., Ferreira J. M. F., Permiability of diatomite layers processed by different colloidal techniques, *Journal of the Europe ceramic Society* 20 (2000) 201-207.
- W. krieg, «Rapid chloride permeability testing, a critical review», *Proc Concr Hot Aggressive Environ* , p. 147–156, 2008.
- Wang. G, Wang, Y, Gao. Z, (2010), Use Of Steele Slag As Granular Matériel: Volume Expansion Prédiction And Usability Criteria, *Journal Of Hazardous Matériel*, N°184, P.555-560.
- www.granu-est.dz : site officielle de la société de production de granulats ,béton prêt à l'emploi , gypse et ajouts(filiale du groupe industriel des ciments d'Algérie GICA).
- www.schs.dz : site officielle de la société des ciments de Hdjar Essoud.
- www.standard-sand.com : site officielle de La Société Nouvelle du Littoral , qui est une entreprise française situé dans le sud de la France, à Leucate, près des ports de Barcelone et Marseille.
- Yuan P; Liu D; Tan D.Y ; Liu K. K ; Y H. G. Zhong Y ; Yuan A. H ; Yu W. B; He H. P, Surface silylation of mesoporous/macroporous diatomite (diatomaceous earth) and its function in Cu (II) adsorption: The effects of heating pretreatment, *Microporous and mesoporous materials* 170 (2013) 9-19.
- ZeroubH, Valorisation du verre l'élaboration de béton durable (approche expérimentale), mémoire de magister (spécialité sciences et génie des matériaux) option physico-chimie des matériaux minéraux, Université Boumerdes, 2012.
- Zhu W., Gibbs JC. "Use of different limestone and chalk powders in self-compacting concrete", *Cement and concrete research*, vol. 35(8), 2005, pp. 1457-62.