

**MÉCANISME D'ACTION DES AGENTS DE MOUTURE POUR LES
MATERIAUX CIMENTAIRES**

par

Stéphane Morasse

thèse présentée au Département de chimie en vue
de l'obtention du grade de docteur ès sciences (Ph.D.)

**FACULTÉ DES SCIENCES
UNIVERSITÉ DE SHERBROOKE**

Sherbrooke, Québec, Canada, octobre 2000



**National Library
of Canada**

**Acquisitions and
Bibliographic Services**

**395 Wellington Street
Ottawa ON K1A 0N4
Canada**

**Bibliothèque nationale
du Canada**

**Acquisitions et
services bibliographiques**

**395, rue Wellington
Ottawa ON K1A 0N4
Canada**

Your file Votre référence

Our file Notre référence

The author has granted a non-exclusive licence allowing the National Library of Canada to reproduce, loan, distribute or sell copies of this thesis in microform, paper or electronic formats.

The author retains ownership of the copyright in this thesis. Neither the thesis nor substantial extracts from it may be printed or otherwise reproduced without the author's permission.

L'auteur a accordé une licence non exclusive permettant à la Bibliothèque nationale du Canada de reproduire, prêter, distribuer ou vendre des copies de cette thèse sous la forme de microfiche/film, de reproduction sur papier ou sur format électronique.

L'auteur conserve la propriété du droit d'auteur qui protège cette thèse. Ni la thèse ni des extraits substantiels de celle-ci ne doivent être imprimés ou autrement reproduits sans son autorisation.

0-612-74261-X

Canada

Le 10 | 11 | 2000 , le jury suivant a accepté cette thèse dans sa version finale.
date

Président-rapporteur: M. Yue Zhao
Département de chimie

Membre: M. Carmel Jolicoeur
Département de chimie

Membre: M. Arezki Tagnit-Hamou
Faculté de génie

Membre: Mme Monique Pagé
Produits chimiques Handy Ltée

Membre externe: Mme Micheline Moranville-Regoud
France

SOMMAIRE

Le broyage des minéraux industriels est d'abord un procédé mécanique de transformation: la conversion de fragments minéraux en fine poudre par impacts mécaniques (fracture ou abrasion). L'efficacité énergétique de ce procédé est très mauvaise (de l'ordre de 1%), mais elle peut être améliorée par l'introduction de séparateurs pour extraire les "fines" aussitôt qu'elles sont générées. Pour augmenter encore davantage le rendement du procédé de broyage, on doit recourir aux connaissances de la "chimie de surface" et des phénomènes physico-chimiques qui limitent l'efficacité du broyage et de la séparation. L'introduction de produits chimiques qui, par adsorption, viendront modifier le comportement des minéraux ou des particules, représente une seconde voie permettant d'améliorer considérablement l'efficacité globale du broyage. L'utilisation de tels produits chimiques ("agents de mouture") est particulièrement indiquée pour le broyage de minéraux "réactifs" tel le clinker de ciment Portland.

Les travaux contenus dans cette thèse ont été motivés par le besoin d'obtenir un ciment ayant un meilleur comportement lors de son hydratation et l'atteinte de cet objectif passe par le développement de nouveaux agents de mouture.

En ce qui a trait au procédé de broyage lui-même, nous avons d'abord développé des protocoles pour suivre l'évolution du broyage quelle que soit l'échelle de l'appareillage utilisé. Ces développements nous ont permis d'identifier des relations quantitatives utiles entre le broyage en laboratoire (échelle de 1 kg) et celui réalisé en usine (échelle de 30 tonnes/heure). D'autres développements méthodologiques clés ont également été réalisés afin de disposer de protocoles permettant d'évaluer qualitativement, mais rapidement, l'influence d'un agent de mouture sur le broyage du clinker, sur les propriétés des poudres (sèches) de ciment résultant, et sur le comportement rhéologique de ces ciments lors de leur hydratation.

Nos études ont permis l'identification des paramètres moléculaires qui déterminent la "qualité" d'un agent de mouture pour le clinker, en terme de son influence sur le rendement du procédé de broyage. Ceci nous permet, dès lors, de distinguer quels types ou familles de composés chimiques présentent un intérêt potentiel. Nos résultats sur les propriétés d'hydratation des poudres obtenues en présence de divers agents de mouture nous ont, par ailleurs, permis de distinguer les agents de mouture selon qu'ils favorisent ou retardent les réactions d'hydratation des ciments. La conjugaison de ces résultats nous a permis de catégoriser une grande variété de molécules organiques selon, d'une part, leur potentiel d'utilisation comme agent de mouture et, d'autre part, leur influence sur le comportement du ciment en usage.

Les travaux de cette thèse ont permis une meilleure compréhension des mécanismes d'action des agents de mouture dans le broyage du clinker. Nous pouvons aujourd'hui affirmer que le rôle principal d'un agent de mouture est de faciliter le transport des "fines" et leur extraction hors de la zone de broyage efficace, et que l'influence de l'agent de mouture dans la performance d'un séparateur cyclonique est faible. Il en va ainsi de l'effet "fragilisant" de ces adjuvants que certains auteurs ont invoqué, même s'il existe, en effet, une forte interaction de certains agents de mouture avec les phases aluminates du clinker.

REMERCIEMENTS

L'accomplissement de ce travail s'est fait avec la collaboration de plusieurs personnes et je tiens à les remercier tout particulièrement.

Tout d'abord, je voudrais exprimer toute ma gratitude à mon Directeur de recherche, le professeur Carmel Jolicoeur, qui a été l'initiateur de ce projet. Je le remercie sincèrement pour les discussions fructueuses que nous avons eues et pour tout l'appui qu'il m'a manifesté tout au cours de mon séjour à son laboratoire.

Je voudrais remercier tous ceux qui ont contribué aux travaux contenus dans cette thèse. Plus particulièrement, je tiens à remercier le professeur Arezki Tagnit-Hamou qui a supervisé les essais sur béton, M. Freddy Slim, de Ciment Québec, pour ses inestimables conseils lors des essais en usine et M. Serge Vallerand, également de Ciment Québec, pour son aide technique. Je remercie M. Nelu Spiratos, Mme Monique Pagé, M. Guy Roberge et M. Augustin Moldovan, des Produits chimiques Handy, pour toute leur collaboration à ce projet.

Je tiens aussi à remercier mes collègues du laboratoire, particulièrement Martin Piotte (maintenant chez Lafarge), Cailin Tang, Marc-André Simard, Jeff Sharman, Anita Lemieux, et Jean-François Doré pour leur contribution à cette thèse.

J'exprime aussi toute ma gratitude à mon épouse Sophie pour sa patience et son appui inconditionnel, malgré les nombreux sacrifices que ce projet a parfois suscités.

Je voudrais enfin remercier Les produits chimiques Handy, Ciment Québec, et le ministère de l'Industrie, du Commerce, de la Science et de la Technologie (fond FCAR) pour l'appui financier qu'ils ont accordé à ce projet.

TABLE DE MATIÈRES

SOMMAIRE.....	ii
REMERCIEMENTS	iv
TABLE DE MATIÈRES	v
LISTE DES TABLEAUX	vii
LISTE DES FIGURES	viii
INTRODUCTION	1
CHAPITRE 1 - PHYSICO-CHIMIE DU BROYAGE.....	8
1.1 Composition chimique et broyabilité du clinker	8
1.2 État de la surface du clinker broyé	10
1.3 Fracture d'un matériau : concepts physiques de base	11
1.4 Mécanismes d'action des agents de mouture	13
1.4.1 Mécanismes intrinsèques au matériau	13
1.4.2 Mécanismes extrinsèques.....	15
1.5 Évaluation de l'efficacité de broyage.....	16
1.5.1 Relation de Rittinger.....	16
1.5.2 Relation de Bond	17
1.5.3 Évaluation de l'efficacité des agents de mouture	18
CHAPITRE 2 - PARTIE EXPÉRIMENTALE	20
2.1 Matériaux	20
2.1.1 Clinkers et ciments.....	20
2.1.2 Produits chimiques.....	21
2.2 Méthodes	21
2.2.1 Attriteur à billes	21
2.2.2 Tamisage.....	23
2.2.3 Mesure de la fluidité	23
2.2.4 Microscope électronique à balayage.....	23
2.2.5 Analyse thermogravimétrique.....	24
2.2.6 Calorimètre isopéribole.....	24
2.2.7 Capacitance et résistance électriques des poudres	25
2.2.7.1 Mesure de la capacitance	26
2.2.7.2 Mesure de la conductivité électrique	27
CHAPITRE 3 - ÉVOLUTION DE LA GRANULOMÉTRIE LORS DU BROYAGE.....	29
3.1 Suivi des particules grossières.....	29
3.2 Production de fines particules	33
3.2.1 Influence du dosage de l'agent de mouture	33
3.2.2 Influence du type d'agents de mouture.....	35
3.3 Évolution de la distribution granulométrique complète.....	37
3.4 L'efficacité de broyage : résultats de laboratoire	43

CHAPITRE 4 - PROPRIÉTÉS PHYSICO–CHIMIQUES DES POUDRES	49
4.1 Analyse au microscope électronique à balayage	49
4.1.1 Dispersion des particules	50
4.1.2 Microdureté des phases.....	52
4.2 Propriétés électriques des poudres	53
4.2.1 Capacitance diélectrique des poudres	53
4.2.2 Conductivité électrique des poudres	60
4.3 Analyse thermogravimétrique	67
4.3.1 Analyse thermique du clinker	67
4.3.2 Influences des conditions de broyage du clinker	69
4.3.3 Influence des conditions de broyage du ciment.....	73
4.3.4 Désorption des agents de mouture	77
4.4 Mesure de la fluidité des ciments.....	80
4.4.1 Courbe typique de fluidité	81
4.4.2 Influence des groupements fonctionnels sur la fluidité du ciment	83
4.4.3 Observations sur la fonctionnalité et la structure chimique des molécules	90
4.4.4 Conclusion	90
 CHAPITRE 5 - RHÉOLOGIE ET HYDRATATION DES CIMENTS	 92
5.1 Aire d'étalement des coulis.....	93
5.2 Chaleur d'hydratation des coulis.....	97
 CHAPITRE 6 - RÉSULTATS D'USINE SUR LES AGENTS DE MOUTURE.....	 105
6.1 Évaluation des agents de mouture sur l'efficacité de broyage	105
6.1.1 L'efficacité de broyage en cimenterie.....	105
6.1.2 Influence de la nature des agents de mouture sur l'efficacité de broyage	114
6.1.3 Influence des agents de mouture sur l'efficacité du séparateur	120
6.1.4 Mesure de la fluidité des poudres de ciment.....	122
6.1.5 Évaluation de la broyabilité du clinker	124
6.2 Propriétés d'hydratation de quelques ciments en présence d'AM et de PNS	124
6.2.1 Résultats sur mortiers et bétons	125
6.2.2 Résultats sur coulis	130
6.2.3 Détermination de la teneur en PNS dans les ciments	132
 CHAPITRE 7 - DISCUSSION.....	 134
7.1 Mécanisme d'action des agents de mouture.....	134
7.2 Physico–chimie des agents de mouture.....	138
 CONCLUSION	 145
BIBLIOGRAPHIE.....	147
ANNEXE 1 - COMPOSITION CHIMIQUE ET MINÉRALOGIQUE	
DES CLINKERS.....	151
ANNEXE 2 - PARAMÈTRES DE BROYAGE	153
ANNEXE 3 - EFFICACITÉ DU SÉPARATEUR	156

LISTE DES TABLEAUX

1.	Quelques produits se retrouvant dans les formulations d'agents de mouture	4
2.	Nom chimique des différents produits purs et leur abréviation	21
3.	Efficacité de broyage avec et sans TEA (0,075%).....	47
4.	Constantes diélectriques des phases pures du clinker	56
5.	Constantes diélectriques du clinker broyé 120 min en présence de différents produits ...	58
6.	Influence de l'humidité sur la constante diélectrique	58
7.	Pourcentage de fines produites par broyage pendant 25 min à 550 rpm en présence de différents produits conférant au clinker une conductivité nulle.....	65
8.	Valeurs de F_{Max} et de k pour différents produits	67
9.	Pertes de masse des ciments selon le temps de broyage	76
10.	Température d'ébullition de quelques produits organiques	78
11.	Chaleur dégagée du ciment en présence de produits après 22 heures.....	103
12.	Liste des produits testés en usine	106
13.	Efficacité de broyage des formulations (décembre 1996).....	119
14.	Efficacité de broyage des formulations (octobre 1997)	120
15.	Valeurs des pentes obtenues lors des essais de broyage	124
16.	Composition chimique des ciments enrichis de PNS.....	126
17.	Propriétés physiques et mécaniques des mortiers de ciment d'octobre 1997 en fonction de leur teneur en PNS.....	127
18.	Propriétés physiques et mécaniques des mortiers de ciment de novembre 1998 en fonction de leur teneur en PNS.....	127
19.	Résistances mécaniques des bétons fabriqués avec les ciments d'octobre 1997.....	128
20.	Propriétés des bétons fabriqués avec les ciments de novembre 1998.....	129
21.	Affaissement (mm) sur béton des ciments co-broyés avec PNS.....	129
22.	Teneur en PNS dans les ciments	133

LISTE DES FIGURES

1.	Deux types de fissures agissant comme concentrateurs de contraintes.	11
2.	Schéma du calorimètre isopéribole	25
3.	Montage expérimental pour mesurer la capacitance et la résistivité électrique des poudres	27
4.	Capacitance à vide C_0 en fonction de la distance entre les plaques d . Le trait plein désigne la capacitance théorique C_{th}	28
5.	Évolution de la masse retenue de la tranche granulométrique supérieure en fonction du temps de broyage (\square (+ 180 μ m); Δ (+ 250 μ m); \circ (+ 355 μ m)).....	30
6.	Influence des fines particules sur le taux de disparition des particules grossières (\square : 100% (-500 μ m, +355 μ m); Δ : 50% (-500 μ m, +355 μ m) 50% (-63 μ m); \circ : 50% (-500 μ m, +355 μ m) 50% (-63 μ m) + 0,46% HEA-2).....	31
7.	Masse retenue sur le tamis de la tranche granulométrique supérieure (-1,0 mm; +500 μ m) en fonction du dosage de HEA-2 (\square 15 minutes; Δ 30 minutes).....	32
8.	Finesse du clinker en fonction du dosage de l'agent de mouture (TEA; Δ PG; \circ TEG) après 20 minutes de broyage	34
9.	Comparaison de la finesse du clinker (symbole vide) et du ciment (symbole plein) après 20 minutes de broyage (TEA; Δ PG; \circ TEG)	34
10.	Finesse du clinker après 20 minutes de broyage en présence de différents agents de mouture	35
11.	Finesse du ciment après 20 minutes de broyage en présence de différents agents de mouture	36
12.	Finesse des ciments en fonction de leur indice de fluidité.....	37
13.	Évolution de la distribution granulométrique d'un échantillon de clinker en fonction du temps de broyage (0 à 90 minutes). La courbe en trait continu est un lissage	38
14.	Indice d'attrition du clinker (symbole vide) et du ciment (symbole plein) en présence d'AA-TA (Δ) ou non (\circ), pour le broyeur Molex et l'attriteur.....	40
15.	L'indice d'attrition AI63 du clinker (symbole vide) et du ciment (symbole plein) en présence d'AA-TA (Δ) ou non (\circ), en fonction du diamètre D30, pour le broyeur Molex et l'attriteur	41
16.	Influence du dosage de l'agent de mouture (\square : TEA; Δ : PG; \circ : TEG) sur la production de fines particules en fonction de la diminution de D30, par rapport au clinker. Le dosage augmente avec la diminution du D30	42

17.	Finesse de la poudre de clinker obtenue par le broyage, avec l'attriteur à billes, d'échantillons de masse différente en présence de TEA (0,075%) (Δ) ou non (\circ). Le temps de broyage est de 15 minutes, à 300 rpm et 85 °C	44
18.	Évolution de la finesse de la poudre de clinker en fonction du temps de broyage, en présence de TEA (0,075%)(Δ) ou non (\circ). La masse de l'échantillon est de 110g à 300 rpm et 85°C	46
19.	Production de fines particules en fonction de la masse broyée. Les traits pleins sont des projections (Δ clinker + 0,075% TEA; \circ clinker seul)	47
20.	Dispersion des patricules (MEB, électrons secondaires) : a) sans agent de mouture; b) avec agent de mouture	51
21.	Microdureté des phases (arrachement de matière lors du polissage) (MEB électrons rétrodiffusés).	51
22.	Constante diélectrique relative du clinker (\bullet) et du ciment (Δ) en fonction du temps de broyage	54
23.	Constante diélectrique relative du quartz en fonction du temps de broyage.....	55
24.	Influence d'agents de mouture sur la constante diélectrique de la poudre de clinker (\blacksquare clinker; \bullet clinker + TEA; \circ clinker + AA-TA)	57
25.	Variation de la constante diélectrique selon le dosage en TEA (\circ) et en PG (\blacktriangle).....	59
26.	Conductivité électrique de la poudre de clinker broyée 25 minutes à 550 rpm en présence d'eau en fonction du temps après le broyage (\square 15 minutes; \circ 20 heures; x 100 heures)	61
27.	Conductivité électrique du clinker broyé 25 minutes à 550 rpm en présence ou non de TEA (\circ clinker; \blacktriangle + TEA 0,05%).....	62
28.	Production de fines particules après un temps de broyage de 25 min à 550 rpm en fonction du dosage en eau (\blacktriangle clinker + TEA 0,05%; \circ clinker).....	62
29.	Conductivité électrique du clinker selon le dosage de différents produits (X TPA; \circ TEA; \square PG; Δ TEG).....	64
30.	Production de fines particules selon le dosage de différents produits (X TPA; \circ TEA; \square PG; Δ TEG).....	65
31.	Le rapport (dosage / production relative de fines) en fonction du dosage pour les produits TEA (\circ), PG(\square), TEG(Δ) et TPA(X)	66
32.	Thermogramme du clinker sous deux atmosphères différentes (N ₂ : B et air : A).....	68
33.	Thermogrammes explicatifs des pertes de masse dans l'azote (a) 21,2 mg clinker + 0,7 mg Ca(OH) ₂ + 0,7 mg CaCO ₃ ; (b) 20,2 mg clinker + 0,4 mg MgCO ₃	69
34.	Thermogrammes dans l'azote du clinker broyé en présence de 0,5% d'eau (A) clinker seul; (B) après 1½ mois ; (C) après 1 jour	70

35.	Thermogrammes du clinker + TEA (0,1%) broyé dans l'azote (A) ou dans le CO ₂ (B); mesurés dans l'air.....	71
36.	Thermogramme de TEA dans l'air. La courbe supérieure est la dérivée de la masse par rapport à la température	72
37.	Production de fines particules (-63 µm) obtenue en présence d'azote (□) ou en présence de CO ₂ (○) comparativement à celle obtenue dans l'air (-).....	73
38.	Thermogramme du clinker sous atmosphère de CO ₂	74
39.	Thermogramme du gypse (dans N ₂).....	75
40.	Thermogramme du ciment en fonction du temps de broyage (A 20 min ;B 60 min ; C 120 min).....	76
41.	La température et la masse du ciment en fonction du temps lors de l'analyse thermique.....	77
42.	Thermogrammes différentiels par rapport au ciment. 1 PG (37,15mg); 2 DiPA (37,97mg); 3 MDEA (40,28mg); ciment 46,55mg).....	79
43.	Thermogrammes différentiels par rapport au ciment. 1 TiPA (46,65mg); 2 GLY (36,58mg);3 TEA (42,82mg); ciment(46,55mg).....	79
44.	Comparaison des thermogrammes de 0,5% TEA sur ciment (B)(axe de droite) avec le produit TEA pur (A).....	80
45.	Courbe de fluidité du ciment contenant 0,075% TEA(□) et du ciment seul(○).....	82
46.	Courbe de fluidité paramétrisée du ciment contenant 0,075% TEA(□) et du ciment seul(○)	82
47.	Indices de fluidité des ciments contenant 0,1% d'acide carboxylique avec différentes longueurs de chaînes aliphatiques.....	84
48.	Indices de fluidité des ciments obtenus à différents dosages d'aminoalcools.	85
49.	Indices de fluidité des ciments obtenus avec 2 séries d'homologues chimiques (▲ série PG; ○ série EG; Δ copolymère EG/PG) dosés à 0,1% (note : l'abscisse est arbitraire).	85
50.	Effet de la longueur de chaîne aliphatique pour des analogues chimiques du 1,2 propanediol (Δ TEA) (note : l'abscisse est arbitraire)	86
51.	Indices de fluidité des ciments obtenus avec les analogues de butanediol (□) comparés à la série de PG (▲) (note : l'abscisse est arbitraire).....	87
52.	Indices de fluidité du ciment en fonction du dosage du PNS, en présence (Δ) ou non (○) de TEA 0,05%.....	88
53.	Évolution de la fluidité du ciment à différentes périodes.	89

54.	Schéma des structures chimiques des molécules efficaces pour augmenter la fluidité du ciment.....	90
55.	Aire d'étalement des coulis (E/C = 0,45) en fonction du temps pour des ciments broyés pendant 25 min (Δ), 50 min (\circ) et 75 min (\square).....	93
56.	Aire d'étalement des coulis (E/C = 0,45) de ciment en présence de TEA 0,05% Δ ajouté dans l'eau de gâchage; \circ co-broyé avec le ciment ou non (\square).....	94
57.	Influence de la concentration de MF (\square 0,18 %; Δ 0,09 % ; \circ 0,04 %) sur l'aire d'étalement en fonction du temps des coulis (E/C = 0,45).....	95
58.	Perte d'affaissement des coulis (E/C=0,45) en fonction de la concentration de PNS (\square 0,3%; Δ 0,2%; \circ 0,1%).....	96
59.	Chaleur dégagée par un ciment contenant 0,1 % TEA (B) comparée au ciment seul (A).....	98
60.	Flux de chaleur dégagé par un ciment contenant 0,1% TEA (B) comparé au ciment seul (A) (1 : pré-induction, 1→2 : induction, 2→3 : accélération, 3→4 : décélération, 5 : mûrissement).....	98
61.	Chaleur dégagée relative au ciment pour différents dosages de TEA (A 0,015%; B 0,075%; C 0,1%; D 0,15%).....	100
62.	Chaleur dégagée relative au ciment pour différents dosages de DiPA (A 0,015%; B 0,075%).....	101
63.	Chaleur dégagée relative au ciment pour différents dosages de TiPA (A 0,015%; B 0,075%).....	101
64.	Chaleur dégagée relative au ciment pour différents dosages de MDEA (A 0,015%; B 0,075%).....	102
65.	Chaleur dégagée relative au ciment pour plusieurs produits dosés à 0,075% (A :GLY; B : LG650; D : glucose; C : PG 0,1%).....	102
66.	Chaleur dégagée relative au ciment pour plusieurs produits dosés à 0,075% (A :MDEA; B : DiPA; C : TiPA; D : TEA).....	104
67.	Schéma du broyeur à boulets industriel .	107
68.	Finesse du ciment à la sortie du broyeur en fonction de l/D (décembre 1996).....	109
69.	Finesse du ciment à la sortie du broyeur en fonction de l/D (octobre 1997).....	109
70.	Finesse du ciment à la sortie du broyeur en fonction de l/D (juillet 1998).....	110
71.	Finesse du ciment à la sortie du broyeur en fonction de l/D (novembre 1998).....	110
72.	Production de fines particules à la sortie du séparateur en fonction de l/D (+ déc 1996; oct 1997; Δ juil 1998; \circ nov 1998).....	111
73.	Pourcentage de recirculation R en fonction de l/D pour tous les essais.....	112

74.	Variation des débits suite au changement d'un agent de mouture qui améliore le broyage (D : sortie broyeur; A : alimentation; F : sortie fines).....	112
75.	Variation des débits suite au changement d'un agent de mouture qui détériore le broyage (D : sortie broyeur; A : alimentation; F : sortie fines).....	113
76.	Influence des agents de mouture sur l'efficacité de broyage à l'usine et au laboratoire	114
77.	Efficacité de broyage selon le dosage des produits (juillet 1998).....	116
78.	Efficacité de broyage selon le dosage des produits (novembre 1998).	117
79.	Pression de vapeur des produits PG, DPG et TEA (Clausius–Clapeyron).	117
80.	Efficacité de broyage selon le dosage des produits actifs (décembre 1996).....	119
81.	Efficacité de broyage selon le dosage des produits actifs (octobre 1997).	121
82.	Pourcentage de recirculation R en fonction du dosage en PNS (octobre 1997)	121
83.	Efficacité du séparateur en fonction de la finesse de la poudre à l'entrée du séparateur	122
84.	Indice de fluidité des poudres en fonction du retour grossier G.	123
85.	Quelques caractéristiques des clinkers en fonction de la pente m (Δ : C3S/C2S; \square : MS; o : MA).....	125
86.	Flux de chaleur du ciment co-broyé avec 0,2% de PNS (B) comparé à celui du ciment avec 0,2% de PNS dans l'eau de gâchage (A) ($E/C = 0,45$)	130
87.	Flux de chaleur du ciment co-broyé avec 0,8% de PNS (B) comparé à celui du ciment avec 0,8% de PNS dans l'eau de gâchage (A) ($E/C = 0,35$)	131
88.	Concentration à l'équilibre du PNS en solution du ciment co-broyé avec PNS 0,8%, comparativement aux concentrations à l'équilibre pour les ciments de référence avec 0,8% et 0,65% de PNS ajouté à l'eau de gâchage.....	132
89.	Dispersion des fines particules lors d'un impact : a) dispersion adéquate b) dispersion inadéquate.....	137
90.	Intensité relative des forces de van der Waals (B) et capillaire (A: $\theta = 0^\circ$; C: $\theta = 89^\circ$) par rapport à la force de gravité ($H = 0,5 \text{ nm}$)	142
91.	Diminution de la surface de contact en fonction de la rugosité de la surface (où $R1 + R2 < R$).....	143
92.	Apparition d'une contrainte mécanique verticale $\gamma \sin\theta$ à la surface du matériau, suite à l'augmentation de l'angle de contact θ	144

INTRODUCTION

Le ciment Portland est un des matériaux dont l'utilisation est des plus répandues dans les travaux de construction modernes. Les vestiges nous montrent que les Romains, déjà, connaissaient la recette d'un liant hydraulique, à base de chaux et de cendre volcanique riche en alumine et en silice. Il semble qu'à la suite de la chute de l'Empire romain, cette technologie ait été oubliée, puisqu'on ne retrouve aucune trace de liants hydrauliques pendant toute la période du Moyen-Âge. Le procédé de fabrication du ciment Portland ordinaire («ordinary Portland cement») tel que nous le connaissons aujourd'hui date du milieu du 19^e siècle environ, suite aux travaux de plusieurs pionniers, dont Louis Vicat, Joseph et William Aspdin et I.C. Johnson [1].

Le composant principal du ciment Portland, le seul type de ciment que l'on considère dans ce travail, est le clinker, une roche synthétique issue de la fusion d'un mélange intime de calcaire et d'argile à une température voisine de 1450°C. Quatre phases minéralogiques majeures composent le clinker, soit l'alite, la bélite, l'aluminate tricalcique et l'aluminoferrite de calcium. Ces phases sont toutes, à des degrés divers, des liants hydrauliques, c'est-à-dire qu'au contact de l'eau, il se forme une structure rigide de nouveaux composés chimiques résultant de l'hydratation des composants anhydres. Le ciment est composé de clinker auquel on ajoute environ 5% de sulfate de calcium (gypse ou hémihydrate), pour en régulariser la prise.

Dans les cimenteries modernes, on estime à 3000 kJ/kg, l'énergie combustible nécessaire à la formation du clinker, dont le tiers environ est perdu sous forme de chaleur. À cela, il faut ajouter environ 110 kWh/t ciment (soit près de 400 kJ/kg ciment), la consommation électrique nécessaire à la production du ciment, incluant l'énergie de broyage [2]. Le broyage du cru et du clinker constitue deux étapes importantes dans le procédé de fabrication du ciment. En premier lieu, il faut broyer les matières premières de calcaire et d'argile (le cru), afin d'assurer

un mélange intime des composants chimiques menant à la formation homogène des différentes phases minéralogiques du clinker. À la fin du procédé de fabrication, il faut broyer le ciment (clinker + gypse + autres fillers possibles) de façon à obtenir la finesse nécessaire pour assurer une hydratation rapide et suffisamment complète. On estime que près de 65% de l'énergie électrique consommée dans le procédé de fabrication du ciment est utilisée pour les seules fins de broyage, soit environ 25% pour le broyage du crû et près de 40% pour le broyage du ciment [3].

Cette grande consommation d'énergie pour le broyage du ciment est due en majeure partie au très faible rendement énergétique des broyeurs (plus spécifiquement les broyeurs à boulets), où la majeure partie de l'énergie est dissipée sous forme d'énergie cinétique transmise à la poudre de ciment, d'énergie acoustique et ultimement, sous forme de chaleur. Plus spécifiquement, la répartition de l'énergie s'établit comme suit : près de 20% de l'énergie est dissipée pour faire tourner le broyeur comme tel (engrenages, friction); l'air qui circule en absorbe environ 30% et la poudre de ciment en absorbe environ 48%. On évalue qu'à peine 1% environ de l'énergie consommée est utilisée pour accroître la surface spécifique de la poudre de ciment [4].

Outre le développement de nouvelles technologies comme de nouveaux types de broyeurs ou l'apparition de séparateurs de particules plus performants, l'utilisation d'agents de mouture pour le broyage du ciment s'avère une bonne alternative pour augmenter et optimiser l'efficacité de broyage. Leur utilisation est motivée par les deux objectifs suivants [5]:

- augmenter la capacité de production du broyeur, pour une finesse de la poudre de ciment maintenue constante, ou
- augmenter la finesse de la poudre broyée pour une production de ciment maintenue constante.

Bien que le dosage des agents de mouture soit faible, habituellement inférieur à 0,1%, leur présence à la surface des grains ainsi qu'en solution peut influencer grandement les propriétés

d'hydratation du ciment. Il n'existe pas, aujourd'hui, de restrictions quant à la nature et au dosage maximal d'un agent de mouture dans le ciment. Toutefois, le fabricant d'un agent de mouture doit être en mesure de respecter la norme ASTM C 465 sur les additifs dans les ciments hydrauliques, plus particulièrement les quelques points suivants :

- le ciment obtenu en présence d'un additif de broyage doit être conforme à la norme ASTM C150, relativement aux spécifications d'un ciment Portland;
- le fabricant d'agents de mouture doit être en mesure d'évaluer quantitativement la quantité de produit dans le ciment;
- la quantité d'eau requise pour obtenir une consistance normale du ciment ne doit pas excéder 1,0% par rapport à un ciment contrôle qui ne contient pas d'additif;
- le temps de prise ne doit pas différer du temps de prise du ciment contrôle par plus de 1 heure ou 50%, la quantité la plus faible ayant préséance;
- les résistances en compression des cubes de mortier (ASTM C 109) testés à 1, 3, 7 et 28 jours doivent être comparables avec celles des mortiers fabriqués avec le ciment contrôle pour les mêmes périodes de mûrissement. Les valeurs moyennes obtenues ne doivent pas être en deçà de 95% des valeurs moyennes obtenues avec les mortiers contrôle;
- les valeurs moyennes des résistances en compression des bétons ne doivent pas être en deçà de 90% des valeurs moyennes observées pour les bétons contrôle aux mêmes périodes de mûrissement;
- la quantité d'agent entraîneur d'air nécessaire pour fabriquer un mortier avec 19 ± 3 % d'air, selon la norme C 185, ne devrait pas excéder 120% la quantité nécessaire pour le ciment contrôle.

Il faut donc considérer un ensemble de paramètres dans le choix d'un agent de mouture ou dans la conception d'un nouvel agent de mouture, surtout selon les caractéristiques recherchées pour le ciment. D'ailleurs, les critères qui déterminent l'utilisation d'un agent de mouture sont [3]:

- minimiser les coûts de production du ciment;

- améliorer ou optimiser les caractéristiques du ciment (diminuer le « packset » (tendance au compactage) pour l'entreposage et le transport, hydratation, ...).

Plusieurs produits chimiques sont utilisés comme agents de mouture, dont quelques exemples, extraits de brevets, sont regroupés au tableau 1 [6–17]. Les effets des agents de mouture sur le processus de broyage sont multiples, que ce soit à l'échelle du laboratoire ou à l'échelle industrielle [5]. Dans des conditions de broyage similaires, la présence des agents de mouture augmente la surface spécifique et modifie la distribution granulométrique du ciment; Ils diminuent également l'agglomération des particules. Ces effets contribuent à augmenter l'efficacité de broyage. Aussi, à la cimenterie, il existe des opérations connexes au broyage, comme le dépoussiérage et l'ensachage du ciment, qui peuvent être influencées par la présence

Tableau 1. Quelques produits se retrouvant dans les formulations d'agents de mouture

Produits chimiques	Remarques
<u>Alcoolamines</u>	
Mono-, di- et tri- éthanolamine, triisopropanolamine (TIPA) et leurs sels (acide phtalique, acétique,...)	prévient le collage sur les boulets et parois, diminue le «pack set» et augmente la broyabilité. TIPA augmente la résistance en compression à 1 jour [18, 19]
<u>Amines hétérocycliques</u>	
Morpholine et dérivés (n-alcane, substitué en 2 par aminoéthoxy ou éther)	prévient le collage sur les boulets et parois, diminue «pack set» et augmente la broyabilité
<u>Glycols et polyols</u>	
Mono et diéthylène glycol, glycérol, propylène glycol, butylène glycol et oligomères de ces molécules	utilisés en combinaison avec d'autres classes de produits
<u>Acides simples, acides gras</u>	
Formique, acétique, phtalique, phosphorique,... Stéarique, laurique, laurique sulfonate, palmitique, oléique, ...	Utilisation sous forme de sels (Na, Ca, K, Mg, amines)

des agents de mouture. Par exemple, l'adsorption des agents de mouture augmente considérablement la résistance électrique de la poudre, ce qui peut entraîner certaines difficultés pour le bon fonctionnement des précipitateurs électrostatiques.

En relation avec la complexité du processus de broyage ainsi qu'avec la nature polycristalline du clinker, les mécanismes d'action des agents de mouture ne sont pas, à ce jour, clairement identifiés. Les mécanismes d'action sont principalement basés sur les deux observations expérimentales suivantes [20]:

- les molécules polaires sont plus efficaces comme agents de mouture;
- à l'ajout de l'agent de mouture et selon son dosage, la poudre devient extrêmement fluide et la génération de poussières demeurant en suspension dans l'air devient très importante.

La deuxième observation donne lieu à la notion de dispersion à sec des particules. Lors du broyage du matériau, la coupure des liaisons chimiques donne naissance à des surfaces «actives», pour lesquelles des atomes de surface n'ont plus leur valence respectée. La présence des molécules polaires (les agents de mouture) ou d'autres ions, contribue à diminuer cette énergie de surface, et l'interaction entre les particules est ainsi diminuée. Cette dispersion accrue des particules en présence des agents de mouture a pour effet de diminuer le temps de rétention de la poudre dans le broyeur (circuit fermé), ce qui augmenterait l'efficacité de broyage. Aussi, l'agglomération de la poudre sur les boulets et sur les parois du broyeur («ball coating») est diminuée, ce qui favorise de meilleurs impacts des boulets [20,21]. Cette variation du temps de rétention de la poudre dans le broyeur permet également d'optimiser le rapport (masse broyante / masse broyée) dans le broyeur, ce qui optimise le rendement du broyeur [3].

Les travaux contenus dans cette thèse ont été motivés par le besoin d'obtenir un ciment ayant un meilleur comportement rhéologique avec une réduction en eau suffisante pour augmenter la résistance mécanique des mortiers et bétons. L'objectif global du projet consiste à mettre au

point un agent de mouture qui permette d'obtenir ce ciment. Pour développer ces nouveaux agents de mouture, les objectifs spécifiques suivants ont été fixés :

- développer les méthodes d'évaluation de l'efficacité des agents de mouture à l'échelle du laboratoire et à l'échelle industrielle;
- identifier les classes de molécules chimiques les plus efficaces pour le broyage;
- identifier, sur des bases physico-chimiques, les mécanismes d'action des agents de mouture
- déterminer quels types de molécules ou fonctions chimiques influencent favorablement les propriétés d'hydratation du ciment;
- sélectionner et valider en laboratoire et en usine des agents de mouture répondant aux critères de broyage et d'hydratation.

La majorité des essais de broyage ont été réalisés à échelle réduite (laboratoire) et plusieurs essais ont été réalisés à l'échelle industrielle avec des agents de mouture développés et sélectionnés à partir des résultats obtenus au laboratoire.

Dans un premier temps, au chapitre 1, nous considérons les principaux concepts physico-chimiques intervenant lors du processus de broyage ainsi que les propriétés physiques et chimiques du clinker. Les différents mécanismes d'action des agents de mouture et les critères d'évaluation de leur efficacité y sont également développés.

Le chapitre 2 contient les différentes méthodes de caractérisation utilisées dans ce travail, ainsi que les protocoles d'utilisation de ces méthodes. Les travaux de laboratoire ont permis de caractériser les multiples effets des agents de mouture sur les propriétés du ciment broyé. Les résultats de broyage en présence d'agents de mouture, comme l'évolution de la distribution granulométrique et la production de fines particules en fonction du temps de broyage sont présentés au chapitre 3.

Les résultats sur l'influence des agents de mouture sur les propriétés physico-chimiques des poudres sont regroupés au chapitre 4. Ces propriétés sont la dispersion et la fluidité des poudres, leurs propriétés diélectriques et électriques ainsi que leur comportement à l'analyse thermogravimétrique.

Les résultats de laboratoire sur l'influence des agents de mouture sur les propriétés rhéologiques et la réactivité des ciments, plus précisément la perte d'affaissement sur coulis (mini-slump) et la calorimétrie isopéribole, sont présentés au chapitre 5. On y observe entre autres l'importance du dosage des agents de mouture.

Le chapitre 6, quant à lui, regroupe l'essentiel des résultats des broyages que nous avons effectués à l'échelle industrielle. Nous mettons en évidence les principaux paramètres de broyage influencés par les agents de mouture et nous y présentons les résultats sur l'influence du dosage et la nature chimique des agents de mouture sur l'efficacité du broyage. Quelques résultats sur l'influence des agents de mouture sur les propriétés rhéologiques et la réactivité de ciments spécifiques y sont également présentés.

Les résultats sont généralement discutés à mesure qu'ils sont présentés, et nous terminons au chapitre 7 par une synthèse de ces résultats.

CHAPITRE 1

PHYSICO–CHIMIE DU BROYAGE

Nous abordons dans ce chapitre les aspects physico–chimiques du broyage dans le but de mettre en évidence l'influence des agents de mouture sur l'efficacité de broyage. Tout d'abord, on entend par broyage le processus de réduction de taille des particules d'une dimension initiale D_1 à une dimension finale plus petite D_2 , sans spécifier un mécanisme de broyage; ce processus est désigné par le terme général de comminution des particules [22].

La fracture d'un matériau sous contrainte est à la base de la fragmentation, et afin de mieux comprendre l'influence des agents de mouture sur l'efficacité de broyage, il convient de considérer quelques principes physiques de base de la fracture d'un matériau, mais tout d'abord, nous considérons la composition chimique du clinker et l'état de sa surface.

1.1 Composition chimique et broyabilité du clinker

Nous avons utilisé plusieurs clinkers différents dans la réalisation des travaux de broyage, que ce soit à l'échelle industrielle ou au laboratoire. Ces clinkers, de par leurs compositions chimique et minéralogique ne présentent pas les mêmes propriétés mécaniques, et leur broyabilité respective est donc différente. Nous considérons donc, dans cette section, les facteurs principaux qui affectent la broyabilité du clinker.

Le clinker est composé de quatre phases minéralogiques principales, soit l'alite, la bélite, l'aluminate tricalcique et l'aluminoferrite de calcium. L'alite est un silicate tricalcique, désigné par la formule chimique $3\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$, ou plus simplement C_3S dans le langage des cimentiers ($\text{C} = \text{CaO}$; $\text{S} = \text{SiO}_2$; $\text{A} = \text{Al}_2\text{O}_3$; $\text{F} = \text{Fe}_2\text{O}_3$ et $\text{H} = \text{H}_2\text{O}$) pouvant contenir des impuretés comme les ions Na^+ , K^+ , Mg^{2+} , Al^{3+} et Fe^{3+} . L'alite est le constituant majeur du

clinker, sa teneur variant généralement entre 50 et 70%. La bélite est également un silicate de calcium impur, le silicate bicalcique, désigné par la formule $2\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$, qui peut exister sous la forme β , α' et α , et compose entre 15% et 30% du clinker. L'aluminate tricalcique, $3\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3$ ou C_3A , constitue environ 5% à 10% du clinker et sa réactivité hydraulique très élevée est responsable du phénomène de prise éclair, que l'on évite en ajoutant environ 5% de sulfate de calcium (gypse ou hémihydrate) au clinker, pour en régulariser la prise. L'aluminoferrite de calcium est une solution solide de composition généralement comprise entre $\text{C}_6\text{A}_2\text{F}$ et C_6AF_2 , souvent désignée par une formule approximative, C_4AF , et constitue environ 5 à 15% du clinker [23].

L'alite, qui a peu tendance à l'agglomération, montre la meilleure broyabilité [24]. La bélite, avec une grande tendance à l'agglomération, est la phase la plus difficilement broyable, en partie à cause de ses propriétés mécaniques, et en partie de par la géométrie sphérique des cristaux, qui rend plus difficile l'application efficace des contraintes mécaniques. Les phases de C_3A et C_4AF ont un comportement intermédiaire, où C_3A se rapproche de celui de l'alite (C_3S) et C_4AF de celui de la bélite (C_2S).

Une approche basée sur la mécanique de fracture apporte des résultats intéressants sur la microdureté des phases constituantes du clinker [25]. Tout d'abord, l'énergie spécifique de rupture du clinker, G , a été mesurée entre 12–22 J/m^2 . Cela signifie que pour obtenir une finesse de 350 m^2/kg d'une poudre de clinker avec une valeur moyenne de $G_c = 17 \text{ J}/\text{m}^2$, cela exige théoriquement 1,65 kWh / tonne. D'après des données de broyage en usine, l'énergie de broyage oscille plutôt autour de 35–40 kWh / tonne, ce qui fait un rendement d'environ 5% pour l'augmentation de la finesse. Aussi, un indice de fragilité des phases a pu être obtenu par la méthode d'indentation de Vickers, qui consiste à mesurer les dimensions de l'empreinte (essai de dureté) et de mesurer la longueur des microfissures qui apparaissent dans le prolongement de l'empreinte. L'indice de fragilité est, dans l'ordre décroissant, de 4,7 pour C_3S (alite), 2,9 pour C_3A , environ 2 pour C_4AF et de 1,8 pour C_2S . On peut résumer différentes caractéristiques du clinker sur la broyabilité comme suit :

- alite : les conditions de refroidissement du clinker peuvent jouer un rôle sur le réseau de fissures de l'alite, dont la présence en nombre important joue en faveur d'une meilleure broyabilité du clinker [25];
- bélite : la répartition de la bélite est importante, la bélite sous forme de nids étant défavorable pour la broyabilité, les cristaux se retrouvant intacts dans le ciment broyé (ségrégation des phases) [26];
- les clinkers riches en phase interstitielle (C_3A et C_4AF) sont plus difficilement broyables; le degré d'amorphisation de la phase interstitielle est également un facteur important, la cristallinité étant favorable au broyage [27, 28];
- la porosité du clinker influence favorablement sa broyabilité [29].

De ces observations, il ressort clairement que les clinkers riches en alite et ayant une porosité élevée offrent une broyabilité supérieure.

1.2 État de la surface du clinker broyé

La fracture d'un matériau en particules fines nécessite la coupure de liaisons chimiques (joints de grains et cristaux), et par conséquent, il existe des sites chargés électriquement qui demeurent insaturés à l'interface du solide avec l'air. Ces sites se retrouvent sur les plans et sur les arêtes des grains. L'attraction électrique entre les sites de charge opposée à la surface des grains est en grande partie responsable de la cohésion des grains de clinker [30].

La structure cristalline du silicate tricalcique (C_3S) est construite à partir des espèces Ca^{2+} , O^{2-} et SiO_4^{4-} et celle du silicate bicalcique (C_2S) est basée sur les ions Ca^{2+} et SiO_4^{4-} [23]. L'alite et la bélite constituent environ 80% du clinker, ce qui donne une probabilité élevée de retrouver ces espèces ioniques exposées sur les surfaces et les arêtes des grains nouvellement formés lors du broyage. Ces espèces sont extrêmement réactives, en particulier avec l'eau, qui est toujours présente dans l'atmosphère ambiante, à des degrés divers d'humidité relative. Dans le cas du clinker, les silicates de calcium sont les composés majoritaires, mais d'autres ions sont aussi présents en plus faible proportion, dont Na^+ , K^+ , Mg^{2+} , Al^{3+} et Fe^{3+} .

1.3 Fracture d'un matériau : concepts physiques de base

Depuis les travaux de Griffith sur la rupture des matériaux fragiles, nous savons que la résistance d'un matériau dépend des imperfections géométriques et structurales qui agissent comme lieu de concentration des contraintes [31]. Par exemple, les deux schémas de la figure 1 montrent deux types de fissures possibles; le schéma 1a montre une égratignure superficielle tandis que le schéma 1b montre un défaut interne (un pore, par exemple), qui agissent comme concentrateurs de contraintes. Les discontinuités en surface agissent également en concentrateurs de contraintes.

Pour la fissure de forme elliptique, la contrainte en tête de fissure (σ_t) est proportionnelle à la contrainte appliquée (σ), et s'exprime selon l'équation suivante, soit :

$$\sigma_t = k_t \sigma \quad [1.1]$$

où k_t est le facteur de concentration de contrainte [32]. Ce facteur dépend de la géométrie de la

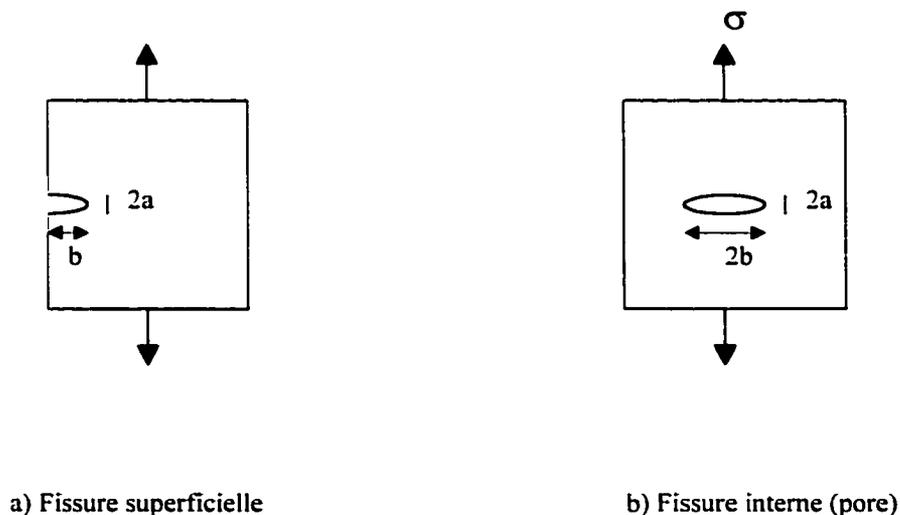


Figure 1. Deux types de fissures agissant comme concentrateurs de contraintes.

fissure, et dans le cas de l'ellipse, il s'exprime comme suit :

$$k_t = 1 + 2 \frac{b}{a} = 1 + 2 \sqrt{\frac{b}{r}} \quad [1.2]$$

où a et b sont respectivement la demi-largeur et la demi-longueur de la fissure et $r = a^2/b$. On constate que plus la fissure est étroite, c'est-à-dire plus le rapport b/a est grand, plus la concentration de la contrainte en tête de fissure est importante. Le même résultat est obtenu pour la fissure superficielle, illustrée à la figure 1a. Dans le cas d'une sphère, le facteur de concentration de contrainte est $k_t = 3$.

Selon Griffith, pour qu'une fissure se propage, il faut satisfaire deux conditions : 1) la propagation doit être favorable énergétiquement, et 2) un mécanisme atomique conduit à la transformation de l'énergie élastique emmagasinée dans les liaisons atomiques du matériau en une autre forme d'énergie [31]. Le critère mécanique est respecté lorsqu'en tête de fissure, la contrainte (σ_t) est supérieure à la résistance du matériau. La condition énergétique pour la propagation de la fissure se traduit par la relation suivante, qui s'applique à n'importe quel type de matériau, soit:

$$\sigma_c = \sqrt{\frac{E G_c}{\pi b}} = \frac{K}{\sqrt{\pi b}} \quad [1.3]$$

où σ_c est la contrainte critique de rupture du matériau, G_c est l'énergie spécifique de rupture, soit l'énergie nécessaire pour que la fissure (de longueur b) se propage d'une longueur unitaire, E le module de Young du matériau et K est le facteur d'intensité de contrainte (qu'il ne faut pas confondre avec le facteur de concentration de contrainte). Le facteur G_c contient les termes d'énergie de surface et d'énergie de déformation plastique; G_c est faible pour les matériaux fragiles comparativement à une valeur plus grande pour les matériaux plus tenaces, c'est-à-dire pouvant subir des déformations plastiques importantes avant de se rompre.

1.4 Mécanismes d'action des agents de mouture

Lors du processus de broyage, l'énergie de broyage est dissipée selon plusieurs mécanismes que l'on qualifie d'intrinsèques et d'extrinsèques au matériau broyé [33]:

- **mécanismes intrinsèques :**
 - déformations élastiques
 - déformations plastiques
 - réarrangements cristallins et mécano–chimiques
 - création de nouvelles surfaces

- **mécanismes extrinsèques :**
 - interactions particule–particule et particule–milieu broyant (friction)
 - énergie cinétique et acoustique
 - déformation du milieu broyant.

Il existe plusieurs théories sur les mécanismes d'action des agents de mouture et il est intéressant de les considérer en terme de mécanismes d'action intrinsèques et extrinsèques au matériau.

1.4.1 Mécanismes intrinsèques au matériau

Nous avons vu, à la section 1.3, que la fracture d'un matériau dépend principalement des fissures présentes ainsi que du critère énergétique pour la propagation des fissures. En principe, toute action d'un agent de mouture qui peut modifier favorablement ces propriétés du matériau pourrait augmenter l'efficacité de broyage :

1. la géométrie des fissures : Les changements de la longueur b de la fissure ou de son rayon de courbure r en tête de fissure ont pour effet de modifier le facteur de concentration de contrainte k_t (dissolution, recristallisation par exemple);

2. le module de Young E : En changeant la nature du matériau, par la formation d'oxydes en surface, par exemple [33];

3. l'énergie spécifique de rupture G_c : Cette énergie englobe l'énergie de surface (γ_s) et l'énergie de déformation plastique.

Dans la littérature, les mécanismes suivants ont été mis de l'avant pour expliquer les effets des agents de mouture, et la plupart sont basés sur ces propriétés du matériau.

Diminution de l'énergie de surface : l'abaissement de l'énergie de surface par l'adsorption d'un agent de mouture sur les surfaces nouvellement créées diminue la contrainte critique pour la propagation des fissures. Pour un matériau fragile, l'équation 1.3 peut se réduire à l'équation de Griffith [31] qui relie la contrainte critique σ , le module de Young E , la longueur de la fissure b et l'énergie de surface γ_s , soit :

$$\sigma = \sqrt{\frac{2 E \gamma_s}{\pi b}} \quad [1.4]$$

Dans la pratique, la vitesse de propagation des fissures est telle que la diffusion de l'agent de mouture dans les fissures nouvellement formées est improbable. Toutefois, lorsque la vitesse de propagation des fissures est petite, la présence de l'eau semble abaisser la contrainte critique pour la propagation des fissures dans le cas du quartz [34].

Fragilisation de la surface: le mécanisme de Rehbinder stipule que l'adsorption d'un agent de mouture à proximité des fissures diminuerait la dureté de même que l'énergie de surface du matériau [35], de telle sorte que la formation de nouvelles surfaces en soit facilitée. Toutefois, ici également, selon que la vitesse de propagation des fissures est élevée, la contribution de l'abaissement de l'énergie de surface à l'efficacité de broyage des agents de mouture devient improbable. Le modèle de Westwood [36] suppose, quant à lui, que les agents de mouture contribuent à piéger les dislocations de surface, ce qui a pour effet de fragiliser la surface, en limitant les déformations plastiques avant la rupture. On pourrait énoncer ce mécanisme en faisant appel à la diminution du facteur G_c introduit précédemment, à l'équation 1.3.

1.4.2 Mécanismes extrinsèques

Dispersion des particules : Le bris des particules de clinker lors du broyage expose sur les surfaces fraîchement créées, des espèces ioniques dont la valence n'est pas satisfaite (tel que Ca^{2+} , O^{2-} et SiO_4^{4-}), ce qui contribue à augmenter l'énergie de surface du matériau. L'attraction électrostatique entre les charges opposées, responsable de la cohésion entre les particules, est diminuée par la présence d'ions ou de molécules (agents de mouture) qui diminue cette énergie de surface. L'agglomération de la poudre sur les boulets et les parois du broyeur s'en trouve diminuée, ce qui favorise de meilleurs impacts des boulets pour l'action de broyage [20]. La dispersion accrue des particules en présence des agents de mouture a pour effet de diminuer le temps de rétention de la poudre dans le broyeur, ce qui augmente l'efficacité de broyage. Cette variation du temps de rétention permet également d'optimiser le rapport (masse broyante / masse broyée) dans le broyeur, ce qui optimise le rendement du broyeur [3].

Antiagglomération des particules : les agents de mouture permettraient de repousser la limite de broyage en fonction de la finesse, en repoussant l'étape où la production de fines particules est contrebalancée par la réagglomération des particules produites [4, 39]. Ce mécanisme est intéressant pour le broyage des particules ultrafines.

Il est probable que la présence des agents de mouture affecte chacun des paramètres énoncés précédemment, que ce soit les paramètres intrinsèques au matériau, qui sont essentiellement la géométrie des fissures (superficielles) qui affecte le facteur de concentration de contrainte et l'énergie spécifique de rupture G_c du matériau, ou que ce soit les paramètres extrinsèques comme la dispersion des particules. Par contre, selon le procédé de broyage, l'influence des agents de mouture sur ces paramètres devient plus ou moins importante.

1.5 Évaluation de l'efficacité de broyage

Dans le but d'évaluer le mieux possible le coût énergétique associé au broyage des particules, pour passer d'un diamètre D_1 à un diamètre D_2 , plusieurs relations reliant l'énergie de broyage à la taille résultante des particules ont été développées. La plupart de ces formules sont dérivées de la relation générale suivante [22]:

$$\frac{dW}{dD} = -K \frac{1}{D^n} \quad [1.5]$$

où W représente l'énergie de broyage, n est une variable, D le diamètre de la particule et K est une constante reliée entre autres à la broyabilité du matériau, mais aussi aux autres paramètres de broyage tels la charge broyante, les boulets, la vitesse de rotation du broyeur, etc. Ces lois de broyage sont utiles pour tenter d'extrapoler, de petite échelle à grande échelle de broyage, les dépenses énergétiques associées au processus.

1.5.1 Relation de Rittinger

L'énergie ΔW nécessaire pour la réduction de taille est proportionnelle à la nouvelle surface créée, soit

$$\Delta W = k(S_2 - S_1) \quad [1.6]$$

où S_2 et S_1 représentent respectivement la surface spécifique finale et la surface spécifique initiale du matériau. On obtient la relation [1.6] en prenant $n = 1$ dans l'équation [1.5] et en se rappelant que la surface spécifique est reliée au diamètre de la particule par $S = k_2/D$. Dans le cas d'une particule d'un volume équivalent à celui d'une sphère, $S = 6/\rho D$, où ρ représente la densité du matériau. Dans ce cas, la relation devient :

$$\Delta W = k \cdot \left(\frac{1}{D_2} - \frac{1}{D_1} \right) \quad [1.7]$$

La relation de Rittinger est valide dans le cas des matériaux fragiles homogènes, où l'énergie dissipée dans les déformations élastiques et plastiques est faible (faible résistance du matériau), et que les contraintes ainsi appliquées au matériau résultent en fractures (création de nouvelles surfaces). On suppose, par homogène, un matériau dont les défauts sont distribués uniformément, peu importe la taille des particules. Cette condition devient plus difficile à respecter lorsque la taille des particules devient petite, puisqu'à chaque étape de fracture, les faiblesses (fissures) du matériau sont éliminées. Cette disparition des fissures (de taille critique) au cours du broyage impose même une limite à la broyabilité par compression des petites particules. Lorsque la taille des fissures est insuffisante pour mener à la fracture de la particule, il devient possible de dépasser le seuil de plasticité du matériau, et la particule, même fragile, se déforme de façon irréversible [37]. Pour le quartz, cette limite est atteinte pour une dimension de 1 μm environ, et pour la calcite (CaCO_3), la taille limite est de 3–5 μm !

1.5.2 Relation de Bond

La relation de Bond est basée sur l'hypothèse que l'énergie ΔW est utilisée pour la création de nouvelles fissures et que cette longueur de fissure est proportionnelle à la racine carrée de la nouvelle surface formée, ce qui implique que ΔW est proportionnelle à $1/\sqrt{D}$. Cette relation est la suivante, soit [38, 40]:

$$\Delta W = 10W_i \left(\frac{1}{\sqrt{P}} - \frac{1}{\sqrt{F}} \right) \quad [1.8]$$

où W_i représente la broyabilité du matériau, P le diamètre final (80% passant le tamis de taille P) de la matière broyée («Product») et F, le diamètre initial (80% passant le tamis de taille F)

de la matière à broyer («Feed»). On obtiendrait une relation similaire à partir de l'équation [1.5], en fixant $n = 3/2$. La broyabilité W_i ne constitue pas une constante intrinsèque du matériau, mais contient des paramètres qui dépendent des conditions dans lesquelles le broyage est effectué. W_i est sensible à la nature du matériau, à la condition que tous les paramètres, telles la charge broyante, la dimension des boulets, la vitesse de rotation du broyeur, etc..., soient maintenus constants par ailleurs.

Les «lois» de broyage de Bond et de Rittinger sont deux lois, utilisées fréquemment, qui s'appliquent sur une plage de dimension de particules complémentaires, soit plus petit que $1 \mu\text{m}$ pour la loi de Rittinger et environ entre $1 \mu\text{m}$ et 100 cm pour la loi de Bond [38].

1.5.3 Évaluation de l'efficacité des agents de mouture

Quels que soient les mécanismes d'action des agents de mouture, qui peuvent dépendre des conditions particulières dans lesquelles les essais de broyage sont effectués, leur utilisation a pour but:

- d'augmenter la production de fines particules (la finesse) pour une masse ou un débit de production constant et avec une consommation d'énergie constante;
- d'augmenter la quantité de matériel broyé à une finesse constante, avec une consommation d'énergie constante.

Généralement, on s'intéresse donc à l'efficacité globale d'un agent de mouture, mesurée en terme d'augmentation de surface. Les méthodes de caractérisation physico-chimiques des particules nous renseignent par la suite sur les changements possibles des propriétés intrinsèques et extrinsèques des particules ou d'un ensemble de particules provoqués par les agents de mouture.

Pour une vitesse de rotation constante du broyeur, l'action broyante des boulets est constante

et on définit ainsi une énergie potentielle de broyage $W = P \times t$, où P est la puissance potentielle de broyage et t la période de broyage. Cette énergie est l'énergie maximale qui pourrait être transmise au matériau. On définit un facteur d'efficacité Ω_E qui relie l'énergie potentielle de broyage à la production de nouvelles surfaces ΔS sur une masse de particules M par l'équation suivante:

$$\frac{W}{M} \Omega_E = \frac{P t}{M} \quad \Omega_E = \Omega_t \frac{\Delta S}{M} = K \Delta \Sigma \quad [1.9]$$

où Ω_t représente le facteur d'efficacité intrinsèque, qui relie l'énergie transmise au matériau à la finesse ΔS , et $\Delta \Sigma$ représente la surface spécifique de la poudre. Il ne faut pas confondre l'énergie potentielle de broyage avec l'énergie totale de broyage, qui elle, dépend de la masse dans le broyeur et d'une multitude d'autres facteurs. L'équation 1.9 est similaire à la relation de Rittinger, définie par l'équation 1.6, dans une forme plus explicite.

L'influence des agents de mouture sur l'efficacité de broyage se retrouve contenue dans la variation du facteur global $\Omega = \Omega_E / \Omega_t$, qui relie l'énergie potentielle de broyage à la finesse de la poudre, tel que décrit par l'équation suivante :

$$\frac{W}{M} \Omega = \frac{P t}{M} \quad \Omega = \frac{\Delta S}{M} = \Delta \Sigma \quad [1.10]$$

L'équation 1.10 contient l'information donnée sous forme d'énoncés précédemment, à savoir qu'un agent de mouture permet d'augmenter la finesse de la poudre $\Delta \Sigma$ à énergie (potentielle) de broyage et masse (production) constantes, ou d'augmenter la masse broyée M , à finesse et énergie de broyage constantes, par la variation positive du facteur d'efficacité Ω . Les résultats de laboratoire (chapitre 3) et d'usine (chapitre 6) nous confirment la validité de l'équation 1.10 pour l'évaluation de l'efficacité des agents de mouture.

CHAPITRE 2

PARTIE EXPÉRIMENTALE

Plusieurs techniques de caractérisation physico-chimique ont été utilisées dans ce travail, que ce soit pour suivre l'évolution de la taille des particules lors du broyage, ou pour identifier quelques propriétés des matériaux pouvant être modifiées par la présence des agents de mouture. Nous décrivons ci-après les matériaux et les méthodes les plus fréquemment utilisés pour la réalisation de ce travail. Il est à noter que la plupart de ces méthodes ont été spécifiquement développées ou adaptées pour la réalisation des travaux de cette thèse.

2.1 Matériaux

2.1.1 Clinkers et ciments

Tous les clinkers et ciments utilisés dans ce travail proviennent de la cimenterie Ciment Québec, située à Saint-Basile de Portneuf (Québec). La composition chimique des différents clinkers est donnée au tableau A1 à l'annexe 1.

Le clinker est sous forme de nodules plus ou moins sphériques d'environ 2 à 3 cm de diamètre. Il a été concassé puis tamisé au Centre de plasturgie et minéralogie de Thetford Mines. Les fractions granulométriques obtenues sont :

- ◆ retenu sur 1,0 mm;
- ◆ passant 1,1 mm; retenu sur 590 μm ;
- ◆ passant 590 μm .

Par la suite, les différentes tranches granulométriques des échantillons de clinker sont obtenues par un tamisage supplémentaire effectué au laboratoire (section 2.2.2).

2.1.2 Produits chimiques

Pour les travaux de recherche au laboratoire, les produits chimiques utilisés comme agents de mouture sont de qualité analytique. Le nom chimique des différents produits purs et leur abréviation sont donnés au tableau 2. Les agents de mouture utilisés pour les essais de broyage à la cimenterie ont été fournis par Les Produits chimiques Handy (Candiac). Ces produits sont énumérés au tableau 12, au chapitre 6.

Tableau 2 : Nom chimique des différents produits purs et leur abréviation

Abréviation	nom	abréviation	nom
EA	éthanolamine	1,2-HD	1,2 hexanediol
MDEA	N-méthyl diéthanolamine	1,2-OD	1,2 octanediol
TEA	triéthanolamine	GLY	glycérol
DiPA	diisopropanolamine	23 butdiol	2,3 butanediol
TiPA	triisopropanolamine	DMPD	2,2 diméthyl 1,3 propanediol
EG	éthylène glycol	MPDiol	2 méthyl 1,3 propanediol
DEG	diéthylène glycol	1,4 butdiol	1,4 butanediol
TEG	triéthylène glycol	TPA	tripropylamine
PEG	poly(éthylène glycol)	EDA	éthylènediamine
PG	propylène glycol	DTA	diéthylènediamine
DPG	dipropylène glycol	EDTA (Na ₂)	sel disodique de l'acide éthylènediamine tétraacétique
PPG	poly (propylène glycol)		
PNS	polynaphtalène sulfonate de sodium		

2.2 Méthodes

2.2.1 Attriteur à billes

L'attriteur à billes utilisé pour les travaux de broyage est le modèle 01-HD Lab Attritor, de la compagnie Union Process. Plusieurs cellules de broyage sont disponibles pour ce modèle, dont

celles de 750 et 1400 cm³, pouvant être thermorégulées par un liquide (mélange éthylène glycol – eau) circulant dans une jaquette entourant la cellule. Le bras agitateur est en acier inoxydable, avec des pales en carbure de tungstène, un alliage très résistant. La vitesse de rotation du bras agitateur est variable, de 150 rpm à 600 rpm. Les billes formant le milieu broyant sont également en acier inoxydable et ont un diamètre de 6,6 mm environ.

Une expérience typique de broyage consiste à suivre l'évolution de la distribution granulométrique de l'échantillon broyé en fonction du temps de broyage, et ce, pour différents agents de mouture. On peut aussi évaluer la distribution granulométrique ou la finesse de l'échantillon après un temps fixe de broyage (par exemple, après 30 minutes de broyage), et ce, également pour plusieurs agents de mouture. Différentes contraintes influencent le choix des paramètres de broyage. Les paragraphes suivants en font une description sommaire.

Une première contrainte réside dans le choix de la masse de l'échantillon. Selon la taille de la cellule de broyage, la masse pourrait varier de quelques grammes à plus de 1 kilogramme. Une masse suffisante pour effectuer des mesures analytiques et pour la comparaison de plusieurs échantillons (différents agents de mouture, différents dosages) de composition initiale identique constituent les deux contraintes quant au choix de la masse de l'échantillon. Pour ces raisons, la masse de l'échantillon n'excède pas 200g dans la plupart des expériences de broyage réalisées dans ce travail.

La puissance de broyage dépend principalement de la charge broyante et de la vitesse de rotation du bras agitateur de l'attriteur. Afin d'éviter l'usure prématurée de l'attriteur (le ciment est extrêmement abrasif) et le bris des pales de l'agitateur par des contraintes mécaniques trop importantes, nous avons limité la vitesse du bras agitateur en deçà de 400 rpm. La masse des billes a été fixée à 500 g pour la plupart des expériences de broyage.

2.2.2 Tamisage

Le tamisage des poudres est effectué avec des tamis de 20 cm de diamètre, de la compagnie Endecotts Limited. L'ouverture nominale des mailles des tamis est 63 μm , 90 μm , 125 μm , 180 μm , 250 μm , 355 μm , 500 μm , 707 μm et 1,0 mm. Cette série est conforme à la norme ASTM E 11. Le tamisage s'effectue à l'aide d'un socle vibrant (Endecotts Limited, modèle *Octagon 200*), sur lequel sont fixés les tamis. La fréquence de vibration choisie est de 60 Hz.

La méthode de tamisage que nous avons choisie consiste à tamiser l'échantillon (200 g maximum à la fois) sur le tamis d'ouverture nominale de 63 μm , afin de retirer les fines particules de l'échantillon. Ensuite, le tamisage des particules de dimension grossière s'effectue sur la série complète des tamis, jusqu'à ce que la masse retenue (ou passante) sur les tamis ne varie plus [41].

2.2.3 Mesure de la fluidité

La mesure de la fluidité du ciment consiste simplement à déposer uniformément l'échantillon de 200 g de ciment sur le tamis de 63 μm ; de fixer le tamis (et le couvercle) sur le socle vibrant et de mesurer la masse passant le tamis après 15, 30, 60, 90 et 120 secondes de tamisage, à amplitude de vibration 10. Cette méthode est applicable également à d'autres matériaux pour lesquels les temps de mesure peuvent toutefois varier selon la finesse et l'agglomération de la poudre. Un indice de fluidité peut être calculé à partir des masses de ciment tamisées en fonction du temps. Les détails de ce calcul sont donnés à la section 4.4.

2.2.4 Microscope électronique à balayage

Le microscope électronique à balayage (MÉB) est de marque JEOL JSM-840A, couplé à un système d'analyse élémentaire du type LINK AN 10/85S – Analyseur d'image. La métallisation des échantillons non conducteurs est effectuée avec un appareil à pulvérisation

cathodique ANATECH HUMMER VI. Cette métallisation est effectuée avec un mélange or/palladium à la surface de l'échantillon.

2.2.5 Analyse thermogravimétrique

La balance, de marque Perkin-Elmer, modèle TGS-2, a été utilisée. Le contrôleur de température est le modèle SYSTEM 7/4, également de la marque Perkin-Elmer. L'échantillon (20 – 30 mg) est déposé dans un creuset en platine. La température est variée entre 50 et 950°C. à une vitesse de 10 °C/min; le gaz d'entraînement est l'azote, mais quelques expériences ont également été effectuées avec l'air ou avec le CO₂. Le débit du gaz est de 50 L/min. L'acquisition automatique des données est réalisée avec un logiciel de conception maison.

2.2.6 Calorimètre isopéribole

La chaleur libérée par les réactions d'hydratation du ciment est mesurée à l'aide d'un calorimètre isopéribole, l'échantillon étant confiné dans une enceinte quasi adiabatique. Le schéma de la figure 2 montre les principales composantes du système. Le calorimètre est constitué d'une cellule de mesure, un vase Dewar (B) contenant 100,00g d'eau, confiné dans une deuxième enceinte isolée (C) dont la température peut être contrôlée. Un échantillon (A) d'une pâte de ciment d'environ 120,0 g, contenu dans une bouteille de polyéthylène, est placé dans la cellule. La température de l'échantillon est mesurée au moyen d'une thermistance (8,7 kΩ à 25°C) (D) et l'acquisition automatique des données est réalisée par un micro-ordinateur. Par un système de rétroaction, la température de l'enceinte (C) est ajustée à la même température que l'échantillon pendant toute la durée de la mesure, habituellement échelonnée sur 24 heures.

La pâte de ciment est préparée selon le rapport eau/ciment (E/C) désiré. 200 g de pâte sont

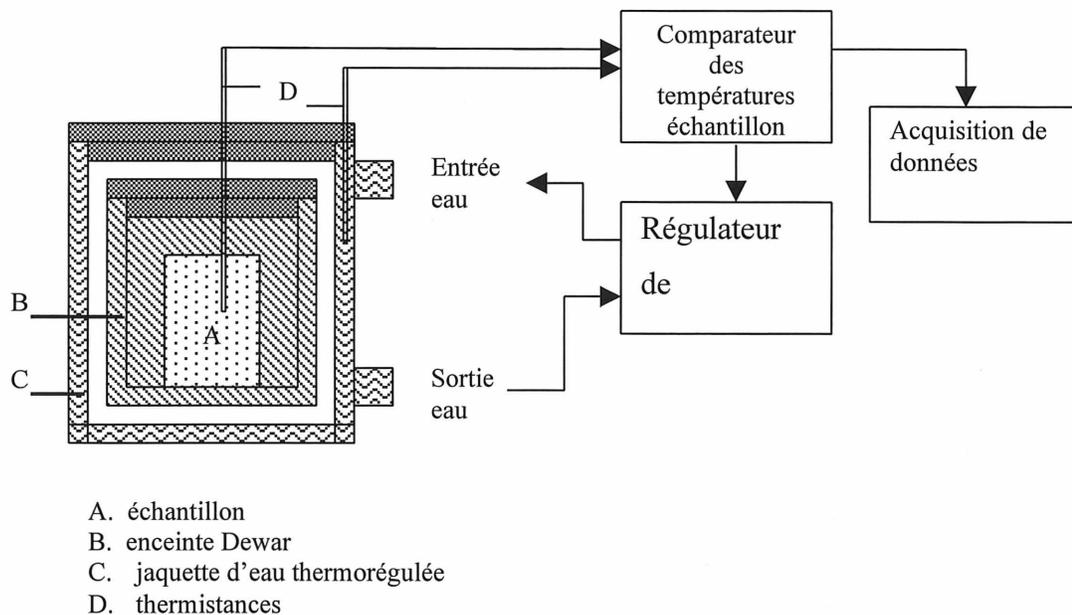


Figure 2. Schéma du calorimètre isopéribole

mélangés manuellement, de manière vigoureuse, pendant 3 minutes. On prélève environ 120,0 g de pâte (mesurés exactement) que l'on introduit dans la bouteille de polyéthylène. La température de l'échantillon est ajustée le plus près possible de 25°C, à l'aide de bains d'eau froide et d'eau chaude, avant de l'introduire dans la cellule du calorimètre.

2.2.7 Capacitance et résistance électrique des poudres

La cellule pour mesurer la capacitance et la résistance électrique des poudres est composée d'une cavité (A) et d'un piston (B) en Plexiglass recouverts de deux plaques circulaires en cuivre de 3,87 cm de rayon, telle que représentée sur le schéma de la figure 3. L'échantillon est étalé uniformément dans la cavité, et grâce au piston, on comprime l'échantillon (à l'aide d'une presse) jusqu'à la distance de séparation des plaques désirée. La capacitance est mesurée

aux bornes C et D, avec un capacimètre de marque ECG, modèle CX-920A. La résistivité électrique est mesurée en deux points, avec une source de tension (plusieurs piles 9V) en série avec un ampèremètre I (multimètre Keithley, modèle 192). La tension appliquée est mesurée en parallèle avec un voltmètre V (multimètre Keithley, modèle 197).

2.2.7.1 Mesure de la capacitance

La capacitance C de la poudre placée entre deux plaques parallèles (un condensateur) est donnée par la relation $C = Q/V$ où Q représente la charge électrique apparaissant sur les plaques, et V est la différence de potentiel entre les plaques. Cette mesure se fait à fréquence nulle avec le capacimètre. Cet appareil mesure la différence de potentiel après avoir fait "circuler" un courant I pendant une période fixe de temps ($Q = \int I dt$). La capacitance est reliée à la surface des plaques S ($S = 46,978 \text{ cm}^2$) et à leur distance de séparation d par la relation suivante

$$C = \frac{\epsilon_{eff} \epsilon_0 S}{d} = \epsilon_{eff} C_0 \quad [2.1]$$

où C_0 représente la capacitance à vide du condensateur, ϵ_{eff} la constante diélectrique effective du milieu et ϵ_0 , la permittivité du vide. La capacitance est directement proportionnelle à la constante diélectrique de la poudre. Une valeur élevée indique une grande polarisation du milieu et une valeur faible indique une faible polarisation du milieu. Par exemple, à 20 °C, la constante diélectrique de l'eau est de 81 comparativement à 1, dans le cas de l'air. La figure 4 montre la capacitance à vide C_0 mesurée en fonction de la distance entre les plaques. Nous avons voulu corréler C_0 avec la valeur théorique $C_{th} = \epsilon_0 S/d$, et pour ce faire, nous avons dû introduire une constante de proportionnalité (1,952), qui dépend probablement du «design» de l'appareil, ainsi qu'un facteur de correction f pour tenir compte des effets de bord des plaques [42]. Dans ce cas, la capacitance à vide C_0 du condensateur s'exprime comme suit :

$$C_0 = C_{th} = \frac{\epsilon_0 S}{d} \cdot 1,952 \cdot f \quad [2.2]$$

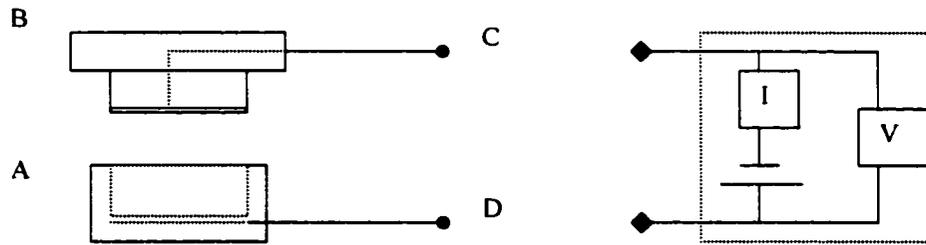


Figure 3. Montage expérimental pour mesurer la capacitance et la résistivité électrique des poudres.

Pour la majorité des mesures effectuées, la masse de l'échantillon variait entre 40,0 g et 60,0 g, et la pression appliquée a été fixée arbitrairement à 4,75 MPa. La constante diélectrique effective est obtenue par le rapport C / C_{th} , C_{th} étant calculé à partir de la distance entre les plaques; elle reflète les propriétés de la poudre et de l'air présent dans la poudre, ce qui constitue en quelque sorte un mélange binaire aux constantes diélectriques différentes. On peut extraire la constante diélectrique relative ϵ_r des grains en utilisant la relation de l'équation suivante [43], pour laquelle on doit connaître la fraction volumique f de la poudre.

$$f \frac{\epsilon_{eff} - \epsilon_r}{\epsilon_r + 2\epsilon_{eff}} + (1-f) \frac{\epsilon_{eff} - 1}{1 + 2\epsilon_{eff}} = 0 \quad [2.3]$$

Dans le cas du clinker et du ciment, la fraction volumique est obtenue directement du rapport $(m / \rho)/(S \times d)$, où $\rho = 3,15 \text{ g/cm}^3$, $S = 46,978 \text{ cm}^2$ et d est la distance entre les plaques, mesurée à chaque essai.

2.2.7.2 Mesure de la conductivité électrique

La mesure de la conductivité de la poudre s'effectue généralement après la mesure de la capacitance, sur le même échantillon, dont les conditions de mesure sont fixes (pression et

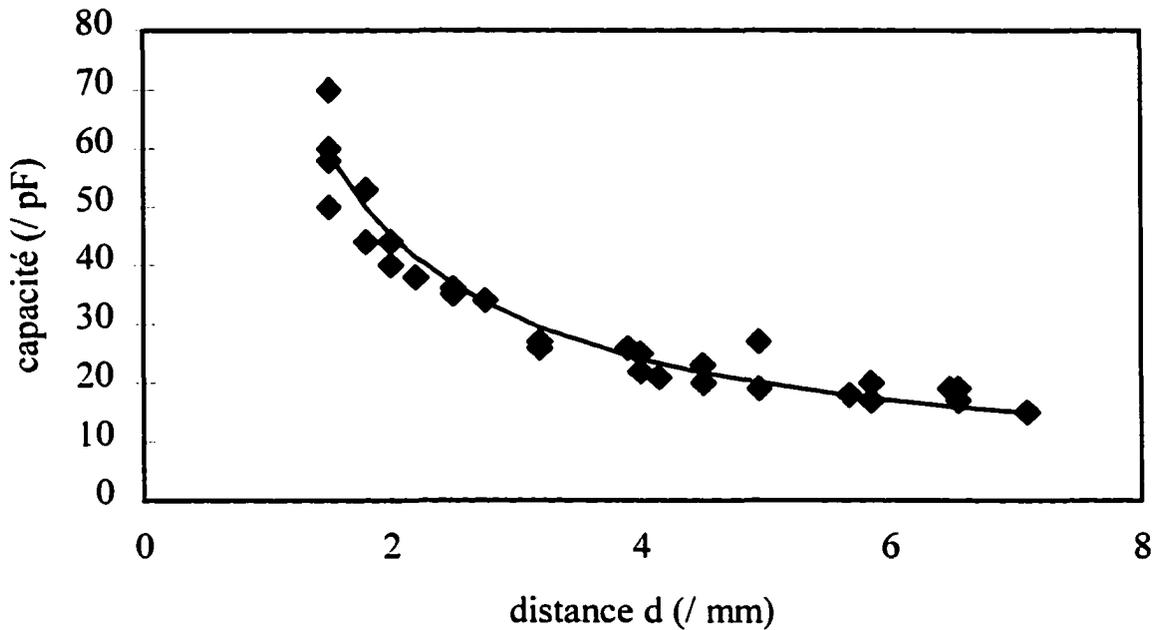


Figure 4. Capacitance à vide C_0 en fonction de la distance entre les plaques d . Le trait plein désigne la capacitance théorique C_{th} .

distance entre les plaques). La méthode consiste à appliquer une différence de potentiel V d'environ 140 V aux bornes des deux plaques du condensateur, et de mesurer le courant résultant I , habituellement de l'ordre des microampères. On obtient ainsi la résistance R de l'échantillon par la relation $V = RI$, et la résistivité ρ ou la conductivité σ est obtenue de la relation suivante

$$R = \rho \frac{d}{S} = \frac{1}{\sigma} \frac{d}{S} \quad [2.4]$$

où d et S représentent respectivement la distance entre les plaques et la surface d'une plaque.

CHAPITRE 3

ÉVOLUTION DE LA GRANULOMÉTRIE LORS DU BROYAGE

L'utilisation d'agents de mouture modifie grandement les conditions de broyage; ces agents peuvent affecter à la fois la cinétique de broyage et la distribution granulométrique de la poudre obtenue. Plusieurs types d'expériences ont été effectués, souvent de façon complémentaire, dans le but d'accumuler le plus d'information possible sur les effets des agents de mouture sur le processus de broyage. Dans ce chapitre, nous présentons les résultats sur la cinétique de broyage, et sur l'effet des agents de mouture sur l'efficacité de broyage. La cinétique de broyage peut être suivie soit en mesurant la disparition des particules grossières, l'apparition des particules fines ou l'évolution de la distribution granulométrique complète.

3.1 Suivi des particules grossières

Pour effectuer le suivi des particules grossières, une tranche de la courbe granulométrique initiale est choisie, par exemple, passant 1,0 mm et retenu sur 710 μm (-1,0 mm; + 710 μm), et on mesure la variation de cette population de particules en fonction du temps de broyage. Nous avons effectué des expériences avec 3 tranches granulométriques initiales différentes de clinker (III), soit (-250 μm ; + 180 μm), (-355 μm ; + 250 μm) et (-500 μm ; + 355 μm) dans les conditions de broyage suivantes : 1000 g de billes, 500 g de clinker, 400 rpm et à la température ambiante. Les résultats sont présentés à la figure 5. L'utilisation de l'échelle logarithmique pour la présentation des résultats met en évidence que le taux de disparition des particules grossières est de la forme

$$\frac{d m(t)}{d t} = -K m(t) \quad \text{ou} \quad d \ln m(t) = -K dt \quad [3.1]$$

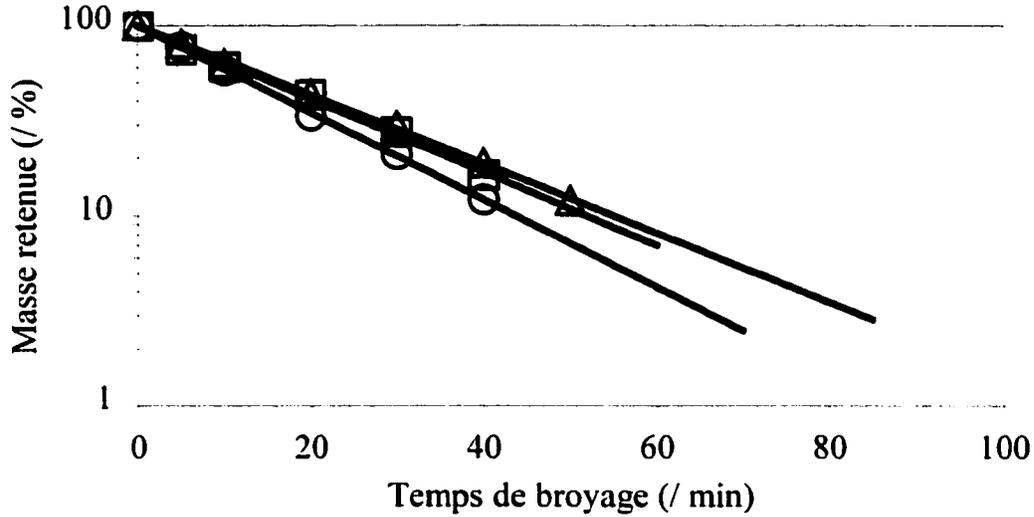


Figure 5. Évolution de la masse retenue de la tranche granulométrique supérieure en fonction du temps de broyage (□ (+ 180µm); Δ (+ 250µm); ○ (+ 355µm)).

où $m(t)$ est la masse retenue sur le tamis de la tranche granulométrique considérée en fonction du temps, et K est une constante de vitesse de disparition des particules grossières. Cette approche simple a également été utilisée par d'autres auteurs [44, 45] pour l'étude du broyage. D'après les résultats, les constantes K pour chacune des tranches sont respectivement $K = 0,044$ pour la tranche $(-250\mu\text{m}; + 180 \mu\text{m})$, $K = 0,042$ pour $(-355\mu\text{m}; + 250\mu\text{m})$ et $K = 0,053$ pour $(-500\mu\text{m}; + 355 \mu\text{m})$. Il apparaît donc que les particules de dimension supérieure à $355 \mu\text{m}$ disparaissent plus rapidement que les particules de taille plus petite, pour lesquelles on observe une constante de disparition similaire. Toutefois, on doit noter que la production de fines particules n'est pas significativement différente pour les trois échantillons, ce qui laisse supposer que la fragilité accrue des particules grossières n'est pas en cause pour expliquer ce résultat.

Dans le but de vérifier l'influence des fines particules sur l'efficacité de broyage, nous avons effectué le type d'expérience suivant : nous avons broyé 500 g de clinker $(-500\mu\text{m}; + 355\mu\text{m})$ pour lesquels nous avons mesuré la masse retenue sur le tamis $355 \mu\text{m}$ en fonction du temps de broyage; ensuite, nous avons mélangé 250g de particules $(-500\mu\text{m}; + 355\mu\text{m})$ avec 250g

de particules passant $63 \mu\text{m}$ ($-63\mu\text{m}$) du même clinker, et nous avons mesuré la masse retenue sur $355 \mu\text{m}$ en fonction du temps de broyage. Les résultats sont présentés à la figure 6. Les résultats obtenus nous montrent que pour une quantité initiale identique de particules grossières ($-500 \mu\text{m}$, $+355 \mu\text{m}$), qui correspond à 50% sur la figure 5, la présence des fines particules ($-63\mu\text{m}$) augmente de façon substantielle la vitesse de broyage des particules grossières. La constante de vitesse K passe de 0,053 pour la courbe de référence ($-500\mu\text{m}$; $+355\mu\text{m}$) à $K = 0,128$ pour le mélange (50% ($-500\mu\text{m}$; $+355\mu\text{m}$) avec 50% ($-63\mu\text{m}$)). Ce résultat suggère que la présence des fines particules augmente le pouvoir abrasif de l'attriteur, mais dans la condition où l'adhésion aux boulets et aux parois n'est pas importante. En effet, la poudre était suffisamment grossière pour ne pas provoquer de «ball coating».

En présence de l'agent de mouture HEA-2 (0,46%), on observe même un résultat négatif sur

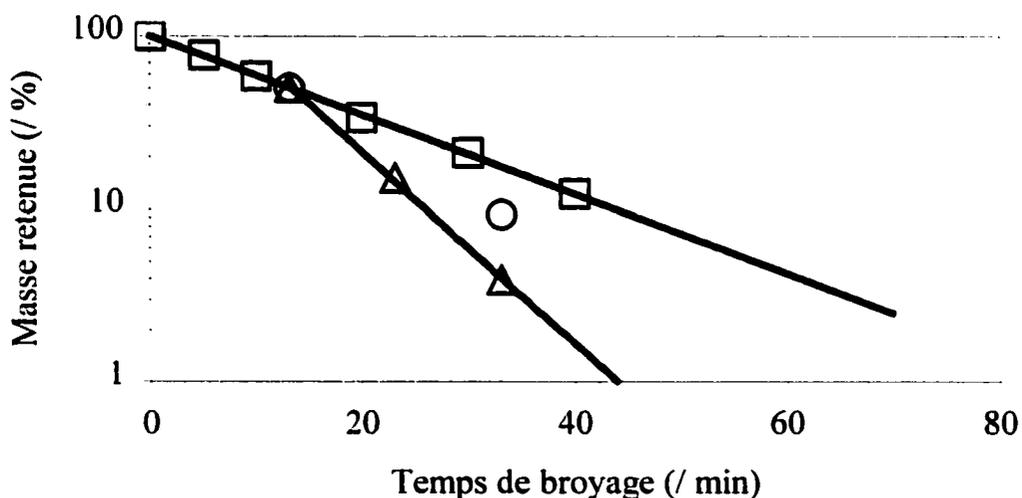


Figure 6. Influence des fines particules sur le taux de disparition des particules grossières (\square : 100% ($-500 \mu\text{m}$, $+355\mu\text{m}$); Δ : 50% ($-500 \mu\text{m}$, $+355\mu\text{m}$) 50% ($-63\mu\text{m}$); \circ : 50% ($-500 \mu\text{m}$, $+355\mu\text{m}$) 50% ($-63\mu\text{m}$) + 0,46% HEA-2).

les performances de broyage, tel que montré à la figure 7. Ce résultat met en lumière l'importance du dosage d'un agent de mouture pour observer un effet positif sur les performances de broyage. La figure 7 montre que le dosage optimal pour HEA-2 se situe environ vers 0,1%, concentration pour laquelle il reste moins de matériel retenu sur le tamis (+500 μ m), que ce soit après 15 minutes ou 30 minutes de broyage. Un dosage de 0,4% de HEA-2 est excessif et l'effet positif de HEA-2 disparaît à dosage élevé.

Bien que la cinétique de disparition des particules grossières varie selon les paramètres de broyage, plusieurs inconvénients limitent l'applicabilité de cette méthode :

- la faible sensibilité de la méthode, définie par la différence de quantité de matériau après broyage constitue une première limitation importante. Par exemple, avec HEA-2, à peine 10% de masse sépare l'efficacité de broyage au dosage optimal du résultat obtenu sans agent de mouture;
- ensuite, la distribution granulométrique finale est trop large (grossière); la quantité finale de fines particules (-63 μ m) est habituellement inférieure à 50%;

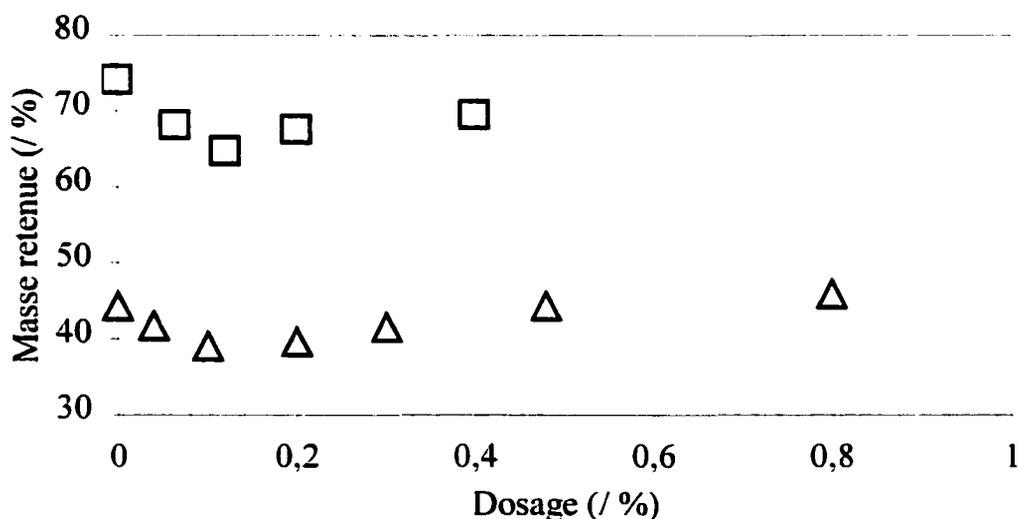


Figure 7. Masse retenue sur le tamis de la tranche granulométrique supérieure (-1,0 mm; +500 μ m) en fonction du dosage de HEA-2 (□ 15 minutes; △ 30 minutes)

- si l'agglomération des particules devient importante avec l'augmentation de la quantité de fines particules, due à l'augmentation de la surface de contact entre les grains, l'effet d'un agent de mouture sera plus marqué dans ces conditions et les expériences de broyage avec les fines particules deviennent nécessaires;
- enfin, les essais sur pâtes (rhéologie, calorimétrie isopéribole, etc.) sont effectués sur les fines particules, les particules de taille grossière n'étant pas représentatives d'un ciment Portland usuel.

3.2 Production de fines particules

3.2.1 Influence du dosage de l'agent de mouture

La production de fines particules, qui correspond dans ce cas-ci à la masse passant le tamis 63 μm ($-63 \mu\text{m}$) après broyage, dépend fortement du dosage de l'agent de mouture utilisé. La figure 8 montre la finesse obtenue après 20 minutes de broyage du clinker (III) de granulométrie initiale ($-1,16 \text{ mm}$; $+ 470 \mu\text{m}$). Les conditions de broyage sont : 1000 g de billes d'acier, 300 rpm et une température de 85 °C. Chacun des produits étudiés montre une efficacité de broyage maximale à un dosage d'environ 0,07 %, que ce soit avec TEA, PG ou TEG. La sensibilité de la méthode est acceptable, avec au-delà de 20 % de plus de fines particules avec 0,075 % d'agent de mouture comparativement au résultat obtenu sans agent de mouture. L'efficacité d'un agent de mouture diminue beaucoup lorsque l'on fait le broyage du clinker en présence de 5 % de gypse, tel qu'illustré à la figure 9. Dans ces conditions de broyage en laboratoire, la quantité de fines particules diminue substantiellement en présence du gypse, mais l'effet positif des agents de mouture demeure néanmoins quantifiable.

Suite à ces résultats, nous avons porté une attention particulière au dosage des agents de mouture pour effectuer la comparaison des performances de broyage. La stratégie adoptée consiste à comparer plusieurs agents de mouture à dosage fixe, soit à environ 0,1 %, et dans le cas des agents de mouture qui démontrent de bonnes propriétés, nous poursuivons les essais

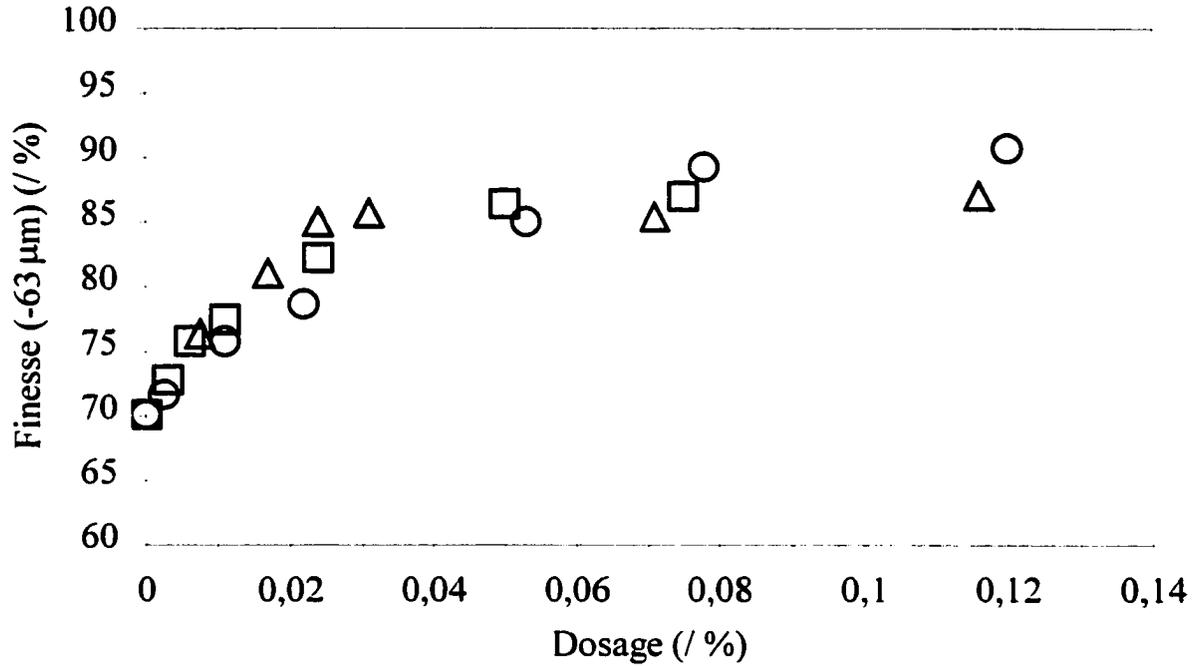


Figure 8. Finesse du clinker en fonction du dosage de l'agent de mouture (TE A; Δ PG; \circ TEG) après 20 minutes de broyage.

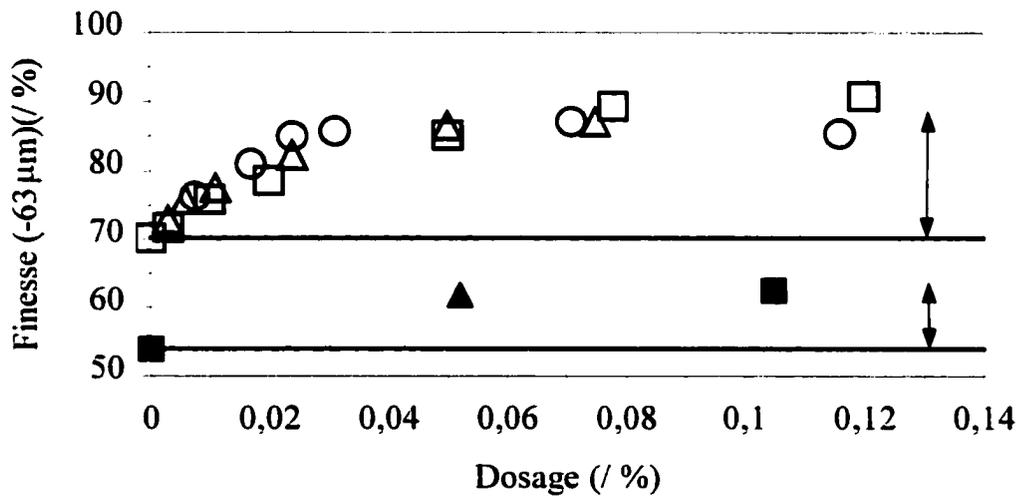


Figure 9. Comparaison de la finesse du clinker (symbole vide) et du ciment (symbole plein) après 20 minutes de broyage (TEA; Δ PG; \circ TEG).

à différents dosages entre 0 et 0,1%. À cause de la plus grande efficacité obtenue avec le broyage du clinker, sans addition de gypse, la plupart des expériences ont été effectuées avec le clinker seulement.

3.2.2 Influence du type d'agents de mouture

Nous avons vérifié l'influence de quelques agents de mouture sur l'efficacité de broyage du clinker (III). Les résultats, présentés à la figure 10, ont été obtenus avec 0,1 % de produit, 1000 g de billes, 200 g de clinker, à 300 rpm, pendant 20 minutes à 85 °C. Tous les produits utilisés, excepté le TPA, contiennent environ 30% d'eau. L'ajout d'eau permet d'uniformiser la viscosité des agents de mouture. C'est avec le produit PG70% que l'on obtient la meilleure production de fines particules, avec un peu plus de 85 %, suivi de TEA70%, EG70%, GLY70% et TED67% qui donnent entre 80 et 85 % de fines particules. Le TPA et l'acide

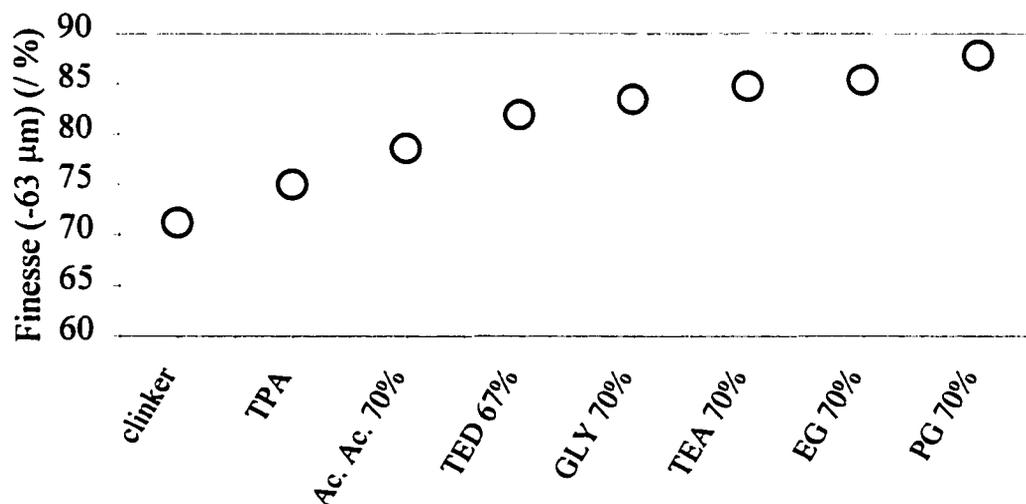


Figure 10. Finesse du clinker après 20 minutes de broyage en présence de différents agents de mouture.

acétique 70% (Ac. Ac. 70%) donnent des résultats situés entre 75 et 80 % alors que dans les mêmes conditions, le broyage du clinker sans agent de mouture donne 70 % de fines particules. Nous avons effectué les mêmes expériences en présence de 5 % de gypse (ciment), en utilisant toutefois les produits purs, afin d'augmenter les différences de finesse par rapport au ciment seul. Les finesses des ciments après 20 minutes de broyage sont présentées à la figure 11. Les écarts entre les finesses obtenues en présence des différents agents de mouture sont plus faibles que dans le cas du clinker, mais ils sont suffisamment importants pour mettre en évidence des différences entre les différents produits.

Une observation expérimentale importante, qui a été difficile de quantifier correctement, est l'aspect très «fluide» de la poudre en présence de bons agents de mouture. Cette observation est constamment notée tout au long des travaux, et jamais de bons résultats de broyage n'ont été obtenus sans observer cette bonne fluidité de la poudre (la méthode de mesure est décrite à la section 2.2.3 et à la section 4.4).

La figure 12 montre la relation entre la finesse des ciments (figure 11) et leur indice de

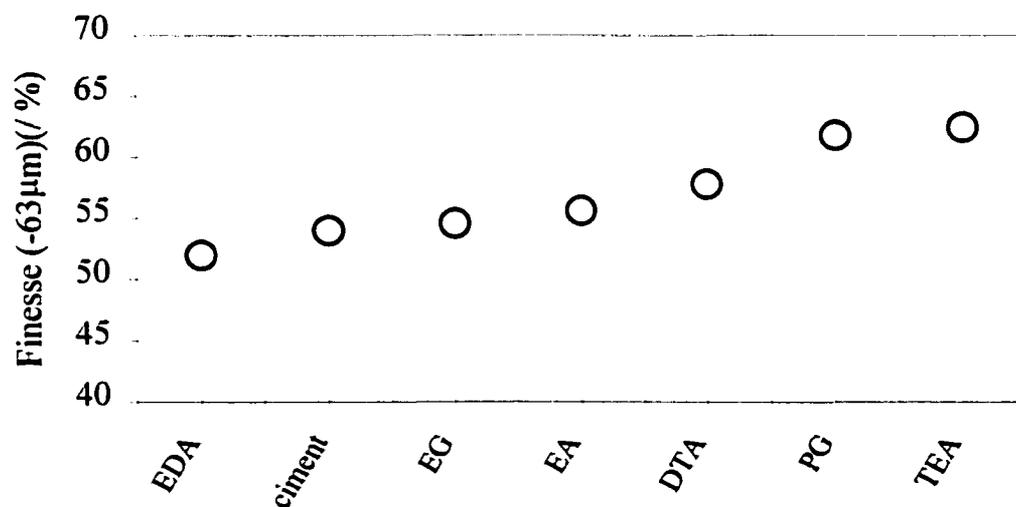


Figure 11. Finesse du ciment après 20 minutes de broyage en présence de différents agents de mouture.

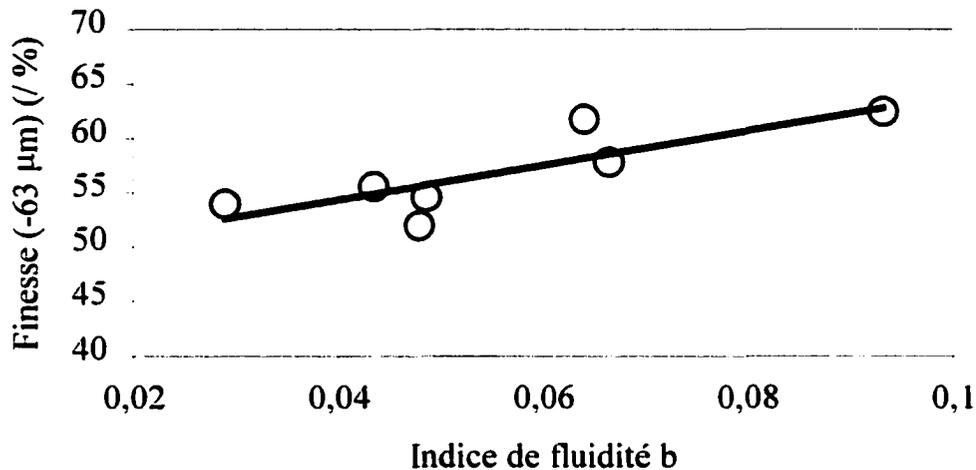


Figure 12. Finesse des ciments en fonction de leur indice de fluidité.

fluidité. Bien que les variations de finesse ne soient pas très grandes, la tendance est quand même très nette (R^2 de la régression linéaire de 0,7). Une corrélation similaire est obtenue entre l'efficacité de broyage en usine et la fluidité de la poudre (chapitre 6). Selon Mardulier [20], l'augmentation de la fluidité de la poudre est le facteur déterminant pour expliquer l'augmentation de l'efficacité de broyage en usine. Nous avons d'ailleurs caractérisé plusieurs familles de produits chimiques (acides carboxyliques, amines, glycols, éthers, esters...) quant à leur influence sur la fluidité de la poudre de ciment. Ces résultats sont présentés au chapitre 4.

3.3 Évolution de la distribution granulométrique complète

En principe, la distribution granulométrique complète d'un échantillon contient toute l'information résultant du processus de broyage de cet échantillon. Nous avons donc mesuré l'évolution de la distribution granulométrique de différents échantillons de clinker en fonction du temps de broyage ainsi qu'en présence de différents agents de mouture. Afin de comparer l'influence des différentes conditions de broyage sur le processus d'attrition des particules,

nous combinons les principes des deux approches décrites dans la section précédente : nous considérons la production de fines particules en fonction du degré d'attrition des particules grossières.

La figure 13 montre l'évolution de la distribution granulométrique d'un échantillon de clinker au cours de 90 minutes de broyage. La distribution granulométrique des échantillons est exprimée par le pourcentage (en masse) des particules retenues (R) sur un tamis donné. Le lissage de ces différentes courbes de distribution granulométrique est nécessaire pour en tirer le maximum d'information. Ce lissage est fait en utilisant deux relations de Rosin– Rammler du type suivant :

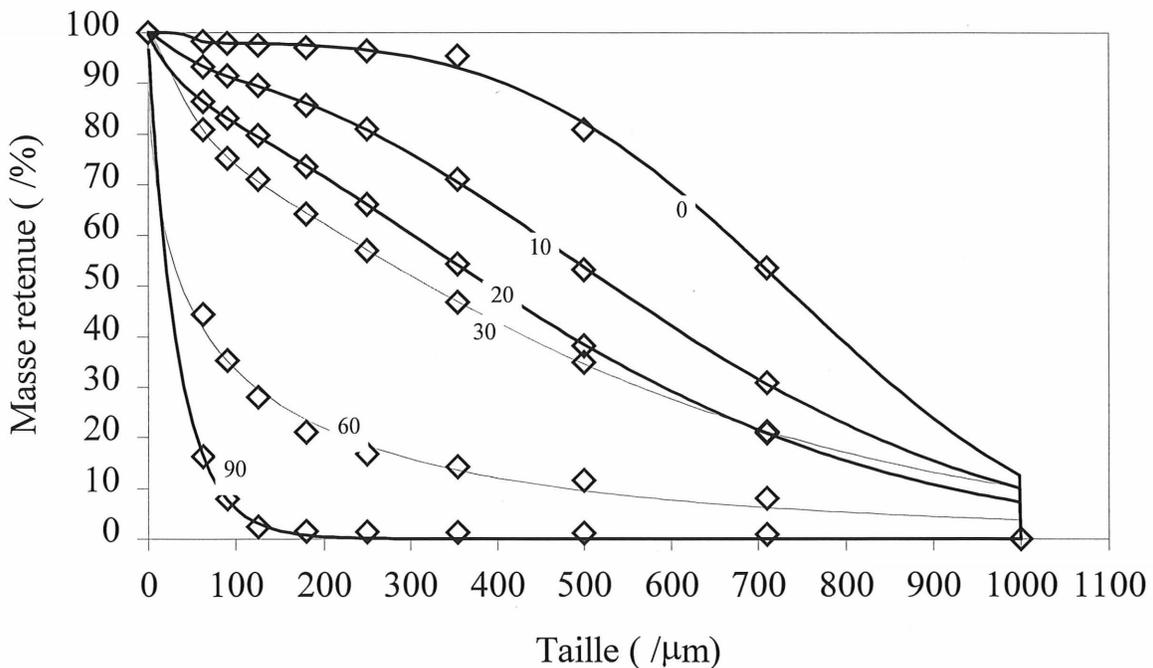


Figure 13. Évolution de la distribution granulométrique d'un échantillon de clinker en fonction du temps de broyage (0 à 90 minutes). La courbe en trait continu est un lissage (voir texte).

$$R = 100 \exp\left(-\left(\frac{x}{x_0}\right)^n\right) \quad [3.2]$$

où R représente le pourcentage retenu sur le tamis d'ouverture x, n est une variable et x₀ représente l'ouverture du tamis pour lequel R = 36,8% [41]. L'équation 3.2 décrit une seule distribution dont l'amplitude maximale est 100% (facteur pré-exponentiel de l'équation 3.2). L'utilisation de deux relations Rosin-Rammler (RR) pour le lissage d'une courbe s'effectue avec 6 variables, dont 5 sont réellement indépendantes, puisque l'addition des facteurs pré-exponentiels est 100. Le lissage des courbes est effectué avec le logiciel Table Curve pour Windows.

Pour caractériser le processus de broyage, nous avons utilisé le diamètre D₃₀ correspondant à R = 30%. et nous nous sommes inspirés de l'indice d'attrition AI ("Alcoa index"), utilisé entre autres dans l'industrie de l'alumine, défini par

$$AI = \frac{Y - X}{100 - X} \times 100 \quad [3.3]$$

où Y et X représentent respectivement le pourcentage de particules de diamètre inférieur à 45 µm, après et avant l'attrition des particules [46,47,48,49] pour évaluer la génération de fines particules. En ce qui nous concerne, nous utiliserons l'indice d'attrition AI₆₃, défini par les particules passant le diamètre 63 µm. La figure 14 montre l'indice d'attrition obtenu en présence de l'agent de mouture AA-TA, dans le cas du broyage du clinker et du ciment pour deux types de broyeurs différents, le Molex et l'attriteur à billes. Le broyeur Molex est un broyeur à boulets, dont la rotation des cellules de broyage s'effectue autour d'un axe commun. Dans le cas du Molex, le broyage s'effectue en 20 minutes, et la génération de fines particules atteint environ 60%. Dans le cas de l'attriteur, où la cinétique de broyage est plus lente, le

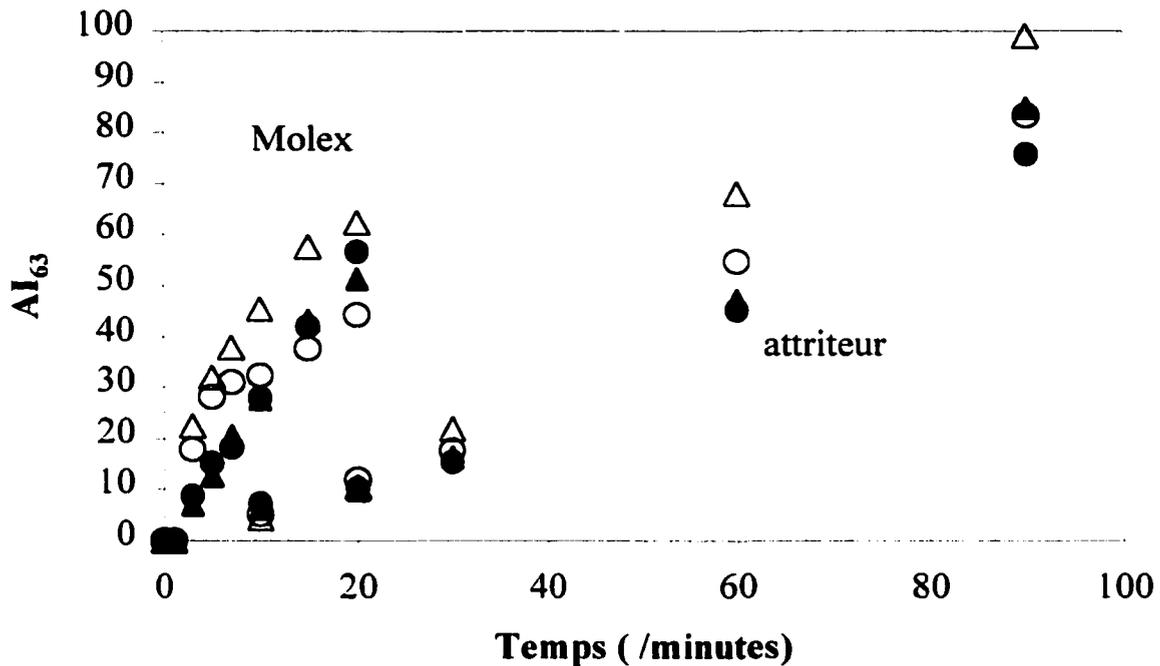


Figure 14. Indice d'attrition du clinker (symbole vide) et du ciment (symbole plein) en présence d'AA-TA (Δ) ou non (\circ), pour le broyeur Molex et l'attriteur.

broyage s'effectue pendant 90 minutes et la génération de fines particules atteint presque 100% avec l'agent de mouture AA-TA. Pour les deux types de broyeurs, en présence de l'agent de mouture AA-TA, la génération de fines particules (passant 63 μm) est plus importante, que ce soit pour le broyage du clinker ou du ciment. Toutefois, on remarque, ici aussi, que l'effet de AA-TA est plus accentué dans le cas du clinker.

À la figure 15, nous comparons l'indice d'attrition Al_{63} obtenu en fonction du diamètre D_{30} , dans le cas du Molex et dans le cas de l'attriteur. On constate que les indices d'attrition se retrouvent sur deux courbes distinctes pour le Molex et l'attriteur, mais pour un même broyeur, ces indices se retrouvent sur une courbe unique. Pour un type de broyeur, en considérant un même degré d'avancement d'attrition de l'échantillon (le même D_{30}), la quantité de fines particules générées est la même, peu importe que ce soit en présence de

gypse ou d'agent de mouture. Dans le cas de l'attriteur, la quantité de fines particules augmente linéairement avec le degré d'attrition de l'échantillon, caractérisé par le diamètre D_{30} . Dans ce cas, il y a une relation directe entre la disparition des particules grossières et l'apparition des particules fines, ce qui correspond au concept d'attrition des particules, où une particule mère de taille grossière génère non pas des fragments grossiers mais de fines particules. Dans le cas du Molex, la quantité de fines particules générées, pour un même D_{30} , est moins importante que dans le cas de l'attriteur, ce qui suggère que le mécanisme d'attrition des particules joue un rôle moins important. Dans ce cas, on peut supposer que le bris des particules par fracture est prédominant, c'est-à-dire qu'une particule mère de taille grossière se scinde en plusieurs morceaux de taille similaire, ainsi qu'en petites particules.

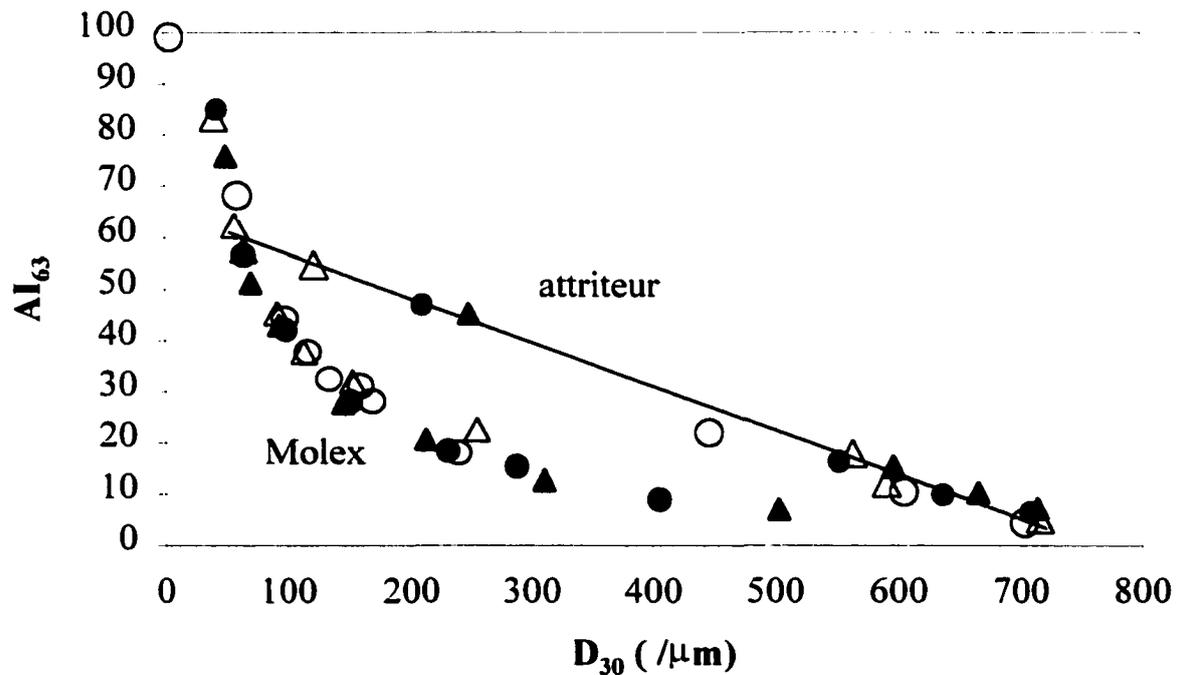


Figure 15. L'indice d'attrition AI_{63} du clinker (symbole vide) et du ciment (symbole plein) en présence d'AA-TA (Δ) ou non (\circ), en fonction du diamètre D_{30} , pour le broyeur Molex et l'attriteur.

Dans les limites de nos conditions expérimentales, le mécanisme de broyage (attrition ou fracture) semble demeurer le même en présence de AA-TA.

À la section 3.2.1, nous avons considéré l'influence du dosage de TEA, PG et TEG sur la production de fines particules. À la figure 16, nous montrons l'augmentation de la quantité de fines particules en fonction de la diminution du diamètre D_{30} , le tout défini par rapport au clinker (diminution du $D_{30} = (D_{30}(\text{clinker}) - D_{30}(\text{échantillon})/D_{30}(\text{clinker}) * 100\%$). Le dosage de l'agent de mouture augmente avec la diminution du D_{30} . On retrouve également sur une courbe commune tous les points expérimentaux, et l'augmentation de la quantité de fines particules la plus élevée est observée avec TEA, avec près de 30% d'augmentation, ainsi qu'une réduction du D_{30} de près de 45% par rapport au clinker.

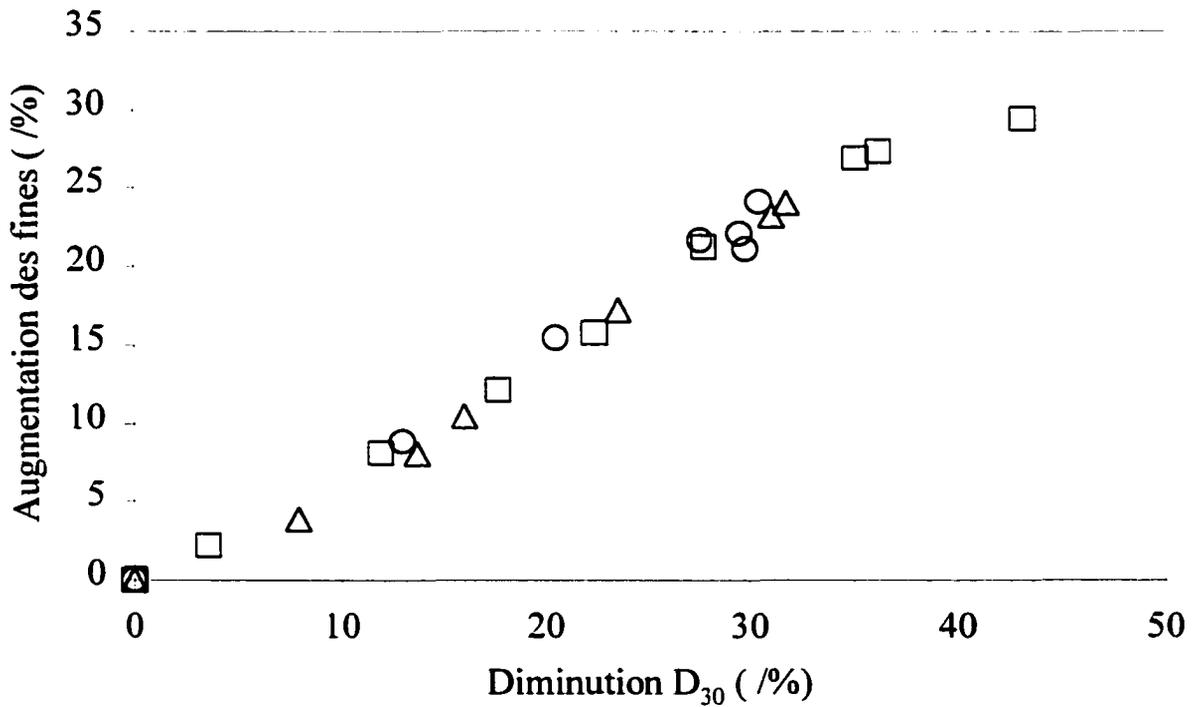


Figure 16. Influence du dosage de l'agent de mouture (\square : TEA; Δ : PG; \circ : TEG) sur la production de fines particules en fonction de la diminution de D_{30} , par rapport au clinker. Le dosage augmente avec la diminution du D_{30} .

La sensibilité de cette méthode d'analyse est peut-être limitée par la taille des fines particules considérées, soit 63 μm . Cette sensibilité est suffisante pour observer une différence entre le broyeur à boulets Molex et l'attriteur; dans le cas du Molex, le mécanisme de broyage produit moins de fines particules, ce qui laisse supposer que la fracture des particules, par rapport à leur attrition, est plus importante dans ce cas.

Par contre, pour différencier plus en détails l'action des agents de mouture, la finesse de 63 μm n'est peut-être pas suffisamment discriminante. L'utilisation d'une méthode complémentaire pour évaluer la taille des particules inférieure à 63 μm est nécessaire.

Néanmoins, dans nos conditions d'expérimentation, la présence des agents de mouture augmente l'efficacité de broyage dans son ensemble, c'est-à-dire que la production de fines particules augmente de façon concomitante avec la disparition des particules grossières. À ce résultat, il faut ajouter que l'aspect fluide de la poudre est très important en présence des bons agents de mouture. Cette fluidité de la poudre permet entre autres de réduire l'adhésion de la poudre aux parois et aux billes de l'attriteur, un phénomène observé lors du broyage fin du clinker sans l'ajout d'un bon agent de mouture.

3.4 L'efficacité de broyage : résultats de laboratoire

De façon simplifiée, le processus de broyage d'un matériau consiste à utiliser l'énergie cinétique d'un corps broyant (des boulets ou des billes) pour augmenter la surface spécifique d'un matériau. Les mécanismes à l'origine du transfert de l'énergie cinétique de la masse broyante au matériau broyé sont complexes et font intervenir principalement la combinaison de deux types de contraintes, soit les contraintes de compression et de cisaillement qui mènent à la fragmentation et à l'abrasion du matériau. Aussi, ces contraintes sont généralement appliquées à un ensemble de particules et la transmission des forces aux particules dépend également de l'interaction entre les particules.

Nous avons traité des essais de broyage en considérant spécifiquement la relation [1.10] développée au chapitre 1 entre l'énergie potentielle de broyage et la surface spécifique générée ($W\Omega / M = \Delta\Sigma$). Avec une vitesse de rotation du broyeur constante et une charge broyante constante, on définit ainsi une énergie potentielle de broyage constante, et l'influence des agents de mouture sur les performances de broyage se trouve ainsi contenue dans le seul terme Ω . Au lieu de la surface spécifique de la poudre, nous avons plutôt considéré la finesse de la poudre en terme de pourcentage de particules passant le tamis 63 μm .

Des résultats de broyages effectués avec l'attriteur à billes du laboratoire, présentés à la figure 17, montrent cette dépendance linéaire entre la finesse de la poudre et l'inverse de la masse dans le broyeur. Dans le cas du broyage du clinker seul, on obtient une pente (par régression linéaire) de 8,8 alors qu'en présence de TEA (0,075 %), elle est de 10,95, soit une augmentation d'efficacité de près de 24 %. La finesse plus faible observée à des masses plus

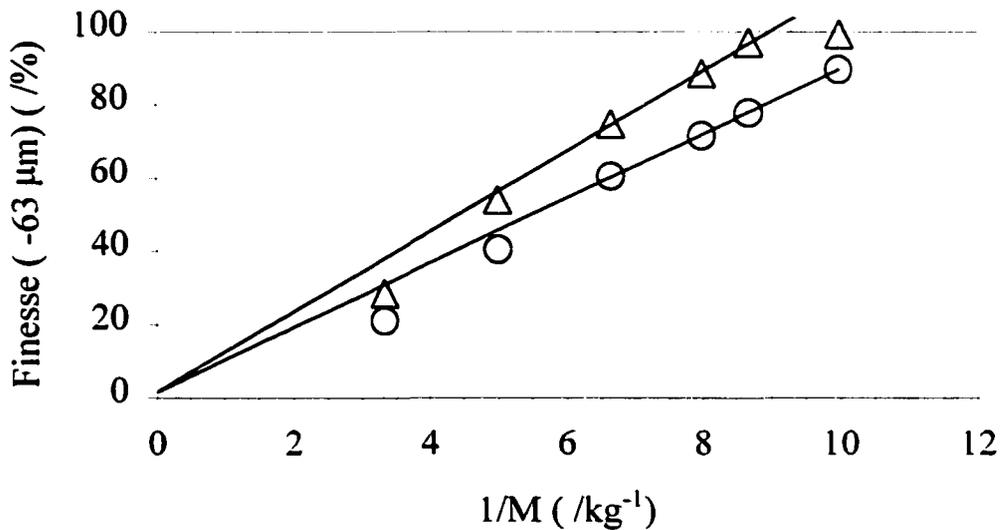


Figure 17. Finesse de la poudre de clinker obtenue par le broyage, avec l'attriteur à billes, d'échantillons de masse différente en présence de TEA (0,075%) (Δ) ou non (○). Le temps de broyage est de 15 minutes, à 300 rpm et 85 °C.

élevées ($1/M$ petit) s'explique par le volume fini de la zone de broyage efficace de l'attriteur. Lorsque la masse augmente, l'échantillon n'est pas totalement contenu dans ce volume efficace de broyage et seulement une fraction de l'échantillon est continuellement soumise à l'action broyante des billes. Pour ce cas particulier, la masse de billes est 1000 g et la masse «critique» de clinker est environ 200 g. Ces résultats illustrent parfaitement l'influence des agents de mouture sur les performances d'un broyeur :

- à finesse constante, l'agent de mouture permet de broyer plus de matériau, pour la même dépense d'énergie (W), ou alors,
- pour une même masse de matériau à broyer, la finesse de la poudre est augmentée en présence de l'agent de mouture, également pour une même dépense d'énergie (W).

Étant donné que l'énergie $W = P \times t$, où P représente la puissance potentiellement disponible et t la période de broyage, l'évolution de la finesse de la poudre en fonction du temps de broyage devrait fournir les mêmes résultats quant à l'efficacité de broyage en présence ou non d'un agent de mouture. À la figure 18, on montre la finesse du clinker obtenue à différents temps de broyage, pour une masse d'échantillon de 110 g. En présence de 0,075 % de TEA, on observe également une augmentation d'efficacité de 23 % par rapport au broyage du clinker sans agent de mouture.

Les résultats des expériences précédentes permettent d'évaluer le coefficient d'efficacité du broyage. Dans l'expérience où la masse M varie, la pente de la droite reliant la finesse de la poudre à l'inverse de la masse est égale à $\Omega \times t$, alors que dans l'expérience où le temps varie, la pente est égale à $\Omega \times 1/M$. Dans le tableau 3, nous présentons les résultats obtenus pour trois séries d'expériences différentes, afin de comparer l'efficacité de broyage du clinker seul ou en présence de TEA dosé à 0,075%. Dans le cas du clinker, le coefficient d'efficacité moyen est de 0,59, tandis que dans le cas du clinker + TEA, cette valeur est de 0,75, ce qui représente un gain d'efficacité d'environ 27% en présence de 0,075% de TEA.

Nous verrons, au chapitre 6, avec les résultats de broyage en usine, que la quantité (en masse

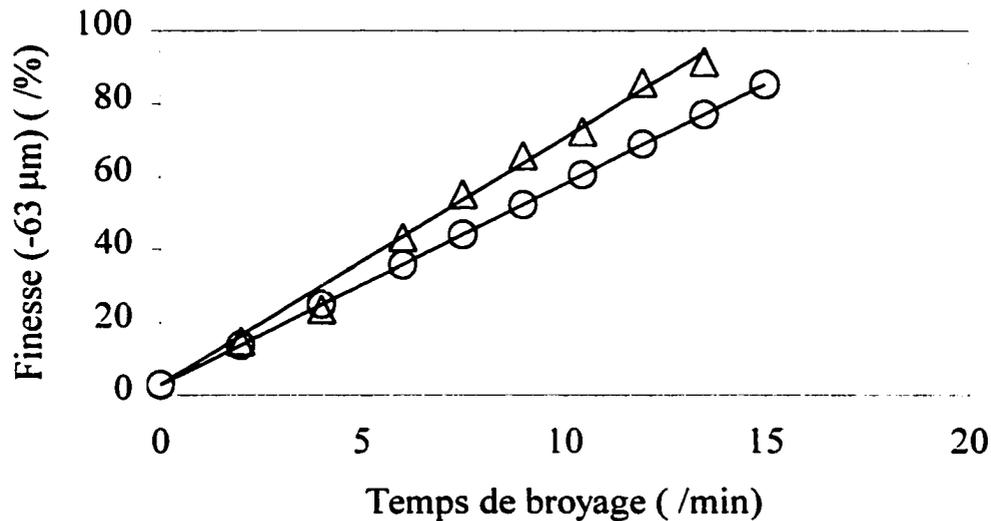


Figure 18. Évolution de la finesse de la poudre de clinker en fonction du temps de broyage, en présence de TEA (0,075%)(Δ) ou non (○). La masse de l'échantillon est de 110g, à 300 rpm et 85°C.

plutôt qu'en pourcentage) de matière broyée est un paramètre important pour juger de la performance d'un broyeur. À cet égard, les résultats obtenus précédemment sont révélateurs si, à la place de considérer le pourcentage des particules passant le tamis 63 μm, nous considérons plutôt la quantité de particules passant ce tamis en fonction de la masse broyée M, tel qu'illustré à la figure 19. La quantité de fines particules produites, pour un temps de broyage fixe, est faible lorsque la masse est trop grande, augmente en réduisant la masse M pour atteindre un plateau apparent. L'existence de ce plateau apparent, plus facilement mis en évidence pour le temps de broyage court (5 min), s'explique par le fait qu'à énergie de broyage constante, la surface nouvellement créée est également une constante (équation 18), et que le pourcentage de fines particules (passant 63 μm) augmente parce que la masse de l'échantillon (apparaissant au dénominateur, $\% \text{ fines particules} = \text{masse fines particules} / \text{masse échantillon}$) diminue et non pas parce que la surface créée augmente. Les traits pleins sont les projections de ce que seraient les quantités produites de fines particules passant 63 μm.

Tableau 3. Efficacité de broyage avec et sans TEA (0,075%)

	Clinker		Clinker + 0,075% TEA	
	Pente	Ω	pente	Ω
T = 15 minutes M variable	8,81	0,59	10,95	0,73
T = 5 minutes M variable	2,90	0,58	3,90	0,78
M = 0,110 kg T variable	5,5	0,60	6,76	0,74

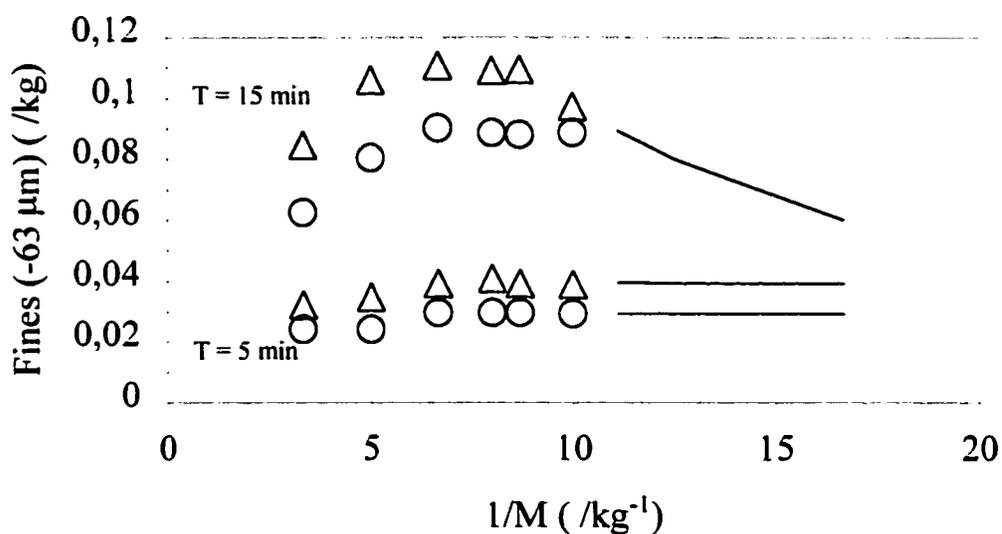


Figure 19. Production de fines particules en fonction de la masse broyée. Les traits pleins sont des projections (Δ clinker + 0,075% TEA; \circ clinker seul).

Également à la figure 19, dans le cas du broyage à T = 15 min, on obtient une courbe qui semble présenter un maximum de production de fines particules. Ceci s'avère un artefact de la mesure, puisque dans ces conditions, la totalité de l'échantillon tamisé passe le tamis de 63

μm , et comme la masse de l'échantillon diminue, la production de fines particules semble diminuer également (en masse). En résumé, les principaux résultats à retenir de l'approche développée précédemment pour évaluer les performances de broyage sont les suivants :

1. la finesse de la poudre broyée augmente en fonction de l'inverse de la masse broyée, et l'efficacité de broyage est contenu dans le seul terme Ω ;
2. l'influence de l'agent de mouture (TEA) est d'augmenter la quantité de fines particules pour une même masse de clinker broyée, ce qui se traduit par une augmentation du facteur Ω . En présence de TEA 0,075%, l'efficacité augmente de 27%;
3. pour un même matériau et pour une énergie de broyage constante, la quantité de fines particules produites pour une même période de broyage atteint un plateau apparent, peu importe la masse broyée M (en-deçà de la masse critique où l'efficacité de l'attriteur est uniforme); ce plateau varie avec le facteur d'efficacité (agent de mouture);
4. comme résultat complémentaire, en présence de TEA 0,075%, l'indice de fluidité de la poudre, tel que défini au chapitre 4, augmente, passant de 0,077 à 0,5, soit une augmentation de la fluidité de 650% environ;
5. cette approche permet d'évaluer le paramètre d'efficacité (Ω) avec précision, puisque celui-ci est obtenu par régression linéaire sur un grand nombre de points expérimentaux;
6. aussi, la méthode a le potentiel de mettre en relation la dureté d'un matériau (relation de Griffith abordée au chapitre 1) et l'efficacité de broyage.

Cette approche est le point de départ pour évaluer l'influence des agents de mouture sur l'efficacité de broyage en usine (chapitre 6).

CHAPITRE 4

PROPRIÉTÉS PHYSICO–CHIMIQUES DES POUDRES

Parallèlement aux expériences de broyage présentées au chapitre précédent, nous avons caractérisé certaines propriétés physico–chimiques du matériau broyé, clinker ou ciment, dans le but d'identifier certains mécanismes d'action des agents de mouture. Nous ne considérons ici que quelques propriétés physico–chimiques du clinker et des poudres, pour lesquelles la présence d'un agent de mouture modifie grandement le comportement observé.

4.1 Analyse au microscope électronique à balayage

Nous avons vérifié l'influence d'un agent de mouture spécifique (AA–TA) sur les caractéristiques de la poudre broyée observables au microscope électronique à balayage (MÉB). Nous avons broyé séparément un échantillon de clinker et un échantillon de clinker contenant l'agent de mouture. Les échantillons recueillis après la période de broyage ont été tamisés sur le tamis de 90 μm , puis de la fraction passant 90 μm , nous avons fractionné de nouveau l'échantillon en trois classes granulométriques distinctes, avec un séparateur de particules Alpine:

- plus petit que 10 μm ($-10 \mu\text{m}$)
- plus grand que 10 μm , plus petit que 20 μm ($+10 \mu\text{m}$, $-20 \mu\text{m}$)
- plus grand que 40 μm , plus petit que 80 μm ($+40 \mu\text{m}$, $-80 \mu\text{m}$).

Les détails de la préparation des échantillons pour l'observation au microscope électronique sont donnés au chapitre 2, mais nous précisons ici que les échantillons ont été préparés sous forme de poudre et en résine. La préparation des échantillons en poudre consiste à projeter une petite quantité de l'échantillon, avec un jet d'air, sur un porte–échantillon, suivi d'une

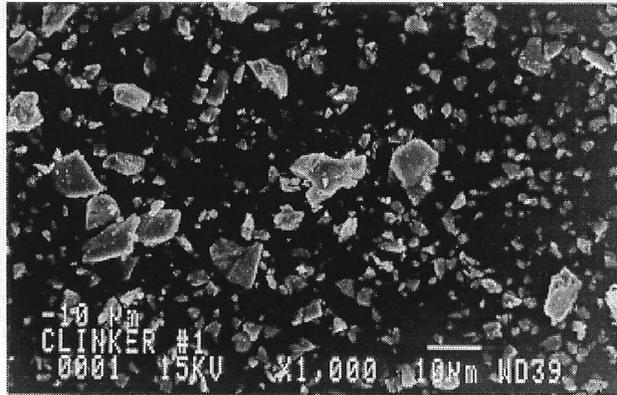
métallisation d'or-palladium. La préparation des échantillons en résine consiste, quant à elle, à couler une résine sur un échantillon de poudre contenu dans un moule. L'échantillon est ensuite coupé et poli, avec des solutions ne contenant pas d'eau (méthanol), puis métallisé adéquatement.

4.1.1 Dispersion des particules

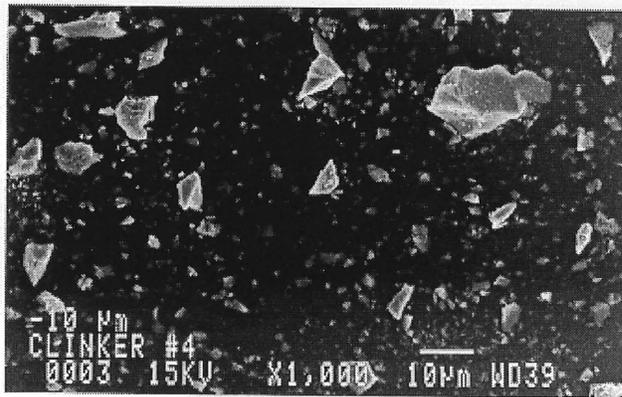
Avec la détection des électrons secondaires, l'image nous renseigne sur la morphologie des grains ainsi que sur leur disposition sur le porte-échantillon. La morphologie des grains de clinker est irrégulière, que ce soit en présence de l'agent de mouture ou non, comme le montre la figure 20 pour les échantillons de la classe granulométrique ($-10\ \mu\text{m}$). La forme irrégulière des grains se retrouve également pour les grains des autres tranches granulométriques ($+10\ \mu\text{m}$, $-20\ \mu\text{m}$) et ($+40\ \mu\text{m}$, $-80\ \mu\text{m}$).

La dispersion des particules ($-10\ \mu\text{m}$) semble accrue en présence de l'agent de mouture, en ce sens qu'elles sont nettement disposées de façon individuelle sur le porte-échantillon, alors que dans le cas des particules de clinker broyé seul, elles semblent disposées en îlots de particules, tel que montré à la figure 20. Bien que ce résultat puisse être un artefact de la préparation des échantillons, la difficulté étant de pulvériser uniformément la poudre avec un jet d'air, la dispersion accrue des particules avec AA-TA correspond bien à la meilleure fluidité de la poudre que présente l'échantillon. Cette influence des agents de mouture sur la dispersion des particules, ou sur leur agglomération, avait déjà été observée dans le cas d'autres agents de mouture [20, 33].

L'analyse élémentaire par microsonde n'a révélé aucune différence dans la composition chimique des particules de clinker, comparées entre elles pour chacune des tranches granulométriques.



a)



b)

Figure 20. Dispersion des particules (MEB, électrons secondaires) : a) sans agent de mouture; b) avec agent de mouture

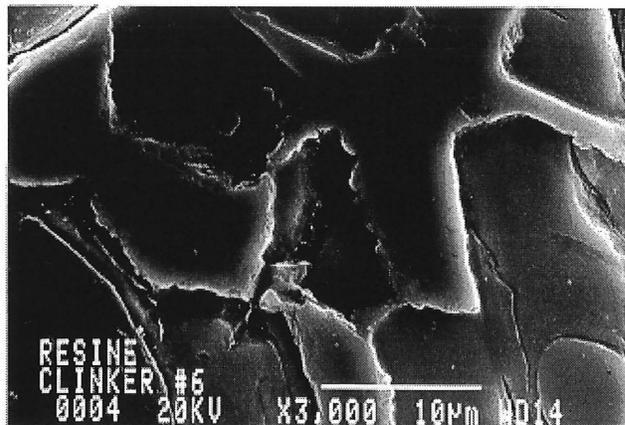


Figure 21. Microdureté des phases (arrachement de matière lors du polissage) (MEB électrons rétrodiffusés).

4.1.2 Microdureté des phases

L'analyse des échantillons en résine n'apporte pas d'information directe sur les conditions de broyage, mais plutôt sur les conditions de polissage des échantillons. Le clinker est composé de différentes phases minéralogiques, chacune ayant des propriétés mécaniques différentes. La figure 21 montre la surface d'un grain de clinker par détection des électrons secondaires, pour laquelle on observe une surface surélevée par rapport à l'autre. L'analyse élémentaire de cette surface surélevée révèle qu'elle est plus riche en aluminium et en fer et donc, qu'elle correspond à la phase interstitielle ($C_3A + C_4AF$). La présence de ce relief suggère que le polissage de la phase riche en aluminates est plus difficile que celui des phases riches en silicates (C_3S et C_2S), ce qui indique une dureté plus élevée dans le cas des aluminates, la dureté étant définie comme étant la résistance à la pénétration d'un matériau. Ce résultat est en accord avec les essais de microdureté effectués par Hornain et Regourd sur les différentes phases du clinker [25].

Une observation intéressante, qui n'a pas été reconfirmée, est qu'en présence de l'agent de mouture, l'importance (en superficie) des surfaces surélevées riches en aluminates est moindre que dans le cas du clinker broyé sans agent de mouture. Toutefois, la présence à concentration constante de l'agent de mouture tout au long de la préparation de l'échantillon est improbable, puisque pour la coupe et le polissage de la surface, plusieurs lavages ont été effectués avec du méthanol. Néanmoins, les conditions de préparation des échantillons ont été choisies de façon à minimiser ces effets défavorables de surpolissage des phases "moins dures" (temps de polissage court, lavages peu fréquents) et en conséquence, l'agent de mouture AA-TA pourrait bien favoriser le polissage de la phase riche en aluminates, en accord avec quelques résultats dans la littérature [33].

4.2 Propriétés électriques des poudres

Nous avons évalué l'influence des conditions de broyage et des agents de mouture sur deux propriétés électriques des poudres, la conductivité électrique et la capacitance diélectrique. La masse de poudre utilisée pour les mesures a été fixée à 40,0g et les détails du montage expérimental sont présentés au chapitre 2.

4.2.1 Capacitance diélectrique des poudres

4.2.1.1 Évolution au cours du broyage

Un échantillon de poudre de clinker ne présente pas une grande conductivité électrique, de par la nature isolante du matériau ainsi que de l'état granulaire qui caractérise la poudre. En utilisant le condensateur décrit au chapitre 2, nous avons donc mesuré la constante diélectrique de la poudre de clinker (ou du ciment) en fonction de différentes conditions de broyage. La capacitance diélectrique C d'un condensateur contenant la poudre placée entre les deux plaques parallèles est donnée par la relation $C = Q/V$ où Q représente la charge électrique apparaissant sur les plaques, et V est la différence de potentiel entre les plaques. La constante diélectrique effective ϵ_{eff} de la poudre est donnée par le rapport $\epsilon_{eff} = C/C_0$, où C_0 est la constante diélectrique du condensateur vide (chapitre 2). Pour obtenir la constante diélectrique relative ϵ_r du matériau granulaire, on utilise la relation déjà introduite au chapitre 2, soit

$$f \frac{\epsilon_{eff} - \epsilon_r}{\epsilon_r + 2\epsilon_{eff}} + (1-f) \frac{\epsilon_{eff} - 1}{1 + 2\epsilon_{eff}} = 0 \quad [4.1]$$

où f représente la fraction volumique du matériau. La figure 22 montre l'évolution de la constante diélectrique du clinker et du ciment (clinker + 5,5% gypse) lors du broyage. L'ordre de grandeur des constantes diélectriques relatives obtenues concorde assez bien avec les constantes diélectriques relatives d'autres matériaux céramiques à base d'oxydes, comme la

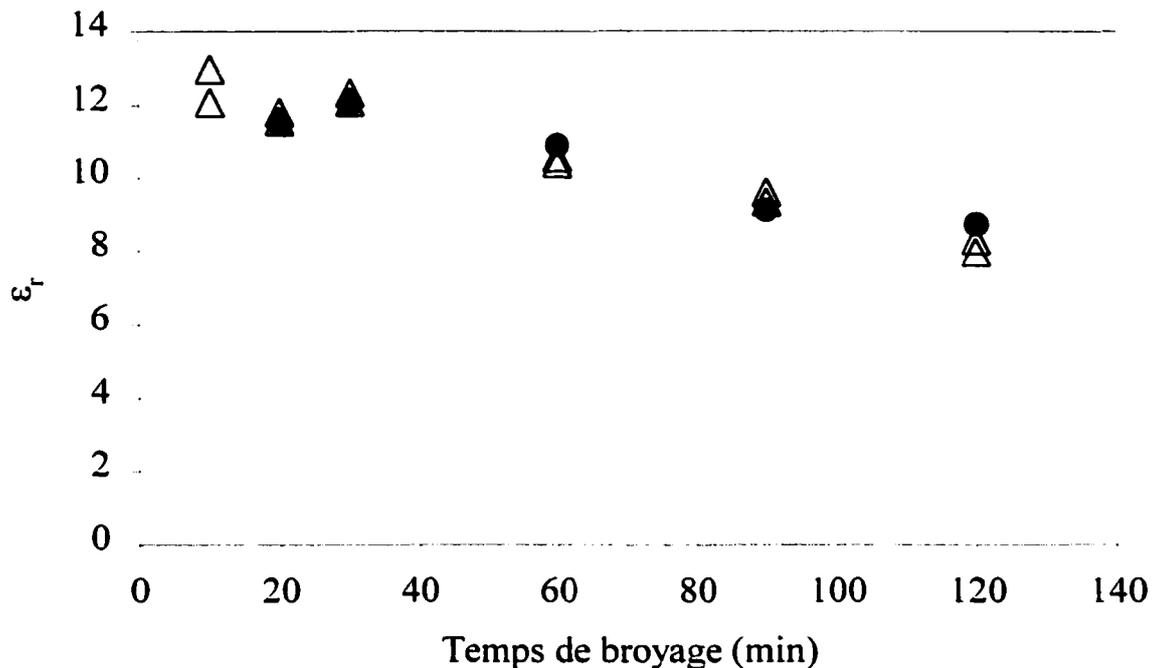


Figure 22. Constante diélectrique relative du clinker (●) et du ciment (Δ) en fonction du temps de broyage.

cordiérite ($2\text{MgO}\cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 3\text{SiO}_2$) ($\epsilon_r = 4,5$ à $5,5$), l'alumine (Al_2O_3) ($\epsilon_r = 4,5$), la mullite ($3\text{Al}_2\text{O}_3\cdot \text{SiO}_2$) ($\epsilon_r = 4,5$) ainsi que d'autres matériaux dont la valeur varie *grosso modo* entre 3 et 10 [50]. Dans ce cas-ci, la présence du gypse ne semble pas modifier la valeur de la constante diélectrique relative obtenue avec le clinker seul.

La constante diélectrique relative diminue au cours du broyage, passant d'environ 12 initialement, pour le clinker de granulométrie grossière ($-1,0$ mm, $+ 500$ μm), à une valeur voisine de 8 après 120 minutes de broyage, où environ 80% de la poudre obtenue passe le tamis de 63 μm . Le broyage du quartz, qui est un matériau de composition chimique homogène, donne lieu à une évolution différente de la constante diélectrique, celle-ci demeure constante tout au long de la période de broyage, avec $\epsilon_r \approx 3$, tel que montré à la figure 23.

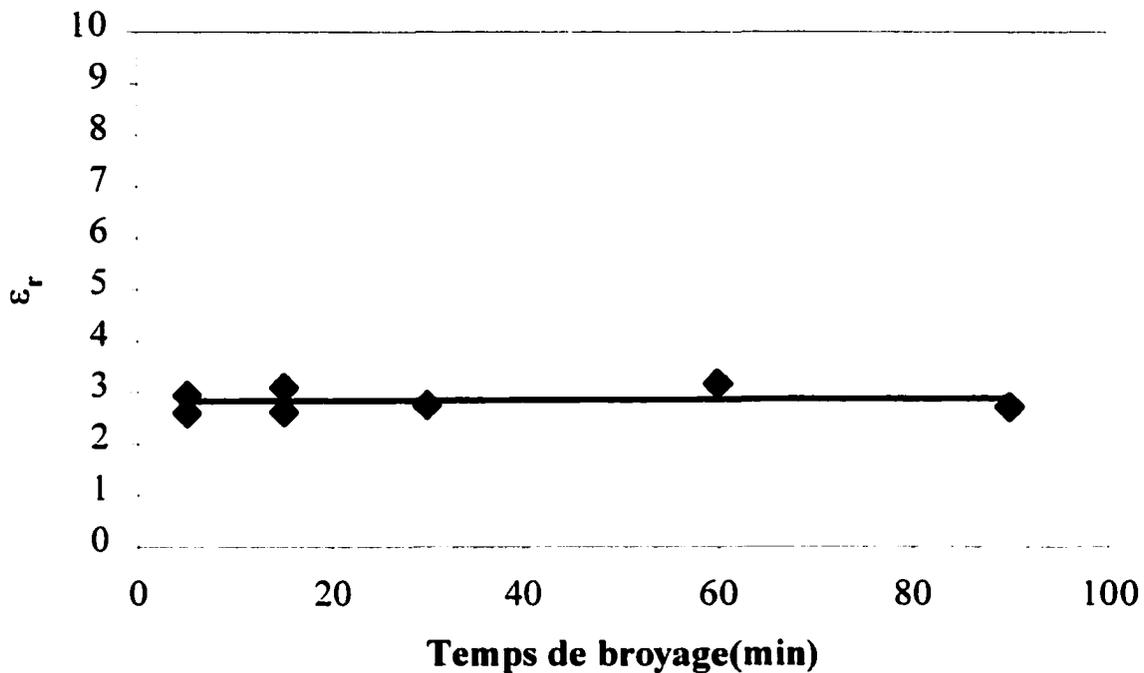


Figure 23. Constante diélectrique relative du quartz en fonction du temps de broyage.

Nous avons également effectué des mesures de constantes diélectriques relatives sur des poudres fines de phases pures du clinker (particules de tailles inférieures à 63 μm), soit l'aluminate tricalcique (C_3A), le silicate tricalcique (C_3S), le silicate dicalcique (C_2S) et la solution solide d'aluminoferrite de calcium (C_4AF). Les valeurs sont présentées au tableau 4. La constante diélectrique de la phase C_4AF est de loin supérieure aux valeurs des autres phases pures, soit 19,4 au lieu d'environ 3–5, fort probablement à cause du fer (III) constituant du C_4AF (conducteur à grande polarisabilité). Pour le clinker (III) contenant 51% de C_3S , 23% de C_2S , 14% de C_4AF et 6% de C_3A , la constante diélectrique calculée à partir de la sommation de la contribution de chaque phase serait de 6,3, comparativement à environ 8 pour notre clinker broyé.

La diminution de la constante diélectrique du clinker au cours du broyage pourrait peut-être s'expliquer par sa microstructure. Comparativement au quartz, qui est composé exclusivement

Tableau 4. Constantes diélectriques des phases pures du clinker

Phase pure	ϵ_r
C ₃ S	4,0
C ₂ S	3,8
C ₃ A	5,3
C ₄ AF	19,4

de groupements SiO₂, le clinker est un mélange intime d'amas cristallins, et on pourrait associer à chaque joint de grains, de petits dipôles électriques qui contribuent à la constante diélectrique du matériau. Mais si on suppose que les phases sont réparties de façon homogène dans les particules, la contribution de chaque dipôle est annulée par un autre dipôle pointant dans une direction opposée, puisque la mobilité de ces dipôles est pratiquement nulle dans une matrice solide. Pour augmenter la constante diélectrique, il faut un élément polarisable, comme un liquide, dont le temps de réponse à un champ électrique est très petit. Aussi, si la poudre est légèrement conductrice d'électricité, cela a pour effet d'augmenter la constante diélectrique apparente. Comme nous le verrons à la section suivante, l'eau peut parfaitement jouer ce rôle.

4.2.1.2 Influence des conditions de broyage

Les agents de mouture influencent également la constante diélectrique de la poudre de clinker. À la figure 24, on constate qu'en présence d'un agent de mouture, la constante diélectrique relative est plus petite, soit $\epsilon_r \approx 6$ après 120 minutes de broyage comparativement à $\epsilon_r \approx 9$ dans le cas du clinker broyé dans les mêmes conditions. Ce résultat est obtenu peu importe la composition de l'agent de mouture, soit le produit TEA pur ou une solution aqueuse de TEA neutralisé avec l'acide acétique. À l'ajout d'autres agents de mouture, de fonctionnalité

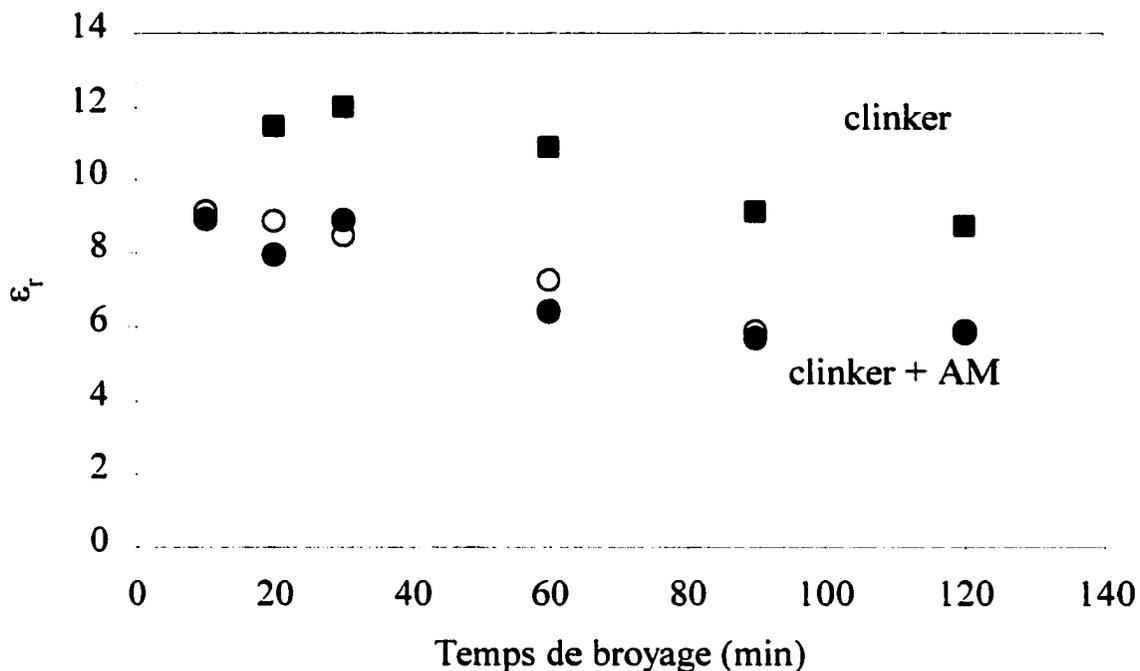


Figure 24. Influence d'agents de mouture sur la constante diélectrique de la poudre de clinker (■ clinker; ● clinker + TEA; ○ clinker + AA-TA).

chimique différente, on obtient également une constante diélectrique de la poudre de clinker qui est plus petite que celle mesurée sur clinker seulement, tel que montré au tableau 5.

Associé à ces résultats, nous avons remarqué qu'il est parfois impossible de mesurer de façon reproductible la constante diélectrique du clinker seul, contrairement aux mesures reproductibles de constantes diélectriques obtenues en présence d'agents de mouture. En effet, en présence d'un agent de mouture, sans égard à la fonctionnalité chimique du produit, on obtient une valeur de constante diélectrique de façon reproductible de la poudre de clinker, qui se situe entre 5 et 10 selon le produit, comme le montrent les valeurs du tableau 5. Aussi, la constante diélectrique obtenue ne semble pas dépendre de la concentration du produit, tel que présenté à la figure 25, pour les produits TEA et PG. Le problème avec le clinker seul semble provenir de la présence d'humidité dans le matériau granulaire. Ce problème, dans le cas d'un matériau peu réactif vis-à-vis de l'eau, peut être résolu par un

Tableau 5. Constantes diélectriques du clinker broyé 120 min en présence de différents produits.

Produit	ϵ_r	Produit	ϵ_r
clinker seul	9,4	Éthanolamine	5,1
+ TEA70%	6,3	Éthylènediamine	6,8
+ GLY70%	5,8	EDTA (Na ₂)	7,0
+EG70%	6,0	acide sulfanilique	9,6
+PG70%	6,4	acide aminoacétique	6,7
+acide acétique 70%	6,7	acide oxalique	8,4

séchage approprié de la poudre. Les données du tableau 6 résument les différents résultats qui ont été obtenus avec la poudre de quartz et la poudre de fumée de silice. Initialement, la mesure de la capacitance n'est pas possible ou les valeurs obtenues sont grandes et fluctuent lors de la mesure. Après un séchage des poudres à 100 °C pendant environ 16 heures, il est de nouveau possible d'obtenir une valeur stable de la constante diélectrique. Dans le cas du clinker, s'il n'est pas possible de mesurer la constante diélectrique initialement, le séchage de la poudre entre 100 et 150 °C n'est pas suffisant pour obtenir une mesure stable. Le clinker est extrêmement réactif vis-à-vis de l'eau, et comme nous allons le voir avec les résultats de thermogravimétrie, l'eau est fortement liée à la surface, et un simple chauffage à 100 °C n'est

Tableau 6. Influence de l'humidité sur la constante diélectrique

Matériau	ϵ_r initiale	ϵ_r après séchage à 100°C
Quartz (humide)	—	2,0 ; 1,8
Fumée de silice	19	7,5

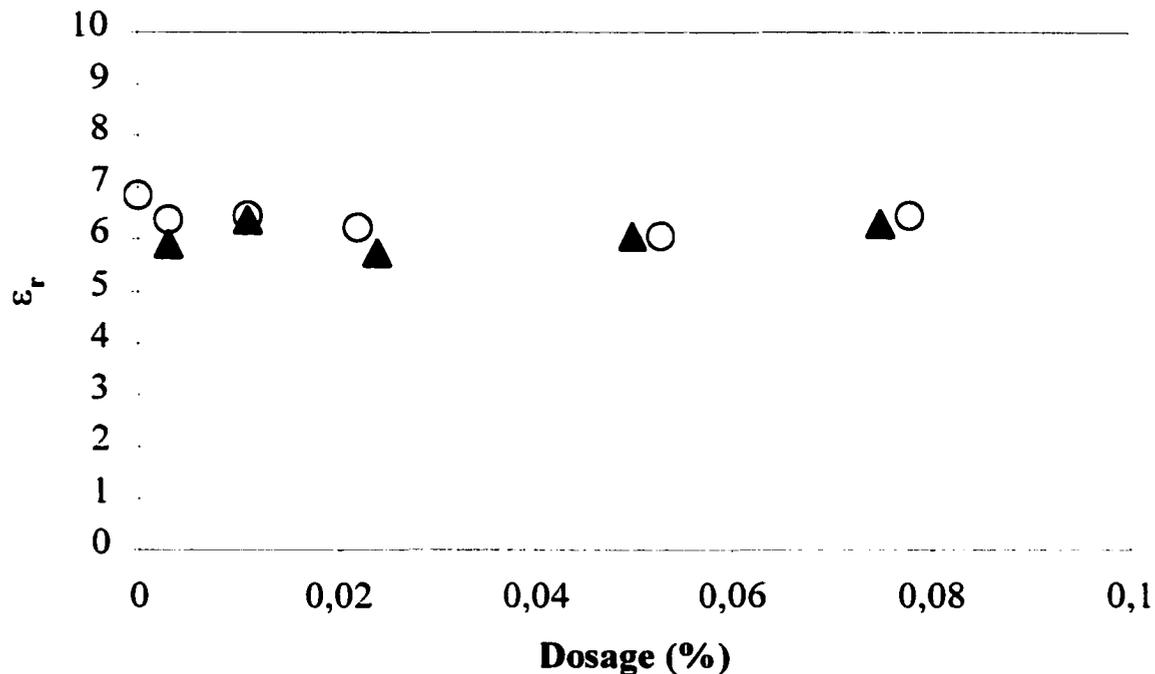


Figure 25. Variation de la constante diélectrique selon le dosage en TEA (○) et en PG (▲).

pas suffisant pour la désorber.

Avec le même appareil de mesure de la capacitance de la poudre, il est aussi possible de mesurer la conductivité électrique de l'échantillon, et nous verrons, à la section suivante, que cette dernière est sensible à plusieurs paramètres de broyage, dont la présence d'eau. Par exemple, dans le cas des résultats présentés au tableau 6, la conductivité électrique de la poudre de quartz après séchage à 100 °C est nulle, et il en est de même pour la fumée de silice. Dans ces conditions, la meilleure hypothèse pour expliquer l'abaissement de la constante diélectrique de la poudre est la diminution de sa conductivité électrique causée par la présence d'eau en surface. Aussi, lors du broyage de la poudre, l'eau se répartit sur une plus grande surface, ce qui peut abaisser la conductivité électrique (connectivité du film d'eau moins importante entre les particules) et par le fait même diminuer la constante diélectrique mesurée.

4.2.2 Conductivité électrique des poudres

4.2.2.1 Influence de l'humidité sur la conductivité

Nous avons voulu vérifier l'influence de l'humidité sur la conductivité électrique des poudres de clinker, en introduisant une quantité d'eau déterminée lors du broyage. La figure 26 montre que la conductivité diminue rapidement à petit dosage d'eau (<0,2%), puis augmente de façon monotone à dosage plus élevé. La diminution de la conductivité électrique à faible dosage d'eau n'a été observée qu'avec le clinker fraîchement concassé (6–8 mois). Avec le temps (vieillessement dû à l'exposition à l'humidité ambiante par exemple), ce comportement disparaît et la conductivité du clinker est faible initialement et augmente de façon monotone avec l'augmentation du dosage d'eau.

La conductivité ne varie pas de façon importante en fonction du temps après le broyage comme on aurait pu le croire dans le cas d'un matériau réactif comme le clinker. L'eau réagit avec la surface du clinker, comme nous le verrons avec les résultats de thermogravimétrie présentés à la section suivante, ce qui suggère que l'eau influence le phénomène de conduction mais ne constitue pas le mécanisme fondamental. Aussi, les tentatives pour éliminer l'eau en séchant (100°C – 150°C) les échantillons de clinker ou de quartz ne se sont pas révélées concluantes. Dans le cas du clinker, la conductivité électrique ne devient jamais nulle après un séchage, tandis qu'avec le quartz, la conductivité électrique devient nulle après séchage mais pas de façon systématique; dans quelques cas, le séchage n'est pas suffisant pour rendre nulle la conductivité, sans pour autant en connaître la raison.

En présence de l'agent de mouture TEA (dosé à 0,05%), le comportement résistif de la poudre est totalement différent, comme on peut le constater à la figure 27, où on observe une conductivité nulle (dans les conditions de mesure; en appliquant 150 V, le courant mesuré est de 0,00 μ A)) en présence de TEA jusqu'à un dosage de 1% d'eau environ. Cette augmentation de la résistivité électrique de la poudre en présence de TEA est en accord avec les résultats

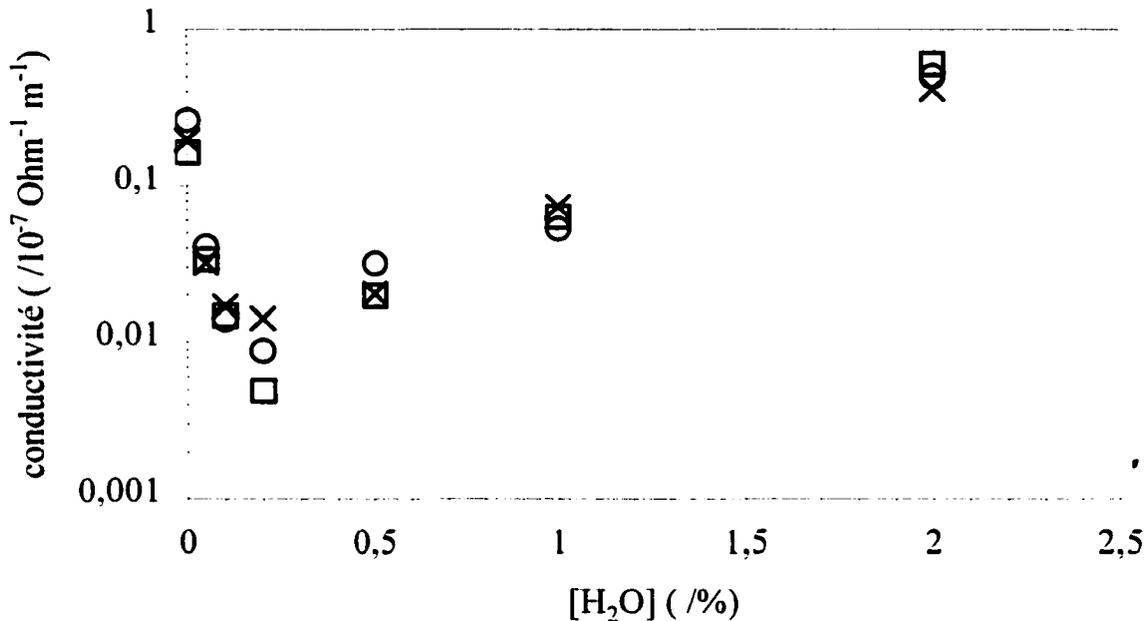


Figure 26. Conductivité électrique de la poudre de clinker broyée 25 minutes à 550 rpm en présence d'eau en fonction du temps après le broyage (□ 15 minutes; ○ 20 heures ; x 100 heures).

généralement observés en présence des agents de mouture [5].

En considérant la quantité de fines particules (passant 63 μm) comme le critère d'efficacité de broyage (chapitre 3), la figure 28 nous montre qu'en présence de TEA, et à faible dosage d'eau (< 0,1% environ), la quantité de fines particules produites est de loin supérieure à celle obtenue lorsque le clinker est broyé seul, avec 85% de fines en présence de TEA contre seulement 70% pour le clinker seul. On remarque également que l'ajout d'eau neutralise presque complètement l'effet bénéfique de TEA sur la production de fines. Au-delà d'une concentration de 0,5% d'eau, la finesse avec ou sans agent de mouture est pratiquement la même.

Dans le cas du broyage du ciment, nous obtenons des résultats similaires quant à la conductivité électrique en présence de TEA, c'est-à-dire que la conductivité de la poudre est

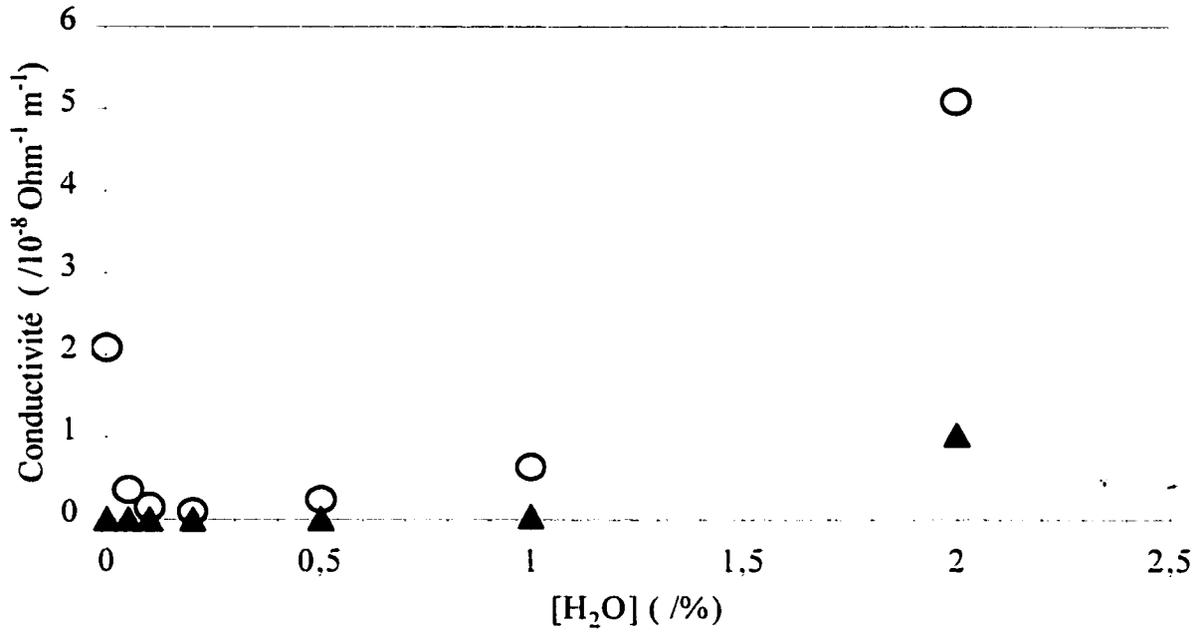


Figure 27. Conductivité électrique du clinker broyé 25 minutes à 550 rpm en présence ou non de TEA (○ clinker; ▲ + TEA 0,05%).

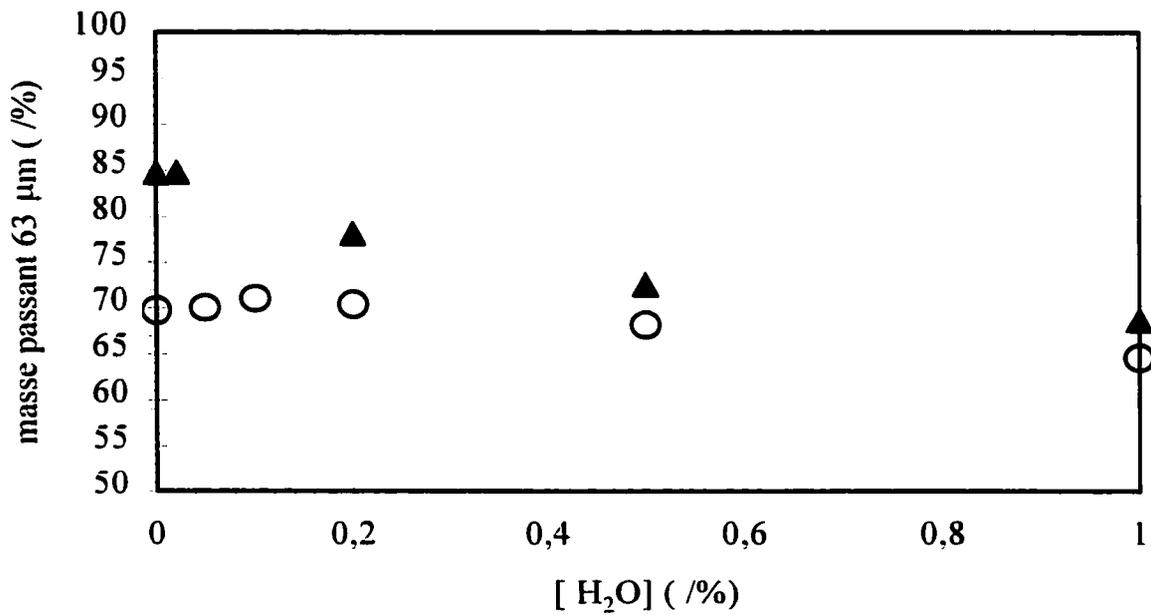


Figure 28. Production de fines particules après un temps de broyage de 25 min à 550 rpm en fonction du dosage en eau (▲ clinker + TEA 0,05%; ○ clinker)

nulle. Par contre, la présence du gypse semble agir comme un isolant, puisque la conductivité du ciment broyé sans agent de mouture est plus petite d'au moins 1 ordre de grandeur comparativement à celle du clinker.

Il ne semble pas évident, à première vue, de relier l'efficacité de broyage à la conductivité électrique de la poudre. Ce qui est intéressant, c'est que la conductivité électrique de la poudre est nulle en présence de TEA, et que l'efficacité de broyage est plus grande dans ces conditions.

4.2.2.2 Efficacité de broyage et conductivité électrique

Étant donné que la conductivité de la poudre en présence de TEA est nulle, dans les conditions expérimentales de mesure, et que l'efficacité de broyage est améliorée dans ces conditions, nous avons voulu vérifier si la seule condition d'avoir une conductivité nulle suffit pour augmenter l'efficacité de broyage du clinker.

La figure 29 montre la variation de la conductivité selon le dosage de quatre produits différents, la tripropylamine (TPA), qui ne contient pas de groupements hydroxyle (OH), TEA, PG et TEG. Le comportement de la TPA est très différent de celui des autres produits, la conductivité demeurant élevée peu importe le dosage. Par contre, pour TEA, PG et TEG, la conductivité diminue rapidement, pour les dosages de 0 à environ 0,03%, puis devient nulle pour les produits TEA et PG. Dans le cas de TEG, la conductivité est très petite mais non nulle, et semble augmenter à dosage plus élevé.

Lorsque l'on considère la production de fines particules (passant 63 μm) en fonction du dosage du produit, à la figure 30, on constate qu'en présence de la TPA, la production de fines particules est beaucoup moins importante que dans le cas des trois autres produits, pour lesquels la quantité de fines est semblable et maximale aux dosages plus élevés, dosages pour lesquels on observe une conductivité nulle ou très petite.

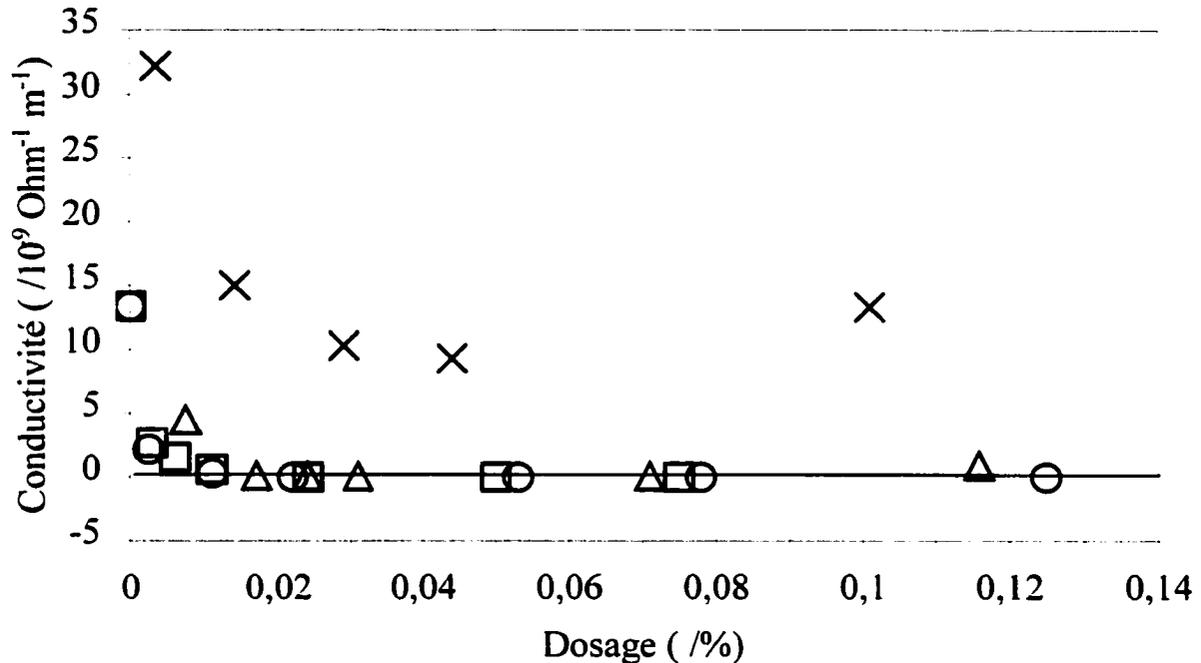


Figure 29. Conductivité électrique du clinker selon le dosage de différents produits (X TPA; O TEA; □ PG; Δ TEG).

La seule condition d'avoir une poudre de clinker présentant une conductivité nulle ne semble pas garantir d'une bonne efficacité de broyage. Le premier exemple est le cas de TEA en présence d'eau, pour lequel on a observé une conductivité nulle mais une efficacité de broyage diminuant avec le dosage croissant en eau. Aussi, on constate au tableau 7, que l'efficacité de broyage en présence de divers produits est variable, même si la conductivité électrique est nulle dans tous les cas.

La décroissance de la conductivité en fonction du dosage des agents de mouture s'apparente à une isotherme d'adsorption. Ceci suggère que la surface est stabilisée, du point de vue électrique, seulement lorsqu'une quantité optimale de produit y est adsorbée. Cette similitude avec une isotherme d'adsorption se retrouve également avec l'évolution de la production de fines particules en fonction du dosage (D) de produits (figure 30). La figure 31 montre la relation linéaire qui existe entre le rapport (D / F) et le dosage, où F représente la production

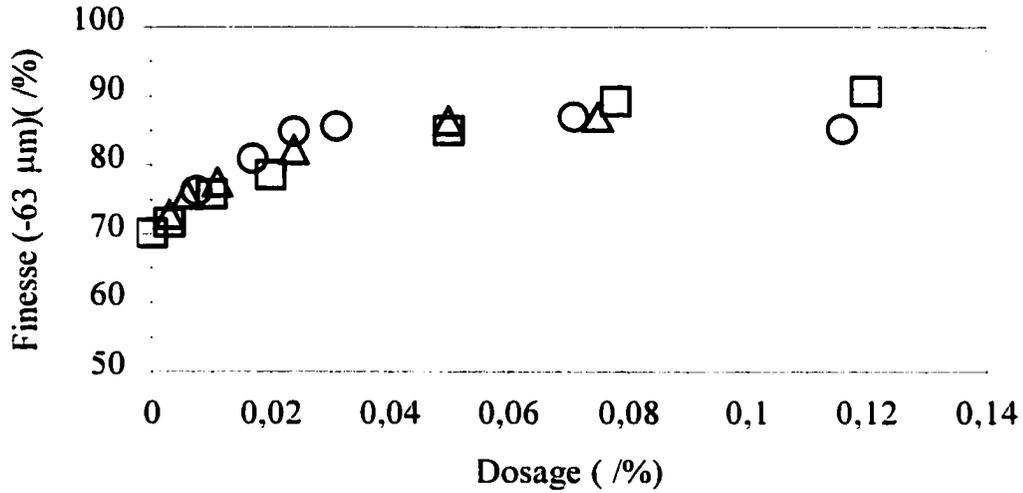


Figure 30. Production de fines particules selon le dosage de différents produits (X TPA; ○ TEA; □ PG; △ TEG).

Tableau 7. Pourcentage de fines produites par broyage pendant 25 min à 550 rpm en présence de différents produits conférant au clinker une conductivité nulle (dosage de 0,1%).

Produit	fines particules (%)
clinker seul	70
acide acétique 70%	78
TED 70%	82
Gly 70%	83
TEA 70%	85
EG 70%	85
PG 70%	88

relative de fines particules en présence de l'agent de mouture au dosage D ($F = \text{pourcentage de fines particules} - \text{pourcentage de fines particules du clinker seul}$). Par analogie avec l'équation

d'adsorption isotherme de Langmuir [51], on définit l'équation suivante

$$\frac{D}{F} = \frac{1}{k F_{Max}} + \frac{D}{F_{Max}} \quad [4.2]$$

où F_{Max} représente la production relative maximale de particules et k est une constante. Par régression linéaire, on obtient les paramètres F_{Max} et k pour chacun des produits, que nous avons rassemblés au tableau 8. Le paramètre F_{Max} représente la quantité maximale de fines

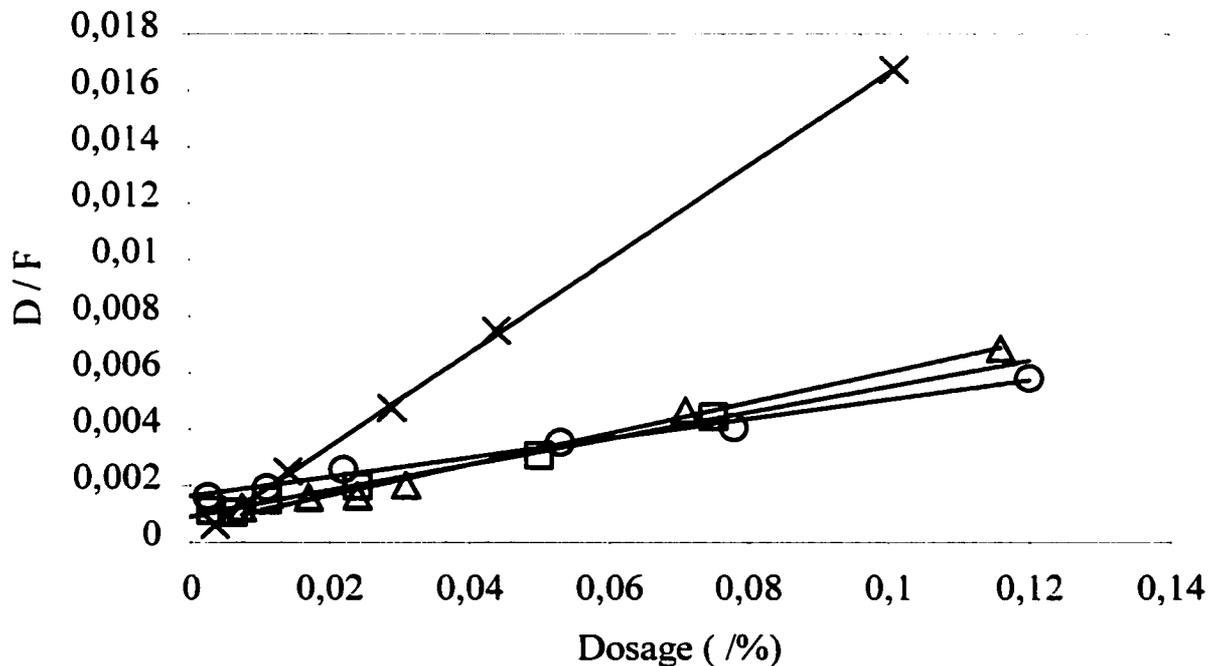


Figure 31. Le rapport (dosage / production relative de fines) en fonction du dosage pour les produits TEA (○), PG(□), TEG(Δ) et TPA(X).

particules qu'on pourrait obtenir avec l'agent de mouture par rapport à la quantité obtenue sans agent de mouture. Dans le cas de TEA, on pourrait obtenir 29% de plus de fines que sans agent de mouture, soit presque 100% de fines particules, tandis qu'avec le produit TPA, on ne peut obtenir que 6% de plus. Sur cette base, on peut classer les produits selon leur efficacité de

broyage, qui est, dans l'ordre décroissant d'efficacité, TEA > PG > TEG > TPA. Il semble qu'avec les valeurs obtenues pour le paramètre k, on obtienne le même classement d'efficacité des produits, bien que l'erreur sur ce paramètre soit grande.

Tableau 8. Valeurs de F_{\max} et de k pour différents produits

Produit	F_{\max}	k
TEA	29	21
PG	22	51
TEG	18	98
TPA	6	1980

4.3 Analyse thermogravimétrique

4.3.1 Analyse thermique du clinker

La thermogravimétrie permet de mesurer les changements de masse (gains ou pertes) d'une substance en fonction de la température (thermogramme). Dans nos conditions expérimentales, celle-ci est variée linéairement en fonction du temps, à un taux de 10 °C/minute sauf exception. La figure 32 montre les thermogrammes d'un clinker en utilisant deux gaz différents pour effectuer l'analyse thermique, soit l'air, qui permet la combustion des produits organiques, et l'azote un gaz inerte. Le clinker présente une perte de masse qui débute aux environs de 600 °C, que nous attribuons à la décarbonatation du carbonate de calcium ($\text{CaCO}_3 \rightarrow \text{CaO} + \text{CO}_2 \uparrow$), d'une teneur d'environ 0,2%. Nous verrons la justification de cette attribution un peu plus loin.

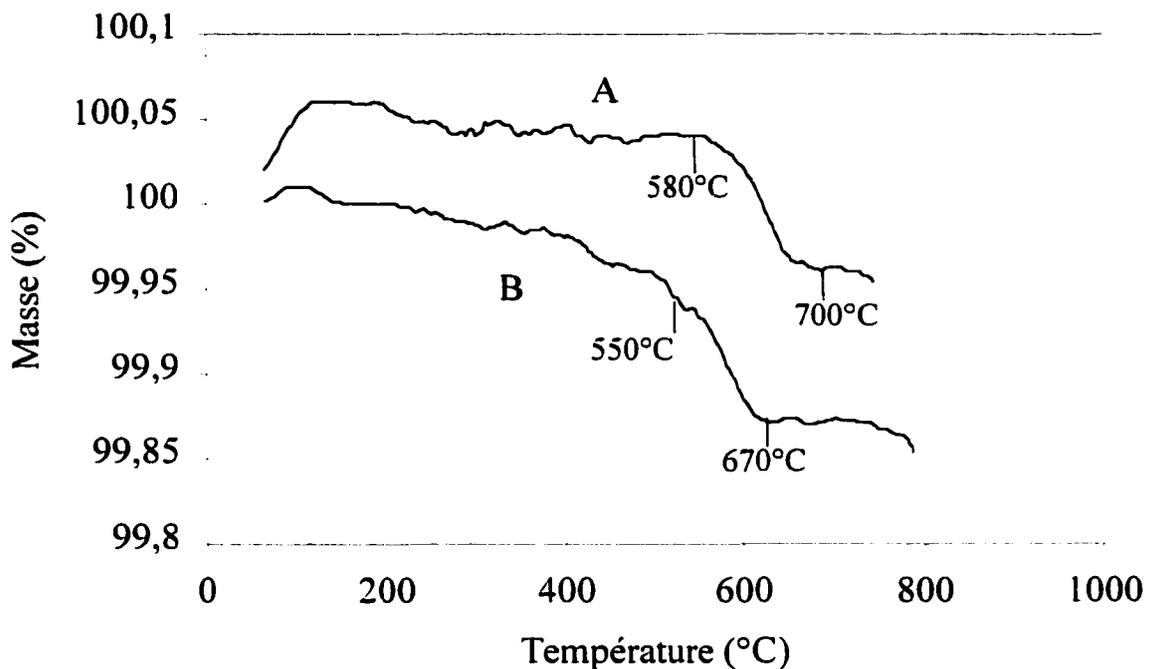


Figure 32. Thermogramme du clinker sous deux atmosphères différentes (N₂ : B et air : A).

Une caractéristique des thermogrammes obtenus dans l'air, typiquement représentée à la figure 32, est l'augmentation initiale de la masse de l'échantillon, jusqu'à environ 150°C. Bien que nous n'ayons pas prouvé cette hypothèse, nous avons attribué ce gain de masse à la présence d'humidité dans l'air, qui, à cause de la grande réactivité du clinker, donne lieu à l'augmentation de la masse de l'échantillon par formation de C-S-H. Quoiqu'il en soit, nous avons ultérieurement utilisé l'azote pour effectuer les analyses thermiques des échantillons de clinker et de ciment.

La figure 33 montre les thermogrammes d'un échantillon composé de clinker avec de l'hydroxyde de calcium Ca(OH)₂ et du carbonate de calcium CaCO₃ ainsi qu'un échantillon

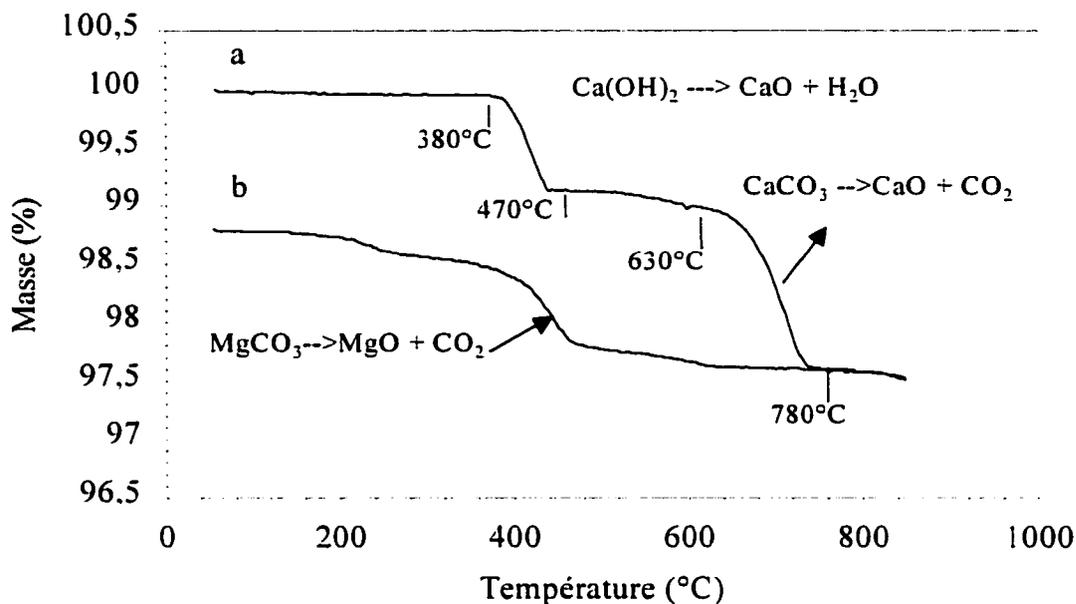


Figure 33. Thermogrammes explicatifs des pertes de masse dans l'azote (a) 21,2 mg clinker + 0,7 mg Ca(OH)_2 + 0,7 mg CaCO_3 ; (b) 20,2 mg clinker + 0,4 mg MgCO_3 .

composé de clinker et avec du carbonate de magnésium MgCO_3 . Sachant que le carbonate de calcium a une température de décomposition plus élevée que l'hydroxyde de calcium [52.53], et sachant exactement la composition de notre échantillon, nous avons pu attribuer les pertes de masse de nos échantillons. La perte de masse aux environs de 400°C est attribuée à la perte d'eau de l'hydroxyde de calcium; la décarbonatation de MgCO_3 pour donner MgO a lieu également dans cette région de température. La perte de masse aux environs de 700°C, quant à elle, est attribuée à la décarbonatation du carbonate de calcium qui se transforme en CaO , tel qu'indiqué sur la figure 33.

4.3.2 Influences des conditions de broyage du clinker

Nous avons effectué le broyage du clinker en présence d'une importante quantité d'eau (0,5%), dans le but d'identifier sous quelle forme cette eau se retrouve intégrée au clinker après le broyage. Les résultats sont présentés à la figure 34, sur laquelle on présente le

thermogramme du clinker + H₂O une journée après le broyage ainsi que le thermogramme du même échantillon obtenu 1 mois et demi après le broyage, celui-ci étant conservé dans un contenant hermétique.

On constate que la perte de masse se fait graduellement, sans présenter de brusques variations de masse dans le cas de l'échantillon obtenu 1 journée après le broyage (courbe C). Ce comportement est similaire à celui des hydrates de silicates de calcium (C-S-H) [52,23]. Après 1½ mois de «vieillissement», la perte de masse peut être presque entièrement attribuée à l'hydroxyde de calcium, aux environs de 400 °C. On note toutefois, que l'on obtient à peine 0,1% de variation de masse due à l'eau, bien qu'il soit possible que l'eau se soit partiellement évaporée lors du broyage (on a observé une légère condensation sous le couvercle de l'attriteur).

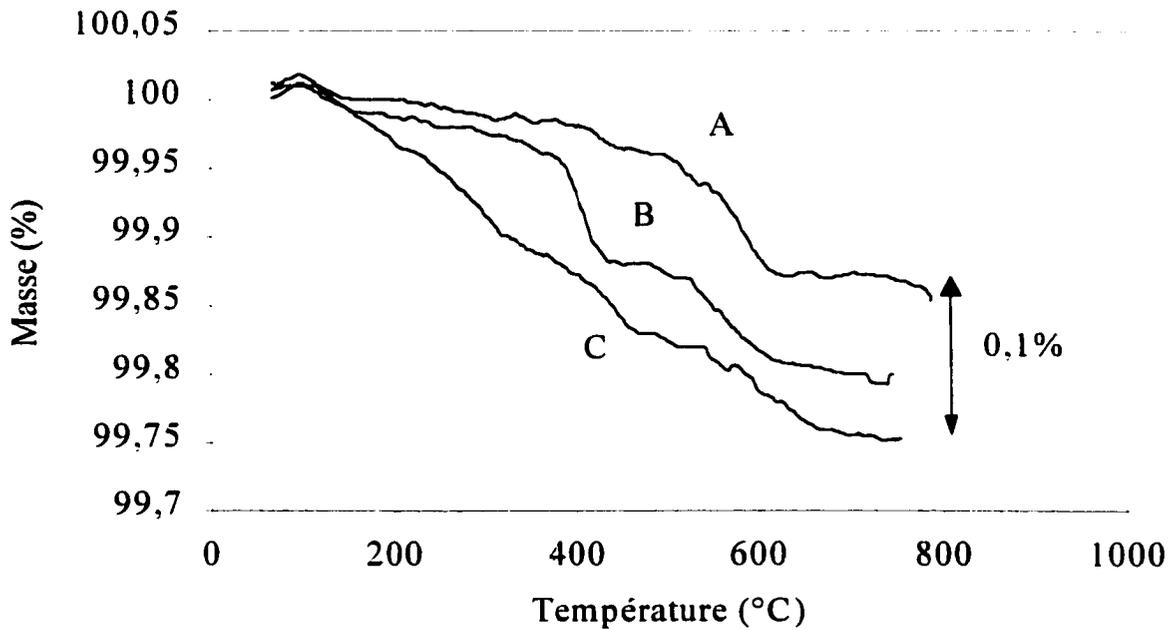


Figure 34. Thermogrammes dans l'azote du clinker broyé en présence de 0,5% d'eau (A) clinker seul; (B) après 1½ mois ; (C) après 1 jour.

Lors du broyage du clinker en présence de TEA dosé à 0,1%, nous avons contrôlé l'atmosphère de broyage. Dans un premier cas, nous avons purgé continuellement la cellule de broyage avec de l'azote, et dans un deuxième cas, nous l'avons purgée avec du CO₂. Les résultats des analyses thermogravimétriques effectuées dans l'air sont présentés à la figure 35. Pour l'échantillon purgé avec de l'azote, il ne semble pas y avoir de perte de masse due à la décomposition ou à l'évaporation de TEA, dosé à 0,1% , une quantité de 0,1% étant grandement suffisante pour être visible par cette méthode. Nous avons vérifié que TEA s'évapore complètement entre 200°C et 300°C tel que montré à la figure 36 lorsque le produit pur est soumis à l'analyse thermique (dans l'air), alors que sur clinker, on n'observe pas de perte de masse dans cette région de température. La température d'ébullition de TEA est d'environ 350°C, dans les conditions normales [54].

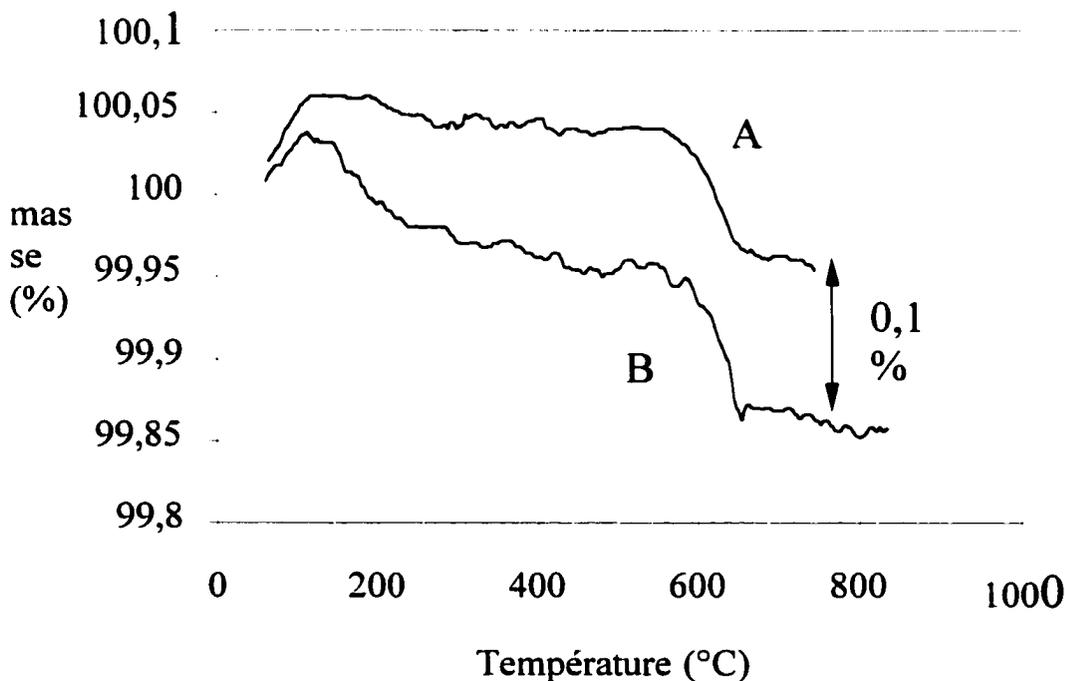


Figure 35. Thermogrammes du clinker + TEA (0,1%) broyé dans l'azote (A) ou dans le CO₂ (B); mesurés dans l'air.

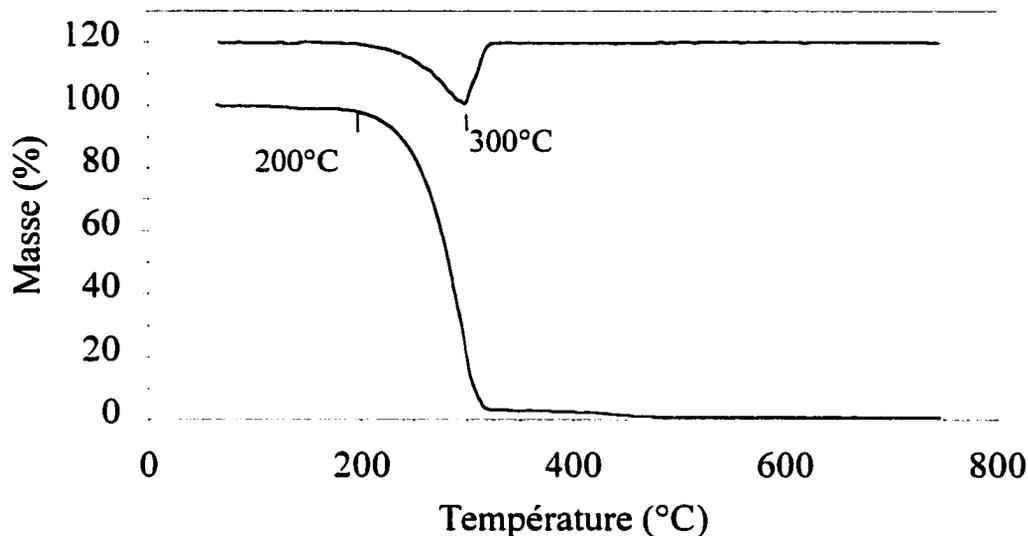


Figure 36. Thermogramme de TEA dans l'air. La courbe supérieure est la dérivée de la masse par rapport à la température.

Les thermogrammes obtenus sur les échantillons de clinker broyés avec TEA, à la figure 35, sont différents selon que le gaz utilisé est l'azote ou le dioxyde de carbone. Lors du balayage jusqu'à 700°C, l'échantillon broyé sous CO₂ a une perte de masse de 0,1% plus élevée que celui broyé sous N₂. Cette perte de masse se fait de façon graduelle jusqu'à environ 600°C, et ce qui est intéressant par ailleurs, c'est que l'efficacité de broyage, définie par la production de fines particules, se dégrade considérablement en présence du CO₂, comme en témoignent les résultats présentés à la figure 37, pour un même dosage de 0,12% de TEA. Il semble donc que le CO₂ s'adsorbe faiblement en surface et nuise à l'efficacité de broyage, en inhibant partiellement l'influence de TEA. De ces résultats, on ne peut toutefois pas déduire si l'effet négatif du CO₂ provient de son interaction (complexation) directe avec TEA ou non.

Aussi, la décarbonatation du CaCO₃, vers 600°C, est équivalente pour les deux échantillons, ce qui suggère que dans nos conditions de broyage, l'élévation locale de la température due à

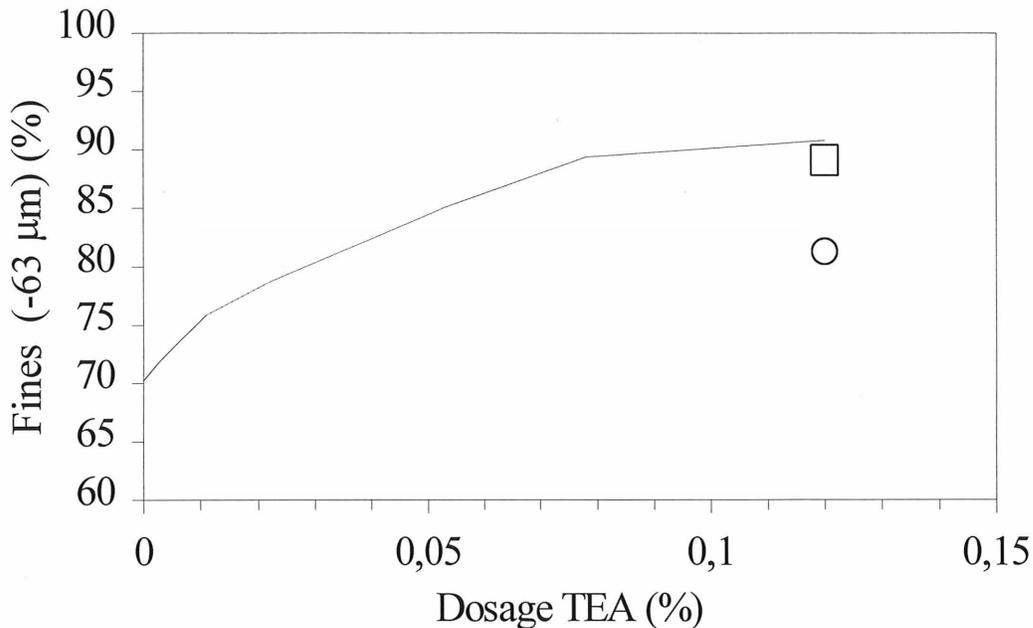


Figure 37. Production de fines particules ($-63 \mu\text{m}$) obtenue en présence d'azote (□) ou en présence de CO_2 (○) comparativement à celle obtenue dans l'air (-).

la fracture du matériau n'est pas suffisante pour induire la carbonatation des sites CaO présents à la surface du clinker. Il faut noter toutefois que le temps de broyage est relativement court, soit 20 minutes. La carbonatation du clinker est possible, comme le montre, à la figure 38, le thermogramme du clinker obtenu sous atmosphère de CO_2 . Il y a un premier gain de masse à 400°C , dû à la carbonatation du MgO ; la décarbonatation du MgCO_3 formé débute aux environs de 580°C et devient masquée par la carbonatation plus importante du CaO , qui débute à une température d'environ 680°C .

4.3.3 Influence des conditions de broyage du ciment

Dans le cas de l'analyse thermique du ciment, il faut considérer la perte d'eau liée au sulfate de calcium $\text{CaSO}_4 \cdot x\text{H}_2\text{O}$, où x peut varier entre $x = \frac{1}{2}$ dans le cas de l'hémihydrate, et $x = 2$ dans le cas du gypse, où la proportion d'eau est de 20,9%. Lors de l'analyse thermique, cette

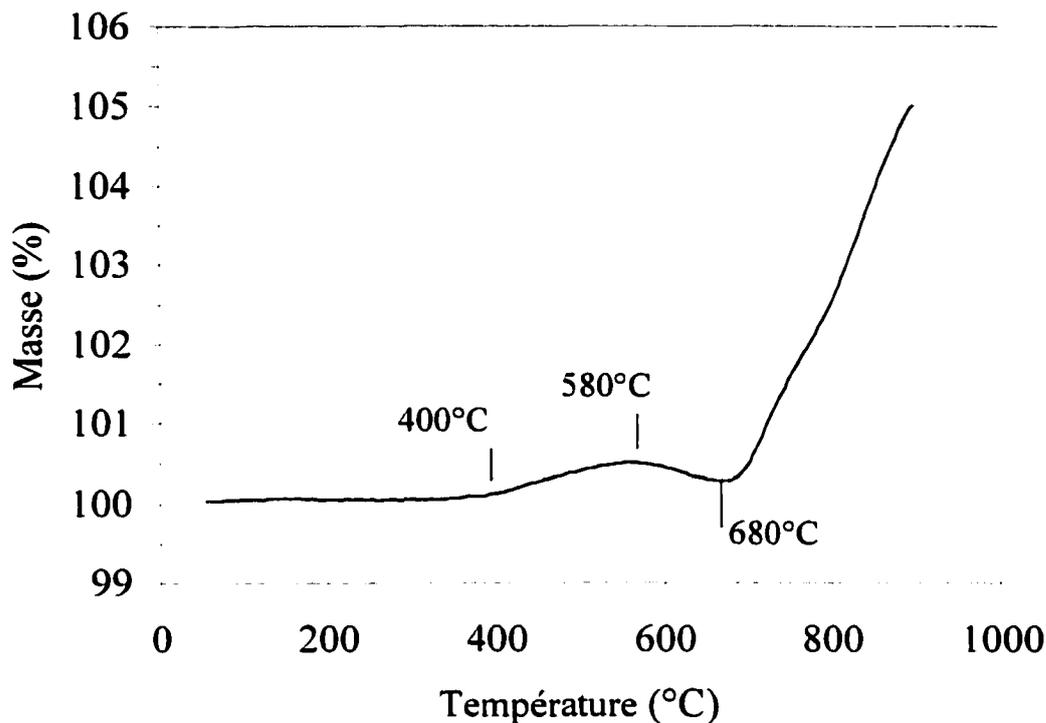


Figure 38. Thermogramme du clinker sous atmosphère de CO₂.

eau s'évapore aux environs de 130°C, comme le montre le thermogramme du gypse utilisé (en provenance de Ciment Québec) de la figure 39. Ce gypse n'est pas pur, il contient, selon ces résultats, environ 6% de carbonate de calcium, qui se décompose vers 700°C. Le départ de l'eau du sulfate de calcium donne lieu à une perte de masse de 18,3% selon le thermogramme, ou plutôt 19,5% en tenant compte du carbonate de calcium, ce qui indique que ce sulfate de calcium est presque entièrement sous la forme de dihydrate. Le broyage du ciment pendant une période relativement longue et à une température de 90°C entraîne des modifications importantes de ce produit. La figure 40 montre les différents thermogrammes du ciment obtenus après 20, 60 et 120 minutes de broyage à 90°C. On observe que la perte de masse due au sulfate de calcium (à 130°C) devient moins importante en prolongeant le temps de broyage, et que la perte de masse due au Ca(OH)₂, vers 400°C, devient quant à elle plus importante aux temps de broyage plus longs.

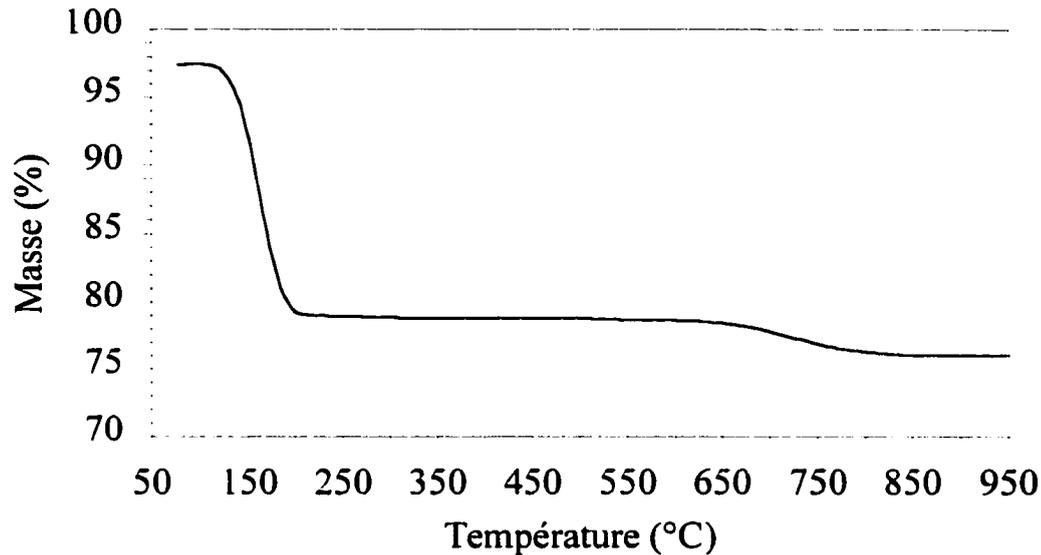


Figure 39. Thermogramme du gypse (dans N₂).

Nous avons effectué une expérience similaire avec le ciment contenant 0,1% de TED comme agent de mouture. Comme observé dans le cas du ciment seul, les pertes de masse dues au sulfate de calcium et à l'hydroxyde de calcium changent en fonction du temps de broyage, mais de façon beaucoup moins importante. Les résultats sont présentés au tableau 9. Dans le cas du ciment sans agent de mouture, après 120 minutes de broyage à 90°C, il ne reste que 29% de la quantité d'eau initialement contenue dans le gypse, ce qui correspond pratiquement à la forme hémihydrate du sulfate de calcium. En présence de TED (0,1%), la quantité d'eau contenue dans le sulfate de calcium après 120 minutes de broyage correspond à 42% de la quantité initiale. Dans le cas de l'hydroxyde de calcium, bien que les teneurs soient faibles, elles croissent effectivement au cours du broyage, ce qui suggère que l'eau qui quitte le sulfate de calcium est transférée en partie au clinker. Le fait que ce transfert d'eau soit moins important en présence de TED provient sûrement de ce que la perte d'eau du gypse est moins importante au cours du broyage en présence de TED, et que par le fait même, moins d'eau est disponible pour hydrater les sites de calcium du clinker. Nous avons observé ce même phénomène avec l'agent de mouture TEA, mais les données ne sont disponibles que pour le

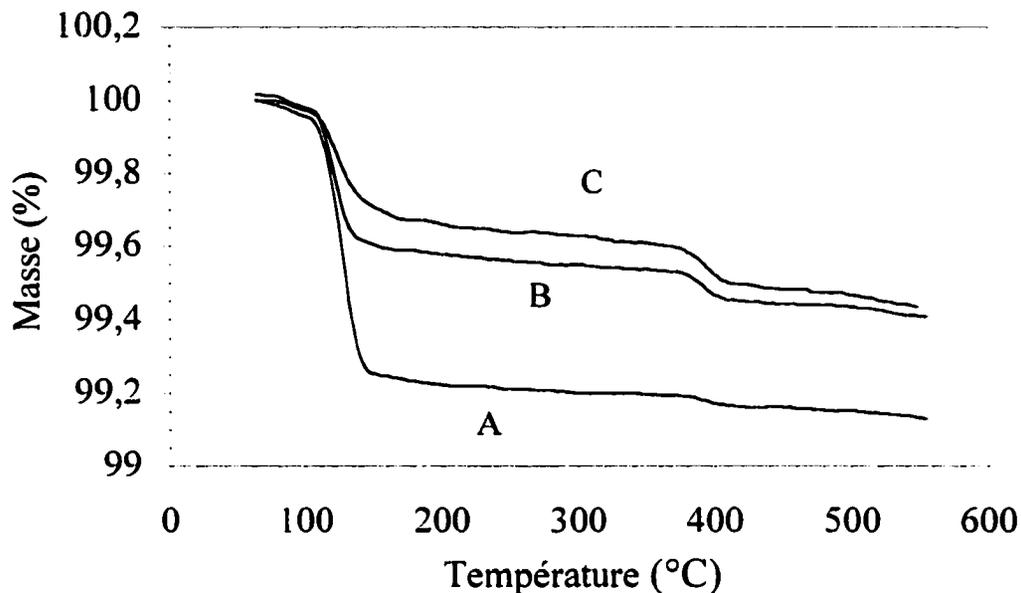


Figure 40. Thermogramme du ciment en fonction du temps de broyage (A 20 min; B 60 min ; C 120 min).

Tableau 9. Pertes de masse des ciments selon le temps de broyage

Temps de broyage (min)	CaSO ₄ ·2H ₂ O %	Ca(OH) ₂ %
20	0,76 (72,7)*	0,03 (0,12) [†]
20 (TED)	0,97 (92,8)	0,03 (0,12)
60	0,39 (37,3)	0,08 (0,33)
60 (TED)	0,56 (53,6)	0,07 (0,28)
120	0,31 (29,7)	0,11 (0,45)
120 (TED)	0,44 (42,1)	0,08 (0,33)

* Les valeurs entre parenthèses correspondent aux pourcentages que ces valeurs représentent par rapport à la teneur théorique de 2 molécules d'eau par CaSO₄ et d'une teneur de 5% de gypse dans le ciment.

[†] Les valeurs entre parenthèses correspondent aux teneurs en Ca(OH)₂ correspondantes.

broyage d'une durée de 20 minutes seulement. Néanmoins, les résultats vont dans le même sens que ceux obtenus avec TED.

4.3.4 Désorption des agents de mouture

Nous avons étudié plus en détail la désorption des agents de mouture de la surface du ciment. Ces agents de mouture ont été choisis selon leur température d'ébullition. La technique de préparation des échantillons est la même que celle utilisée pour la mesure de fluidité des ciments (section suivante). Nous avons mélangé 0,5% d'agent de mouture avec un ciment (500g) ne contenant pas d'agent de mouture au départ; les conditions étaient les suivantes : 1375g de billes, à 300 rpm et 90°C, pendant 5 minutes. Nous avons ensuite effectué l'analyse thermogravimétrique de ces échantillons sous atmosphère d'azote selon le programme de température représenté à la figure 41 où nous montrons également la perte de masse du ciment en fonction du temps (ou de la température). Initialement, la température est maintenue stable à 50 ° C, et ensuite, elle est augmentée à une vitesse de 10°C/min. La perte de masse due aux produits organiques se produit dans le même domaine de température que la déshydratation du gypse. Pour cette raison, il est plus simple de présenter les résultats en soustrayant le thermogramme du ciment de ceux obtenus avec les agents de mouture dosés à 0,5%.

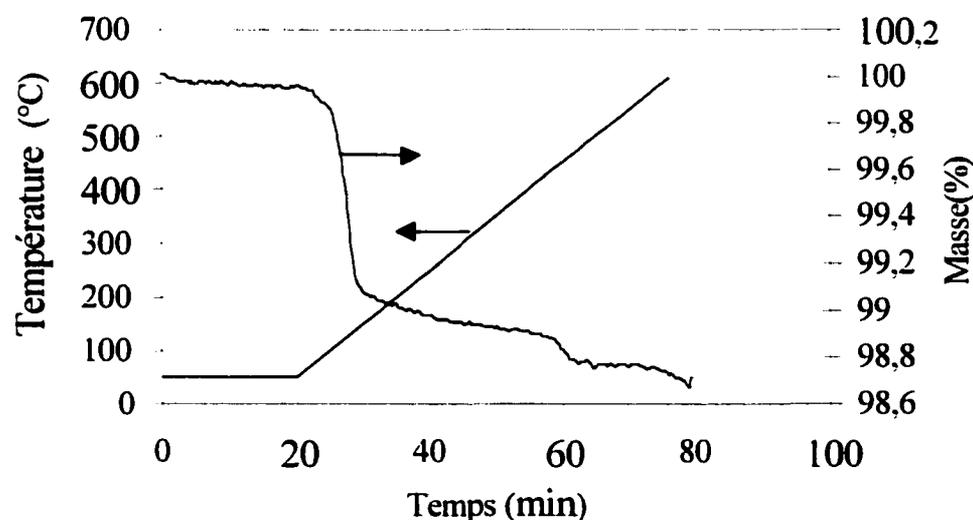


Figure 41. La température et la masse du ciment en fonction du temps lors de l'analyse thermique.

Les figures 42 et 43 montrent les thermogrammes relatifs à celui du ciment, de 6 produits organiques différents, dont les températures d'ébullition sont données dans le tableau 10. Ces thermogrammes ont été effectués sous atmosphère d'azote. On remarque, dans le cas de PG, à la figure 42, que la perte de masse a déjà lieu au plateau de 50°C, avant même de commencer le balayage en température. On remarque aussi que la perte de masse des produits ayant une température d'ébullition basse se produit à une température inférieure à celle des produits ayant une température d'ébullition élevée; cela suggère que la perte de masse est associée à la désorption des produits de la surface du ciment, et non à leur décomposition. Dans le cas de TEA, nous avons comparé, à la figure 44, cette courbe de désorption de la surface du ciment (figure 43) avec la courbe de perte de masse du TEA pur obtenue dans les mêmes conditions d'analyse (figure 36). La perte débute environ 100°C plus tôt dans le cas du TEA avec ciment comparativement au TEA pur, qui s'évapore vers 300°C, ce qui concorde assez bien avec sa température d'ébullition de 340°C. (Ici, la vapeur n'est pas en équilibre avec le liquide, il est donc normal que TEA s'évapore à une température inférieure). Il semble donc que la désorption de TEA dépende également de son interaction avec la surface du ciment. On constate également qu'il n'est pas possible de récupérer la totalité de la masse d'agent de mouture introduite dans le ciment. Pour aucun des agents de mouture testés, on peut observer une perte de masse de 0,5%, qui correspond à la masse initiale contenue dans le ciment. Excepté pour le cas de PG, qui est très volatil, ce résultat concorde bien avec la formation de sels d'agents de mouture très stables et peu volatils à la surface du ciment [56].

Tableau 10. Température d'ébullition de quelques produits organiques

Produit	T éb. (°C)
PG	187,6*
EG	197,3*
DPG	231*
DiPA	—
MDEA	247†
TEG	278*
GLY	290*
TEA	340*

* [54], † [55]

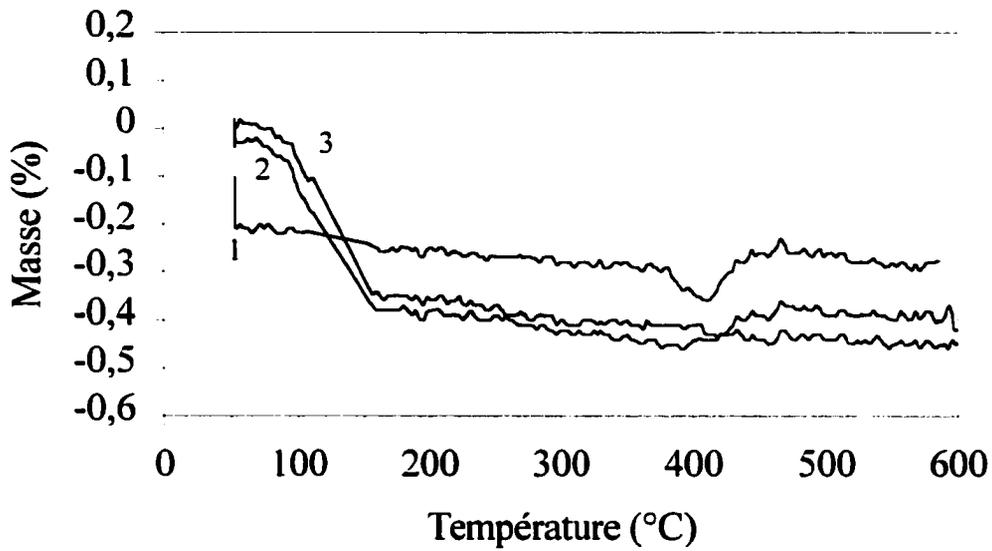


Figure 42. Thermogrammes différentiels par rapport au ciment. 1 PG (37,15mg); 2 DiPA (37,97mg); 3 MDEA (40,28mg); ciment 46,55mg).

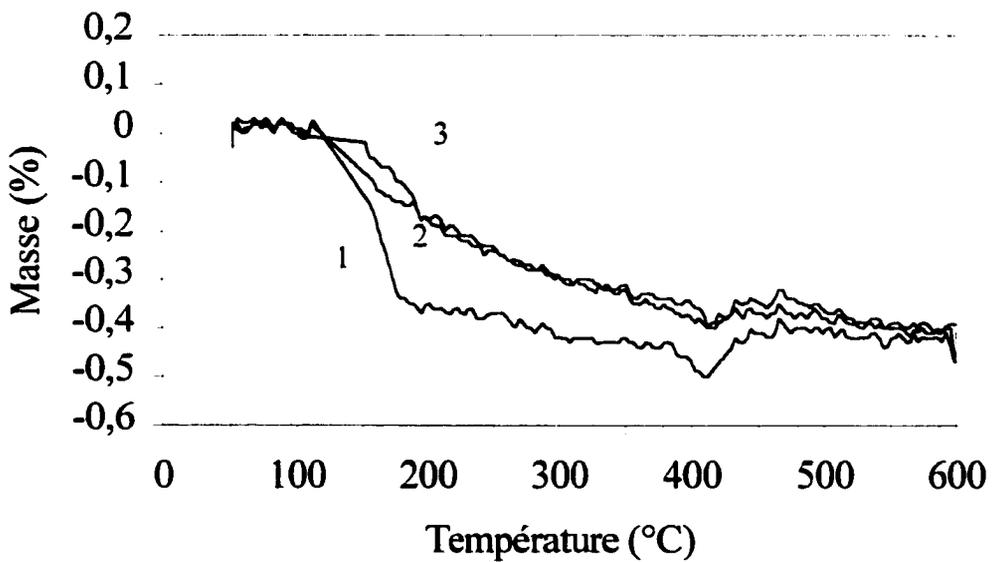


Figure 43. Thermogrammes différentiels par rapport au ciment. 1 TiPA (46,65mg); 2 GLY (36,58mg); 3 TEA (42,82mg); ciment(46,55mg).

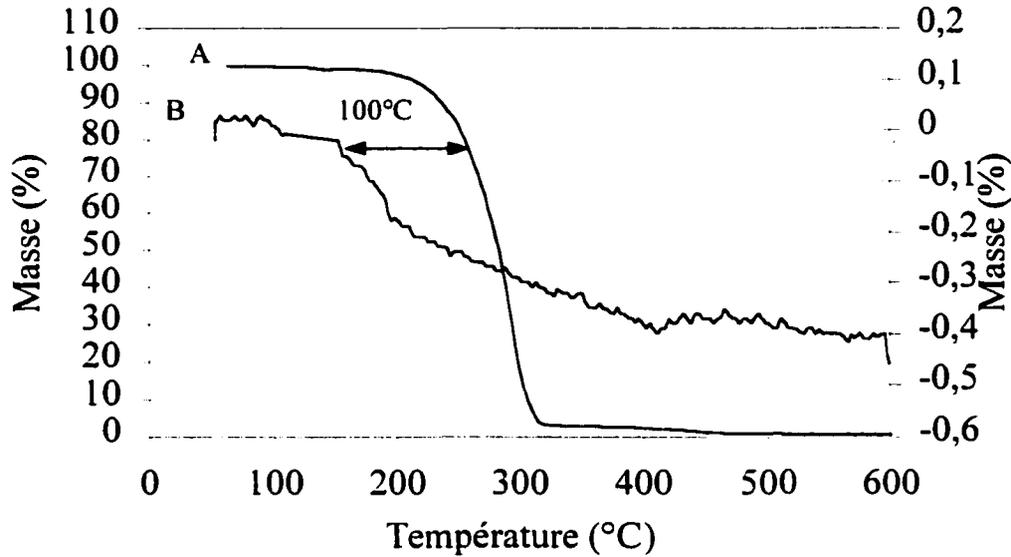


Figure 44. Comparaison des thermogrammes de 0,5% TEA sur ciment (B)(axe de droite) avec le produit TEA pur (A).

4.4 Mesure de la fluidité des ciments

La fluidité des poudres de ciment est une propriété physico-chimique très sensible à la nature de l'agent de mouture, ainsi qu'au dosage de ce dernier. Étant donné que l'aspect «fluide» de la poudre est généralement observé lorsqu'on utilise un bon agent de mouture, que ce soit à la cimenterie ou au laboratoire [20], nous avons accordé une grande importance à l'étude de cette propriété.

La mesure de la fluidité est très simple; elle se fait sur 200 g de poudre et consiste à mesurer la masse de particules passant le tamis 63 μm en fonction du temps, avec une amplitude de vibration constante, tel que décrit au chapitre 2. Toutefois, la caractérisation de l'effet de différents produits chimiques sur la fluidité nécessite une préparation uniformisée des échantillons, afin de contrôler le mieux possible tous les paramètres de la mesure. Pour ces mesures, nous avons utilisé un ciment broyé à la cimenterie, sans agent de mouture, et qui respecte les spécifications physiques d'un ciment de type 10. Ensuite, nous «homogénéisons» le produit à caractériser, à un dosage donné, avec la poudre de ciment dans l'attriteur à billes.

Les paramètres sont : 1375 g de billes d'acier ($d = 6,6$ mm), 500 g de ciment, 85 °C, 300 rpm et 5 minutes d'homogénéisation.

4.4.1 Courbe typique de fluidité

Une courbe type de fluidité du ciment contenant TEA (0,075%) est comparée avec celle du ciment seul à la figure 45. On remarque que la masse de particules passant le tamis est beaucoup plus grande en présence de 0,075% TEA, avec 100 g passant le tamis après 15 sec. comparativement à 20 g à peine dans le cas du ciment seul pour le même temps de tamisage. Des courbes telles que celles de la figure 45 peuvent être définies par l'équation suivante

$$\frac{P}{P_{\max}} = \frac{bt}{1 + bt} \quad [4.3]$$

où P est la masse passant le tamis au temps t , P_{\max} est la masse passante maximale et b est une variable. En portant en graphique le rapport t/P en fonction du temps t , on obtient une droite de pente $m = 1/P_{\max}$, et d'ordonnée à l'origine $B = 1/bP_{\max}$; c'est la courbe paramétrisée de fluidité. Par simple régression linéaire, on obtient donc ces deux paramètres, tel qu'illustré à la figure 46, avec un coefficient de corrélation R^2 près de 1. Dans le cas de TEA (0,075%), la pente (égale à 0,005720) donne $P_{\max} = 175$ g, et avec la valeur de l'ordonnée à l'origine, on obtient $b = 1/(175 \cdot 0,052683) = 0,108$, avec un coefficient de corrélation $R^2 = 0,9997$. Dans le cas du ciment seul, aussi illustré à la figure 46, on obtient $P_{\max} = 1/0,00477 = 210$ et $b = 1/(210 \cdot 0,5596) = 0,00852$, une valeur de b 13 fois plus petite que dans le cas de TEA.

C'est ce paramètre b , que nous définissons comme l'indice de fluidité, que nous utiliserons pour caractériser la fluidité d'une poudre de ciment. Une faible valeur de b signifie une fluidité peu élevée, alors qu'une valeur de b élevée signifie une fluidité élevée. Cette approche permet donc de raffiner l'analyse des courbes de fluidité. Lorsque la fluidité d'un ciment est trop mauvaise, on n'obtient pas une droite lorsque l'on paramétrise la courbe de fluidité, et dans ce

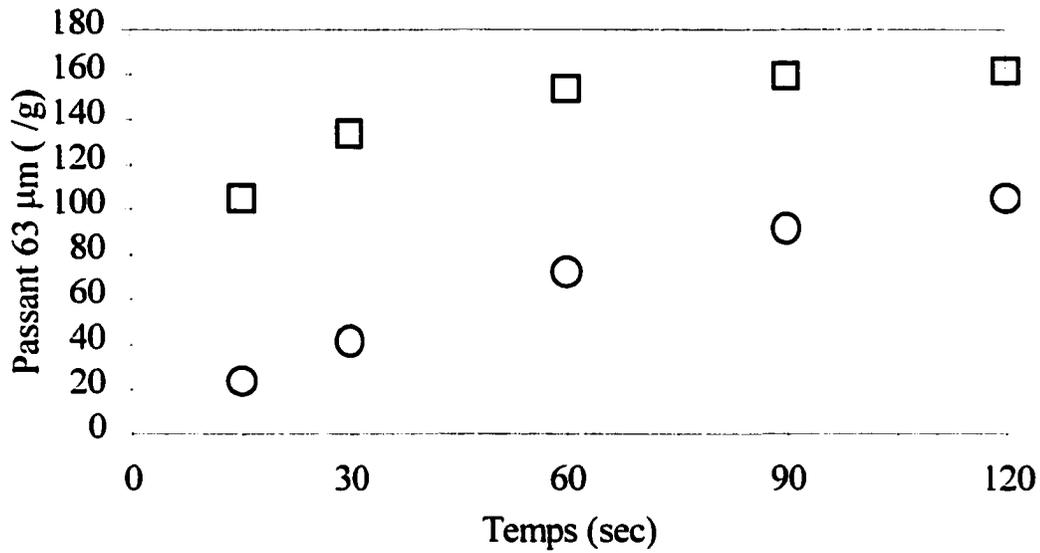


Figure 45. Courbe de fluidité du ciment contenant 0,075% TEA(□) et du ciment seul(○).

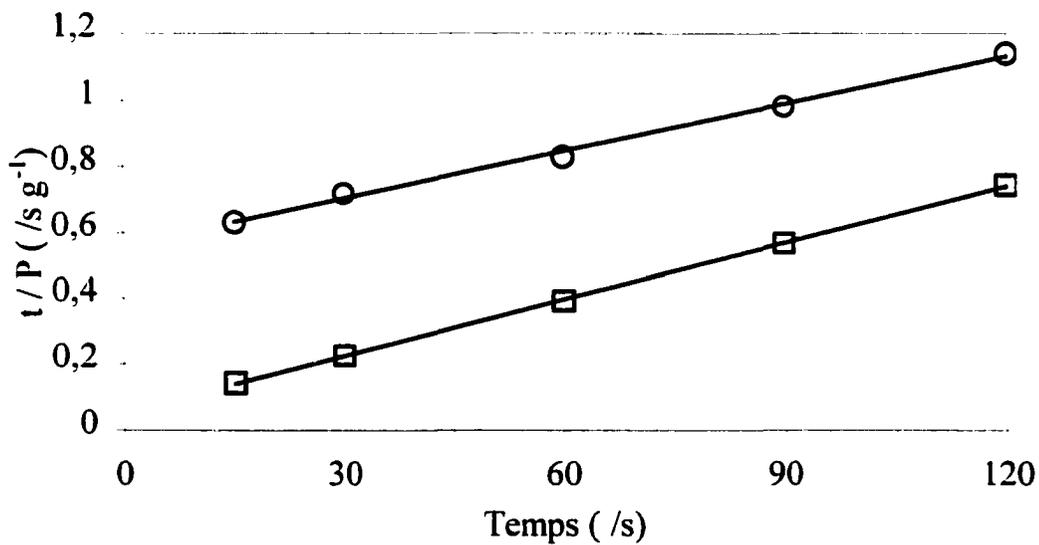


Figure 46. Courbe de fluidité paramétrisée du ciment contenant 0,075% TEA(□) et du ciment seul(○).

cas on ne peut pas extraire un indice de fluidité b afin de comparer ce ciment avec d'autres échantillons. Seulement trois courbes «paramétrisables» ont pu être obtenues avec notre ciment sans additif.

4.4.2 Influence des groupements fonctionnels sur la fluidité du ciment

Nous avons caractérisé plusieurs familles de produits chimiques, les acides carboxyliques, les glycols, les aminoalcools et plusieurs autres, dans le but de mettre en évidence quelques propriétés structurales de composés organiques qui améliorent la fluidité des poudres.

4.4.2.1 Les acides carboxyliques

Nous avons étudié l'effet sur la fluidité d'une série homologue d'acides carboxyliques simples (RCOOH), ayant la fonction acide en bout de chaîne. L'indice de fluidité en fonction du nombre d'atomes de carbone de la molécule est présenté à la figure 47. À titre de référence, nous montrons les indices de fluidité du ciment seul et du ciment + TEA obtenus dans les mêmes conditions d'homogénéisation. Les indices de fluidité sont équivalents pour les acides carboxyliques avec quatre atomes de carbone et plus; ils sont intermédiaires entre celui du ciment et celui du mélange ciment-TEA. Avec l'acide acétique ($n = 2$) et l'acide propanoïque ($n=3$), les indices sont plus faibles. Dans le cas de l'acide formique ($n=1$), une poudre blanche se forme au contact avec le ciment, et la fluidité du ciment est trop mauvaise pour obtenir un indice de fluidité.

4.4.2.2 Les aminoalcools

Les aminoalcools possèdent deux fonctionnalités chimiques : la fonction amine (RNH_2 , R_2NH ou R_3N) et la fonction hydroxyle (OH). Ces produits augmentent considérablement la fluidité des poudres de ciment, comme on peut le constater à la figure 48. On remarque qu'il y a un

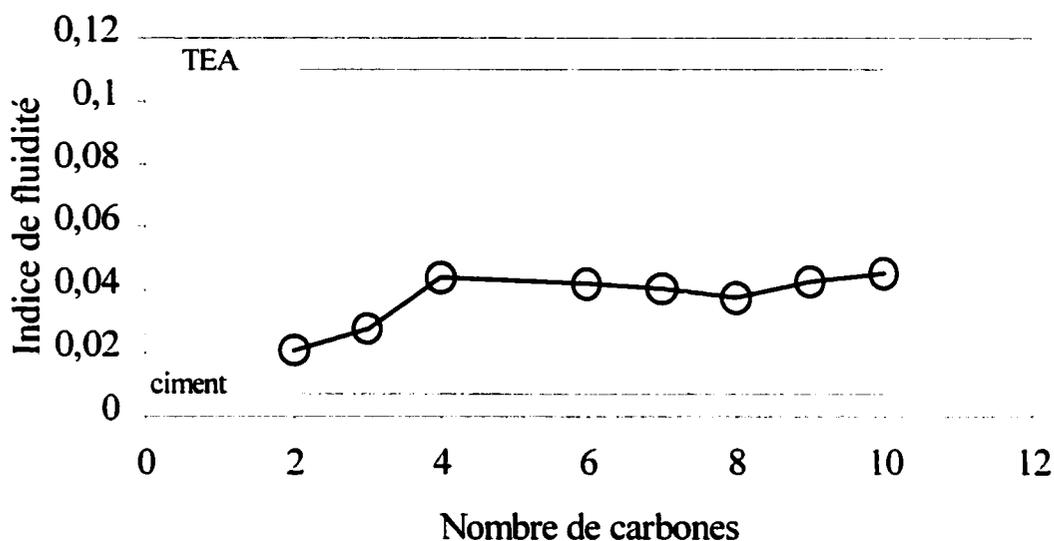


Figure 47. Indices de fluidité des ciments contenant 0,1% d'acide carboxylique avec différentes longueurs de chaînes aliphatiques.

dosage optimal, autour de 0,1%, pour tous les produits sauf pour EA, qui présente la plus mauvaise fluidité, semblable à celle du ciment seul. Dans nos conditions de mesure, les trois produits TiPA, DiPA et MDEA présentent même une meilleure fluidité, à tout dosage, que TEA, le produit de référence utilisé dans ce travail. Comme nous le verrons au chapitre 5, en plus de faciliter le broyage, la présence des aminoalcools accélère, à divers degrés, l'hydratation du ciment, ce qui peut s'avérer avantageux dans certaines applications.

4.4.2.3 Les glycols et polyols

La figure 49 montre les indices de fluidité des ciments obtenus en présence de 0,1% de produits pour deux séries d'homologues chimiques. La série basée sur l'éthylène glycol (EG), donne des indices plutôt faibles, et les meilleurs résultats de fluidité sont obtenus avec les oligomères plutôt qu'avec le monomère. À l'inverse, la série basée sur le propylène glycol

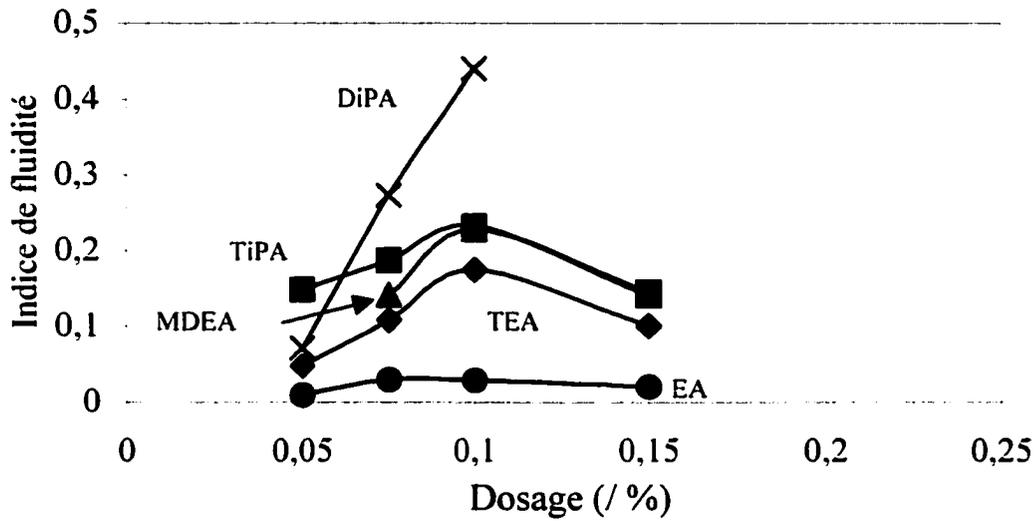


Figure 48. Indices de fluidité des ciments obtenus à différents dosages d'aminocools.

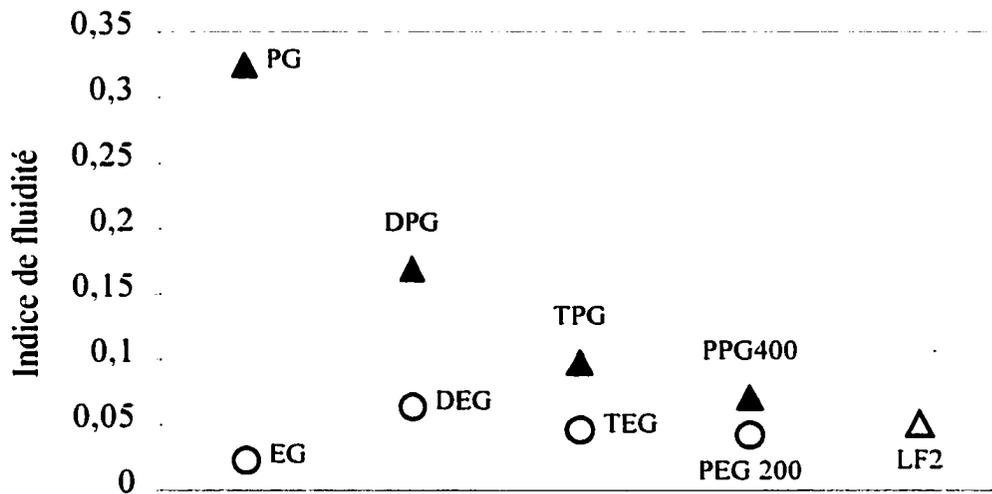


Figure 49. Indices de fluidité des ciments obtenus avec 2 séries d'homologues chimiques (▲ série PG; ○ série EG; △ copolymère EG/PG) dosés à 0,1% (note : l'abscisse est arbitraire).

(PG) (1,2-propanediol) présente plutôt des indices élevés, et il y a une perte de la fluidité avec l'augmentation de la masse des oligomères. En présence de PG, on obtient une fluidité du

ciment supérieure à TEA, dans nos conditions de laboratoire, de même qu'une fluidité semblable à celle de TEA avec le produit DPG.

L'effet sur la fluidité d'une autre série de produits, basée également sur la structure de PG, est montré à la figure 50. Ces résultats mettent en évidence l'influence du groupement aliphatique de produits de structure similaire à PG, soit le 1,2 propanediol (PG), 1,2 hexanediol (1,2 HD) et 1,2 octanediol (1,2 OD). Dans cette série, les résidus contiennent un, quatre et six carbones respectivement. On observe une bonne fluidité du ciment en présence des produits ayant des résidus de un et quatre carbones; cependant, cette fluidité chute de façon importante pour le 1,2 octanediol. Aussi, le remplacement de groupement CH_3 de PG par un groupement hydroxyle pour la molécule de glycérol (GLY) diminue la fluidité du ciment de façon prononcée. Par contre, la polymérisation (faible masse molaire) du glycérol avec de l'oxyde de propylène (précurseur de PG), dénommé PPT, améliore la fluidité considérablement.

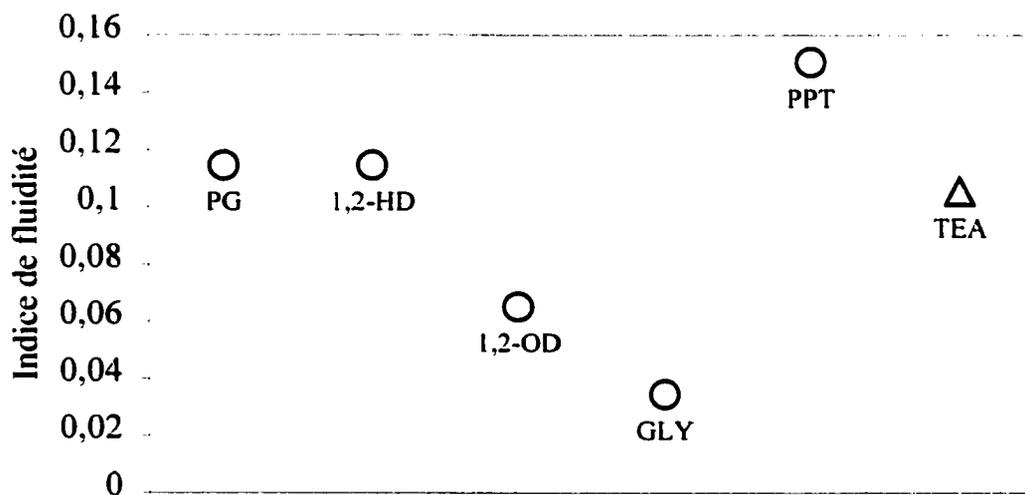


Figure 50. Effet de la longueur de chaîne aliphatique pour des analogues chimiques du 1,2 propanediol (Δ TEA) (note : l'abscisse est arbitraire).

Une autre série de produits, basée sur le butanediol, fait ressortir l'importance de la structure chimique des molécules pour la fluidification des poudres, tel que présenté à la figure 51. L'indice de fluidité du ciment obtenu avec le 2,3 butanediol (23butdiol), avec $b \approx 0,4$, est 16 fois plus grand qu'avec 1,4-butenediol (14butdiol). DMPD et MPdiol sont deux molécules semblables, respectivement le 2,2-diméthyl 1,3-propanediol et le 2-méthyl 1,3-propanediol. La présence du deuxième groupement méthyle dans DMPD améliore grandement la fluidité du ciment.

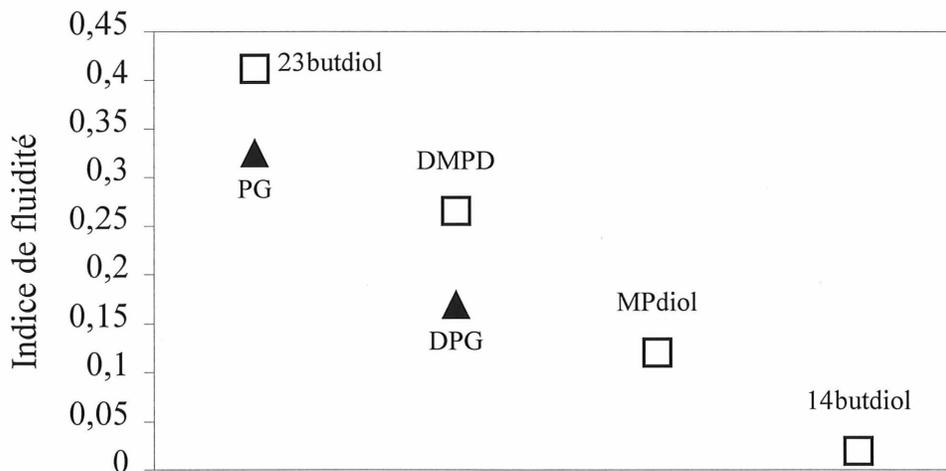


Figure 51. Indices de fluidité des ciments obtenus avec les analogues de butanediol (□) comparés à la série de PG (▲) (note : l'abscisse est arbitraire).

4.4.2.4 Influence du polynaphtalènesulfonate

Nous avons vérifié l'influence du polynaphtalènesulfonate de sodium (PNS) sur la fluidité de la poudre. Nous avons effectué un broyage du ciment pendant 70 minutes, à 300 rpm, 85 °C avec 500 g de billes et différents dosages de PNS (0 – 1%), avec et sans agent de mouture TEA, dosé à 0,05%. La figure 52 montre que l'indice de fluidité de la poudre broyée sans

agent de mouture est très faible comparativement à celui obtenu en présence de TEA. Aussi, on remarque qu'en présence de 0,05% de TEA, le PNS agit comme fluidifiant, puisque l'indice augmente avec l'augmentation du dosage de ce dernier. Ce résultat est intéressant puisqu'il montre un effet synergique pour la combinaison du PNS avec le TEA : le PNS n'est pas efficace seul, mais en combinaison avec un peu de TEA, il devient très efficace.

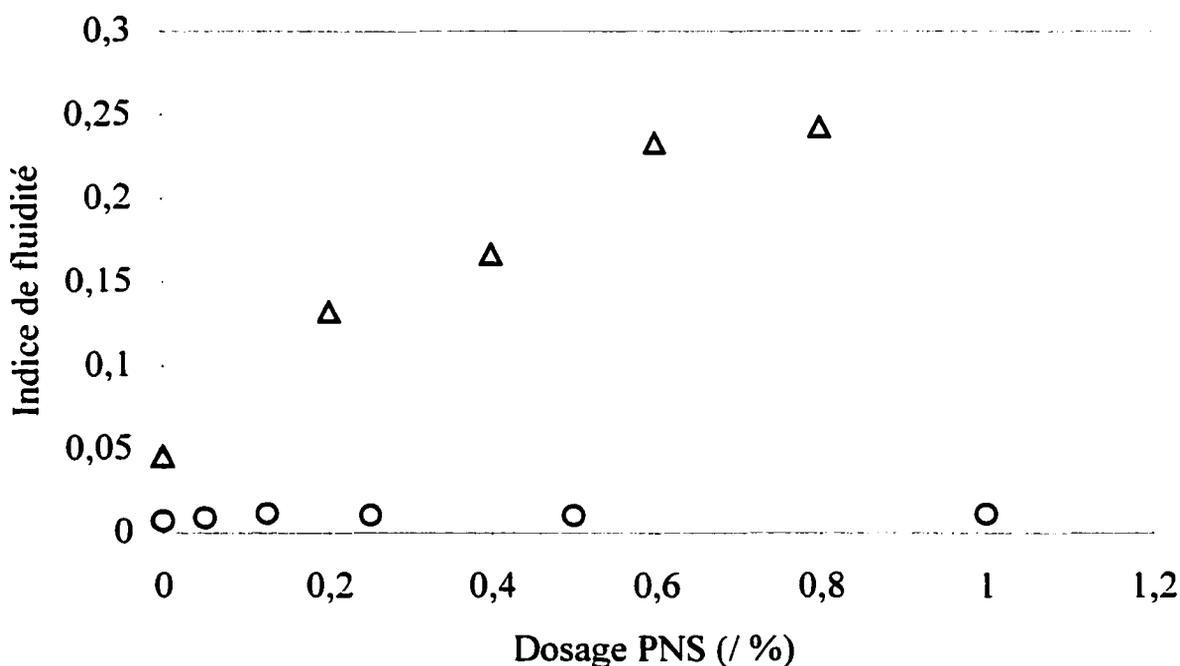


Figure 52. Indices de fluidité du ciment en fonction du dosage du PNS, en présence (Δ) ou non (○) de TEA 0,05%.

4.4.2.5 Le vieillissement du ciment

Les mesures de fluidité avec les différents produits chimiques se sont échelonnées sur plusieurs mois, et comme l'humidité n'est pas contrôlée dans les endroits d'entreposage du

ciment ou lors de la mesure de fluidité, nous avons observé un effet de vieillissement du ciment sur la fluidité de la poudre. La figure 53 montre l'évolution de la fluidité des ciments obtenue à différentes périodes où des mesures similaires ont été effectuées. Nous avons associé ce vieillissement à l'augmentation d'humidité à l'arrivée de la période estivale, pour laquelle nous avons mesuré des taux d'humidité relative aux environs de 75% à 80% comparativement à moins de 45% durant la période hivernale. Il convient donc de préciser que les travaux présentés dans cette section ont tous été effectués durant la période hivernale, et que chaque série de produits a été étudiée sur une courte période (2–5 jours) ainsi qu'en comparaison avec un produit de référence (TEA ou PG selon le cas). En dépit de cet effet de vieillissement du ciment, un produit qui augmente la fluidité de la poudre est toujours détectable, mais il vaut mieux prendre des précautions afin de minimiser cet effet.

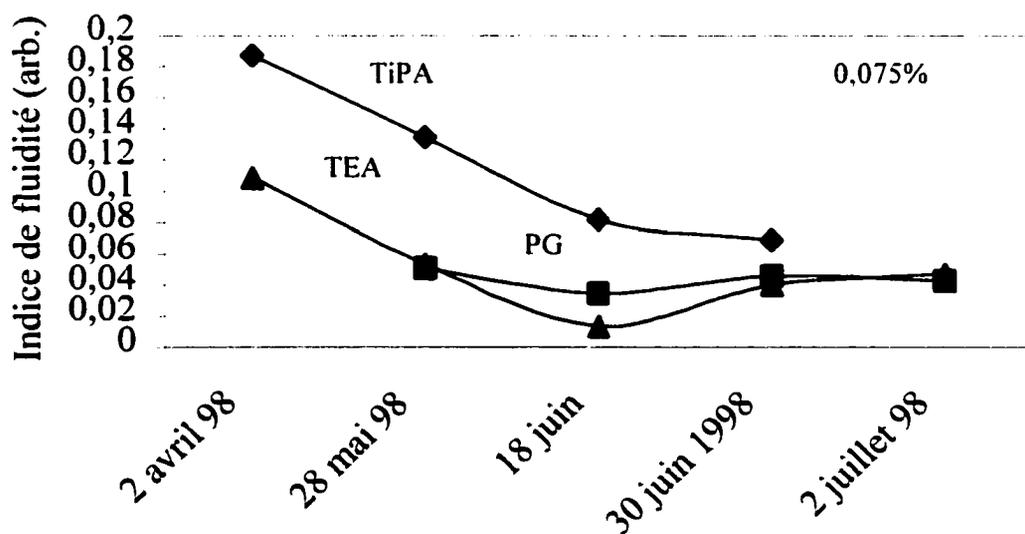


Figure 53. Évolution de la fluidité du ciment à différentes périodes.

4.4.3 Observations sur la fonctionnalité et la structure chimique des molécules

D'après tous les résultats de fluidité, il semble que les molécules efficaces pour augmenter la fluidité du ciment ont une des structures illustrées à la figure 54. Ces deux structures sont très semblables, la structure aminoalcool permettant toutefois plusieurs variations dans la composition chimique (en variant R pour chacun des groupements substituants). Par exemple, on remarque que PG et 23butdiol ont des structures presque identiques, avec $R^1 = H$ et $R^2 = CH_3$ dans le cas de PG et $R^1 = R^2 = CH_3$ dans le cas de 23 butdiol (figure 54a). Aussi, la différence entre EG, pour lequel on observe une fluidité médiocre, et PG ou 23 butdiol, pour lesquels on observe une grande fluidité, c'est la présence de groupements hydrophobes CH_3 en position R^1 et R^2 sur la structure glycol.



Figure 54. Schéma des structures chimiques des molécules efficaces pour augmenter la fluidité du ciment.

4.4.4 Conclusion

La présence des agents de mouture modifie plusieurs propriétés physico-chimiques des poudres de ciment. Ils améliorent la dispersion à sec des particules et augmentent considérablement la fluidité de la poudre. La capacitance diélectrique et la résistance électrique sont sensibles à la présence d'humidité contenue dans la poudre. En présence des agents de mouture, la résistivité électrique augmente considérablement, ce qui laisse supposer que les porteurs de charges électriques (ex. : les protons provenant de l'eau) diminuent en

concentration ou sont immobilisés en surface (diminution de la mobilité des charges de surface). Aussi, la température de désorption des agents de mouture de la surface du clinker dépend non seulement de leur température d'ébullition, mais aussi de leur interaction avec la surface du clinker. Enfin, les molécules permettant d'augmenter la fluidité du ciment ont une structure chimique caractéristique, comportant une partie polaire (OH, NH_x) et une partie hydrophobe, impliquant des groupements aliphatiques (CH₂-)_n et CH₃, sur les molécules efficaces. Les meilleurs exemples de molécules sont basés sur la structure du glycol (HOCH(R₁)CH(R₂)OH), où R₁ et R₂ peuvent représenter H, CH₃, CH₂CH₃, et sur la structure de l'aminoalcool, (HOCH(R₁)CH₂-)_nNH_{3-n} où R₁ représente H, CH₃, ou CH₂CH₃.

CHAPITRE 5

RHÉOLOGIE ET HYDRATATION DES CIMENTS

Les composants anhydres du ciment réagissent avec l'eau pour former de nouveaux composés hydratés. Ce système subit des transformations chimiques, physiques et mécaniques sur plusieurs échelles de temps, allant de quelques minutes à plusieurs mois. L'hydratation du ciment est influencée par plusieurs facteurs, dont les principaux sont [57]:

- la composition chimique et minéralogique du ciment, et la présence d'impuretés dans les structures cristallines;
- la finesse du ciment : la distribution granulométrique et la surface spécifique;
- le rapport eau/ciment (E/C) utilisé;
- la température de cure;
- la présence d'adjuvants chimiques, ajoutés en petite quantité pour modifier la cinétique d'hydratation ou les propriétés de la pâte de ciment;
- la présence d'additifs minéraux, co-broyés ou mélangés avec le ciment en plus grande quantité (cendres volantes, fumées de silice, laitiers de haut-fourneau).

Nous allons, dans ce chapitre, présenter les résultats relatifs à l'influence des agents de mouture sur la rhéologie et la cinétique d'hydratation des pâtes de ciment, sans toutefois faire une étude exhaustive des mécanismes mis en cause. Les méthodes expérimentales utilisées sont l'aire d'étalement des coulis (mini-slump) et la calorimétrie isopéribole sur une période de 24 heures. Nous avons effectué les expériences en maintenant constantes le plus de variables possibles, en utilisant le même clinker, le même rapport E/C, la même température de cure (25 °C), sans toutefois pouvoir maintenir constante la distribution granulométrique d'un échantillon à un autre.

5.1 Aire d'étalement des coulis

Nous avons étudié l'influence de la finesse du ciment sur la fluidité en mesurant l'aire d'étalement de coulis en fonction du temps de broyage. La méthode de préparation du ciment consiste à broyer 200 g de ciment (190 g clinker [+500 μm , -1,0 mm] avec 10 g gypse) à 500 rpm, 85 °C avec 500 g de billes d'acier. Afin d'éviter l'influence des particules trop grossières, nous n'avons conservé que la fraction granulométrique du ciment passant 63 μm pour effectuer le test de mini-slump. À la figure 55, on constate que l'aire d'étalement des coulis diminue en augmentant le temps de broyage de 25 à 50 minutes, puis à 75 minutes. La relation entre l'aire d'étalement et le temps de broyage n'est pas linéaire; cette aire est beaucoup plus faible après 75 minutes de broyage qu'après 50 et 25 minutes, pour lesquels l'aire d'étalement est semblable. Pour élucider complètement cet écart entre 50 et 75 minutes, il aurait fallu

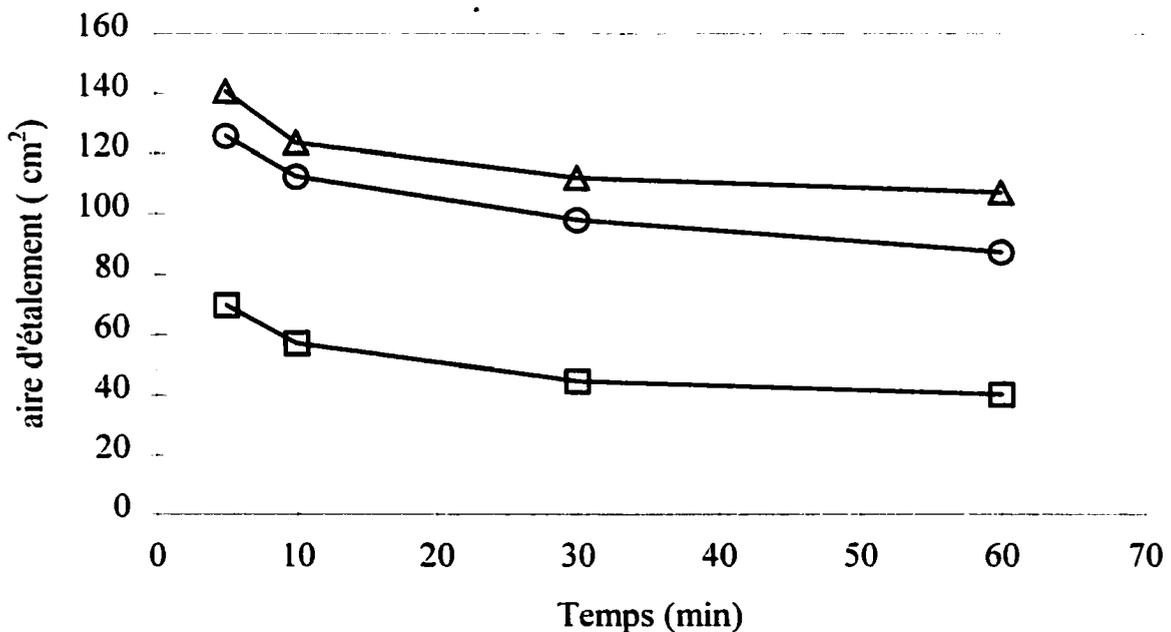


Figure 55. Aire d'étalement des coulis ($E/C = 0,45$) en fonction du temps pour des ciments broyés pendant 25 min (Δ), 50 min (\circ) et 75 min (\square).

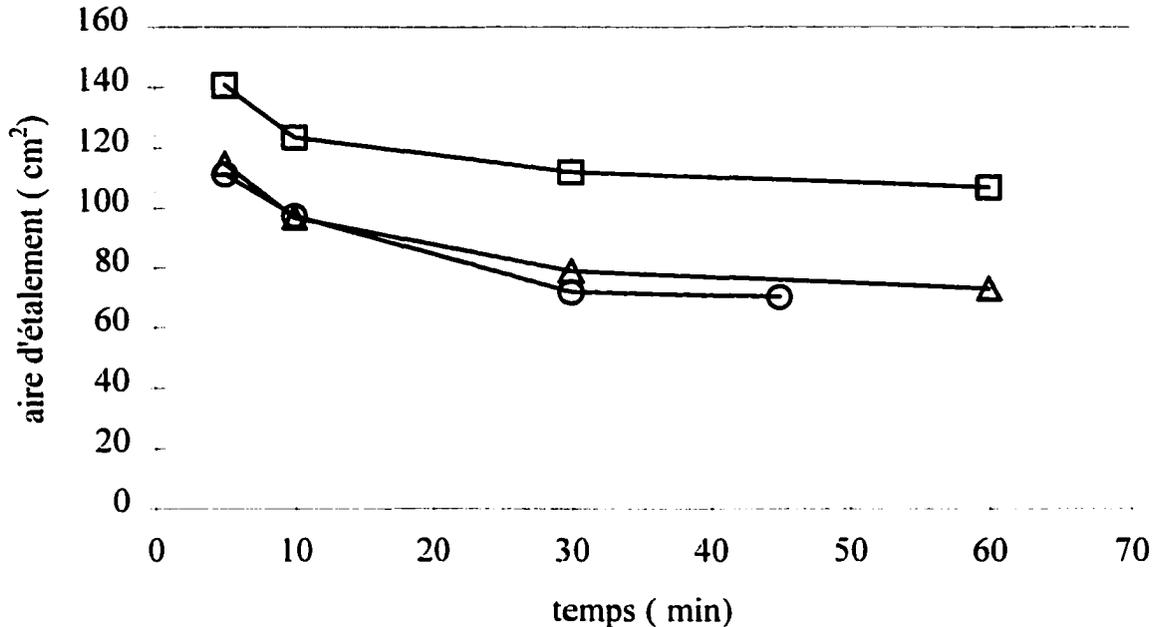


Figure 56. Aire d'étalement des coulis (E/C = 0,45) de ciment en présence de TEA 0,05% Δ ajouté dans l'eau de gâchage; \circ co-broyé avec le ciment ou non (\square).

également vérifier la proportion des différentes formes de sulfate de calcium en présence (gypse ou hemihydrate). En présence de l'agent de mouture TEA, la quantité de fines particules augmente pour un même temps de broyage, et on sait que TEA accélère également l'hydratation de C_3A , et selon le dosage, retarde l'hydratation de C_3S [58]. L'hydratation accélérée de C_3A influence la rhéologie de la pâte de ciment, et pour distinguer l'effet des fines particules supplémentaires d'un effet chimique de TEA, nous avons comparé l'aire d'étalement d'un ciment broyé avec 0,05% de TEA avec celle d'un ciment broyé seul, auquel nous avons ajouté 0,05% de TEA dans l'eau de gâchage. Les résultats, présentés à la figure 56, nous montrent que l'aire d'étalement du ciment broyé en présence de TEA est effectivement inférieure à celle du ciment seul, et que la présence de TEA affecte la perte d'affaissement de la même façon, peu importe son mode d'introduction. Ce résultat suggère donc que la variation de la granulométrie du ciment causée par une meilleure efficacité de broyage n'est pas suffisante pour influencer l'aire d'étalement des coulis (dans les conditions de préparation

des ciments).

Dans le but d'augmenter l'aire d'étalement des ciments à un même rapport E/C, nous avons ajouté des superplastifiants lors du broyage. Ceux-ci ne sont pas de bons agents de mouture en soi, il faut donc les combiner à un agent de mouture performant pour maintenir une bonne efficacité de broyage tout en espérant augmenter l'aire d'étalement.

Nous avons étudié deux types de superplastifiants commerciaux, désignés par MF et PNS, dans le but d'évaluer la concentration de superplastifiant nécessaire pour augmenter de manière significative l'aire d'étalement du coulis. Tout d'abord, la figure 57 montre les aires d'étalement obtenues en présence de 0; 0,04; 0,09 et 0,18 % (s) de MF co-broyé avec 0,05% de TEA dans le ciment. On remarque tout d'abord qu'il faut au moins 0,1% de MF pour

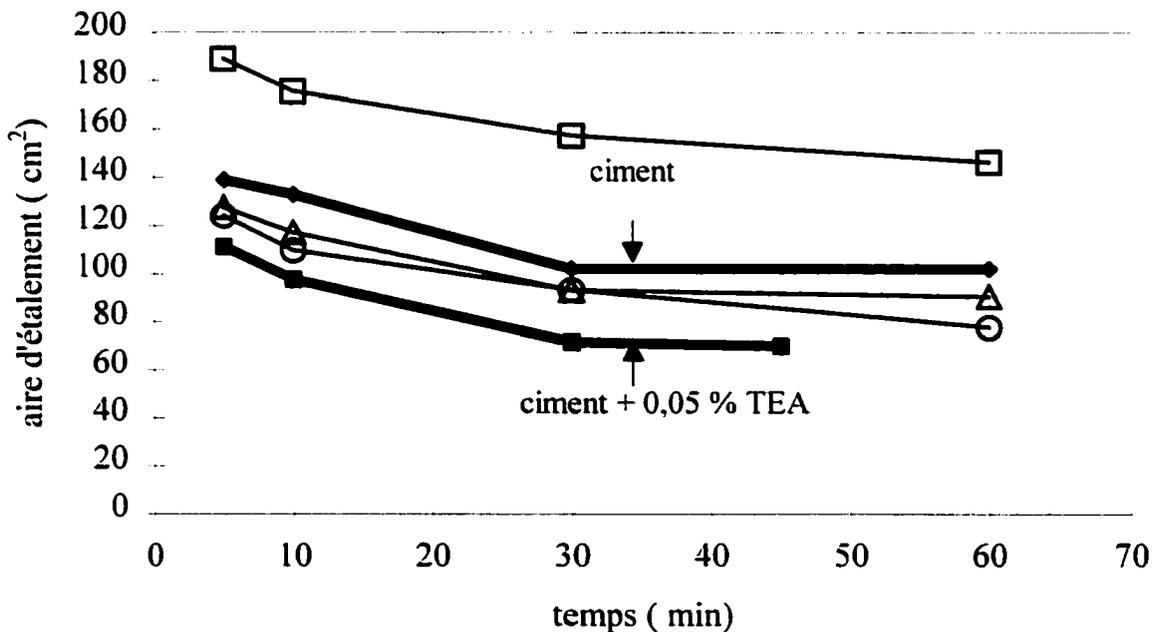


Figure 57. Influence de la concentration de MF (□ 0,18 % ; Δ 0,09 % ; ○ 0,04 %) sur l'aire d'étalement en fonction du temps des coulis (E/C = 0,45).

surmonter l'effet négatif de TEA sur la fluidité, et qu'avec 0,18 % de MF, un gain substantiel a été obtenu sur l'aire d'étalement. Aussi, on remarque qu'avec 0,18 %, l'aire d'étalement est bien maintenue dans le temps (pas de perte d'affaissement), une caractéristique recherchée pour un superplastifiant. Par contre, nous avons observé une grande quantité d'air dans la pâte de ciment contenant le produit MF. Le même type d'expérience a été effectué avec le produit PNS, les résultats sont présentés à la figure 58. À un dosage de 0,1 % de PNS, on ne remarque pas d'effet sur l'aire d'étalement comparativement au ciment contenant seulement TEA 0,05 %. Avec 0,2 % de PNS, l'aire d'étalement initiale est supérieure à celle du ciment seul, et avec 0,3 %, l'aire d'étalement initiale est augmentée de façon importante. Par contre, on remarque que la perte d'affaissement dans le temps est plus importante à cette concentration. À la lumière de ces résultats, on constate que pour influencer significativement l'aire d'étalement d'un coulis, il faut introduire une grande quantité de superplastifiant (0,2 – 0,3%)

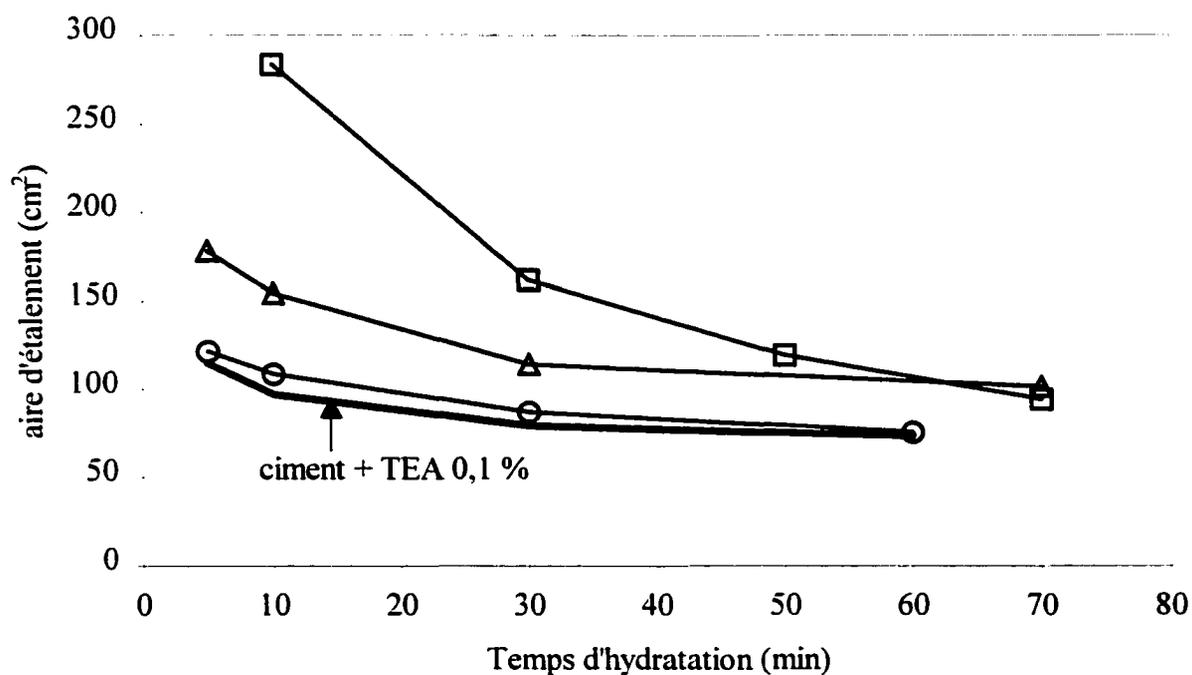


Figure 58. Perte d'affaissement des coulis (E/C=0,45) en fonction de la concentration de PNS (□ 0,3%; Δ 0,2%; ○ 0,1%).

comparativement au dosage habituel d'un agent de mouture (0 – 0,1%). On remarque qu'à une concentration de 0,1%, le PNS a sensiblement la même efficacité que le MF, en ayant toutefois une perte d'affaissement plus importante.

5.2 Chaleur d'hydratation des coulis

Dans cette section, nous avons utilisé le même échantillon (ciment broyé en usine sans agent de mouture) que pour l'étude de l'influence des agents de mouture sur la fluidité du ciment. Le produit chimique et le ciment sont «homogénéisés» à l'aide de l'attriteur à billes (description de la méthode à la section 4.4).

La formation des différents silicates et aluminates de calcium hydratés, qui résultent des différentes réactions d'hydratation des phases anhydres du ciment, est un processus exothermique dans son ensemble, et la calorimétrie isopéribole est une méthode qui permet de suivre l'évolution de la cinétique au début de l'hydratation. La figure 59 montre la chaleur dégagée par un ciment contenant 0,1 % de TEA (courbe B) comparativement à la chaleur dégagée par un ciment de référence (ciment seul) (courbe A). Les courbes de flux de chaleur correspondantes sont présentées à la figure 60. Sur les deux figures, la courbe (B) a été légèrement décalée pour la clarté de la présentation des résultats. À la figure 59 et plus clairement à la figure 60, on peut identifier 5 périodes principales lors de l'hydratation du ciment, soit la pré-induction (1), l'induction ou période dormante (1→2), l'accélération (2→3), la décélération (3→4) et le mûrissement (5). Le début de la prise correspond au début de la période d'accélération, et le durcissement, qui débute lors de la période 3→4 et se poursuit durant la période 5, s'échelonne sur plusieurs mois. Principalement, la dissolution du C_3S donne lieu à la formation de $Ca(OH)_2$ et de C-S-H (C pour CaO , S pour SiO_2 et H pour H_2O) et la précipitation de $Ca(OH)_2$ correspond au début de la période d'accélération. Durant la période d'accélération, on associe le premier pic de flux de chaleur à l'hydratation du C_3S , et le deuxième pic, l'épaule au premier pic plus ou moins important selon le cas,

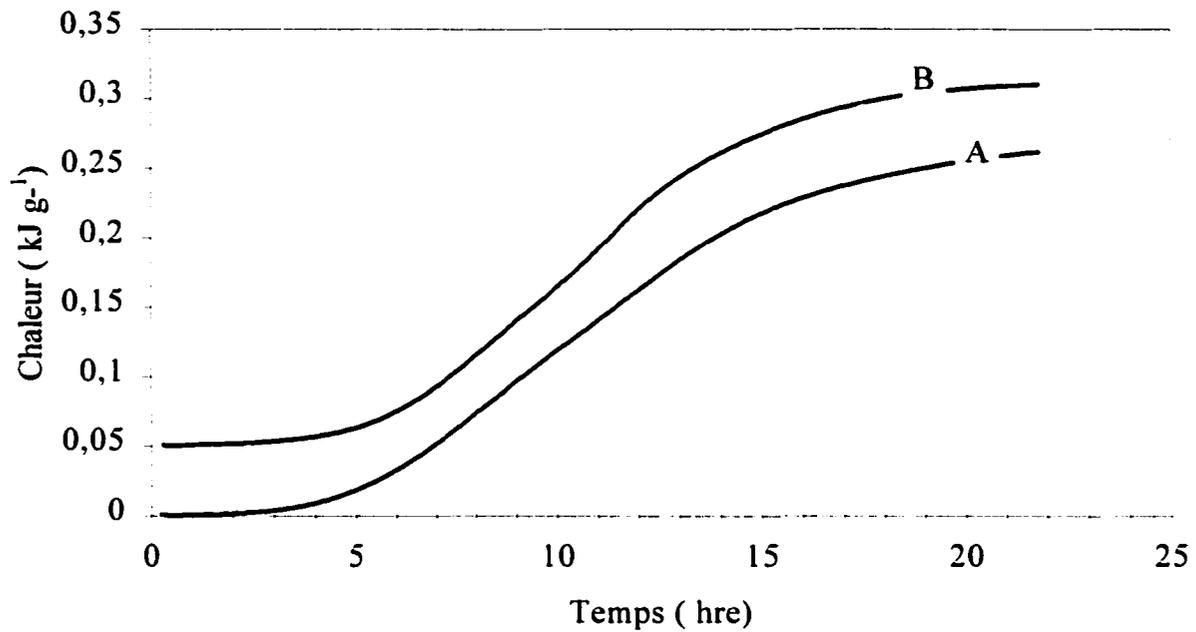


Figure 59. Chaleur dégagée par un ciment contenant 0,1 % TEA (B) comparée au ciment seul (A).

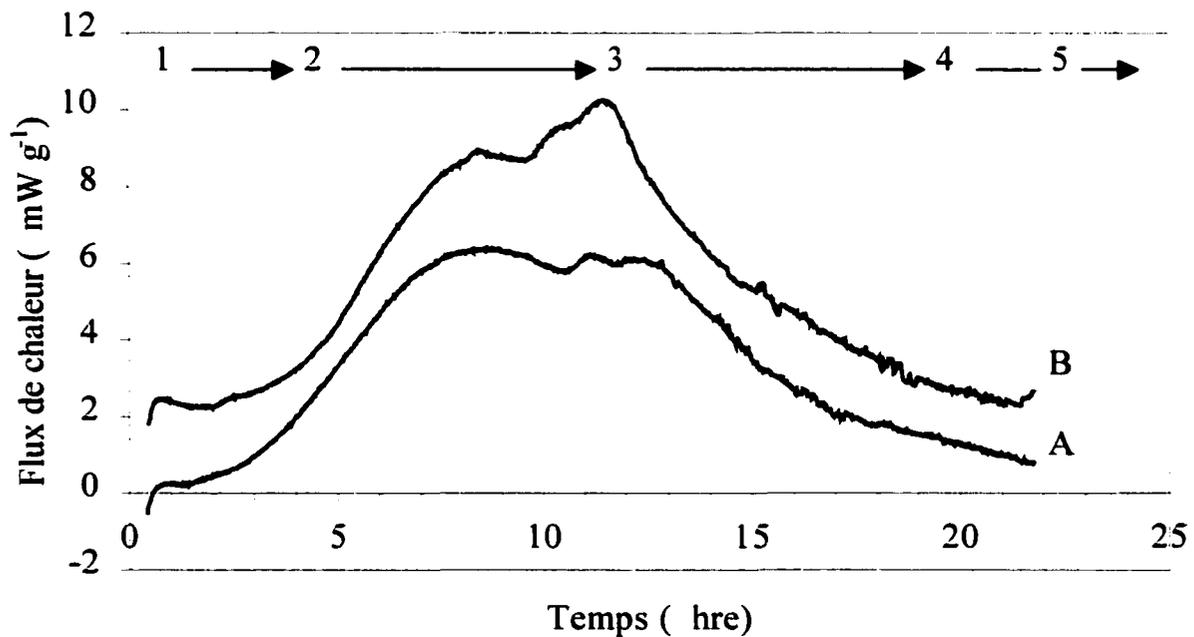


Figure 60. Flux de chaleur dégagé par un ciment contenant 0,1% TEA (B) comparé au ciment seul (A) (1 : pré-induction, 1→2 : induction, 2→3 : accélération, 3→4 : décélération, 5 : mûrissement).

serait attribué à la formation d'hydrates de C_3A (principalement l'ettringite) ou sa transformation (ettringite \rightarrow composé monosulfate) [57]. On peut quantifier l'effet d'un accélérateur ou d'un retardateur de prise par le changement de la durée de la période d'induction; un accélérateur la diminue et un retardateur l'augmente. Dans le cas de TEA dosé à 0,1%, on n'observe pas de changement notable de la période d'induction.

Afin de comparer l'influence de plusieurs produits, à différents dosages, sur la cinétique d'hydratation du ciment, nous avons utilisé le ciment d'une même source (clinker oct. 97), broyé sans agent de mouture, pour la préparation de tous les échantillons. Chaque échantillon est préparé de la même façon, par l'homogénéisation du produit avec le ciment tel que décrit au chapitre 4 pour la mesure de la fluidité. D'ailleurs, le même échantillon a été utilisé pour les mesures de la fluidité et du dégagement de chaleur. Le rapport E/C est maintenu constant à $E/C = 0,45$ pour chacun des échantillons.

La figure 61 montre la différence de chaleur dégagée par le ciment contenant différents dosages de TEA et celle du ciment seul. On constate que l'hydratation du ciment est grandement modifiée par un dosage croissant en TEA. À un faible dosage de 0,015%, la chaleur dégagée est supérieure à celle du ciment. Avec l'augmentation du dosage, on constate que le premier pic, associé à l'hydratation du C_3S , devient moins important que pour le ciment, et que le second pic, associé à l'hydratation des aluminates, devient plus important que pour le ciment de référence. Ce résultat concorde avec ceux obtenus par Ramachandran [58], soit un effet accélérateur de TEA sur le C_3S à dosage faible (0,015 %) et un effet retardateur sur le C_3S à dosage plus élevé. On observe également un effet important sur l'hydratation de C_3A , déduit de la chaleur dégagée plus importante au second pic, lequel effet passe par un optimum avec l'augmentation du dosage de TEA. Cet effet de TEA sur la cinétique d'hydratation du ciment devra être pris en compte lors de la formulation des agents de mouture avec TEA comme ingrédient.

Les molécules de la famille des alcoolamines sont reconnues comme des accélérateurs de prise pour les ciments. Nous avons vérifié cela avec trois molécules, DiPA, TiPA et MDEA, pour

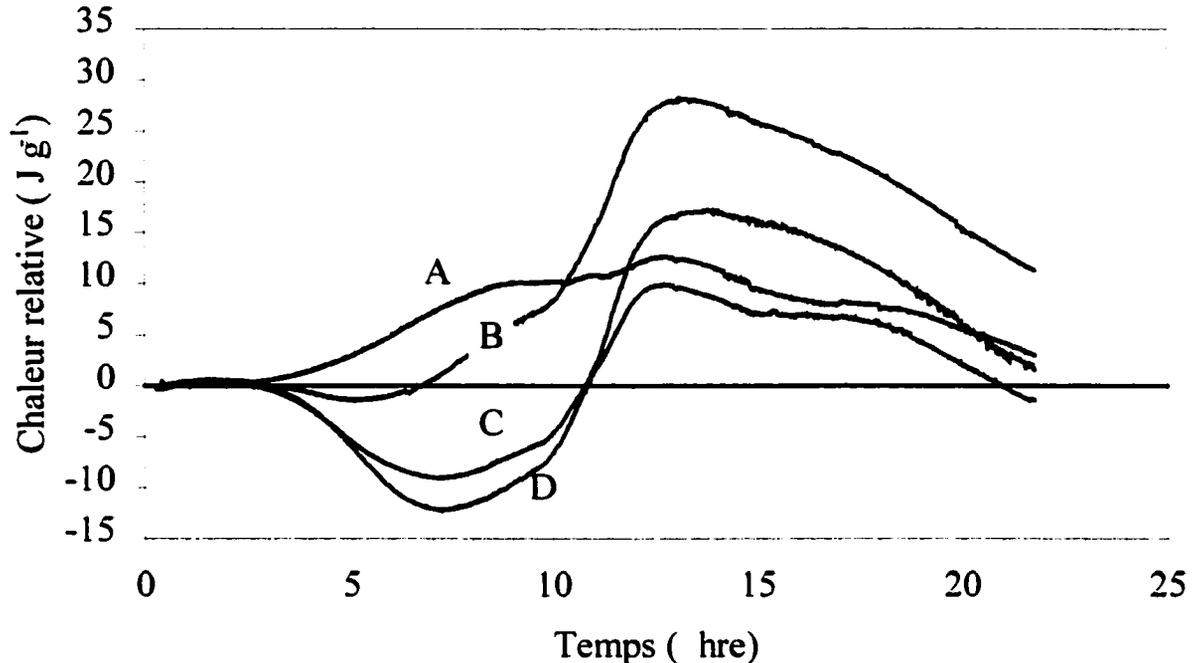


Figure 61. Chaleur dégagée relative au ciment pour différents dosages de TEA (A 0,015%; B 0,075%; C 0,1%; D 0,15%).

lesquelles nous avons également observé une influence très bénéfique sur la fluidité de la poudre (chapitre 4). Les résultats de calorimétrie (par rapport au ciment de référence) sont présentés aux figures 62, 63 et 64 pour les produits DiPA, TiPA et MDEA respectivement. On observe un comportement similaire pour les trois molécules; la chaleur dégagée est plus importante que celle du ciment de référence et ce, pour les deux dosages de 0,015 et 0,075%. Il n'y a pas d'effet retardateur comme dans le cas de TEA. Après 12 heures d'hydratation, on observe des différences de l'ordre de 50 J/g, par rapport à une valeur de 160 J/g pour le ciment sans additif. Ceci correspond à une augmentation d'environ 30% des vitesses d'hydratation.

On observe également un comportement semblable avec d'autres produits, comme GLY, LG650 ou PG, qui donnent lieu à un dégagement de chaleur plus rapide que le ciment de référence, tel qu'on peut le voir à la figure 65, où on y montre aussi l'effet retardateur important du glucose, qui agit essentiellement sur l'hydratation de l'aluminate.

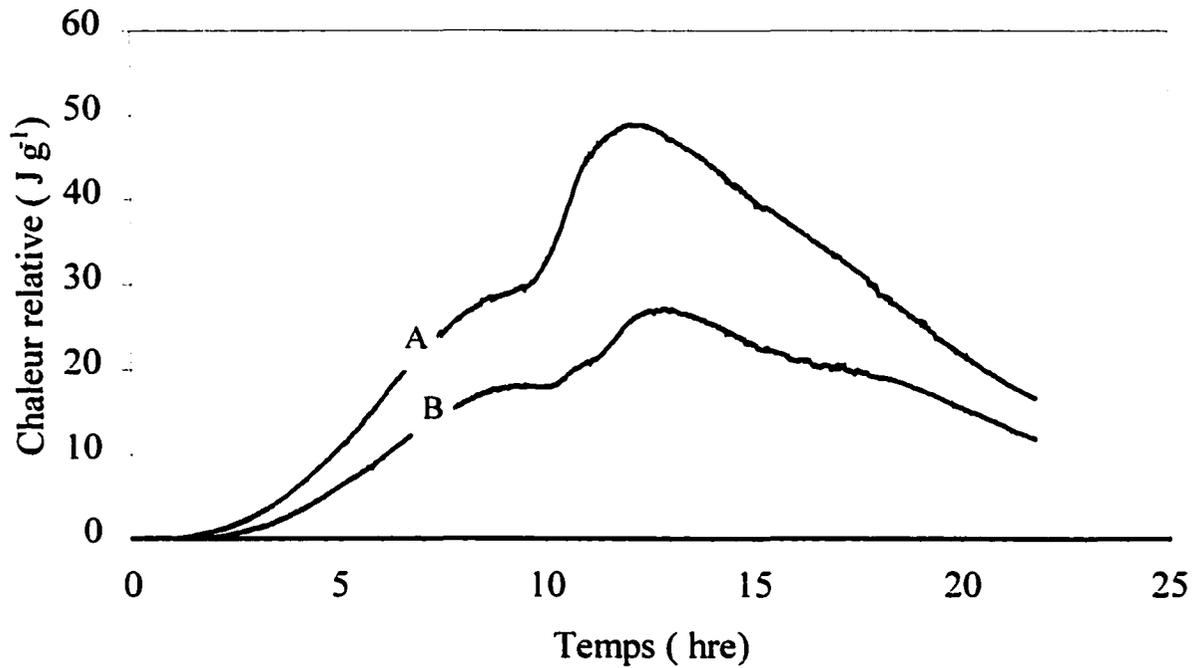


Figure 62. Chaleur dégagée relative au ciment pour différents dosages de DiPA (A 0,015%; B 0,075%).

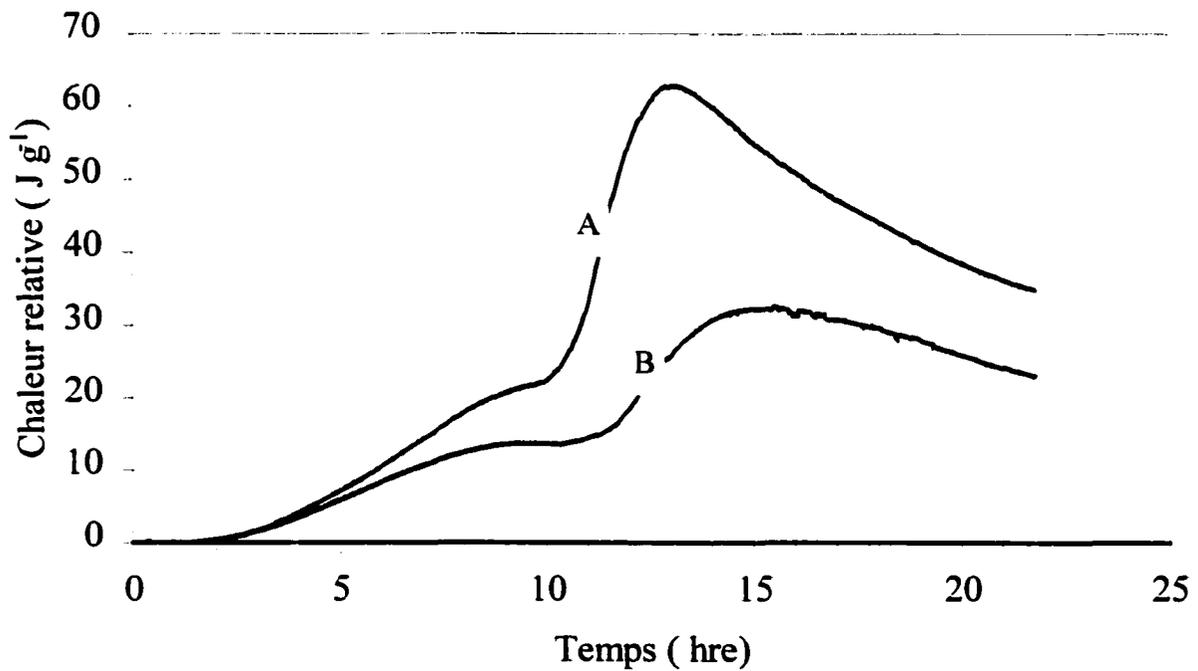


Figure 63. Chaleur dégagée relative au ciment pour différents dosages de TiPA (A 0,015%; B 0,075%).

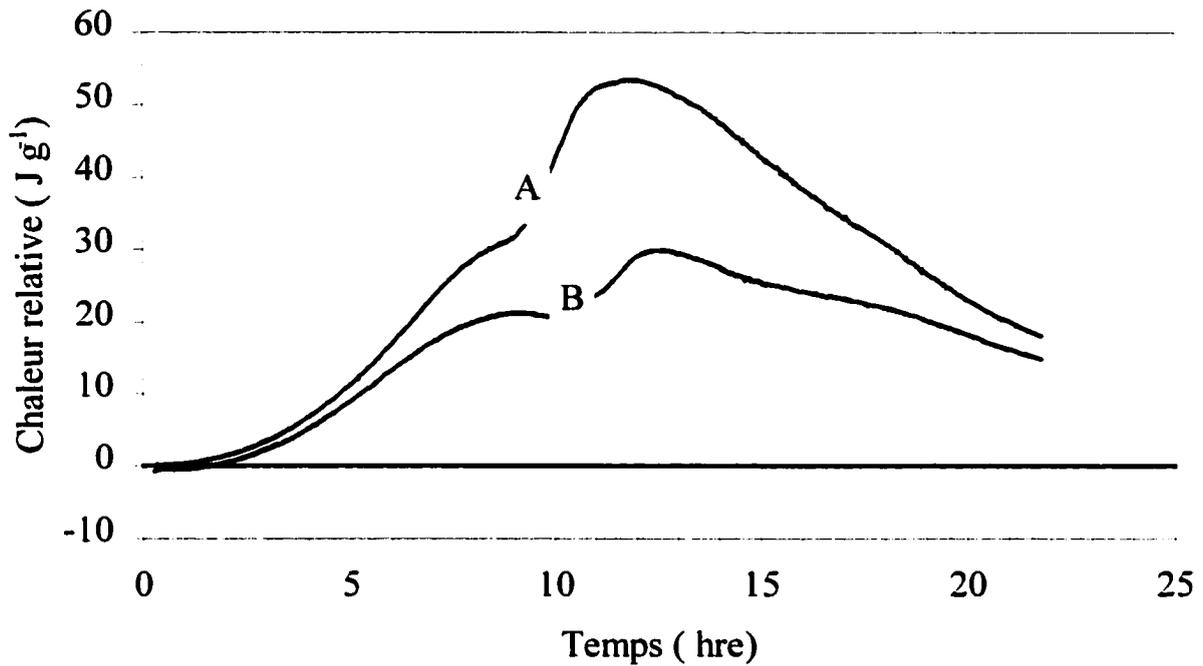


Figure 64. Chaleur dégagée relative au ciment pour différents dosages de MDEA (A 0,015%; B 0,075%).

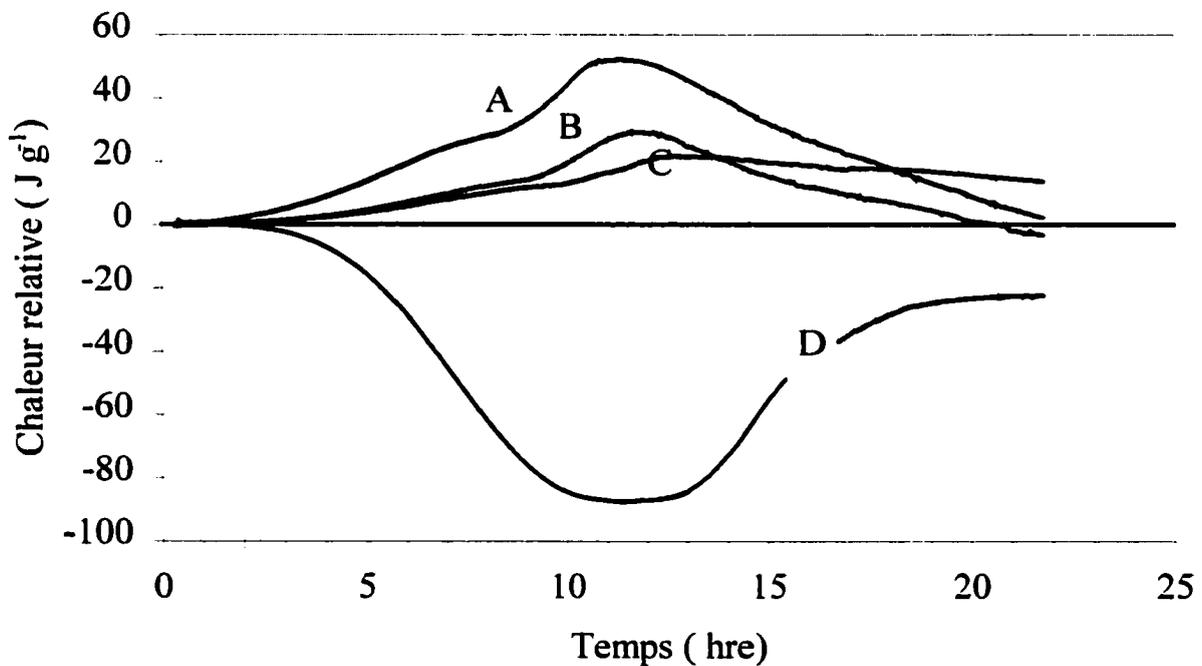


Figure 65. Chaleur dégagée relative au ciment pour plusieurs produits dosés à 0,075% (A :GLY; B : LG650; D : glucose; C : PG 0,1%).

Pour un même ciment et pour un même rapport E/C, la chaleur dégagée est proportionnelle à la quantité d'hydrates formés, c'est-à-dire qu'elle est proportionnelle au degré d'avancement de l'hydratation du ciment. On remarque, au tableau 12, que la quantité de chaleur dégagée après 22 heures d'hydratation n'est pas la même pour tous les échantillons. Du point de vue mécanique, on peut s'attendre à ce que la résistance à jeune âge soit améliorée si la quantité d'hydrates formés est plus grande, et c'est le produit TiPA dosé à 0,075 % qui augmente le plus significativement la chaleur dégagée, avec 297 J/g de ciment comparativement à 262 J/g pour le ciment seul, soit une augmentation d'environ 13 %. Ce résultat est en accord avec ceux obtenus par Gartner *et al.* [18]. Les produits DiPA et MDEA donnent lieu également à une hausse significative de la chaleur dégagée après 22 heures d'hydratation.

Tableau 11. Chaleur dégagée du ciment en présence de produits après 22 heures.

Produit	Dosage (%)	Chaleur dégagée (J g ⁻¹)
Ciment	—	262
TEA	0,015	265
	0,075	273
	0,1	260
	0,15	263
DiPA	0,015	274
	0,075	278
TiPA	0,015	285
	0,075	297
MDEA	0,015	277
	0,075	280
GLY	0,075	262
PG	0,1	276
LG650	0,075	258
Glucose	0,075	240

À la figure 66, la comparaison des chaleurs dégagées en présence de TEA, TiPA, DiPA et MDEA montre que la génération supplémentaire de la chaleur dans le cas de TiPA provient principalement du pic d'hydratation attribué au C_3A , mais on observe que la période de décélération est également moins prononcée dans ce cas, ce qui maintient élevée la chaleur relative dégagée par rapport au ciment seul. Comparativement aux trois produits DiPA, TiPA et MDEA, on observe un effet retardateur sur l'alite pour le produit TEA.

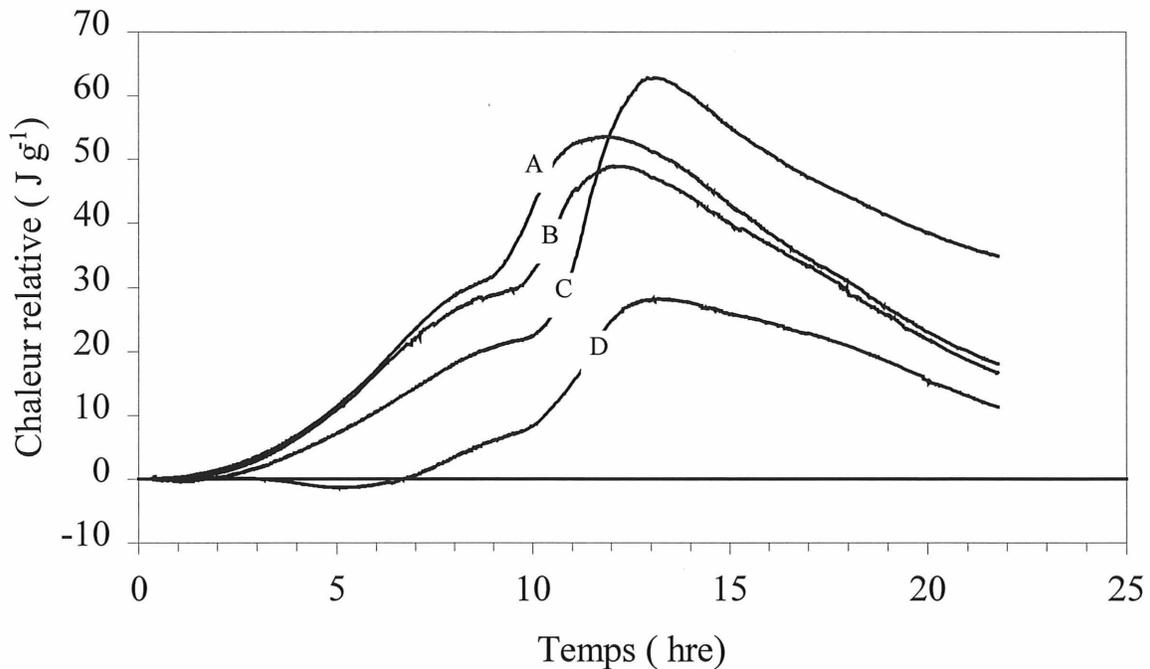


Figure 66. Chaleur dégagée relative au ciment pour plusieurs produits dosés à 0,075% (A :MDEA; B : DiPA; C : TiPA; D : TEA).

CHAPITRE 6

RÉSULTATS D'USINE SUR LES AGENTS DE MOUTURE

Le broyage à la cimenterie fait intervenir plusieurs paramètres de fonctionnement qui complexifient l'analyse du broyage comparativement au broyage à l'échelle du laboratoire. Au tableau 12, on retrouve les formulations des agents de mouture qui ont été évaluées à la cimenterie. Lors de ces essais, nous avons colligé beaucoup d'informations, et l'annexe 2 contient les principales caractéristiques de broyage qui prévalaient lors des essais. Par exemple, au tableau A2 de l'annexe 2, on constate que la finesse Blaine des ciments varie d'une séance d'essais à une autre, mais varie peu pour les ciments produits au cours d'une même séance.

Bien que le procédé de broyage en usine soit différent de celui utilisé au laboratoire, par exemple le broyage s'effectue en continu plutôt que par «batch», nous analysons les résultats de broyage avec les mêmes relations développées au chapitre 1 et utilisées au chapitre 3 lors de l'analyse des résultats de broyage au laboratoire.

6.1 Évaluation des agents de mouture sur l'efficacité de broyage

6.1.1 L'efficacité de broyage en cimenterie

Le fonctionnement du broyeur industriel diffère de l'attriteur à billes de laboratoire sous plusieurs aspects, le plus important étant probablement le broyage en continu du ciment. Le broyeur à boulets industriel, schématisé à la figure 67, comporte deux compartiments (C_1 et C_2) et un séparateur de particules (S). Plusieurs paramètres caractérisent son fonctionnement, dont le débit d'alimentation (A), la puissance de l'élévateur (B), le débit de production de

Tableau 12. Liste des produits testés en usine

Date des essais	Produits testés	Alimentation moyenne
Mai 1994 (*)	HEA-2 et PNS	26 t/h
Décembre 1994 (*)	HEA-2 et PNS	26 t/h
Juillet 1995 (*)	Sans A.M., HEA-2 et PNS	24 t/h
Décembre 1996	HEA-2, TED, ED et TE	33 t/h
Octobre 1997	HEA-2, TED ₂ , TEM, TM, T(LF-2)D et PNS	37 t/h
Juillet 1998	HEA-2, TEA, PG, DPG, CBA	37 t/h
Octobre 1998	HEA-2, TEA, DPG, DiisoNS	37 t/h
Novembre 1998	HEA-2, TEA, DPG, TEG, MPDIOL, LG-650, GAMA, PNS	37 t/h

(*) Il n'y a pas d'acquisition informatisée des données du broyeur.

particules fines (F) et le débit de particules jugées trop grossières (G) au séparateur de particules (S) et qui sont retournées à l'entrée du broyeur et un débit de particules (D) à l'entrée du séparateur, équivalent au débit de particules à la sortie du broyeur.

Le débit de particules à la sortie du broyeur (D) est important à considérer parce qu'il est relié à la masse de matière dans le broyeur. Il est obtenu grâce à la puissance développée à l'élévateur pour monter les particules au séparateur. L'énergie requise pour monter une masse

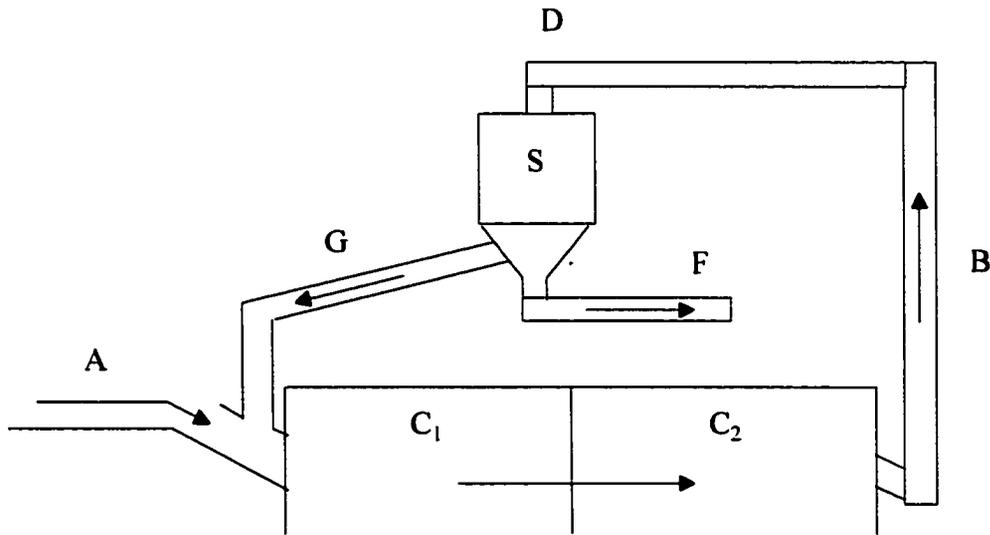


Figure 67. Schéma du broyeur à boulets industriel .

M à une hauteur h est simplement Mgh où g est la constante de gravitation ($g = 9,81 \text{ m/s}^2$) et la puissance P associée au débit de matière (D) alimentant l'élévateur est $P = Dgh$. Si la puissance de l'élévateur fonctionnant à vide est P_0 , et que le rendement électrique de l'élévateur est φ ($\sim 0,91$), alors le débit de ciment à la sortie du broyeur est simplement exprimé par $D = (P - P_0)\varphi / gh$. Comme dans le cas de l'attriteur à billes, le broyeur à boulets tourne à vitesse constante, la charge broyante est également constante, et on suppose que pour une période de broyage t donnée, l'énergie potentielle de broyage W est définie par $P \times t$, où P représente la puissance de broyage potentiellement disponible. Pour la même période de temps t, la masse M de ciment sortie du broyeur est $M = D \times t$. Donc, le changement de surface spécifique $\Delta\Sigma$ associé au broyage d'une masse M avec l'énergie W est donné par l'équation suivante, soit

$$\frac{W}{M} \times \Omega = \frac{P \times t}{D \times t} \times \Omega = \frac{P}{D} \times \Omega = \Delta\Sigma \quad [6.1]$$

La puissance développée à l'élevateur est obtenue grâce à un système automatique d'acquisition de données, le Système Expert. Ces données de l'élevateur sont disponibles seulement à partir des essais effectués en décembre 1996.

La figure 68 montre, à partir des résultats de la campagne de broyage de décembre 1996, la relation linéaire qui existe entre la finesse de la poudre de ciment (pourcentage passant 45 μm) et l'inverse du débit de matière D à la sortie du broyeur. Cette même relation linéaire est également obtenue pour les autres campagnes d'essais, comme le montrent les figures 69 à 71, pour les séances d'octobre 1997, juillet 1998 et novembre 1998 respectivement. L'analyse des résultats d'octobre 1998 n'est pas présentée ici, en raison du bris d'une pièce lors de cette campagne d'essais, qui influençait l'efficacité du concasseur placé avant le broyeur à boulets, rendant impossible la comparaison des résultats.

Contrairement aux résultats de laboratoire, où l'agent de mouture modifie la finesse pour une masse donnée, dans ce cas-ci, chaque point expérimental est associé à un agent de mouture différent (ou parfois un dosage différent d'un même agent de mouture) et correspond à un débit de matière D différent. En modifiant les conditions de broyage, soit par l'introduction d'un agent de mouture différent ou par le changement de dosage de l'agent de mouture, on modifie la quantité de matériau dans le broyeur, et indirectement, on modifie la finesse de la poudre à la sortie. Il convient de préciser ici que chacun des points expérimentaux est obtenu après une stabilisation suffisante des conditions de broyage, suite au changement de l'agent de mouture, et que l'alimentation (A) est maintenue constante tout au long des essais. Ces résultats sont donc obtenus lorsque le broyeur a atteint un certain équilibre entre l'alimentation et la sortie des fines particules. D'ailleurs, la figure 72 montre que la quantité de fines particules produites est constante peu importe la quantité de matière dans le broyeur, ce qui appuie la notion d'équilibre du système. Par conséquent, suite au changement de l'agent de mouture, le changement de débit (D) à la sortie du broyeur est dû au changement de débit de matériau grossier (G) qui retourne au broyeur puisque le débit de matériau à la sortie du

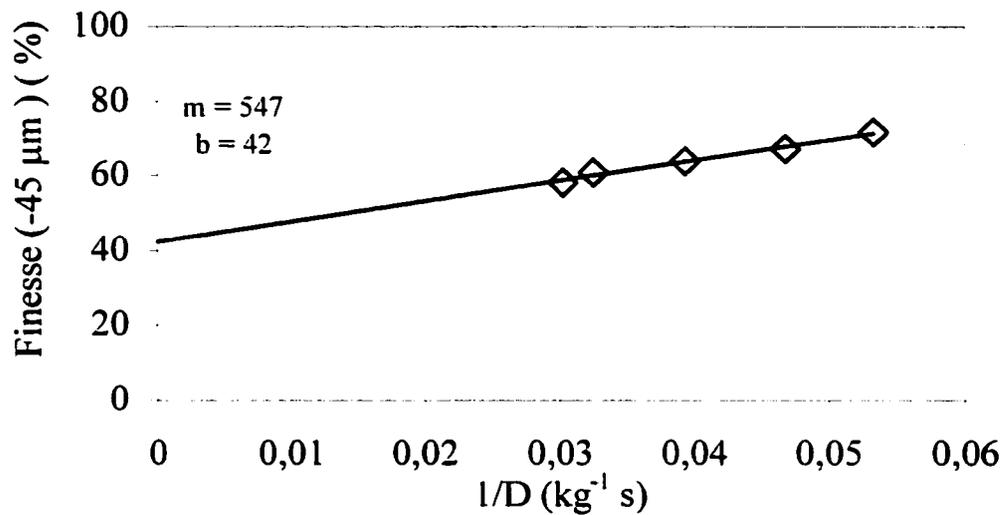


Figure 68. Finesse du ciment à la sortie du broyeur en fonction de 1/D (décembre 1996)

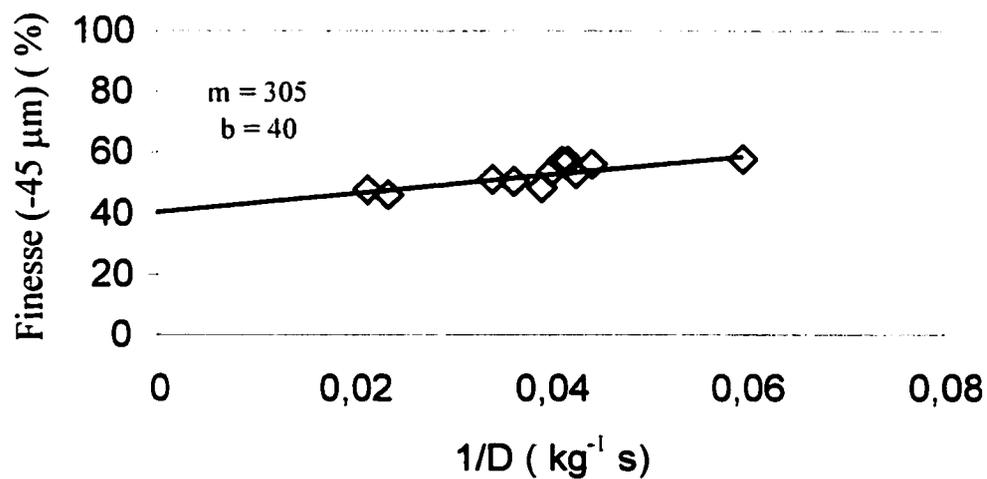


Figure 69. Finesse du ciment à la sortie du broyeur en fonction de 1/D (octobre 1997)

broyeur est la somme du débit d'alimentation A et du débit de retour grossier G, soit $D = A + G$. Pour illustrer ce résultat, la figure 73 montre que, pour tous les essais réalisés à la

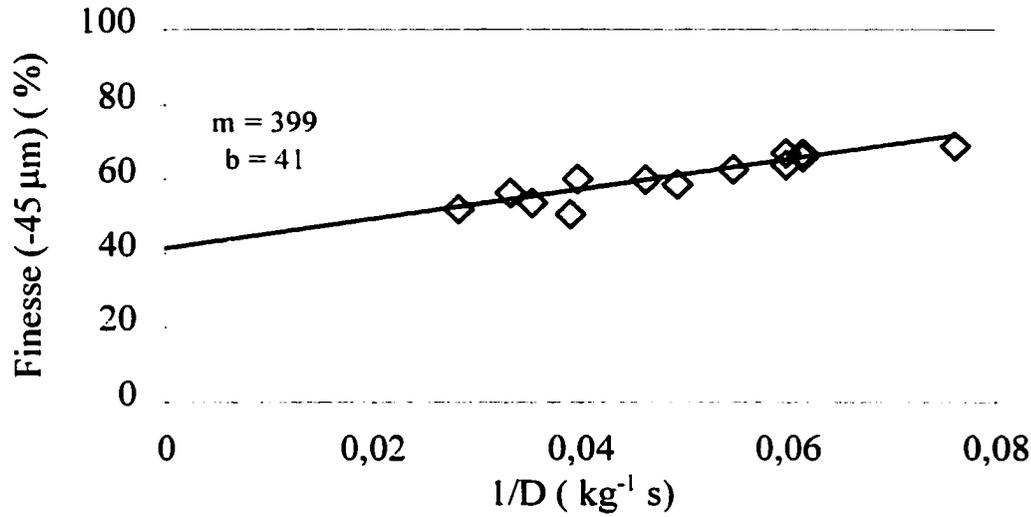


Figure 70. Finesse du ciment à la sortie du broyeur en fonction de $1/D$ (juillet 1998)

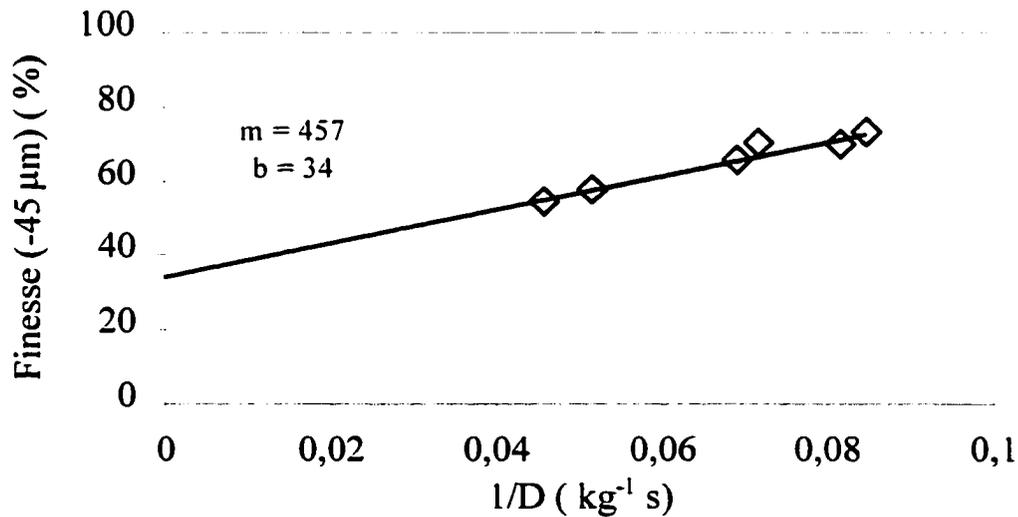


Figure 71. Finesse du ciment à la sortie du broyeur en fonction de $1/D$ (novembre 1998)

cimenterie, le pourcentage de recirculation R diminue lorsque le débit (D) diminue. Le pourcentage de recirculation $R = G / F$ [21] est obtenu de l'analyse granulométrique des poudres échantillonnées à la sortie du broyeur, à la sortie fin et à la sortie grossier du

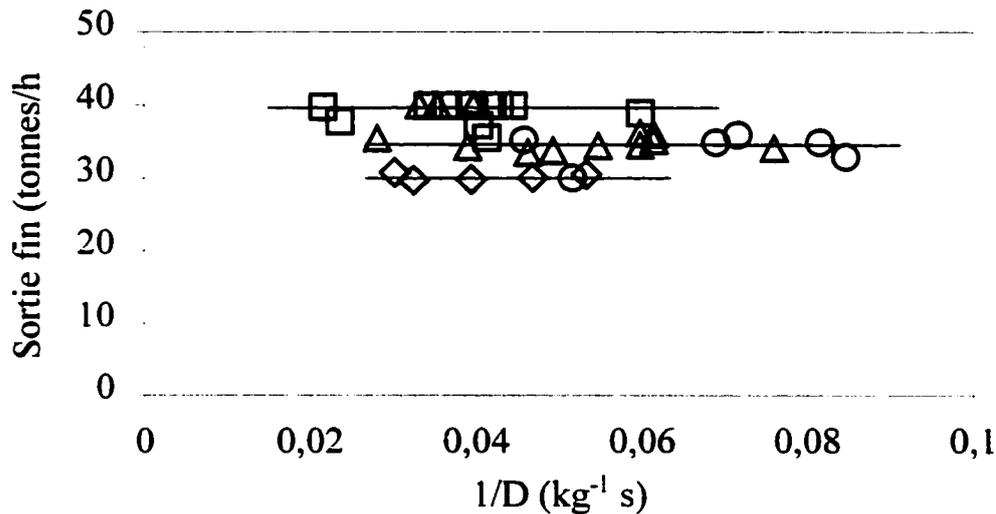


Figure 72. Production de fines particules à la sortie du séparateur en fonction de 1/D (+ déc 1996; oct 1997; Δ juil 1998; ○ nov 1998).

séparateur, respectivement les points D, G et F sur le schéma de la figure 67. Le détail du calcul est donné à l'annexe 3.

La modification du débit D (ou le débit du retour grossier G) pendant la période de transition provient d'un léger déséquilibre entre le débit d'alimentation A et le débit de sortie des fines particules F à la sortie du séparateur (conservation de la masse oblige). Ce résultat est mis en évidence, à la figure 74, dans le cas où l'agent de mouture améliore les conditions de broyage. Il faut considérer les tendances et non pas les valeurs absolues, puisque la précision peut varier et la calibration des appareils n'est pas uniforme. Initialement, on constate que la production de fines (F) particules augmente légèrement et devient probablement supérieure à l'alimentation A, ce qui fait diminuer la quantité de matériel dans le broyeur. Ensuite, il semble que le débit de fines particules F redescende légèrement vers sa valeur d'équilibre. À la figure 75, on observe le phénomène inverse lorsqu'un agent de mouture détériore les conditions de broyage, ce qui cause l'augmentation du débit de matière D suite à une production de fines particules F inférieure au débit d'alimentation pendant une certaine période de transition.

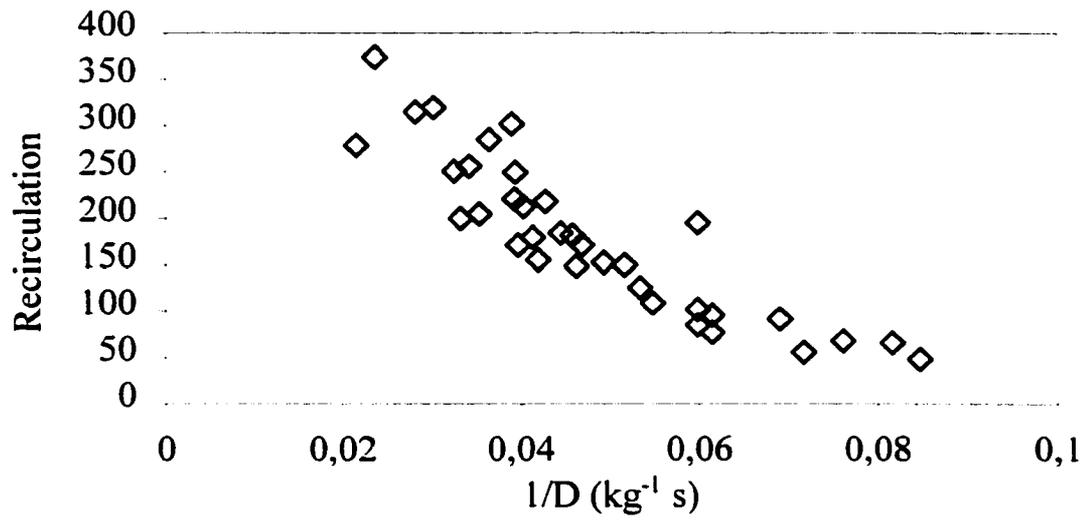


Figure 73. Pourcentage de recirculation R en fonction de 1/D pour tous les essais.

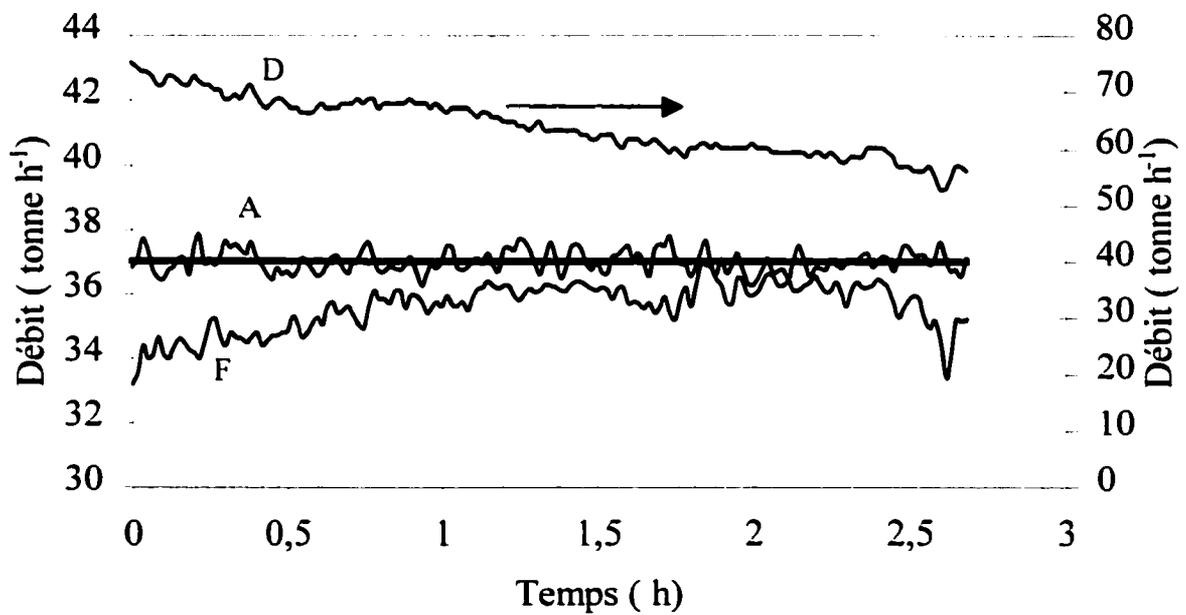


Figure 74. Variation des débits suite au changement d'un agent de mouture qui améliore le broyage (D : sortie broyeur; A : alimentation; F : sortie fines).

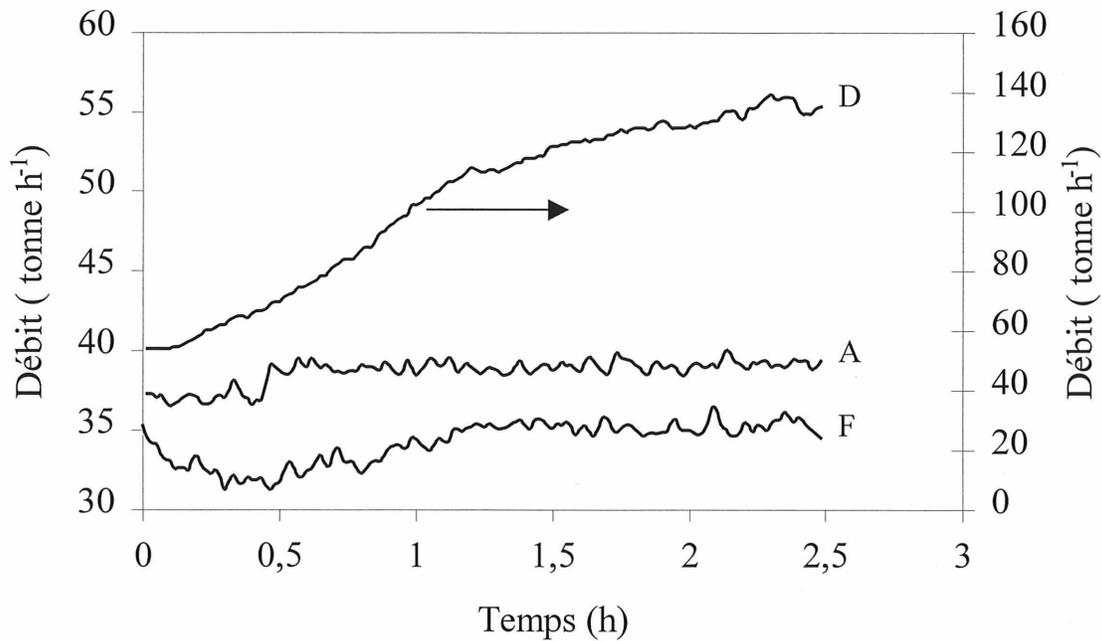


Figure 75. Variation des débits suite au changement d'un agent de mouture qui détériore le broyage (D : sortie broyeur; A : alimentation; F : sortie fines).

À la lumière de ces résultats, on se rend compte que l'influence des agents de mouture sur l'efficacité de broyage en cimenterie, en circuit fermé, est très semblable à celle à l'échelle réduite (laboratoire), en circuit ouvert (par «batch»), tel que schématisé à la figure 76. Au laboratoire, un bon agent de mouture augmente la quantité de fines particules ($F_2 > F_1$) pour une masse de matériau constante (figure 76b), et pour lequel on peut associer un facteur d'efficacité Ω_2 supérieur à Ω_1 . Dans le cas du broyage à la cimenterie, un bon agent de mouture augmente également la production de fines particules, mais de façon transitoire seulement, afin de satisfaire la contrainte d'égalité des débits d'entrée (A) du broyeur et de sortie du séparateur (F). Cela se traduit, à la figure 76a, par la situation suivante : initialement, le broyeur est au point c, avec A_1 , F_1 et $D_1 = A_1 + G_1$; à l'ajout d'un bon agent de mouture, la production de fines augmente à $F_2 > A_1$, un état instable, qui relaxe vers des conditions de broyage caractérisées par A_1 , F_1 et $D_2 = A_1 + G_2 < D_1$, puisque que A_1 est constant

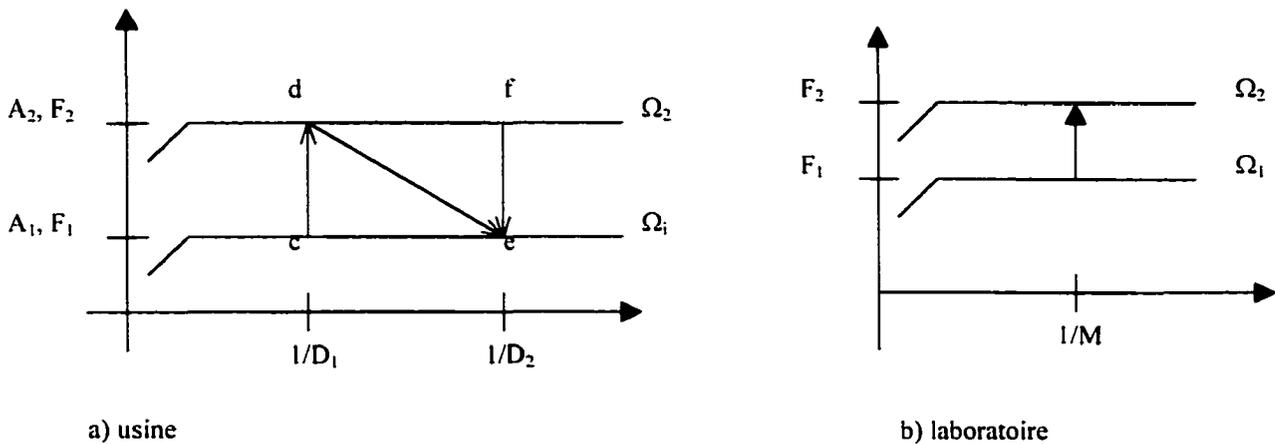


Figure 76. Influence des agents de mouture sur l'efficacité de broyage à l'usine et au laboratoire.

(déroulement $c \rightarrow d \rightarrow e$). Dans le cas d'un mauvais agent de mouture, on peut tenir le raisonnement inverse, avec un déroulement $f \rightarrow e \rightarrow d$ sur la figure 76a, caractérisé par un retour grossier G final qui sera supérieur à sa valeur initiale. Dans ces conditions, le retour grossier G reflète l'efficacité de broyage d'un agent de mouture. C'est avec ce paramètre que nous évaluons nos agents de mouture testés à la cimenterie, puisque l'alimentation (A) a été maintenue constante lors des essais.

Du point de vue pratique et économique, l'ajout d'un agent de mouture permet d'augmenter l'alimentation du broyeur, et donc sa production ($A = F$), en maintenant la quantité de matière à l'intérieur du broyeur constante (G constant). Cet aspect n'a pas son équivalent pour le broyage au laboratoire, où le broyage s'effectue par «batch» sur une masse constante.

6.1.2 Influence de la nature des agents de mouture sur l'efficacité de broyage

En variant les formulations des agents de mouture, qui sont toutes décrites au tableau 12, nous avons mis en évidence l'influence de la nature chimique de ces agents sur l'efficacité de

broyage. Selon la proportion et la composition chimique des formulations, le dosage nécessaire pour améliorer l'efficacité de broyage varie, de sorte que la majorité des produits ont été testés à différents dosages. Plusieurs formulations ont été mises au point pour rencontrer les deux critères de performance déjà mentionnés : 1) maintenir ou augmenter l'efficacité de broyage par rapport à un agent de mouture de référence (HEA-2), et 2) influencer positivement les propriétés d'hydratation des coulis, mortiers et bétons. Dans la première section, nous présentons les résultats sur les produits purs, utilisés principalement pour améliorer l'efficacité de broyage. Dans la seconde section, nous présentons les résultats sur les formulations mises au point pour maintenir l'efficacité de broyage par rapport à l'agent de mouture de référence, ainsi que pour améliorer les propriétés d'hydratation du ciment.

6.1.2.1 Résultats de broyage obtenus avec les produits purs

Nous avons effectué deux campagnes d'essais de broyage où nous avons étudié l'influence sur l'efficacité de broyage de différents produits purs, soit celle de juillet 1998 et celle de novembre 1998.

Nous observons, à la figure 77, que l'efficacité de broyage (exprimé par le retour grossier G) dépend de la nature chimique du produit utilisé. Pour un dosage donné, l'efficacité des produits varie dans l'ordre suivant : $PG < DPG < TEA$. L'efficacité de broyage du produit de référence HEA-2 apparaît inférieure à celle observée avec les produits purs, simplement parce que les produits chimiques composant HEA-2 ne sont pas tous efficaces pour le broyage, et qu'il contient environ 30% d'eau. En combinant les deux produits purs TEA et DPG dans la proportion 1/3 TEA et 2/3 DPG, on constate qu'à dosage total identique, l'efficacité obtenue se situe entre celle des deux produits purs. Ceci semble indiquer que l'efficacité d'un mélange peut être prédite par une règle d'additivité simple. On observe la même tendance sur l'efficacité de broyage avec ce même mélange pour les essais de novembre 1998, tel

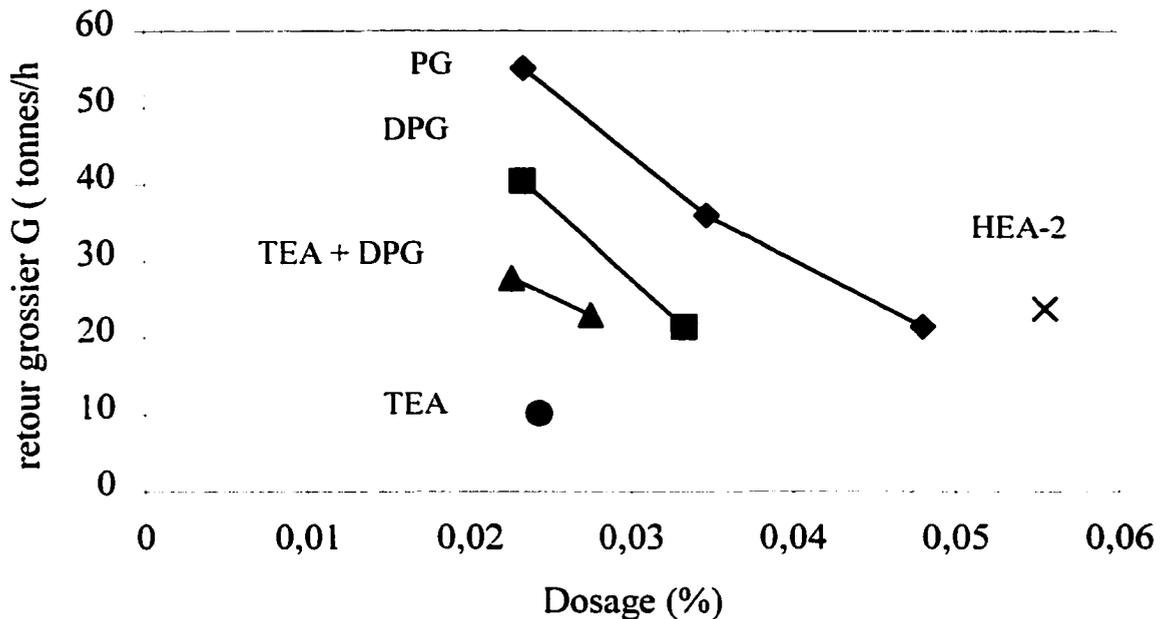


Figure 77. Efficacité de broyage selon le dosage des produits (juillet 1998).

qu'illustré à la figure 78. Aussi, à dosages égaux, les produits MPDIOL et TEG présentent une efficacité de broyage similaire au produit PG.

La mauvaise performance du produit PG, comparativement aux résultats de laboratoire, pourrait peut-être s'expliquer par sa faible température d'ébullition (187°C, tableau 10) ainsi que par sa faible adsorption à la surface du clinker (figure 42). La température élevée à la courroie d'alimentation du broyeur, environ 90°C (annexe 2), conjuguée à l'entraînement d'air existant dans le broyeur, pourrait provoquer l'évaporation du produit, qui ne peut plus agir efficacement pour le broyage. La température à la sortie du broyeur se situe aux environs de 125°C, ce qui suggère que la température à l'intérieur du broyeur puisse atteindre des valeurs supérieures à 125°C. La pression de vapeur des produits PG, DPG et TEA au-dessus de leur phase liquide, calculée avec la relation de Clausius-Clapeyron, est présentée à la figure 79. On constate que la pression de vapeur de TEA devient significative

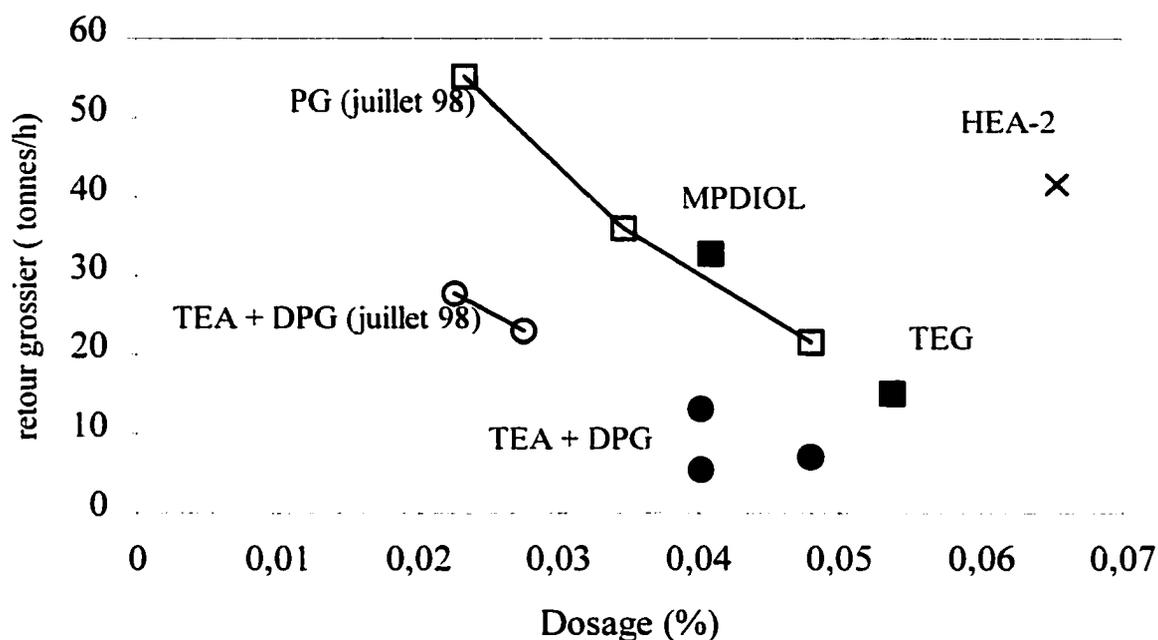


Figure 78. Efficacité de broyage selon le dosage des produits (novembre 1998).

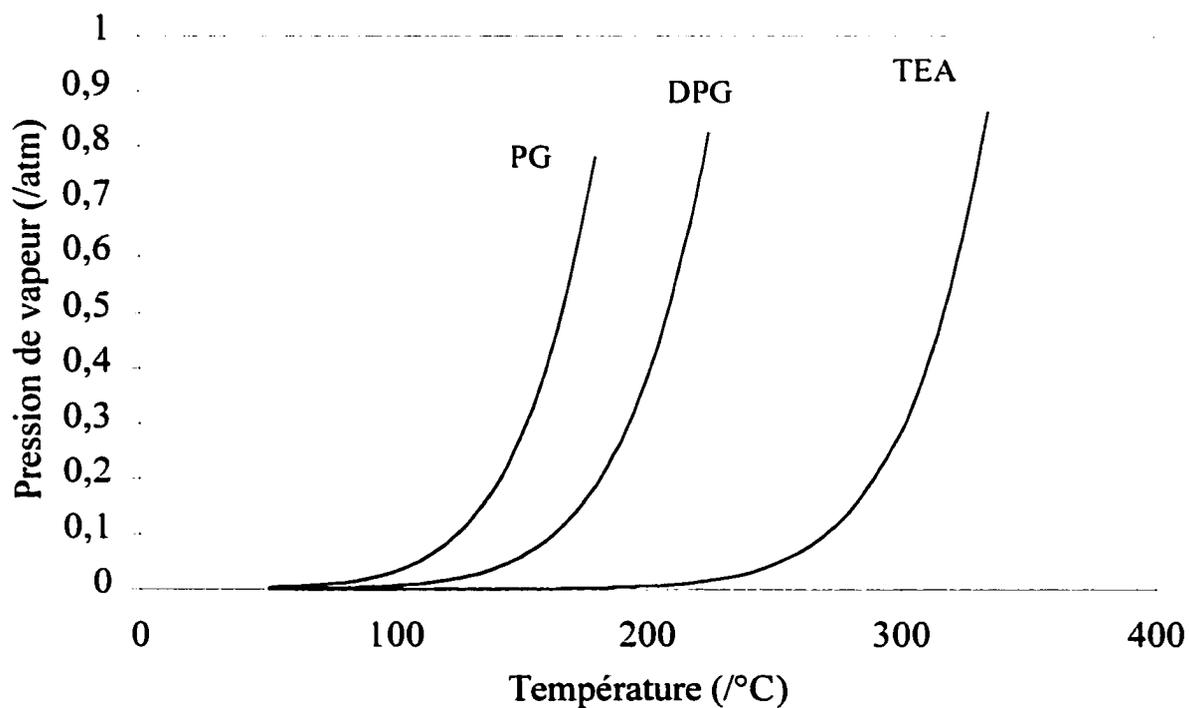


Figure 79. Pression de vapeur des produits PG, DPG et TEA (Clausius-Clapeyron).

seulement à partir de 250°C, que celle de DPG augmente vers 150°C tandis que celle de PG devient significative vers 100°C.

6.1.2.2 Résultats de broyage obtenus avec les formulations

Les résultats de la campagne d'essais effectuée en décembre 1996 sont compilés au tableau 13, où le dosage total de l'agent de mouture est indiqué. Seul le produit TE donne une meilleure efficacité de broyage que le produit HEA-2, sans considérer les dosages requis pour obtenir cette performance. Ceux-ci sont différents simplement parce que la proportion des produits actifs dans les formulations est différente. Dans le cas de HEA-2, l'eau constitue environ 30 % du mélange et la proportion des produits actifs n'est pas connue exactement. Les produits actifs pour augmenter l'efficacité de broyage dans les formulations sont les produits T et E et leur proportion est égale dans les formulations TED (1/3 :1/3 :1/3) et TE (1/2 :1/2). De cette façon, il est possible de comparer l'efficacité de broyage en fonction de la concentration des produits actifs dans chacun des cas, tel que présenté à la figure 80. Les formulations qui contiennent la combinaison T + E sont plus efficaces, à dosage semblable, que la formulation contenant le produit E utilisé seul (ED). Ces résultats sont similaires à ceux que nous avons obtenus lors des campagnes de juillet et novembre 1998 avec la combinaison des produits purs, où nous avons évalué spécifiquement la combinaison de TEA et DPG. Selon ces résultats, le produit T est plus efficace pour le broyage que le produit E. L'influence du produit D sur l'efficacité de broyage n'est pas mise en évidence à partir de ces résultats.

En ce qui concerne la campagne d'essais d'octobre 1997, dont les résultats sont regroupés au tableau 14, deux types de formulations ont été testées. Les formulations TED₂, TEM et TXD, où X est un copolymère d'oxyde d'éthylène et d'oxyde de propylène de faible masse molaire, ont pour but d'introduire une petite quantité de produit D ou M pour influencer les propriétés d'hydratation. Les essais avec les combinaisons de produits HEA-2 et PNS ont pour but d'introduire des quantités plus importantes de produit D, sans nuire à l'efficacité de broyage.

Tableau 13. Efficacité de broyage des formulations (décembre 1996)

Produits	Dosage total (%)	Retour grossier G (t/h)
ED	0,112	86
TED440	0,080	77
TED620	0,112	58
HEA-2	0,068	43
TE	0,110	33

note : T : acétate de triéthanolamine, E : éthylène glycol
D : PNS, M : PMS

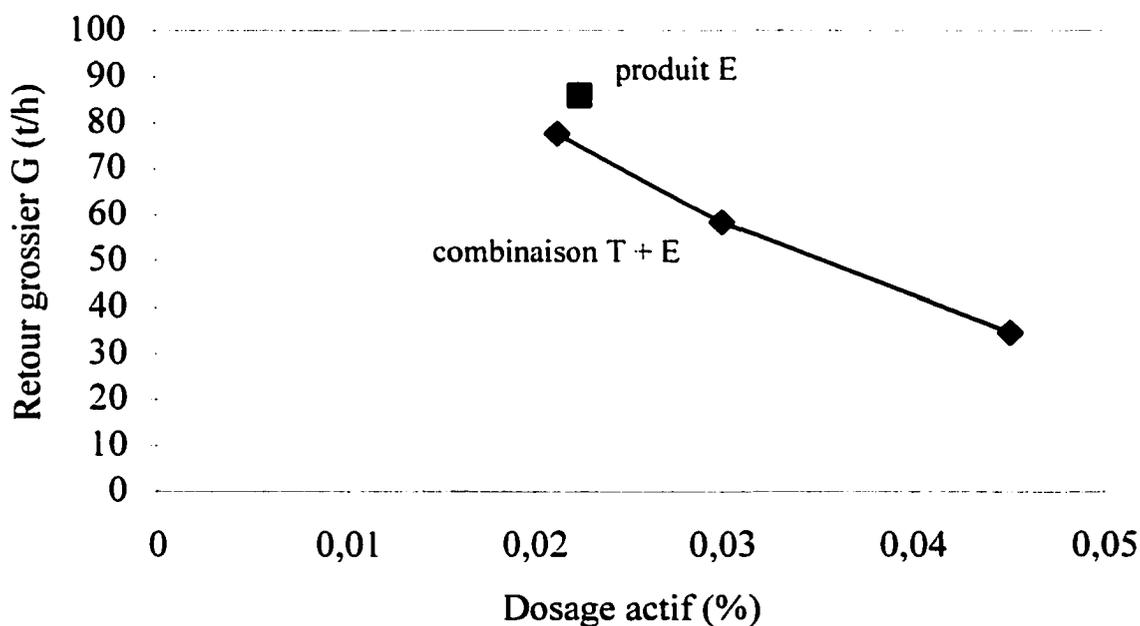


Figure 80. Efficacité de broyage selon le dosage des produits actifs (décembre 1996).

À la figure 81, on constate que les produits E et X, à dosages semblables, ont une influence semblable sur l'efficacité de broyage. Par contre, le produit M semble nuire au broyage de façon significative comparativement au produit D, présent dans les autres formulations. Aussi, on remarque, à la figure 82, que le PNS n'est pas sans effet sur l'efficacité de broyage, où la recirculation $R = G/F = (C - A)/(A - B)$ augmente en fonction du dosage. Le calcul de R se

Tableau 14. Efficacité de broyage des formulations (octobre 1997)

Produits	Dosage total (%)	Retour grossier G (t/h)
TED ₂	0,070	115
TED ₂	0,114	43,8
TEM	0,114	130,5
TXD	0,112	54,5
HEA-2	0,074	50,3
+PNS	0,2	48,8
	0,4	47,2
	0,6	68,0
	0,74	61,6
+ PNS (L)	0,2	22,8

fait avec les données granulométriques des particules, où G et F sont respectivement les débits de retour grossier et de sortie fin du séparateur et A, B, C sont les pourcentages de particules passant 45 µm à l'entrée, à la sortie grossier et à la sortie fin du séparateur respectivement (annexe 3). Cet effet du PNS est mis en évidence plus clairement avec la recirculation R. plutôt qu'avec le retour grossier G, mais la tendance est la même avec ces deux paramètres.

6.1.3 Influence des agents de mouture sur l'efficacité du séparateur

Nous avons vérifié l'influence possible des agents de mouture sur l'efficacité du séparateur de particules (S). Celle-ci est calculée à partir des données granulométriques de la poudre de ciment, et son calcul est basé sur la quantité de fines particules à la sortie fin par rapport à la quantité de fines particules à l'entrée du séparateur, soit $S = CF/AD$, où A, C, D et F sont les pourcentages de fines particules (<45 µm) et les débits respectivement à l'entrée et à la sortie fin du séparateur; (annexe 3). Nous avons porté en graphique l'efficacité du séparateur en fonction de la finesse à l'entrée du séparateur, et ce, pour tous les essais réalisés; la figure 83 illustre les résultats. D'une part, le comportement du séparateur est très différent pour la campagne d'essais de décembre 1996 comparativement aux résultats de tous les autres essais,

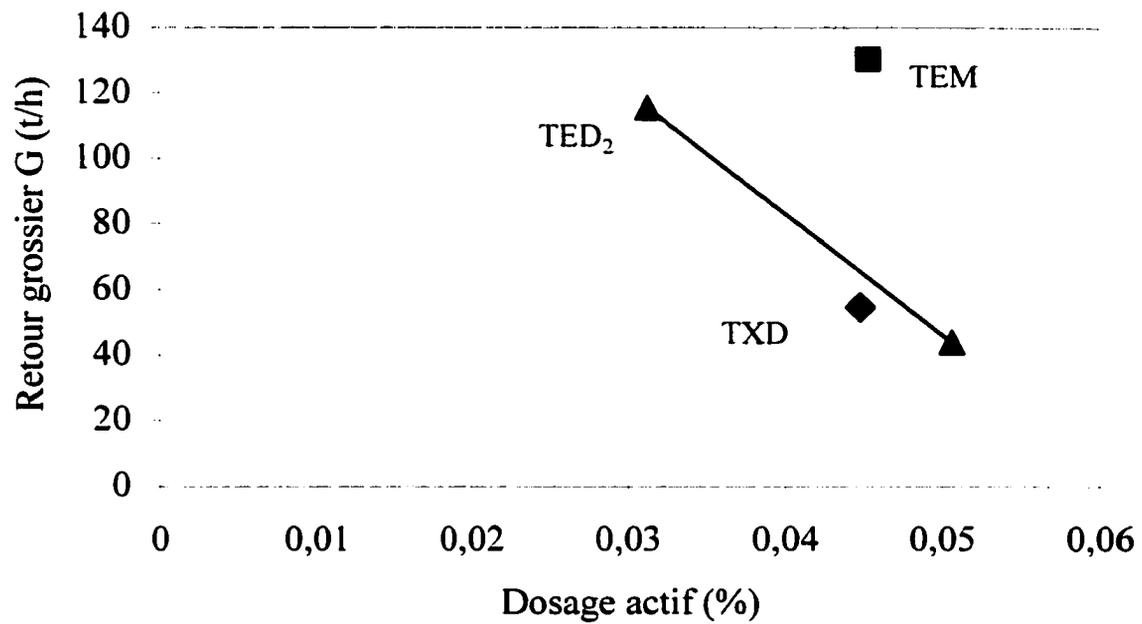


Figure 81. Efficacité de broyage selon le dosage des produits actifs (octobre 1997).

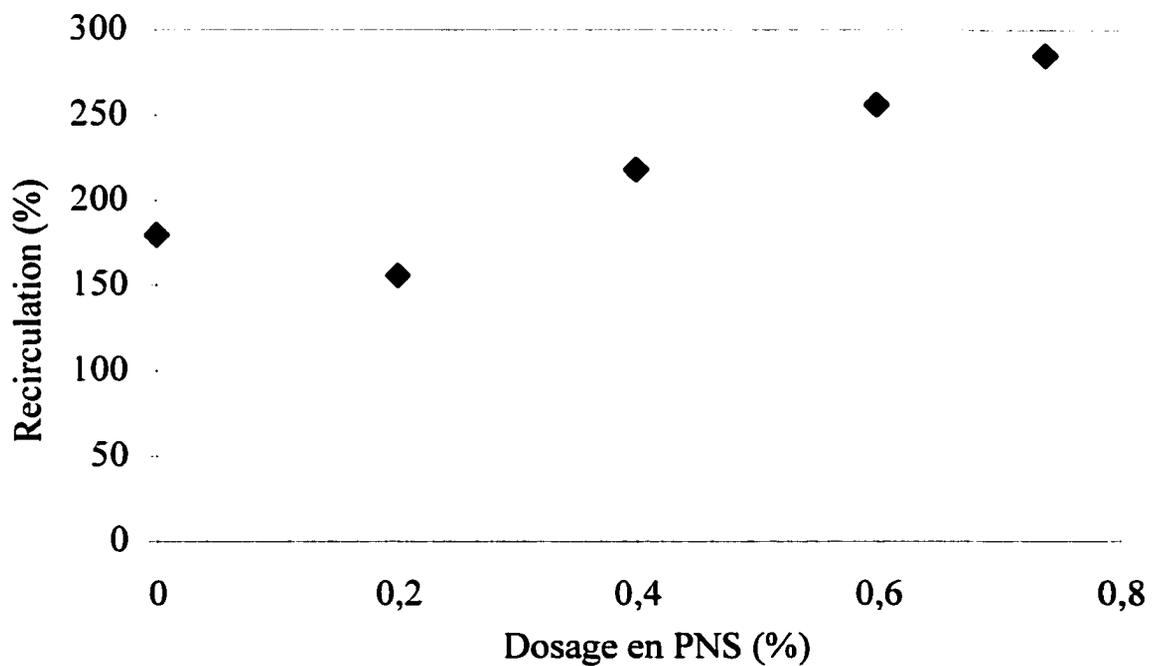


Figure 82. Pourcentage de recirculation R en fonction du dosage en PNS (octobre 1997)

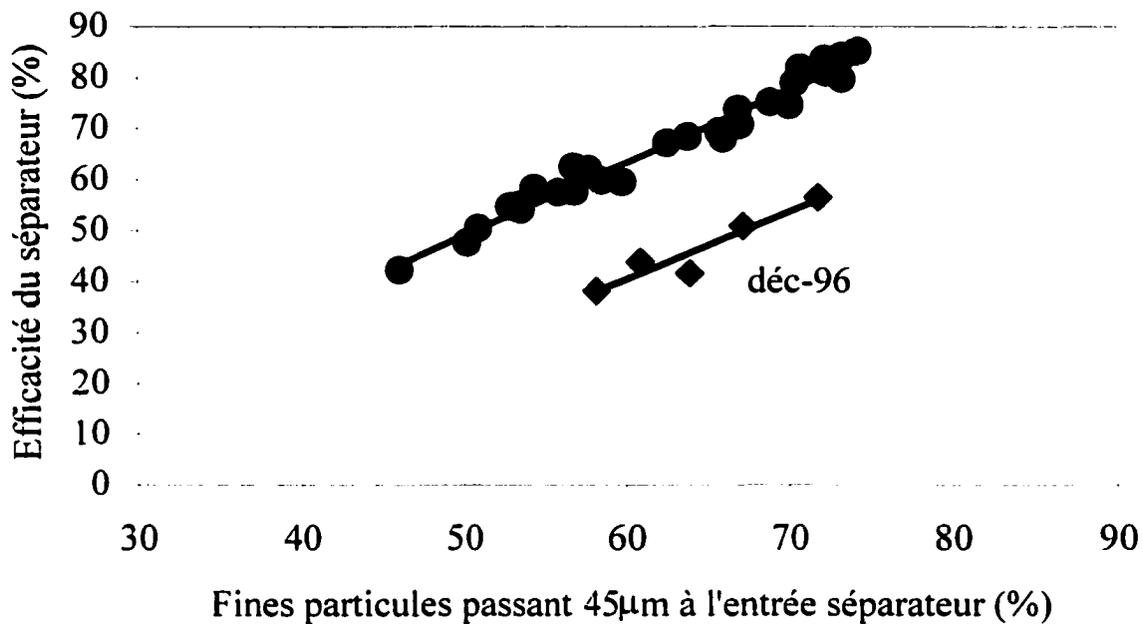


Figure 83. Efficacité du séparateur en fonction de la finesse de la poudre à l'entrée du séparateur.

qui sont tous sur une même droite, ce qui laisse croire que les ajustements du séparateur étaient différents. En décembre 1996, le séparateur retournait plus de particules fines au retour grossier. D'autre part, l'efficacité du séparateur ne semble pas être affectée par la nature ou le dosage des agents de mouture utilisés, mais dépend plutôt de la finesse de la poudre à son entrée.

6.1.4 Mesure de la fluidité des poudres de ciment

Nous avons mesuré l'indice de fluidité des poudres de ciment (à la sortie fin du séparateur) en fonction de l'efficacité de broyage, déterminée par le retour grossier de particules G. La tendance générale, illustrée à la figure 84, est que l'on peut associer une bonne efficacité de broyage à une bonne fluidité de la poudre. Ce résultat concorde parfaitement avec les résultats obtenus au laboratoire, ce qui suggère que la fluidité de la poudre est un facteur déterminant

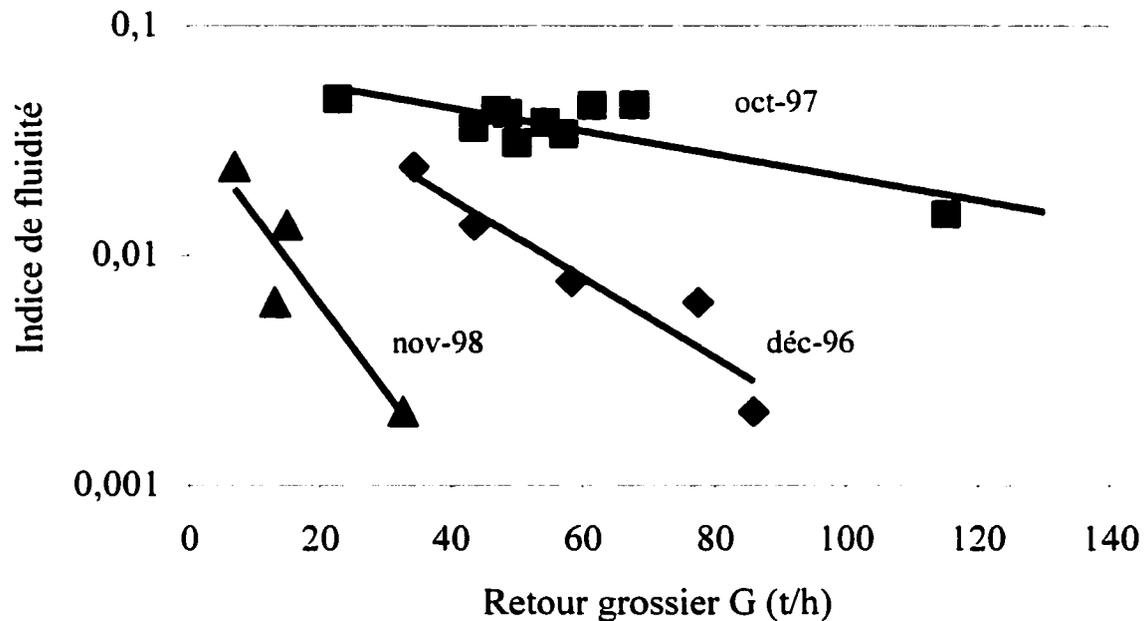


Figure 84. Indice de fluidité des poudres en fonction du retour grossier G.

pour améliorer l'efficacité de broyage. Les résultats de fluidité de la campagne d'essais de juillet 1998 ne sont pas disponibles en raison d'un problème de mesure que nous avons connu lors de l'été 1998, vraisemblablement causé par une humidité relative trop élevée (voir aussi chapitre 4).

Il apparaît, à la lumière de ces résultats, que l'efficacité de broyage est influencée différemment par la fluidité de la poudre, d'une campagne d'essais à une autre. Dans le cas de celle d'octobre 1997, une faible variation de la fluidité de la poudre entraîne une très grande variation de l'efficacité de broyage, alors que pour celle de novembre 1998, cette dépendance de l'efficacité de broyage est moins marquée. Cette différence pourrait peut-être s'expliquer en partie par une broyabilité différente, selon la composition chimique et la microstructure des clinkers, mais de toute évidence, d'autres facteurs que nous n'avons pas tenu en compte ici influencent l'efficacité de broyage en usine.

6.1.5 Évaluation de la broyabilité du clinker

À la section 6.1.1, nous avons obtenu une pente m différente d'un clinker à un autre, pour les graphiques de la finesse de la poudre en fonction de l'inverse du débit à la sortie du broyeur. Toutes les conditions étant égales par ailleurs, la pente est reliée à la broyabilité du clinker d'une campagne d'essais à une autre. Cette broyabilité dépend de la composition chimique du clinker et de sa microstructure. La pente m , définie par $m = P \times \Omega$, est directement proportionnelle à la broyabilité du matériau : la finesse obtenue est plus élevée pour une même quantité de matière, proportionnellement à la pente, proportionnellement à la broyabilité. On peut, grâce à cette pente, mettre en relation la broyabilité des clinkers et leur composition chimique. Les valeurs de ces pentes, pour chaque clinker, sont regroupées dans le tableau 15. À la figure 85, on porte en graphique différents modules des clinkers (annexe 1) en fonction de la pente. On note, en se basant sur le module de silice ($MS = SiO_2 / (Al_2O_3 + Fe_2O_3)$), le module d'alumine ($MA = Al_2O_3 / Fe_2O_3$) et le rapport C_3S/C_2S , que la composition chimique des clinkers varie peu comparativement à la variation de la pente. Cependant, la tendance observée est celle prédite par Duda [59], où la broyabilité augmente surtout avec l'augmentation du rapport C_3S/C_2S .

Tableau 15. Valeurs des pentes obtenues lors des essais de broyage

Date	$m = P \times \Omega$
Déc 1996	547
Oct 1997	305
Juil 1998	400
Nov 1998	457

6.2 Propriétés d'hydratation de quelques ciments en présence d'AM et de PNS

Les résultats présentés dans cette section concernent uniquement les ciments qui ont été produits pour permettre d'abaisser la demande en eau, tout en maintenant une ouvrabilité

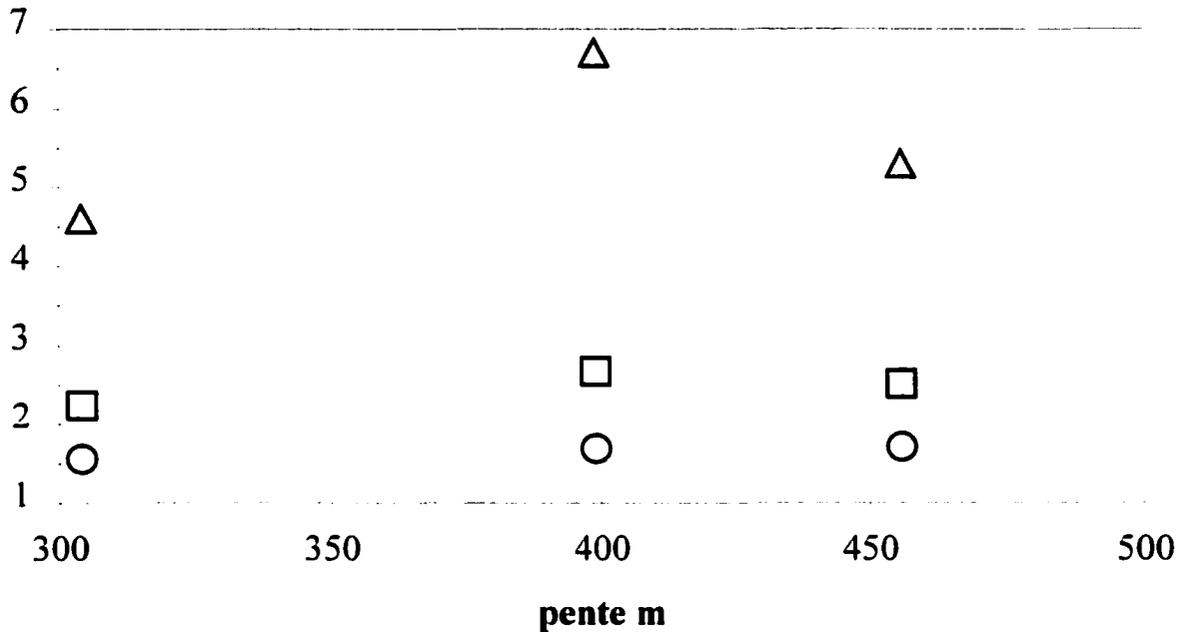


Figure 85. Quelques caractéristiques des clinkers en fonction de la pente m (Δ : C₃S/C₂S; □ : MS; ○ : MA).

adéquate de la pâte; Ces ciments sont obtenus avec les formulations contenant le PNS. Deux séries de ciments enrichis en PNS ont été obtenues, une à la campagne d'essais d'octobre 1997, et une à la campagne de novembre 1998. La présentation des résultats est subdivisée en deux parties, la première sur les mortiers et bétons fabriqués à partir de ces ciments, et la deuxième sur coulis de ciment. La composition chimique des ciments est donnée au tableau 16.

6.2.1 Résultats sur mortiers et bétons

6.2.1.1 Résultats sur mortiers

La fabrication d'un mortier, selon la norme ASTM C 109, consiste à mélanger une partie de ciment à 2,75 parties de sable, et la quantité d'eau ajoutée est ajustée afin de permettre un

Tableau 16. Composition chimique des ciments enrichis de PNS.

	Ciments d'octobre 1997					Ciments de novembre 1998	
	0,0%	0,2%	0,4%	0,6%	0,8%	0,0%	0,8%
SiO ₂	18,63	18,92	18,78	18,66	18,60	19,59	19,33
Al ₂ O ₃	5,04	5,05	5,03	5,01	4,95	4,82	4,83
Fe ₂ O ₃	3,23	3,11	3,10	3,09	3,02	2,96	2,96
CaO	61,13	61,05	60,80	60,55	60,37	61,86	61,40
MgO	2,25	2,22	2,21	2,20	2,19	2,40	2,40
SO ₃	3,95	4,17	4,23	4,18	4,62	3,66	4,01
Alc. Éq.	0,93	0,94	0,96	0,97	0,98	0,92	1,02
K ₂ O	1,10	1,09	1,10	1,09	1,06	1,02	1,03
Na ₂ O	0,20	0,22	0,24	0,25	0,28	0,25	0,34
Mn ₂ O ₃	---	---	---	---	---	0,06	0,06
TiO ₂	0,23	0,23	0,23	0,23	0,23	0,21	0,21
P ₂ O ₅	---	---	---	---	---	0,15	0,15
CaO libre	0,63	0,60	0,56	0,66	0,67	1,00	0,99
P.A.F.	3,29	3,26	3,27	3,46	3,47	2,82	3,26

étalement de 110 ± 5 %, (210 ± 5 mm) de la pâte. Le test d'étalement doit être conforme à la norme ASTM C 230. Les résistances en compression des mortiers fabriqués à partir des ciments obtenus durant les essais d'octobre 1997 en usine sont présentées au tableau 17. On constate tout d'abord que la finesse Blaine est semblable pour tous les ciments, soit environ $400 \text{ m}^2/\text{kg}$. Les résultats des essais mécaniques sur les cubes de mortier sont intéressants puisqu'ils sont obtenus à étalement similaire. Le résultat principal est l'abaissement de la teneur en eau des pâtes avec l'augmentation du dosage de PNS, le rapport E/C passant de 0,5 dans le cas du ciment de référence à 0,38 pour le ciment contenant 0,8% de PNS. Cet abaissement du rapport E/C se répercute directement par l'augmentation des résistances en compression des cubes de mortiers. On observe le même effet réducteur d'eau avec les ciments obtenus à la campagne d'essais de novembre 1998, tel que montré au tableau 18. Toutefois, la réduction d'eau est moins importante qu'avec les ciments d'octobre 1997. Cette différence de comportement peut être attribuable à la différence de réactivité des ciments, la composition chimique étant différente.

Tableau 17. Propriétés physiques et mécaniques des mortiers de ciment d'octobre 1997 en fonction de leur teneur en PNS.

	+0,0%	+ 0,2%	+ 0,4%	+0,6%	+0,8%
Finesse Blaine (/ m ² kg ⁻¹)	405	394	402	392	391
Rapport E/C	0,5	0,46	0,45	0,42	0,38
Résistance mécanique (/ Mpa)					
1 jour	16,5	19,2	20,0	21,1	23,3
3 jours	27,2	29,7	31,7	34,3	36,4
7 jours	31,4	33,4	35,7	37,7	42,4
28 jours	36,6	38,2	39,5	45,2	50,3

Tableau 18. Propriétés physiques et mécaniques des mortiers de ciment de novembre 1998 en fonction de leur teneur en PNS.

	+0.0%	+ 0,8%
Finesse Blaine (/ m ² kg ⁻¹)	384	388
Rapport E/C	0,485	0,44
Résistance mécanique (/ Mpa)		
1 jour	14,5	20,6
3 jours	25,0	36,2
7 jours	29,6	41,1
28 jours	36,6	49,1

6.2.1.2 Résultats sur bétons

Les résistances mécaniques (ASTM C 39) et l'affaissement (ASTM C 143) sur bétons ont également été mesurés pour les mêmes ciments contenant le PNS. Les tableaux 19 et 20 présentent ces résultats. En ce qui concerne la diminution de la teneur en eau avec l'accroissement de la teneur en PNS, on observe la même tendance sur bétons que dans le cas des mortiers. Dans le cas des ciments contenant 0,8% de PNS, les résistances en compression des cylindres de béton excèdent même amplement 50 MPa, après 28 jours de mûrissement, que ce soit avec les ciments fabriqués en octobre 1997 ou avec ceux de novembre 1998.

Les résultats d'affaissement sur béton, présentés au tableau 21 montrent que l'insertion du PNS dans le ciment à l'étape du broyage ou dans l'eau de gâchage conduit à une ouvrabilité similaire, bien que dans l'ensemble, l'affaissement soit légèrement supérieur lorsque le PNS est ajouté dans l'eau de gâchage. Les pertes d'affaissement sont également comparables entre elles, peu importe le mode d'introduction du PNS

Tableau 19. Résistances mécaniques des bétons fabriqués avec les ciments d'octobre 1997.

[PNS]	0,0%	0,2%	0,4%	0,6%	0,8%
Rapport E/C	0,50	0,46	0,45	0,42	0,38
Résistance mécanique (/ MPa)					
1 jour	19,4	14,7	28,0	14,0	22,3
3 jours	28,4	34,7	42,6	42,4	47,6
56 jours	40,1	44,4	52,8	51,5*	53,2*

* cylindres cassés à 28 jours.

Tableau 20. Propriétés des bétons fabriqués avec les ciments de novembre 1998.

[PNS]	0,0%	0,8%
Rapport E/C	0,42	0,36
Affaissement 10 min	115 mm	110 mm
Affaissement 70 min	110 mm	90 mm
Résistance mécanique (/ MPa)		
1 jour	14,8	27,3
3 jours	31,5	45,4
28 jours	35,5	55,9

Tableau 21. Affaissement (mm) sur béton des ciments co-broyés avec PNS

Temps(/min)	10	30	45	60	75	90
0,2%	150	100	90	90	80	60
gâchage	130	90	80	70	60	60
0,4%	150	110	80	70	70	50
gâchage	180	150	100	90	70	60
0,6%	170	110	100	90	70	60
gâchage	190	170	140	110	90	70
0,8%	190	160	120	110	90	70
gâchage	180	160	110	90	70	70

Gâchage : Béton fabriqué avec l'équivalent de PNS ajouté dans l'eau de gâchage.

6.2.2 Résultats sur coulis

Des thermogrammes ont été obtenus par calorimétrie isopéribole sur des coulis de ciments broyés en octobre 1997 et contenant du PNS. Les figures 86 et 87 montrent ces thermogrammes pour les ciments contenant 0,2% et 0,8% de PNS ajouté lors du broyage ou dans l'eau de gâchage. En comparant le flux de chaleur libérée en fonction du temps d'hydratation, on constate que le ciment co-broyé avec le PNS accuse un léger retard comparativement au ciment dont le PNS est ajouté dans l'eau de gâchage. Dans les deux cas, soit 0,2% ou 0,8% de PNS, il semble même qu'on puisse attribuer ce retard au deuxième pic d'hydratation, attribué à l'hydratation du C_3A en ettringite, pour lequel on observe un épaulement plus long entre le premier pic et le deuxième pic. La quantité de chaleur libérée après 23 heures d'hydratation est semblable pour les deux ciments contenant 0,2% de PNS, soit 277 J/g (co-broyé) et 268 J/g (gâchage) et elle diffère de façon plus importante pour les ciments contenant 0,8% de PNS, avec 253 J/g (co-broyé) et 220 J/g (gâchage).

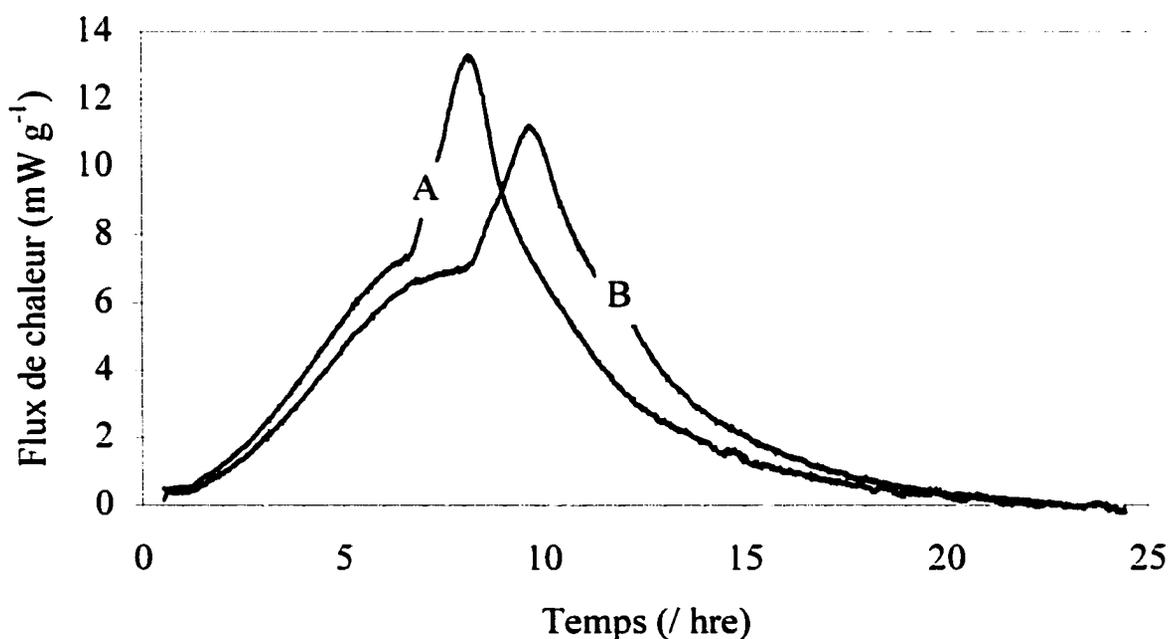


Figure 86. Flux de chaleur du ciment co-broyé avec 0,2% de PNS (B) comparé à celui du ciment avec 0,2% de PNS dans l'eau de gâchage (A) (E/C = 0,45).

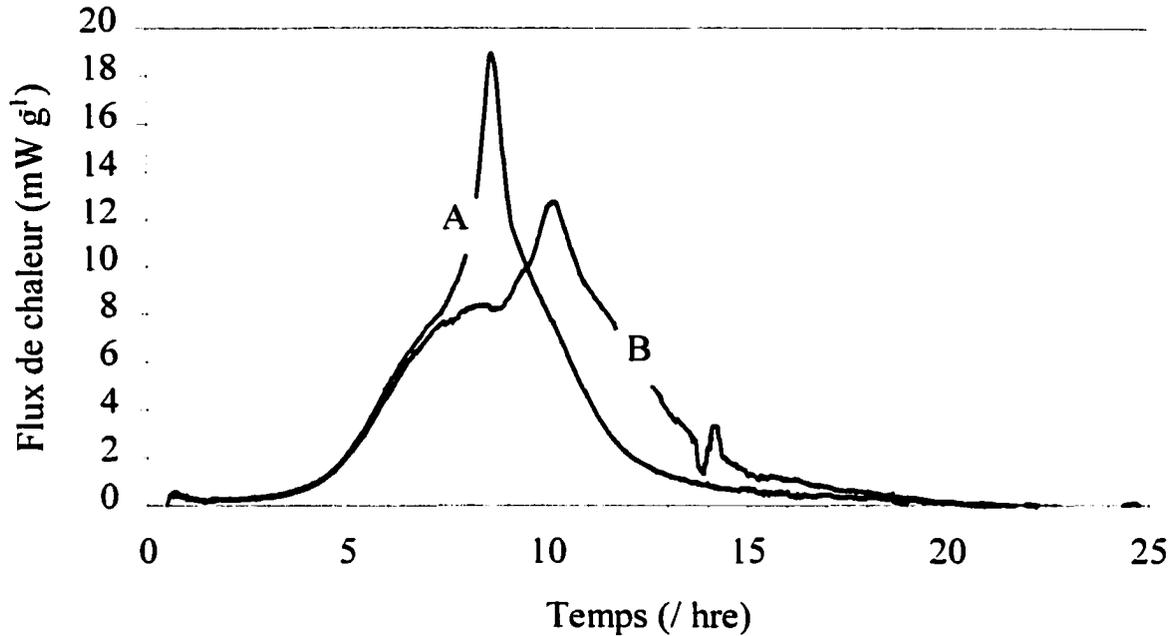


Figure 87. Flux de chaleur du ciment co-broyé avec 0,8% de PNS (B) comparé à celui du ciment avec 0,8% de PNS dans l'eau de gâchage (A) (E/C = 0,35).

En émettant l'hypothèse que les conditions de broyage soient telles que le PNS puisse fortement s'adsorber à la surface du ciment, nous avons voulu vérifier si on retrouve la même quantité de PNS dans la solution de la pâte par rapport à un ciment pour lequel le PNS est ajouté au gâchage. La figure 88 montre que la concentration à l'équilibre du PNS en solution (pour le ciment co-broyé avec 0,8% PNS en novembre 1998) au cours de l'hydratation se situe entre celle du ciment référence contenant 0,8% et 0,65% de PNS ajouté dans l'eau de gâchage. Selon ces résultats, au cours du broyage, le PNS s'adsorbe suffisamment fortement à la surface pour inhiber partiellement sa désorption en solution. Les résultats de rhéologie sur béton montrent aussi que l'affaissement du béton avec le ciment co-broyé est légèrement inférieur à celui du béton de référence avec PNS ajouté à l'eau de gâchage, mais ces écarts ne sont toutefois pas très importants. La proximité du PNS près des sites actifs, dû à son adsorption à la surface du ciment, pourrait compenser la diminution du PNS en solution.

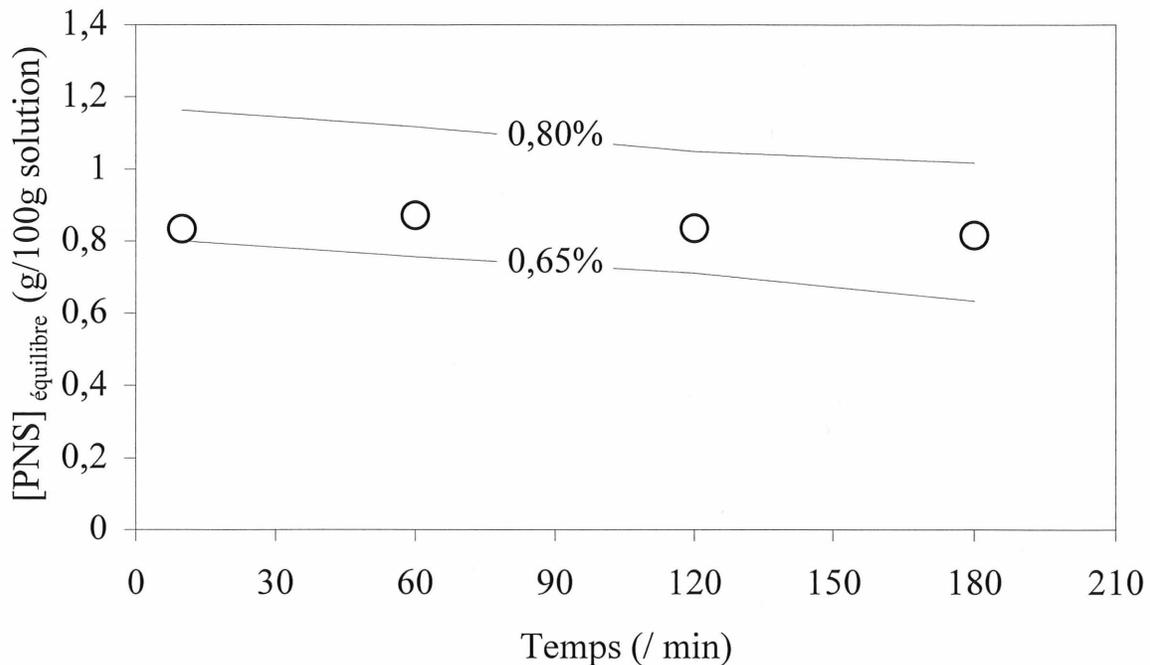


Figure 88. Concentration à l'équilibre du PNS en solution du ciment co-broyé avec PNS 0,8%, (o) comparativement aux concentrations à l'équilibre pour les ciments de référence avec 0,8% et 0,65% de PNS ajouté à l'eau de gâchage.

6.2.3 Détermination de la teneur en PNS dans les ciments

L'analyse par spectroscopie ultraviolet (UV) du PNS contenu dans une poudre de ciment ou dans une pâte durcie (mortier ou béton) s'avère difficile pour plusieurs raisons. La première est reliée à la présence du fer dans le ciment, qui, lors de la dissolution dans une solution acide, forme les ions Fe^{+3} qui interfèrent avec le spectre du PNS. La seconde est causée par la silice insoluble, résiduelle de la digestion acide du ciment, qui adsorbe une partie importante du PNS. La méthode d'analyse mise au point comporte essentiellement les deux étapes suivantes: (1) la réduction de l'espèce Fe^{3+} en solution, et (2) la dissolution de la silice insoluble avec l'acide hydrofluorique (HF). La méthode utilisée se résume ainsi:

- dissolution de 1 à 2 g de ciment dans 50 ml de HCl 5%. Chauffer environ 15 minutes;

- réduction du Fe^{3+} en solution avec une solution de SnCl_2 (Chauffer à ébullition 5g $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ dans 100 ml HCl 5%, avec un petit morceau d'étain métallique, jusqu'à l'obtention d'une solution limpide). Ne pas mettre d'excès, (au point de virage, la solution passe de jaune à transparent);
- dissolution de la silice avec l'acide hydrofluorique (attention utiliser la verrerie en Nalgen ou Teflon);
- dilution de la solution et enregistrement du spectre UV.

Le tableau 22 montre la teneur en PNS des ciments. Dans l'ensemble, les teneurs en PNS que nous avons introduites en usine correspondent aux teneurs mesurées dans le ciment.

Tableau 22. Teneur en PNS dans les ciments

	Ciments d'octobre 1997				Ciments de novembre 1998
	0,2%	0,4%	0,6%	0,8%	0,8%
moyenne	0,25	0,46	0,5	0,79	0,79
écart-type	0,03	0,04	0,1	0,04	0,01

CHAPITRE 7

DISCUSSION

Au cours de ce travail, nous avons obtenu des résultats à la fois au laboratoire et en usine qui, dans l'ensemble, touchent plusieurs aspects de la problématique du broyage en présence d'agents de mouture. Dans ce chapitre, nous voulons développer plus en détail le mécanisme d'action des agents de mouture ainsi que les aspects physico-chimiques importants de leur interaction avec la surface du solide.

7.1 Mécanisme d'action des agents de mouture

Le mécanisme d'action d'un agent de mouture se définit par la modification d'une ou de plusieurs propriétés d'un matériau qui permet un broyage plus efficace de celui-ci. Dans ce travail, les résultats de broyage au laboratoire et à l'usine montrent qu'il existe une bonne corrélation entre la fluidité des poudres et l'efficacité de broyage. Au laboratoire, nous avons toujours obtenu une corrélation directe entre l'aspect fluide de la poudre et l'augmentation de la finesse, et les résultats obtenus à l'usine confirment également cette tendance, avec la mesure d'un indice de fluidité élevé pour une efficacité de broyage élevée (figure 83). Les résultats sur la fluidité, présentés au chapitre 4, montrent également que cette propriété est très sensible à la structure chimique des agents de mouture. En ce sens, nos résultats appuient ceux d'autres auteurs, mais il reste maintenant à identifier ce en quoi la fluidité de la poudre améliore l'efficacité de broyage.

Une meilleure fluidité de la poudre, qui origine d'une meilleure dispersion à sec des particules, diminue la tendance à l'adhésion de la poudre sur les boulets et les parois du broyeur. Il en résulte de meilleurs impacts des boulets sur les particules, d'où l'augmentation de l'efficacité de broyage [5, 20, 37, 60, 61]. Plus spécifique au broyage en continu, le temps de rétention

de la poudre dans le broyeur diminue lorsque l'efficacité de broyage augmente, tel que mesuré par Mardulier [20]. Bien que nous n'ayons pas mesuré le temps de rétention de la poudre dans le broyeur, il est cependant possible de faire le lien avec nos résultats d'usine. Au chapitre 6, nos résultats de broyage montrent une relation linéaire entre la finesse et l'inverse du débit de particules D à la sortie du broyeur (figures 68-71), pour laquelle la pente est proportionnelle au produit de l'énergie (W) de broyage avec l'efficacité (Ω) du broyage. Comme la masse à l'intérieur du broyeur est proportionnelle au débit D de particules, et que l'énergie de broyage (W) est proportionnelle au temps de rétention (τ) de la poudre ($W = P \tau$), nous obtenons que la pente est proportionnelle au produit $\tau \Omega = \text{constante}$. Il apparaît alors que dans nos conditions d'expérience, le temps de rétention est inversement relié à l'efficacité de broyage Ω . avec un temps de rétention petit lorsque l'efficacité est grande et un temps de rétention élevé lorsque l'efficacité de broyage est faible. C'est le même résultat qui est obtenu par Mardulier.

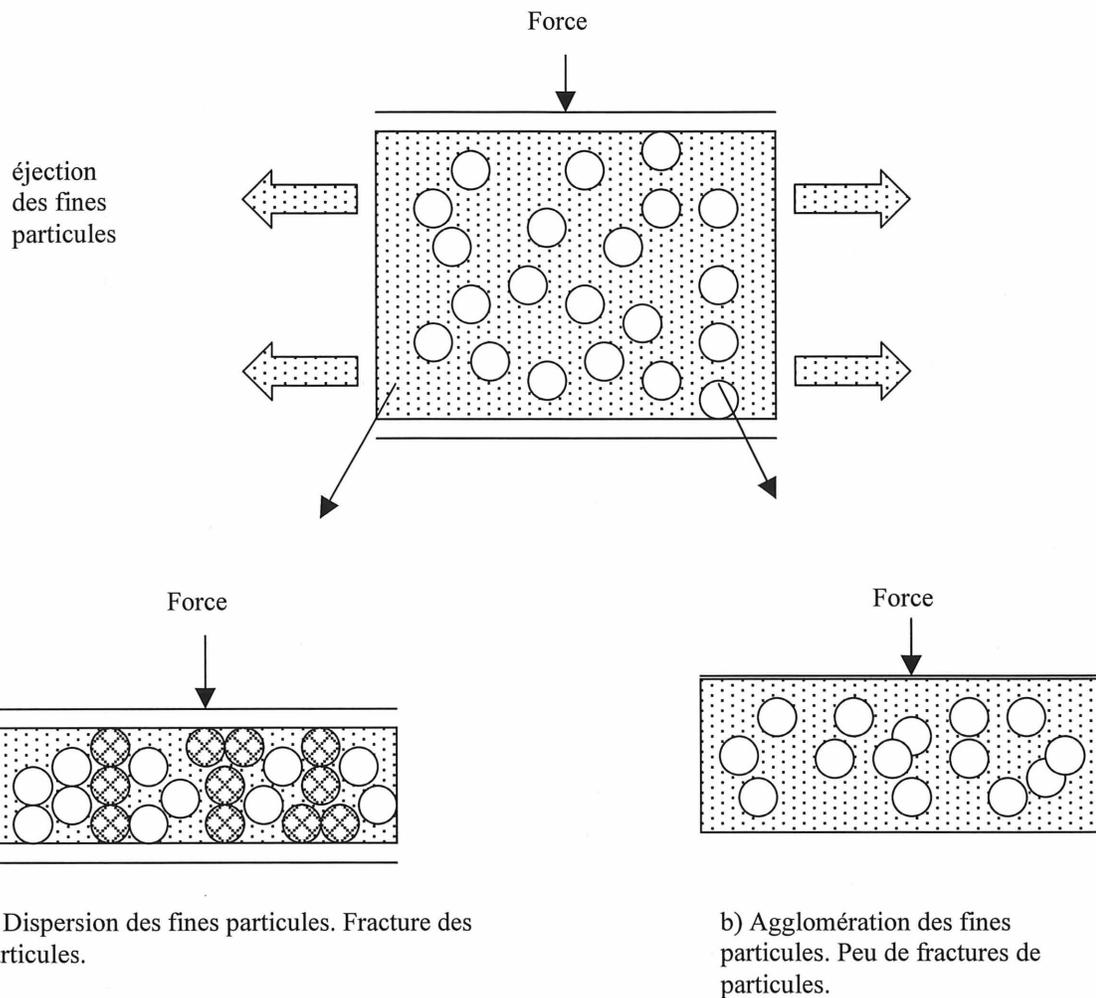
L'influence du temps de rétention sur l'efficacité de broyage est illustrée par les résultats qui montrent que la variation du débit (D) à la sortie du broyeur est concomitante et proportionnelle à la variation de la production de fines particules (F), que ce soit pour l'augmentation (figure 74) ou la diminution (figure 75) de l'efficacité de broyage. Si on suppose que le temps de rétention est le facteur clé pour expliquer l'augmentation de la production de fines particules, alors, au changement d'un agent de mouture plus efficace, le temps de rétention de la poudre diminue, ce qui laisse supposer que le broyeur aura tendance à se «vider» de son contenu, et on s'attend à ce que le débit à la sortie augmente, du moins momentanément. Ce n'est pas ce qui est observé à la figure 74. La production de fines particules augmente pendant que le débit diminue, ce qui suggère plutôt que la finesse de la poudre augmente momentanément et qu'il y a effectivement plus de fines à la sortie du broyeur, et que par conséquent, il y a moins de particules grossières qui retournent à l'entrée du broyeur. Dans ce cas, les résultats suggèrent que la variation du temps de rétention est alors une conséquence de la variation de la masse à l'intérieur du broyeur plutôt qu'une cause à l'augmentation de l'efficacité de broyage. Aussi, sachant que les débits d'entrée et de sortie du broyeur sont constants (après transition d'agent de mouture), on s'attend à ce que si la masse

diminue, le temps de rétention diminue pour maintenir le système à l'équilibre.

Ces résultats montrent qu'il y a une grande similitude entre l'efficacité de broyage en usine et en laboratoire (broyage par «batch»), où le temps de rétention est fixe. La figure 18, du chapitre 3, illustre bien ce qui se passe lorsqu'on ajoute un bon agent de mouture pour le broyage. Pour une masse de clinker constante et pour un temps de broyage fixe, la finesse de la poudre est augmentée, c'est-à-dire qu'il y a plus de particules passant le tamis 63 μm . À ce résultat s'ajoute les observations suivantes :

- l'aspect fluide de la poudre contenant l'agent de mouture : l'indice de fluidité augmente d'environ 650% par rapport à la poudre broyée sans agent de mouture;
- l'inspection visuelle de la cellule de broyage montre que l'adhésion aux boulets et aux parois est pratiquement inexistante dans le cas de la poudre broyée avec agent de mouture, contrairement à l'adhésion importante généralement observée dans le cas de la poudre seule, et qui augmente à des temps longs de broyage où la finesse de la poudre devient plus élevée.

Ces résultats suggèrent que l'effet principal d'un agent de mouture est de permettre l'utilisation optimale de la cellule de broyage : les particules de clinker ne sont pas écartées de la zone de broyage dû à leur adhésion aux parois du broyeur et aux boulets. Aussi, les impacts des boulets sont plus efficaces pour appliquer les contraintes nécessaires à la fracture des particules. Le schéma de la figure 89 illustre ce mécanisme. Lors de l'application de la contrainte sur un ensemble de particules, la fluidité de la poudre permet d'éjecter hors du volume de compression les fines particules, et l'impact s'exerce principalement sur les particules de taille grossière qui ne sont pas éjectées du volume de compression (figure 89 a). Lorsque la fluidité de la poudre n'est pas élevée, les fines particules ne sont pas éjectées du volume de compression et absorbent l'impact du boulet, en augmentant la surface de contact entre le boulet et les particules (figure 89 b). La qualité de la dispersion des fines particules peut se répercuter sur l'efficacité de broyage de plusieurs façons :



**Figure 89. Dispersion des fines particules lors d'un impact : a) dispersion adéquate
b) dispersion inadéquate.**

- la dispersion est adéquate, et les particules sont soumises aux impacts des boulets de façon presque individuelle, et ce continuellement puisque les particules demeurent dans la zone efficace de broyage;
- la dispersion est inadéquate, ce qui diminue l'efficacité des impacts de boulets, mais aussi, par la formation d'agglomérats de particules, celles-ci sont partiellement retirées de la zone de broyage, ce qui diminue la fréquence des impacts.

7.2 Physico–chimie des agents de mouture

L'abaissement de l'énergie de surface du solide par les agents de mouture lors du broyage est à la base des théories pour expliquer leur mode d'action. La relation suivante exprime la variation de l'énergie de surface (γ) d'un solide en équilibre avec un gaz, soit

$$-\Delta\gamma = \frac{RT}{\Sigma} \int n d \ln P = \frac{RT}{\Sigma} n_m \ln(1 + bP) \quad [7.1]$$

où R est la constante des gaz, T la température absolue, Σ la surface spécifique du solide, n la quantité de molécules adsorbées en équilibre à la pression P du gaz, n_m représente la quantité de molécules pour former une monocouche et b est relié à l'énergie d'adsorption [51]. Pour obtenir l'équation 7.1, nous avons dû utiliser l'équation de Langmuir, pour relier la quantité de molécules adsorbées (n) à la pression de vapeur (P). Un agent de mouture adsorbé à la surface du ciment n'est jamais à l'équilibre avec sa pression de vapeur, puisque lors du broyage, il y a un courant d'air imposé dans le broyeur. Ce déséquilibre force la désorption de l'agent de mouture de la surface du ciment, et la réduction de l'énergie de surface s'en trouve compromise. On peut considérer alors deux conditions que doivent remplir les agents de mouture pour être efficaces :

- une pression de vapeur faible à la température d'environ 150°C. Les produits présentant des températures d'ébullition élevées seront favorisés;
- la désorption deviendra moins importante si les agents de mouture s'adsorbent fortement à la surface (chimisorption).

En ce qui concerne les essais au laboratoire, la désorption des produits de faible température d'ébullition a été systématiquement constatée, du moins qualitativement, à cause de l'odeur des produits qui se dégage lors du broyage. Les résultats de désorption des agents de mouture obtenus par ATG, aux figures 42 et 43, appuient aussi ces observations. Nous croyons que c'est la raison pour laquelle les glycols de faibles masses molaires, tel PG et DPG, ne sont pas aussi efficaces à l'usine, où la température est généralement élevée, comparativement à leur efficacité observée au laboratoire.

Les résultats de fluidité de la poudre nous suggèrent que la structure chimique des molécules joue un rôle important quant à l'efficacité des agents de mouture. Tout d'abord, il y a la fonction chimique hydroxyle (OH), qui, lorsqu'elle est présente sur une molécule, diminue la capacitance des poudres et annule la conductivité électrique. C'est particulièrement vrai avec les glycols et les aminoalcools (figures 24, 27 et 29; tableaux 5 et 7). Ces résultats suggèrent que ces molécules ont une bonne affinité avec la surface du clinker, dont les sites réactifs (surtout Ca^{2+} , SiO_4^{4-} et O^{2-}) sont certainement compatibles avec le groupement (OH). D'ailleurs, Jeknavorian *et al.* [56] proposent que ces produits forment des sels très peu volatils à la surface du ciment. Aussi, ces molécules possèdent à la fois le caractère polaire (OH , NH_x) et le caractère hydrophobe $(\text{CH}_x)_n$. Pour comprendre un peu plus l'importance de la fonctionnalité chimique des molécules dans le processus de dispersion des particules, il faut considérer la nature des forces en présence qui régissent l'intensité des interactions entre elles. Selon Visser [62, 63], les interactions de van der Waals, la condensation capillaire et les forces électrostatiques sont les trois types de forces responsables de l'adhésion des particules entre elles, dans une atmosphère gazeuse (comme l'air), pour des particules non magnétiques. L'interaction électrostatique naît de la tribo-électrification (chargement électrique par friction ou par attrition) des particules ou de la formation d'une différence de potentiel apparaissant entre deux particules de nature différente (fonction de travail différente) [64, 65]. La tribo-électrification d'une particule de rayon R, chargée Q, donne lieu à la force coulombique (d'adhésion) F_C suivante avec une particule non chargée

$$F_C = \frac{Q^2 \left[1 - \frac{H}{(R^2 + H^2)^{1/2}} \right]}{16\pi\epsilon_0 H^2} \quad [7.2]$$

où H est la distance séparant les deux particules et ϵ_0 la permittivité du vide [66]. Dans le cas de particules de nature différente, ou d'une particule et une paroi métallique, la force d'interaction F_w est décrite par

$$F_w = \pi \epsilon_0 \frac{R (\Delta U)^2}{H} \quad [7.3]$$

où ΔU est la différence de potentiel apparaissant entre les deux matériaux en contact.

Le phénomène d'interaction électrostatique n'est pas complètement compris pour les matériaux non métalliques, mais il arrive que les particules chargées adhèrent fortement sur les surfaces métalliques, en particulier lorsque la résistivité électrique de la poudre est élevée [66]. Afin d'éliminer la tribo-électrification, il suffit de rendre l'atmosphère suffisamment humide de sorte que la force coulombienne devient nulle, par déchargement des particules. Cette pratique est courante chez les cimentiers qui ajoutent de l'eau en petite quantité lors du broyage. De plus, nous avons effectivement observé une adhésion assez forte des fines particules à la surface du verre ou encore sur les parois métallique du broyeur, mais seulement en présence d'un bon agent de mouture pour lequel nous avons effectivement observé une résistivité électrique élevée des poudres (chapitre 4). L'interaction électrostatique n'est probablement pas responsable de l'augmentation de la fluidité de la poudre, puisque c'est lorsque la résistivité électrique de la poudre est élevée que l'efficacité de broyage est optimale, et c'est dans ces conditions que l'interaction coulombique devient importante, de sorte qu'on devrait observer une cohésion des particules plus élevée, ce qui est contraire à ce qui est observé expérimentalement.

La contribution des forces de van der Waals, F_{vdw} , est toujours attractive dans l'air, et, dans le cas d'une particule interagissant avec une surface, elle s'exprime par

$$F_{vdw} = - \frac{A R}{6 H^2} \quad [7.4]$$

où R est le rayon des particules, H la distance de séparation et A la constante de Hamaker du matériau [67]. Dans le cas de deux sphères, on remplace R par $(R_1^{-1} + R_2^{-1})^{-1}$ où R_1 et R_2 sont les rayons respectifs des deux sphères. La constante de Hamaker varie peu selon la nature de la phase condensée et vaut environ $0,4-4 \times 10^{-19}$ J (ex. : quartz fondu : $\sim 0,6 \times 10^{-19}$ J, mica :

$1,0 \times 10^{-19}$ J, alumine : $1,4 \times 10^{-19}$ J, éthanol : $0,4 \times 10^{-19}$ J, glycol : $0,6 \times 10^{-19}$ J, glycérol : $0,7 \times 10^{-19}$ J) [49].

La force de van der Waals est très sensible à la distance de séparation des particules H , et la rugosité de la surface peut influencer ce facteur. Une grande rugosité diminuera la force d'interaction, à moins que celle-ci augmente la surface de contact entre les particules [63]. Moothedath et Ahluwalia [49] proposent d'ailleurs que l'adsorption des agents de mouture en surface augmente la distance entre les particules, ce qui favorise une meilleure dispersion des particules.

En atmosphère humide, la condensation capillaire de l'eau à la surface des particules peut donner lieu à une interaction importante entre celles-ci. À une humidité relative supérieure à 65%, la force capillaire F_{cap} entre deux particules de rayon R s'exprime de la façon suivante [67]:

$$F_{cap} = 2\pi R \gamma \cos \theta \quad [7.5]$$

où γ représente la tension de surface de l'eau (73 mJ m^{-2} à 20°C) et θ est l'angle de contact du volume d'eau avec la surface. Dans le cas de deux sphères, l'interaction capillaire est du même ordre de grandeur que la force de van der Waals, tel qu'illustré à la figure 90, qui, pour des particules de taille micrométrique, sont beaucoup plus importantes que la force de gravité. De même que pour la force de van der Waals, la force capillaire diminue en augmentant la rugosité macroscopique de la surface, en donnant lieu à plusieurs petits points de contact auxquels on peut attribuer de petits cercles de rayons R_1 et R_2 ($R_1 + R_2 < R$), ce qui diminue la surface de contact entre la sphère et le plan comme le montre la figure 91.

En ce qui concerne la force de van der Waals, la distance de séparation H doit dépendre du volume de la molécule adsorbée. La figure 47, qui illustre l'indice de fluidité en fonction du nombre d'atomes de carbone d'un acide carboxylique linéaire, montre que la fluidité

augmente pour un nombre de carbone passant de 2 à 4, mais demeure constante pour les nombres de 4 à 10, avec un indice de fluidité bien inférieur à celui du TEA. À la figure 48, on constate que l'indice de fluidité (à 0,1%) est très petit pour l'éthanolamine (EA), et il augmente considérablement pour les molécules plus volumineuses comme triéthanolamine (TEA), N-Methyl diéthanolamine (MDEA), diisopropanolamine (DiPA) et triisopropanolamine (TiPA). Toutefois, la dispersion est meilleure avec MDEA et DiPA, des molécules plus petites que leurs homologues TEA et TiPA respectifs. À la figure 49, l'indice de fluidité diminue pour la série PG, DPG, TPG et PPG400, le meilleur indice de fluidité étant obtenu avec la plus petite molécule (PG, 1,2-propylène glycol). À la lumière des résultats de fluidité, il ne semble pas y avoir de corrélation directe entre le volume d'une molécule et son pouvoir dispersant, ce qui suggère que l'augmentation de la distance entre les particules par l'agent de mouture contribue peu à la dispersion. De toute façon, on s'attend à ce que la rugosité de la surface annule complètement la portée de ce phénomène.

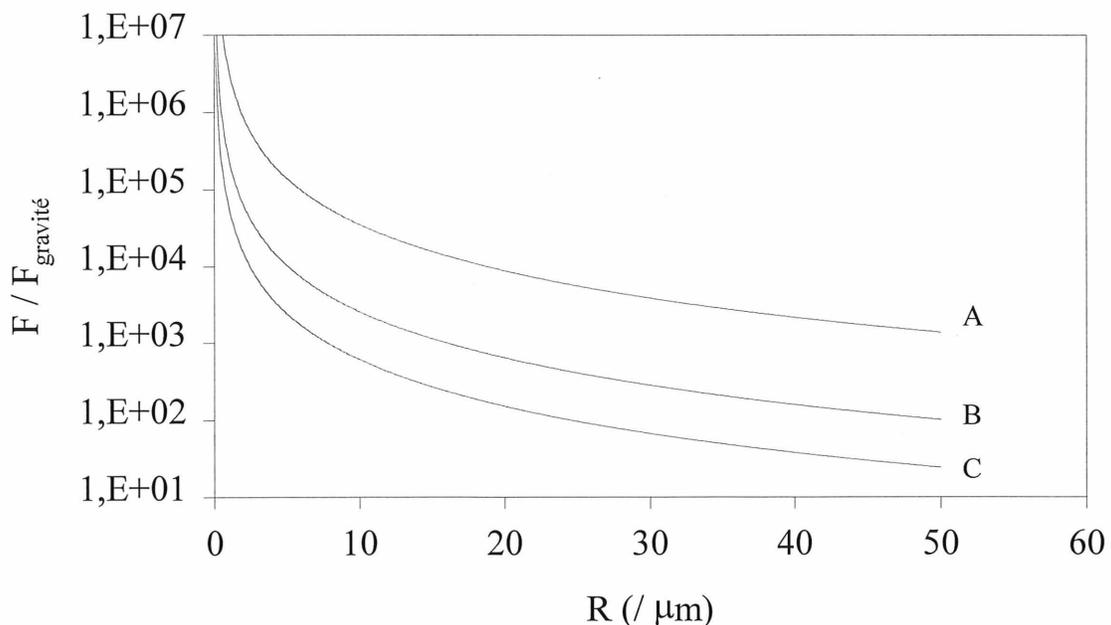


Figure 90. Intensité relative des forces de van der Waals (B) et capillaire (A : $\theta = 0^\circ$; C : $\theta = 89^\circ$) par rapport à la force de gravité ($H = 0,5 \text{ nm}$).

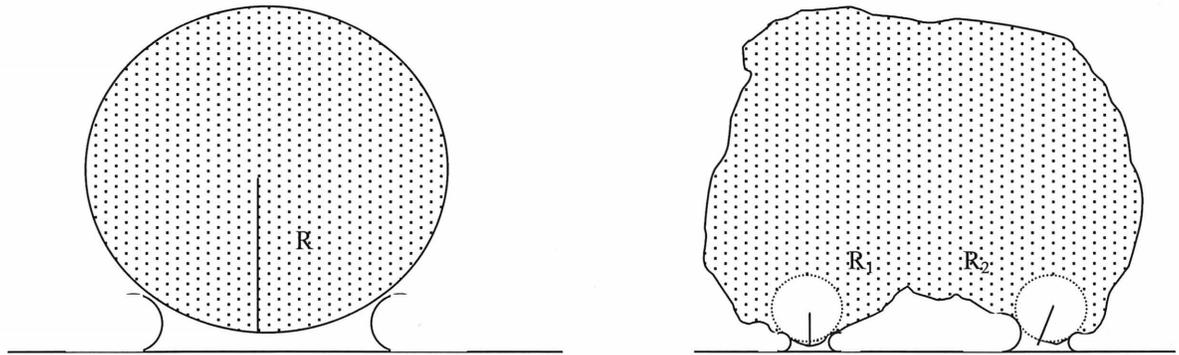


Figure 91. Diminution de la surface de contact en fonction de la rugosité de la surface (où $R_1 + R_2 < R$).

L'influence des agents de mouture peut toutefois être beaucoup plus importante dans le cas de la condensation capillaire. C'est d'ailleurs une constatation admise chez les cimentiers qu'il y a moins de problèmes d'adhésion aux parois et aux boulets l'hiver, lorsque l'humidité relative de l'air est plus faible, que durant la période d'été. Dans ce cas, un bon agent de mouture doit augmenter l'angle de contact de l'eau avec la surface, à un angle supérieur à 90° pour avoir un effet significatif sur la force d'adhésion, comme le montre l'équation 7.5. On peut alors mieux comprendre pourquoi la structure chimique est importante. Un agent de mouture doit avoir une affinité similaire ou supérieure à celle de l'eau avec la surface du ciment, ce qui est possible avec la fonction hydroxyle (OH) sur les molécules, et d'autre part, le caractère hydrophobe de la molécule est également important pour augmenter l'angle de contact de l'eau avec la surface. Ces deux critères sont présents pour les molécules ayant une des deux structures chimiques de la figure 54. Aussi, comme l'illustre la figure 92, il pourrait y avoir un autre avantage à une coexistence d'un film hydrophobe à un film d'eau à la surface du clinker. On voit que l'augmentation de l'angle de contact fait apparaître une contrainte mécanique perpendiculaire à la surface, d'une amplitude $\gamma \sin\theta$. Cette contrainte est suffisante pour engendrer des déformations élastiques et plastiques à la surface du matériau, puisqu'elle s'applique sur une surface très petite [67, 68], ce qui pourrait faciliter l'initiation et la

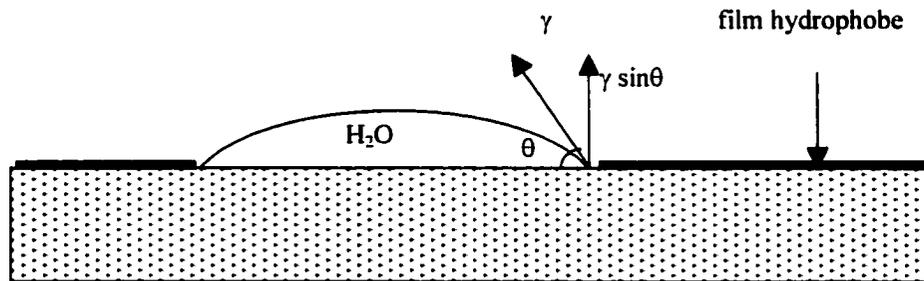


Figure 92. Apparition d'une contrainte mécanique verticale $\gamma \sin\theta$ à la surface du matériau, suite à l'augmentation de l'angle de contact θ .

propagation des fissures lors du broyage. Aussi, la présence de l'eau adsorbée en petite quantité à la surface d'une particule permet à celle-ci de glisser sur les autres particules dû à l'énergie interfaciale élevée entre l'eau et la surface rendue hydrophobe par les agents de mouture.

On peut mieux comprendre maintenant pourquoi la dispersion des particules, et le rendement des agents de mouture par le fait même, dépend tellement des conditions journalières de broyage. Lorsque l'humidité relative est trop faible, les interactions électrostatiques deviennent suffisamment importantes pour causer une augmentation de l'agglomération des particules. On peut diminuer ces interactions électrostatiques par ajout d'eau, mais en contrepartie, la condensation capillaire est favorisée. L'utilisation d'un agent de mouture augmente l'angle de contact et diminue ainsi la condensation capillaire de l'eau à la surface des particules. De plus, par l'augmentation de l'angle de contact de l'eau à la surface de la particule, un stress mécanique supplémentaire d'amplitude $\gamma \sin\theta$ est induit à la surface du matériau, ce qui peut favoriser l'initiation et la propagation des fissures sous impact.

CONCLUSION

Les travaux présentés dans cette thèse ajoutent aux connaissances sur les agents de mouture utilisés pour le broyage du ciment dans l'industrie cimentière. Tout d'abord, les molécules permettant d'augmenter l'efficacité de broyage du ciment ont une structure chimique caractéristique, comportant une partie polaire (OH, NH_x) et une partie hydrophobe, impliquant des groupements aliphatiques (CH₂)_n et CH₃, sur les molécules efficaces. Les meilleurs exemples de molécules sont basés sur la structure du glycol (HOCH(R₁)CH(R₂)OH), où R₁ et R₂ peuvent représenter H, CH₃, CH₂CH₃, et sur la structure de l'aminoalcool, (HOCH(R₁)CH₂)_nNH_{3-n} où R₁ représente H, CH₃, CH₂CH₃. Ces molécules permettent d'augmenter considérablement la fluidité à sec des poudres de ciment, ce qui influence directement l'efficacité de broyage, que ce soit à l'échelle du laboratoire ou à l'échelle industrielle.

L'augmentation de la fluidité à sec de la poudre de ciment permet d'utiliser de façon optimale la zone active à l'intérieur de la cellule de broyage, c'est-à-dire que les particules sont continuellement soumises à l'action broyante des boulets, puisqu'elles ne s'agglomèrent pas sur ceux-ci ainsi que sur les parois du broyeur. Aussi, en diminuant la tendance à l'agglomération des particules, l'effet de coussinement des boulets («ball coating») diminue et l'efficacité des impacts entre les boulets et les particules s'en trouve améliorée. Cette désagglomération des particules est aussi de nature à favoriser le broyage par attrition. Plus spécifique au broyage en usine (broyage avec recirculation), nous avons mis en évidence que dans nos conditions d'expérience, le temps de rétention de la poudre à l'intérieur du broyeur est inversement proportionnel à l'efficacité de broyage, et que sa variation est conséquente à la variation de l'efficacité de broyage.

Du point de vue physico-chimique, les agents de mouture contribuent à diminuer les interactions entre les particules, dont l'intensité dépend des forces de van der Waals, des

interactions électrostatiques et des forces capillaires. Nous avons vu que la dispersion des particules ne dépend que faiblement des interactions électrostatiques puisque les agents de mouture augmentent la résistivité électrique de la poudre et que, dans ces conditions, l'agglomération devrait être maximale, ce qui n'est pas observé expérimentalement, puisque la fluidité de la poudre augmente en leur présence. Par la formation d'un film hydrophobe à la surface des particules, les agents de mouture inhibent la condensation capillaire de l'eau à la surface des particules, du moins partiellement, ce qui entraîne une diminution importante de l'adhésion entre les particules.

Pour qu'ils soient efficaces, la température d'ébullition des agents de mouture doit être élevée, principalement pour le broyage à l'usine où la température à l'intérieur du broyeur peut atteindre 150 °C.

Les agents de mouture, malgré leur faible dosage, influencent la cinétique d'hydratation du ciment. Tout d'abord, la molécule TEA utilisé communément comme agent de mouture diminue effectivement l'aire d'étalement des coulis, de même qu'elle accélère la cinétique d'hydratation à dosage inférieur à 0,05% mais la diminue à dosage supérieur. Un effet accélérateur de la cinétique d'hydratation a également été observé avec les produits de la même famille que TEA, soit MDEA, DiPA et particulièrement TiPA pour lequel on a observé une augmentation de 13% de la chaleur dégagée après 22 heures d'hydratation, lorsque dosé à 0,075%, par rapport au ciment sans adjuvant.

Afin d'améliorer les propriétés rhéologiques et mécaniques des mortiers et bétons, il faut introduire une grande quantité de superplastifiant comparativement au dosage usuel d'agents de mouture. Nos résultats montrent qu'à 0,2% en PNS, l'efficacité de l'agent de mouture n'est pas affectée par la présence du PNS, et que celui-ci a un effet favorable sur l'étalement et sur les résistances mécaniques. A dosages plus élevés, l'efficacité de broyage est cependant diminuée, et les propriétés de la pâte sont comparables, que le PNS soit introduit à l'étape du broyage ou directement dans l'eau de gâchage

BIBLIOGRAPHIE

1. R.G. BLEZARD *dans* Lea's chemistry of cement and concrete, *édité par* Peter C. Hewlett, 4^e édition, John Wiley and Sons, New York, N.Y., 1998, Chap.1.
2. C.D. LAURENCE, *ibid* 1. Chap. 9.
3. H.G. HELLERBROCK et H. MATHIAK *dans* Process Technology of cement manufacture, VDZ-Kongress '93, Bauverlag GmbH, Wiesbaden, Berlin, 1995, Chap. 5.
4. S. N. GHOSH, Progress in cement and concrete, *édité par* S. N. Ghosh, New Delhi : ABI Books, Pvt, 1991, vol. 2.
5. F. MASSAZZA et M. TESTOLIN, *Il cemento*, 2, 73 (1980).
6. U.S. Pat. 3615785, Cement grinding and pack set inhibitor (1968).
7. U.S. Pat. 4204877, Cement grinding aid and set retarder (1979).
8. U.S. Pat. 4375987, Additive combination for hydraulic cement compositions (1981).
9. U.S. Pat. 5076851, Mixed gypsumless Portland cement (1990).
10. U.S. Pat. 4711401, Method of grinding a hydraulic cement (1987).
11. U.S. Pat. 4491480, Grinding aid and mineral mixture containing it (1983).
12. U.S. Pat. 4547223, Cement-shrinkage-reducing agent and cement composition (1982).
13. U.S. Pat. 5125976, Method of milling the Portland clinker for production of gypsumless Portland cements (1990).
14. U.S. Pat. 5429675, Grinding aid composition and cement product (1994).
15. U.S. Pat. 4373956, Additive for hydraulic cement mixes (1981).
16. U.S. Pat. 4473405, Admixture for hydraulic cement (1983).
17. U.S. Pat. 4401472, Hydraulic cement mixes and processes for improving hydraulic cement mixes (1982).
18. E. GARTNER et D. MYERS, *J. Am. Ceram. Soc.* 76, 1521 (1993).
19. U.S. Pat. 5348583, Hydraulic cement set-accelarating admixtures incorporating glycols (1993).
20. F. J. MARDULIER, *ASTM* 61, 1078 (1961).

21. W. H. DUDA, Cement–data–book, 3^e édition, Bauverlag GmbH, Wiesbaden ,1985, Chap.15.
22. C. ORR, Particulate technology, MacMillan, New York, 1966.
23. H. F. W. TAYLOR, Cement chemistry, 2^e édition, Thomas Telford Publishing, London, 1997, Chap. 1.
24. J. P. MÉRIC, 7^e Congrès international de la chimie des ciments, Paris, Chap. I–4, 1 (1980).
25. H. HORNAIN et M. REGOURD, 7^e Congrès international de la chimie des ciments, Paris, Chap. I–4, 354 (1980).
26. I. MAKI, T. TANIOKA, S. ITO et K. FUKUDA, Cem. Concr. Res., 24, 497 (1994).
27. G. R. GOUDA, Cem. Concr. Res., 9 (2), 209 (1979).
28. G. FRIGIONE, F. ZENONE et M.V. ESPOSITO, Cem. Concr. Res., 13, 483 (1983).
29. B. SCHEUBEL et H.J. BALZER, ZKG, 36 (11), 624 (1983)
30. C. LEGRAND, *dans* Le béton hydraulique : connaissance et pratique, Presses de l'École nationale des ponts et chaussées, édité par R. Sauterey et J. Baron, Paris, 1982, p. 102.
31. J.M. SAUTERAY, J.P. BAÏLON et J. MASOUNAVE, Des matériaux. Éditions de l'École polytechnique de Montréal, Montréal, 1986, Chap. 4.
32. D. BROEK, The practical use of fracture mechanics. Dordrecht, Kluwer Academic Publishers, Boston, 1989.
33. H. EL–SHALL, P. SOMASUNDARAN, Powder technol., 38, 275 (1984).
34. K. SCHOENERT, H. UMHAUER et W. KLEMM, Proc. 2nd Intern. conf. on fracture, Brighton, Chapman and Hall, avril 1969.
35. P.A. REHBINDER, Physik, 72, 191 (1931).
36. A.R.C. WESTWOOD et D.L. GOLDHEIM, J. Appl. Phys., 39, 3401 (1968).
37. H. RUMPF, Powder technol., 7, 145 (1973).
38. J.K. BEDDOW, Particulate science and technology, Chemical Pub. Co., New York, 1980.
39. L. OPOCZKI, Powder technol., 17, 1 (1977).
40. F.C. BOND, Mining Engineering, 484 (1952).
41. T. ALLEN, Particle size measurement, 5^e édition, Chapman et Hall, London, New York, 1997, vol. 1.

42. E.M. PURCELL, *Électricité et magnétisme*, Colin, Paris, 1973, p. 97.
43. G. DELMON, R. FAURE, B. de GASQUET, G. GIRAUD et J.P. CLERC, *Powder technol.*, 86, 149 (1996).
44. L.G. AUSTIN et V.K. BHATIA, *Powder technol.*, 5, 261 (1971).
45. L.G. AUSTIN et P. BAGGA, *Powder technol.*, 28, 83 (1981).
46. J.L. ANJIER et D.F.G. MARTEN, *Light met. conf. proc.*, 199 (1982).
47. S. VEESLER, R. BOISTELLE, J.M. LAMERANT et G. PHILIPPONNEAU, *Powder technol.*, 75, 49 (1993).
48. L.M. POPPLEWELL et M. PELEG, *Powder technol.*, 58, 145 (1989).
49. S.K. MOOTHEDATH et S.C. AHLUWALIA, *Powder technol.*, 71, 229 (1992).
50. *Ibid 31*, Chap. 9.
51. A.W. ADAMSON, *Physical chemistry of surfaces*, 5^e édition, Wiley and Sons, New York, 1990, p.596.
52. W.W. WENDLANDT, *Thermal analysis*, 3^e édition, Wiley, New York, 1986.
53. R. ZAMOJKA, Communication personnelle.
54. S. BUDAVARI, *The Merck Index*, 12^e édition, Whitehouse Station, N.J., 1996.
55. R.M. MULLINS, dans *Kirk–Othmer encyclopedia of chemical technology*, 3^e édition, Wiley, New York, 1978. Vol 1 p. 946.
56. A.A. JEKNAVORIAN, E.F. BARRY et F. SERAFIN, *Cem. Concr. Res.*, 28, 1335 (1998).
57. I. ODLER, *ibid 1*, Chap. 6.
58. V.S. RAMACHANDRAN, *Cem. Concr. Res.*, 6, 623 (1976).
59. *Idem 21*, Chap. 10.
60. W. SCHEIBE, B. HOFFMANN et H. DOMBROWE, *Cem. Concr. Res.*, 4, 289 (1974).
61. H.M. von SEEBACH, *ZKG*, 22 (5), 202 (1969).
62. J. VISSER, dans *Surface and colloid sciences*, édité par E. Matijevic, Wiley, New York, 1976, Vol 8, p.3.
63. J. VISSER, *Powder Technol.*, 58, 1 (1989).
64. E.M. LIFSHITZ, *Sov. Phys.*, 2, 73 (1956).
65. H. KRUPP, *Advan. Colloid Interf. Sci.*, 1, 111 (1969).

66. A.G. BAILEY, Powder Technol., 37, 71 (1984).

67. J.N. ISRAELACHVILI, Intermolecular and Surface Forces, Academic Press, 2^{ième} ed., 1992.

68. M.E.R. SHANAHAN et P.G. de GENNES, C.R. Acad. Sc. Paris, Ser II, 302 (8), 517 (1986).

ANNEXE 1

Composition chimique et minéralogique des clinkers

La composition chimique des clinkers est donnée au tableau A1.1 et la composition potentielle de Bogue (composition minéralogique) est donnée au tableau A1.2.

Tableau A1.1 Composition chimique de tous les clinkers

	(III) juil. 1995	(IV) déc. 1996	(V) oct.1997	(VI) juill. 1998	(VII) oct. 1998	(VIII) nov. 1998
SiO ₂	21,47	20,89	20,35	21,09	20,82	20,83
Al ₂ O ₃	5,23	5,10	5,52	4,95	5,36	5,20
Fe ₂ O ₃	4,66	4,27	3,55	2,93	3,23	3,05
CaO	63,50	64,74	63,95	65,86	64,29	64,94
MgO	2,33	2,71	2,41	2,55	2,74	2,56
SO ₃	0,77	0,89	1,31	1,09	1,21	1,05
K ₂ O	1,01	0,92	1,16	0,97	1,11	1,08
Na ₂ O	0,28	0,23	0,20	0,30	0,29	0,26
TiO ₂	0,25	0,24	0,25	0,23	0,22	0,22
P ₂ O ₅	-	-	-	0,16	0,15	0,16
CaO libre	0,46	0,81	0,56	0,71	0,76	1,42
Mn ₂ O ₃	-	-	-	0,07	0,06	0,06
Alcalis eq,	0,95	0,84	0,97	0,93	1,01	0,97

Alcalis eq. = Na₂O + 0,658 K₂O

Note : Les valeurs sont données en pourcentage.

Tableau A1.2 Composition potentielle de Bogue des clinkers

	(III) juil. 1995	(IV) déc, 1996	(V) oct,1997	(VI) juill, 1998	(VII) oct. 1998	(VIII) nov, 1998
C ₃ S	51	62	60	67	59	64
C ₂ S	23	13	13	10	15	12
C ₃ A	6	6	9	8	9	9
C ₄ AF	14	13	11	9	10	9
C ₃ S + C ₂ S	74	75	73	77	74	76
C ₃ S / C ₂ S	2,2	4,8	4,6	6,7	3,9	5,3
C ₃ A + C ₄ AF	20	19	20	17	19	18
C ₃ A / C ₄ AF	0,4	0,5	0,8	0,9	0,9	1
(C ₃ S+C ₂ S)/ (C ₃ A+C ₄ AF)	3,7	3,9	3,7	4,5	3,9	4,2
LSF	91,61	96,22	97,19	98,58	96,36	97,75
MS	2,17	2,23	2,24	2,68	2,42	2,52
MA	1,12	1,19	1,56	1,69	1,66	1,71
(DS)*	0,63	0,82	1,05	0,90	0,92	0,84

Quelques définitions [23] :

–Degré de sulfatation DS = $SO_3 / (1,292 Na_2O + 0,85 K_2O)$

–Module de silice MS = $SiO_2 / (Al_2O_3 + Fe_2O_3)$

–Module d'alumine MA = Al_2O_3 / Fe_2O_3

–Facteur de saturation de la chaux (LSF) = $CaO / (2,8SiO_2 + 1,2Al_2O_3 + 0,65 Fe_2O_3)$

Une valeur LSF de 1,0 ou plus indique que la chaux est présente à l'équilibre à la température de clinkerisation, et peut persister par la suite. Les valeurs typiques pour les clinkers modernes sont situées entre 0,92 et 0,98.

ANNEXE 2

PARAMÈTRES DE BROYAGE

Cette annexe contient les données supplémentaires qui ont été mesurées lors des essais d'évaluation des agents de mouture.

Tableau A2 Paramètres de broyage lors des essais en usine

Produits	dosage	alimentation	Température courroie	Finesse Blaine	Packset	R% recirculation (-45 µm)
	%	Tonnes/hre	°C	m ² /kg	Demi-tour	%
Déc. 1996	0,065	33	80	426	8	171
HEA-2	0,11	33	56	438	32	319
ED	0,08	33	75	428	45	250
TED	0,11	33	75	429	22	249
TE	0,11	33	60	424	11	125
Oct. 1997	0,062	36,9	72	397	16	374
	0,1	37,2	—	378	4	155
	0,1	36,6	83	380	6	278
TED	0,1	37	—	374	7	220
	0,1	32	75	401	8	212
TEM						
T(LF-2)D	0,071	37	78	405	8	179
TM	0,74	37	71	391	3	285
	0,6	37	58	392	4	256
HEA-2	0,4	37	71	402	4	218
+DISAL(s)	0,2	37	68	378	4	155
	0,2	37,3	—	397	4	195
+DISAL(l)						

Tableau A2 (suite)

Produits	dosage	alimentation	Température courroie	Finesse Blaine	Packset	R% recirculation (-45 µm)
	%	Tonnes/hre	°C	m ² /kg	Demi-tour	%
Juil. 1998						
	0,05	36,3	90	406	4	102
	0,045	37,3	95	—	—	171
HEA-2	0,02	37	91	410	19	301
CBA	<0,04	>40	76	392	5	204
PG	0,03	37	82	418	40	152
	0,05	37	90	469	10	96
	0,14	39	86	429	13	314
TEA	<0,02	>40	76	392	5	204
	0,024	37	82	404	5	68
	0,007					
TEA	0,015	38	84	394	8	109
+DPG	0,02					
TEA	0,014	37	98	438	15	85
+DPG	0,023	37	110	431	12	149
DPG	0,03	37	82	416	5	77
Oct. 1998						
	0,086	37	72	415	7	52
	0,049	37	72	416	5	37
	0,03	37	70	407	5	44
HEA-2	0,015					
DPG	0,026	37	64	412	5	40
TEA	0,015					
TEA	0,026					
+DPG	0,05	37	72	384	4	50
TEA						
+DPG						
+diisoNS						

Tableau A2 (suite)

Produits	dosage	alimentation	Température courroie	Finesse Blaine	Packset	R% recirculation (-45 µm)
	%	Tonnes/hre	°C	m ² /kg	Demi-tour	%
Nov. 1998	0,063	37	—	365	10	181
HEA-2	0,04	37	96	397	54	150
MPDIOL	0,053	37	58	415	6	92
TEG	0,018					
TEA	0,023	37	60	384	4	56
+DPG	0,018					
TEA	0,032					
+DPG	>0,7	37	—	425	3	66
+GAMA	0,018					
TEA	0,023					
+DPG	0,7	37	66	388	3	48
+DISAL(s)						

ANNEXE 3

EFFICACITÉ DU SÉPARATEUR

Le broyeur à boulets en circuit fermé, schématisé à la figure 67 (chapitre 6), est caractérisé par un débit de particules à la sortie du broyeur (D), le débit de particules à la sortie fin du séparateur (F) et le débit de retour grossier du séparateur (G). La conservation de la masse oblige l'égalité $D = G + F$. Par tamisage humide, on détermine pour chaque échantillon le pourcentage de particules passant le tamis 45 μm , désigné A, B et C pour les débits de matière D, G et F respectivement. La quantité de particules passant le tamis 45 μm est également conservée, avec l'égalité $AD = BG + CF$ [21].

On définit le pourcentage de recirculation sur 45 μm R par le rapport du retour grossier G sur la production fin F, $R = G / F$, qui s'exprime avec les données de tamisage selon l'équation suivante, soit

$$R = \frac{G}{F} = \frac{(C - A)}{(A - B)}$$

L'efficacité du séparateur de particules, S, défini par $S = CF / AD$, s'exprime quant à elle par

$$S = \frac{C F}{A D} = \frac{C (A - B)}{A (C - B)}$$

Le rapport de fines particules passant 45 μm contenues dans le retour grossier (BG) sur la quantité de fines particules contenues à la production fin (CF) s'exprime simplement par BR/C .