

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE
MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR
ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE

UNIVERSITE CONSTANTINE I
FACULTE DES SCIENCES EXACTES
DEPARTEMENT DE CHIMIE

N° d'ordre :
Série :

MEMOIRE

PRESENTE EN VUE DE L'OBTENTION DU DIPLOME DE :

MAGISTER en CHIMIE

Option : CHIMIE ANALYTIQUE ET PHYSIQUE

***SYNTHESE ET CARACTERISATION DE SILICATES DE
CALCIUM HYDRATES (C.S.H) HYBRIDES***

Par

BENGUEDOUAR AFEFF

Devant le jury :

Président	: Mr. K. DJEBBAR	Professeur	Université Constantine I
Rapporteur	: Mme. S. BENSAAD	Professeur	Université Constantine I
Examineur	: Mr. C. MOUATS	Professeur	Université Constantine I
Examineur	: Mr A.BOULKAMEH	Professeur	Université Constantine I

Soutenu le : / /2013

Dédicace

Au terme de ce travail je tiens à remercier mes parents : SAÏD et ZOUBIDA pour les efforts qu'ils ont consentis tout au long de ma vie par leur chaleureuse affection ainsi que mes frères et sœurs.

Je dédie ce modeste travail à mon mari MERROUCHE MOUSTAFA et ma belle famille, à mon fils ABDARRAHMENE.

Je tiens quand même à donner une mention spéciale à mes amies.

Remerciement

Le travail qui a fait l'objet de ce mémoire a été réalisé à la cimenterie de Hama Bouziane au niveau du département contrôle qualité.

J'adresse mes remerciements à Madame S. Bensaad, Professeur à l'Université de Constantine, d'abord pour la confiance qu'elle m'a accordée en m'accueillant dans son laboratoire. Je lui exprime toute ma reconnaissance pour son aide précieuse, ses conseils et ses encouragements.

J'adresse, de même, mes sincères remerciements à Monsieur K.DJEBBAR, Professeur à l'Université de Constantine et qui m'a fait l'honneur d'accepter de présider le jury de ce mémoire.

Je tiens à exprimer mes remerciements à Monsieur C. MOUATS, Professeur à l'Université de Constantine, d'avoir accepté de faire partie de ce jury.

Mes remerciements vont également à Monsieur A. BOULKAMEH, Professeur à l'Université Mentouri de Constantine, d'avoir accepté d'examiner ce travail.

J'adresse également mes remerciements à Monsieur HOUAM et Madame Z. KABOUCHE pour m'avoir accueilli dans leurs laboratoires afin de réaliser quelques étapes de ce travail.

TABLE DES MATIÈRES

Liste des figures	i
Liste des tableaux	iii
Introduction générale	1
Chapitre I : Généralités sur le ciment	3
I.1. Définition :	3
I.2. Historique :	3
I.3. Matières premières et ajouts :	5
I.4. Classification des ciments :	10
I.4.1 Classification des ciments en fonction de leur composition :	10
I.4.2 Classification des ciments en fonction de leur résistance normale :	11
I.5. Procédés de fabrication :	12
I.5.1. Principes et méthodes de fabrication :	12
I.5.2. Processus de fabrication de ciment :	14
I.5.2.1. Extraction :	14
I.5.2.2. Concassage :	15
I.5.2.3. Préparation du cru :	16
I.5.2.4. Broyage du cru :	17
I.5.2.5. Séparation :	18
I.5.2.6. Homogénéisation :	18
I.5.2.7. Zone de cuisson:	18
I.5.2.8. Broyage clinker :	20
I.5.2.9. Stockage, ensachage et expédition :	20
I.5.2.10. Les transporteurs :	20
I.6. Chimie du ciment :	21
I.6.1. Notations chimiques cimentières :	21
I.6.2. Le clinker :	21
I.6.2.1. Composition chimique du clinker :	21
I.6.2.2. Composition minéralogique du clinker :	23
I.6.3. Hydratation et prise du ciment Portland (CPA) :	24
I.6.3.1. Hydratation du C_3S :	24
I.6.2.2. Hydratation du C_2S :	25
I.6.2.1. Hydratation du C_3A :	26
I.6.2.2. Hydratation du C_4AF :	27
Chapitre II : Les polymères	30
II.1. Définition :	30
II.2. Historique :	30
II.3. Utilisation des polymères :	30
II.4. Classification des polymères :	31
II.4.1. Selon leur origine :	31
II.4.2. Selon la composition chimique de leur chaîne squelettique :	32
II.4.3. Selon leur masse moléculaire :	33

II.4.4. Selon le nombre de type d'unité répétitives :	33
II.4.5. Selon la régularité de l'enchaînement de motifs :	33
II.4.6. Selon leur propriétés thermomécaniques :	34
II.4.7. Selon l'architecture de leur chaîne :	34
II.4.8. Selon leur cristallinité :	35
II.5. Propriétés des polymères :	37
II.5.1. Propriétés thermiques :	37
II.5.2. Propriétés mécaniques, transition vitreuse :	37
II.5.3. Autres propriétés :	38
II.5.3.1. Propriétés optiques :	38
II.5.3.2. Propriétés électriques et électro-optiques:	38
II.5.3.2. Propriétés de protection physique et chimique :	39
II.6. Les molécules des polymères :	39
II.7. Microstructure des polymères associés :	41
II.7.1. Les additifs :	41
II.7.2. Les mousses de polymères :	41
II.7.3. Les polymères renforcés ou composites :	41
II.7.4. Les mélanges des polymères :	42
II.7.5. Les copolymères :	43
II.7.6. Les élastomères thermoplastiques :	44
II.8. Polyéthylène glycol :	44
II.7.1. Généralités :	44
II.7.2. Chimie des PEGs :	47
II.7.3. Modification des surfaces :	49
<u>Chapitre III : Les nanocomposites</u>	51
III.1. Silicates hydrates lamellaires :	51
III.1.1. Introduction :	51
III.1.2. Classification des silicates :	52
III.2. Phyllosilicates :	53
III.2.1. Généralités :	53
III.2.2. Structure générale :	54
III.2.2.1. Structure de base de la couche de silicium :	54
III.2.2.2. Structures de base de la couche octaédrique	55
III.2.3. De l'unité structurale au phyllosilicate :	56
III.2.4. Phyllosilicates 1:1	58
III.2.5. Phyllosilicates 2:1	60
III.2.6. Phyllosilicates 2:1:1	62
III.3. Silicates de calcium hydrates (C-S-H) :	64
III.3.1. Généralités :	64
III.3.2. Synthèse des C-S-H :	65
III.3.3. Microstructure des C-S-H :	66
III.4. Phyllosilicates hybrides :	68
III.4.1. Définition :	68
III.4.1.1. Matériaux composites et matériaux hybrides :	68
III.4.1.2. Hybrides interstratifiés et dispersés :	69
<u>Chapitre IV : Méthodes expérimentales</u>	71

IV.1. Caractérisation du C-S-H :	71
IV.1.1. Essais physiques	71
IV.1.1.1. Caractérisation du ciment :.....	71
α . Mesure de la finesse :.....	71
β . Tamisage Alpine :	73
IV.1.1.2. Caractérisation de la pâte:	74
α . Mesure de la consistance de la pâte :	74
β . Mesure des temps de prise :	77
δ . Détermination de la stabilité:	80
IV.1.1.3. Caractérisation du mortier:.....	82
α . Mesure des résistances à la compression et à la flexion (EN196-1) :.....	82
β . Résistance normale :.....	89
IV.1.2. Essais chimiques	90
IV.1.2.1. Par voie chimique classique :.....	90
- Détermination des pourcentages des éléments :	90
IV.1.2.2. Par fluorescence des RX:	98
- Préparation des perles :.....	98
- Préparation des pastilles :.....	99
<u>Chapitre V : Résultats et discussion</u>	101
V.1. Introduction :	101
V.2. Caractérisation des C-S-H :	102
V.2.1. Caractérisation physique des C-S-H	102
V.2.2. Caractérisation chimique des C-S-H	102
V.3. Fabrication des C-S-H hybrides :	103
V.3.1. Prétraitement du DMSO-C-S-H.....	103
V.3.2. Prétraitement du Na-C-S-H.....	103
V.3.3. Prétraitement du C-S-H organo-nanocomposite	104
V.3.4. Caractérisation chimique des C-S-H hybrides	105
V.3.5. Caractérisation physique des C-S-H hybrides.....	107
<u>Conclusion générale</u>	112
<u>Références bibliographiques</u>	113

Liste des figures

Figure I.1 : Grains de pouzzolane	7
Figure I.2 : Grain de gypse	8
Figure I.3 : Schéma représentatif des étapes de fabrication du ciment	13
Figure I.4 : Carrière d'extraction d'argile et de calcaire de Hamma Bouziane	14
Figure I.5 : concasseur situé au niveau de la carrière	16
Figure I.6 : Hall de préhomogénéisation	17
Figure I.7 : Broyeur	18
Figure I.8 : Le four rotatif	19
Figure I.9: Microscopie optique en lumière réfléchie sur section polie d'un clinker	24
Figure I.10: Fibres de CSH (MEB 1100 x) (Pâte de ciment à 7 j	25
Figure I.11: cristaux de portlandite (MEB 7000 x) (Pâte de ciment à 7 j	25
Figure I.12: Aiguilles d'ettringite (MEB)	26
Figure I.13 : Cristaux hexagonaux de Monosulfoaluminate (MEB 8000 x)	27
Figure I.14 : Représentation simplifiée de l'hydratation des grains de ciment	28
Figure II.1: Schéma d'une macromolécule ramifiée	40
Figure II.2: Schéma d'une macromolécule en réseau ou réticulée	40
Figure II.3: Mélange d'un thermoplastique et d'une résine polyépoxyde (microscopie électronique, cliché A. Boudet)	43
Figure II.4: Molécule de copolymère en peigne à trois composants	44
Figure II.5 : Fonctionnalisations possibles des PEGs	48

Figure II.6 : Diagramme illustrant les approches possibles pour modifier une surface avec des PEGs.....	50
....	
Figure III.1 : Classification des silicates.....	53
Figure III.2: Observation d'un phyllosilicate (montmorillonite) à différentes Échelles d'observation.....	54
.....	
Figure III.3 : Agencement des atomes dans la couche tétraédrique.....	55
Figure III.4 : Motifs hexagonaux dans la couche tétraédrique de silicium des minéraux phylliteux, vus selon un axe respectivement normal et parallèle à la maille primitive.....	55
.....	
Figure III.5 : Agencement des atomes dans la couche octaédrique.....	56
Figure III.6 : Les différents sous-groupes de phyllosilicates.....	58
Figure III.7 : Structure et maille primitive des phyllosilicates 1:1.....	58
Figure III.8 : Structure des phyllosilicates 2:1.....	60
Figure III.9 : Structure des phyllosilicates 2:1:1.....	63
Figure III.10 : Rapport Ca/Si dans les C-S-H en fonction de la concentration d'équilibre en Ca^{2+} dans la solution.....	66
Figure III.11 : Diffractogramme X d'un C-S-H de Ca/Si=0,83 obtenu par réaction Pouzzolanique.....	67
.....	
Figure III.12 : Structure des C-S-H sur différentes échelles d'observation.....	68
Figure III.13: Nanocomposite (a), hybride interstratifié (b), et hybride dispersé (c).....	69
Figure IV.1: Influence de la surface spécifique sur la résistance à la compression.....	72
Figure IV.2: Principe de fonctionnement de perméabilimètre de Blaine.....	73
Figure IV.3 : un malaxeur.....	75
Figure IV.4 : Appareil de Vicat muni de la sonde de	75

consistance.....	
Figure IV.5 : Evolution de la consistance d'une pate de ciment en fonction de E/C.....	77
Figure IV.6 : Appareil de Vicat muni de l'aiguille amovible.....	79
Figure IV.7: Appareil Lechatelier.....	81
Figure IV.8: Essai de stabilité avec l'appareil Lechatelier.....	82
Figure IV.9 : armoire climatique.....	85
Figure IV.10: Moule pour moulage des éprouvettes de mortier.....	85
Figure IV.11: Appareil à chocs.....	86
Figure IV.12 : Machine d'essai de résistance à la flexion.....	86
Figure IV.13 : Machine d'essai de résistance à la compression.....	87
Figure IV.14: Dispositif pour l'essai de résistance à la flexion.....	88
Figure IV.15: Dispositif de rupture en compression.....	88
Figure IV.16 : Perleuse.....	99
Figure IV.17 : Pastilleuse.....	99
Figure IV.18 : Analyseur des RX.....	100
Figure V.1 : variation des différents éléments par rapport au pourcentage du PEG 4000.....	105
Figure V.2 : variation de la MgO, Fe ₂ O ₃ , Al ₂ O ₃ , SO ₃ , Cl ⁻ , Na ₂ O, K ₂ O par rapport au pourcentage du PEG 4000.....	106
Figure V.3 : variation de la résistance en compression en fonction du pourcentage de PEG 4000.....	108
.....	
Figure V.4 : variation de la résistance en flexion en fonction du pourcentage de PEG4000.....	109
Figure V.5 : Action des superplastifiants - Défloculation des grains de ciment.....	110

Figure V.6 : modèle d'interactions entre la matrice cimentaire et un polymère lors de l'hydratation du ciment d'un mortier modifié latex.....

111

Liste des tableaux

Tableau I.1 : Teneur en fer dans les différents minerais de fer.....	9
Tableau I.2 : Désignation des différents types de ciment en fonction de leur composition.....	11
Tableau I.3 : Spécification et valeurs garanties en fonction de la classe.....	12
Tableau I.4 : Notations chimiques cimentières.....	21
Tableau.II.1 : Quelques exemples des biopolymères.....	31
Tableau.II.2 : Comparaison entre les polymères amorphes et les polymères semi-	36

cristallins.....

Tableau II.3 : Fonctionnalisation des PEGs pour une réaction covalente avec des groupements aminés.....	49
Tableau III.1 : Répartition des silicates dans l'écorce terrestre.....	51
Tableau III.2 : Classification des phyllosilicates 1 :1.....	59
Tableau III.3 : Classification des phyllosilicates 2 :1.....	61
Tableau III.4 : Classification des phyllosilicates 2 :1 :1.....	64
Tableau III.5 : Composition moyenne des ciments Portland.....	65
Tableau IV.1 : Opération pour déterminer la pâte normalisée.....	76
Tableau IV.2: Opération pour déterminer le mortier normal.....	83
Tableau V.1 : Répartition des utilisations des polymères par activités en Europe(2004).....	10 1
Tableau V.2: Répartition des utilisations des polymères dans le domaine de polymères pour la construction en Europe(2004).....	10 1
Tableau V.3 : Répartition des utilisations des polymères dans les matériaux de construction (2000).....	10 1
Tableau V.4: Analyses physiques du ciment.....	10 2
Tableau V.5 : Pourcentages des éléments chimiques du ciment.....	10 3
Tableau V.6 : Analyses chimiques du ciment.....	10 3
Tableau V.7: Spécifications physico-chimiques du C-S-H organo-nanocomposite.....	10 4
Tableau V.8 : Pourcentage des éléments dans le C-S-H hybride.....	10 5
Tableau V.9 : Variation de la résistance en compression en fonction du pourcentage de PEG 4000.....	10 7
Tableau V.10 : Variation de la résistance en flexion en fonction du pourcentage de PEG 4000.....	10

Introduction générale :

L'utilisation de liants remonte à l'antiquité. Les égyptiens avaient découvert un liant calcique, obtenu par cuisson de roches calcaires. La chaux vive produite était préalablement éteinte par de l'eau. Son durcissement s'effectuait par carbonatation à l'air. Plus tard les romains ont introduit des cendres volcaniques (la pouzzolane) à la chaux vive. Ce matériau durcissait à température ambiante par ajout d'eau. Il souffrit cependant de la concurrence de la chaux et de la brique et resta peu utilisé. C'est seulement au XIX^{ème} siècle qu'apparut le ciment que nous connaissons. Il doit son essor aux travaux de recherche et la mise au point du ciment artificiel par Louis Vicat. Actuellement, le ciment est présent dans la plus part des édifices, c'est le matériau de base pour la construction d'ouvrages de bâtiment et de génie civil. Il est devenu un matériau incontournable dans la construction. La production de l'industrie cimentière est directement liée à l'activité du secteur de la construction en général et est donc étroitement tributaire de la conjoncture économique générale.

Les polymères, appelés communément "matières plastiques", sont indissociables de notre environnement et de notre vie pratique. Ils se sont imposés dans tous les domaines de nos activités: des objets les plus banals jusqu'à des applications techniques sophistiquées, en passant par leur utilisation dans les produits d'hygiène ou alimentaires. Le plus souvent synthétiques, quelquefois naturels, ils doivent cet essor à leur large gamme de caractéristiques, durs, mous ou élastiques, transparents ou opaques, isolants et quelquefois conducteurs, plus ou moins résistants aux conditions agressives de leur usage, toujours légers. C'est la nature particulière de leurs molécules en forme de chaîne, ainsi que la variété des modes d'assemblage qu'elles adoptent, qui est à l'origine de cette diversité.

L'idée de combiner ces deux matériaux n'est pas récente. Elle a levé le voile sur la notion des matériaux composites.

Les nanocomposites forment une nouvelle classe des matériaux composites, qui sont remplies des particules de polymères, où au moins une dimension est dans l'échelle du nanomètre des particules dispersées. Les nanocomposites ont gagné rapidement un intérêt croissant grâce aux combinaisons de propriétés intéressantes qu'ils présentent. Dans cette catégorie de matériaux, les nanocomposites formés par la dispersion des polymères dans une matrice de ciment représentent un des types les plus importants car les nanocouches de silicates de calcium hydratés constituent des particules de renfort favorables pour atteindre un renforcement mécanique ou une formation de structure barrière qui réduit le transport diffusif de petites molécules pénétrantes (gaz ou vapeur).

Les propriétés mécaniques du ciment sont déterminées par les caractéristiques physiques et chimiques de ses constituants et donc sont étroitement liées au comportement et à la réaction de ses composants à des phénomènes aux niveaux micro et nano. Ainsi, une nano-modification du ciment et de ses hydrates pourrait avoir une incidence majeure sur les propriétés du ciment. En outre, l'utilisation d'adjuvants comme les polymères dans le ciment, est une pratique répandue. Une meilleure compréhension du type d'interactions entre ces adjuvants et les silicates de calcium hydratés (C-S-H) au niveau nano pourrait fournir de nouveaux aperçus de la performance des constituants du ciment aux niveaux micro et macro.

C'est dans ce contexte d'interaction entre molécules organiques (Polyéthylène glycol) et les silicates de calcium hydratés ou C.S.H (ciment) que s'inscrit cette étude sur la synthèse et la caractérisation de silicates de calcium hydratés (C.S.H) hybrides

Ce mémoire de Magister est divisé en deux parties, l'une théorique composée de trois chapitres et l'autre expérimentale qui en comporte deux. Dans la partie théorique Après l'introduction générale, les chapitres un, deux et trois sont consacrés à une étude bibliographique détaillée se rapportant d'une part au ciment (Principaux constituants de ciment et ajouts, Classification et Processus de fabrication du ciment), des polymères (utilisation et propriétés des polymères,) et d'autre part à la mise en œuvre des nanocomposites.

Dans la partie expérimentale, le chapitre quatre présente les méthodes de caractérisations Physiques : essais mécaniques de compression et de flexion ainsi que des essais chimiques : Par voie classique et par rayons X à fluorescence.

Enfin, dans le chapitre cinq, les résultats obtenus ont été présentés et discutés.

CHAPITRE I :

Généralités sur le ciment

I.1. Définition :

Le ciment est un liant hydraulique, c'est-à-dire une matière inorganique finement moulue qui, gâchée avec de l'eau, forme une pâte qui fait prise par suite de réaction et processus d'hydratation et qui après durcissement, conserve sa résistance et sa stabilité même sous l'eau [1].

Dans le langage courant, le terme de ciment peut être source de confusion lorsqu'il est utilisé pour désigner à la fois : [2]

- La poudre de ciment (par exemple telle qu'elle est commercialisée en sac).
- La pâte de ciment au moment de son gâchage à l'eau.
- Le produit obtenu après durcissement.

Dans tout ce qui suit, on distinguera ces différents états en appelant : [2]

- Ciment anhydre : (sans eau) la poudre de ciment avant son gâchage à l'eau.
- Ciment hydraté : les composés, insolubles dans l'eau, obtenus par combinaison chimique de l'eau avec le grain de ciment anhydre.
- Pâte fraîche de ciment : le mélange d'eau et de ciment anhydre avant que l'hydratation n'ait conduit à en faire un solide appelé pâte de ciment durcie. L'expression de : "pâte de ciment durcissant" sera utilisée pour désigner la pâte de ciment dans sa transformation d'un état plus ou moins fluide en un état solide.

I.2. Historique :

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

La recherche sur l'hydraulicité des chaux débuta à la fin du XVIIIe siècle pour aboutir vers 1840, à la fabrication des ciments modernes. Elle concernait les

chaux grasses, non hydrauliques, qui ne durcissent pas sous l'eau, les chaux hydrauliques qui durcissent même sous l'eau, les chaux éminemment hydrauliques (riches en argiles) qui se solidifient très rapidement, et les chaux limites (trop riches en argiles) qui se solidifient très rapidement puis se décomposent, si elles ne sont pas cuites au degré de fusion pâteuse [2].

En 1796, James Parker découvrit sur l'Île de Sheppey, en Grande Bretagne, le ciment prompt (une chaux éminemment hydraulique ou ciment naturel à prise rapide, cuit à 900 °C comme les chaux naturelles ordinaires) qu'il baptisa commercialement ciment romain. Ce ciment acquit par la suite, de 1820 à 1920 environ, une grande réputation. Il fut fabriqué dans toute l'Europe et servait à faire des moulages au gabarit, ou à fabriquer des pierres artificielles de ciment moulé. Au début du XIXe siècle, toute l'Europe s'active, la France surtout, pour ne rien devoir aux britanniques ni à la pouzzolane italienne. Et le français Louis Vicat découvrit en 1817 le principe d'hydraulicité des chaux (concernant la proportion d'argile et la température de cuisson) et publia ses travaux sans prendre de brevet. En 1824, le Britannique Joseph Aspdin déposa un brevet pour la fabrication d'une chaux hydraulique à prise rapide qu'il appela commercialement le ciment Portland, car la couleur de son produit ressemblait aux célèbres pierres des carrières de la péninsule de « Portland » situées en Manche. C'est un ciment similaire à ceux que décrit Vicat, encore que son brevet soit imprécis. Mais il fallut attendre 1840, et la découverte des principes d'hydraulicité des ciments lents (dits aujourd'hui ciments Portland) toujours par Louis Vicat (une cuisson à la température de fusion pâteuse soit 1 450 °C qui permet d'obtenir le clinker) pour voir une réelle fabrication de ces ciments modernes, et voir apparaître ensuite une architecture de béton coffré puis de béton armé.

La première usine de ciment a été créée par Dupont et Demarle en 1846 à Boulogne-sur-Mer. Le développement n'a pu se faire que grâce à l'apparition de matériel nouveaux, comme le four rotatif et le broyeur à boulets. Les procédés de fabrication se perfectionnèrent sans cesse, et le temps nécessaire à produire une tonne de clinker, constituant de base du ciment, est passé de quarante heures en 1870, à environ trois minutes actuellement [3,4].

I.3. Matières premières et ajouts :

On peut théoriquement fabriquer du ciment portland à partir de matériaux quelconques renfermant chaux, silice, alumine et fer.

En pratique, les possibilités sont beaucoup plus limitées car on est obligé de choisir, pour des raisons évidentes, des matières premières faciles à extraire, traiter, et combiner.

On peut utiliser aussi comme appoint des sous produits d'autres industries tels le laitier de hauts fourneaux ou les cendres des centrales thermiques [5].

On classe habituellement les matières premières naturelles en :

- Calcaire : plus de 80% de CaCO_3 .
- Eléments argilo- calcaires : de 40% à 80% de CaCO_3 .
- Argile : moins de 40% de CaCO_3 [5].

I-3-1 : Calcaire

Les calcaires peuvent être de pureté et de dureté variable, ils proviennent du dépôt de CaCO_3 contenu dans les eaux de mer ou des lacs, dépôts provoqués par précipitation chimique ou réalisé par l'intermédiaire d'organisme vivant (mollusques, algues).

Certains de ces dépôts soumis à une pression et à une température suffisante, ont donné des calcaires cristallins [5].

Les principales impuretés rencontrées dans les calcaires sont :

I-3-1-1 : la silice

Elle se présente sous plusieurs formes :

- Libre : elle ne peut se combiner et doit être éliminée si elle apparaît en nodules de silex ou de quartz, il peut en être autrement si elle se trouve finement divisée à l'état naturel et répartie dans la masse de calcaire.
- Combinée : divers éléments tel que le fer, la magnésie, l'alumine, la silice et l'alumine déjà combinée sous forme d'argile réagissent bien avec la chaux [5].

I-3-1-2 : la magnésie

La magnésie est un élément dangereux du fait de son expansion ultérieure possible au sein du ciment hydraté. Les calcaires ne doivent pas contenir plus de 5% de magnésie [5].

I-3-1-3 : le fer

Le fer rencontre le plus souvent sous forme d'oxyde Fe_2O_3 ou de pyrite Fe_2S (le maximum permis est de 2% dans ce dernier cas). Le fer joue un rôle utile de fondant [5].

I-3-1-3 : les alcalis

Tels que soude et potasse sont volatilisés au moment de la clinkérisation et se retrouvent surtout dans les poussières du four, lesquelles sont actuellement souvent recyclées. Les alcalis peuvent provoquer certaines difficultés au cours de la fabrication du ciment (formation d'anneaux dans le four, modification de certaines caractéristiques physique du ciment).

Les calcaires dits « purs » contiennent au moins 95% de $CaCO_3$ et les impuretés mentionnées ci-dessus jouent alors un rôle mineur [5].

I-3-2 : Elément argileux calcaires

Ils contiennent les éléments principaux nécessaires à la fabrication du ciment mais doivent être corrigés par des apports de calcaire ou d'argile afin de faire leur dosage.

Certains calcaires argileux renferment naturellement les divers constituants du ciment portland en proportion voulues. Ces « pierres à ciments » sont évidemment très rares [5].

I-3-3 : Argiles

Les argiles sont constituées essentiellement de silice, d'alumine et de fer et constituent par là même le complément indispensable du calcaire. Elles peuvent être classées de plusieurs manières. On distingue ainsi :

- les argiles résiduelles provenant de la décomposition sur place de roches existantes, du fait d'agents physico-chimiques.
- les argiles transportées et déposées sous l'effet des mers, des cours d'eau, des glaciers, du vent.

Du point de vue physico-chimique on peut classer les argiles en différents groupes :

- groupe kaolin : formule générale : $Al_2O_3 \cdot 2SiO_2 \cdot 2H_2O$.
- groupe halloysite : formule générale : $Al_2O_3 \cdot 2SiO_2 \cdot 4H_2O$.
- groupe montmorillonite : formule générale: $Al_2O_3 \cdot 4SiO_2 \cdot nH_2O$.
- groupe des minéraux argileux micacés : (ex : séricite).

- groupe des minéraux argileux magnésiens : (ex : sépiolite).

Les argiles utilisées en cimenterie sont des argiles communes qui peuvent être constituées par des mélanges des groupes énumérés. De plus les argiles résiduelles contiennent souvent des fragments des roches qui leur ont donné naissance et qui risquent de les rendre impropres à la fabrication du ciment (silex, quartz, sous forme de nodules, de sable,....etc.).

Là encore les impuretés telles que magnésie, soufre, soude, potasse, doivent être en quantité très limitée.

D'une manière générale, le coût de la préparation des matières premières croît avec le nombre de constituants à mélanger.

Il faut donc s'efforcer d'avoir un nombre de constituants aussi réduit que possible. Ces constituants doivent être faciles à broyer, peu coûteux à sécher s'il s'agit de voies humides et faciles à combiner lors de la clinkérisation [5].

Les principaux ajouts qui entre dans la correction de la matière première sont :

I-3-4 : La pouzzolane

La pouzzolane est une [roche](#) naturelle (fig.: I-1) constituée par des [scories](#) (projections) volcaniques [basaltiques](#) ou de composition proche. Elle possède une structure alvéolaire. La pouzzolane est généralement [rouge](#) ou [noire](#), avec toutes les teintes intermédiaires, exceptionnellement [grise](#).



Figure I.1 : Grains de pouzzolane [6,7].

Le terme « pouzzolane » vient du latin *pelvis puteolana*, désignant les sables de [Pouzzoles](#) ancienne [Dikearchie](#) (Cité de la Justice), [port italien](#) riche en [sable volcanique](#), situé au pied du [Vésuve](#) au [nord](#) du [golfe](#) de [Naples](#). Cette roche locale était déjà remarquée par [Vitruve](#) pour son intérêt dans la fabrication du béton romain résistant à l'eau. La pouzzolane est à la base de la fabrication de certains [ciments](#) [6,7].

I-3-5: Le gypse

Le gypse est une espèce [minérale](#) composée de [sulfate](#) dihydraté de [calcium](#) de [formule](#) $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Le mot gypse désigne ainsi à la fois une espèce chimique et une [roche](#). La [Mine de Naica](#) permet de voir des cristaux géants de ce minéral dépassant 11 mètre de long (Fig. : I-2)

Le gypse est le [minerai](#) qui permet de fabriquer le [plâtre](#) [6,7].



Figure I.2 : Grain de gypse [6,7].

I-3-6: Le minerai de fer

Le minerai de fer est une [roche](#) contenant du [fer](#), généralement sous la forme d'[oxydes](#), comme la [bauxite](#).

Les minerais de fer ont une teneur en fer variable selon le minéral ferrifère comme indiqué dans le tableau I.1 ; sachant également que l'[isomorphisme](#), presque toujours présent dans les minéraux naturels, réduit la teneur théorique.

Tableau I.1 : Teneur en fer dans les différents minerais de fer [6,7].

Minéral	Formule chimique	Contenu théorique en fer dans le minéral	Contenu théorique en fer après calcination
hématite	Fe ₂ O ₃	69,96	69,96
magnétite	Fe ₃ O ₄	72,4	72,4
magnésioferrite	MgO·Fe ₂ O ₃	56-65	56-65
goethite	Fe ₂ O ₃ ·H ₂ O	62,9	70
hydrogoethite	3Fe ₂ O ₃ ·4H ₂ O	60,9	70
limonite	2Fe ₂ O ₃ ·3H ₂ O	60	70
sidérite	FeCO ₃	48,3	70
pyrite	FeS ₂	46,6	70
pyrrhotite	Fe _{1-x} S	61,5	70
ilménite	FeTiO ₃	36,8	36,8

Les oxydes qui forment la gangue vont évidemment diminuer la teneur en [fer](#) des [minerais](#) employés.

Par rapport à leur teneur en [fer](#), les [minerais](#) sont classés en :

- minerais pauvres : Fe <30%
- minerais moyens : Fe = 30% - 50%
- minerais riches : Fe > 50%

La teneur en fer des [minéraux](#) natifs est comprise entre des limites approximatives :

- minéraux magnétiques : Fe = 50% - 67%
- minéraux d'hématite : Fe = 30% - 65%
- minéraux de limonite : Fe = 25% - 45%
- minéraux carbonates : Fe = 30% - 40%

Les principaux [minerais](#) de fer sont des [sulfures](#), des [carbonates](#) et des [oxydes](#) [6,7].

I-3-7 : Le tuf

Le tuf est un type de [roche](#) à structure vacuolaire pouvant avoir deux origines :

- Le tuf volcanique, qui provient des téphras de petite taille emprisonnant parfois des fragments plus gros s'accroissent et sont consolidés par l'eau.

- Le tuf calcaire ou travertin, d'origine sédimentaire et qui provient des ions carbonate dissous dans l'eau qui a précipité en milieu continental (ruisseau, source riche en carbonate dissous,...etc.) en incluant souvent des traces de végétaux ou de coquilles [6,7].

I.4. Classification des ciments :

Les ciments peuvent être classés en fonction de leur composition et de leur résistance normale [8].

I.4.1. Classification des ciments en fonction de leur composition :

Les ciments constitués de clinker et des constituants secondaires sont classés en fonction de leur composition, en cinq types principaux par la norme NF P15-301. Ils sont numérotés de 1 à 5 en chiffres romains dans leur notation européenne (la notation française est indiquée entre parenthèse):

- CEM I: Ciment portland (CPA - dans la notation française),
- CEM II: Ciment portland composé (CPJ),
- CEM III: Ciment de haut fourneau (CHF),
- CEM IV: Ciment pouzzolanique (CPZ),
- CEM V: Ciment au laitier et aux cendres (CLC).

La proportion (en masse) des différents constituants est indiquée dans le tableau I.2. Les constituants marqués d'une étoile (*) sont considérés comme constituants secondaires pour le type de ciment concerné; leur total ne doit pas dépasser 5%. (Les fillers sont considérés comme des constituants secondaires) [8].

Tableau I.2 : Désignation des différents types de ciment en fonction de leur composition [8].

	Cim. Portland	Ciment Portland composé		Ciment de haut fourneau			Ciment pozzolanique		Ciment au laitier et aux cendres	
	CPA-CEM I	CPJ-CEM II/A	CPJ-CEM II/B	CHF-CEM III/A	CHF-CEM III/B	CLK-CEM III/C	CPZ-CEM IV/A	CPZ-CEM IV/B	CLC-CEM V/A	CLC-CEM V/B
Clinker (K)	/95%	/80% ≤94%	/65% ≤79%	/35% ≤64%	/20% ≤34%	/5% ≤19%	/65% ≤90%	/45% ≤64%	/40% ≤64%	/20% ≤39%
Laitier (S)	*	6%≤	21%≤	/36% ≤65%	/66% ≤80%	/81% ≤95%	*	*	/18% ≤30%	/31% ≤50%
Pouzzolanes (Z)	*	total	total	*	*	*	10% ≤ total	36% ≤ total	18% ≤ total	31% ≤ total
Cendre siliceuses (V)	*	≤20%	≤35%	*	*	*	≤35% (fumée ≤10%)	≤55% (fumée ≤10%)	≤30%	≤50%
Fumée de silice (D)	*	(fumée	(fumée	*	*	*			*	*
Cendres calciques (W)	*	de	de	*	*	*	*	*	*	*
Schistes (T)	*	silice	silice	*	*	*	*	*	*	*
Calcaires (L)	*	≤10%)	≤10%)	*	*	*	*	*	*	*
Fillers (F)	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*

I.4.2. Classification des ciments en fonction de leur résistance normale :

Trois classes sont définies en fonction de la résistance normale à 28 jours; des sous classes “R” sont associées à ces trois classes principales pour désigner des ciments dont les résistances au jeune âge sont élevées. Ces classes sont notées, classe 32,5, classe 42,5, classe 52,5. Elles doivent respecter les spécifications et les valeurs garanties selon le tableau I.3. Les valeurs entre parenthèses sont les valeurs garanties lorsqu’elles peuvent être inférieures aux valeurs spécifiées [8].

Tableau I.3 : Spécification et valeurs garanties en fonction de la classe [8].

Classe	Résistance à la compression (MPa) EN 196-1				Retrait à 28 jours	Début de prise	Stabilité
	au jeune âge		à 28 jours				
	2 jours	7 jours	mini.	maxi.	P 15-433 (µm/m)	EN 196-3 (min)	EN 196-3 (min)
32,5		(17,5)	/32,5 (30)	≤52,5	≤800	/90	≤10
32,5 R	/13,5 (12)	/ ≤	/32,5 (30)	≤52,5	≤1 000	/90	≤10
42,5	/12,5 (10)		/42,5 (40)	≤62,5	≤1 000	/60	≤10
42,5 R	/20 (18)		/42,5 (40)	≤62,5	≤1 000	/60	≤10
52,5	/20 (18)		/52,5 (50)			/60	≤10
52,5 R	/30 (28)		/52,5 (50)			/60	≤10

I.5. Procédés de fabrication :

I.5.1. Principes et méthodes de fabrication :

La fabrication de ciment se réduit schématiquement aux trois opérations suivantes :

- préparation du cru
- cuisson
- broyage et conditionnement

Comme présenté dans la figure I.3 :

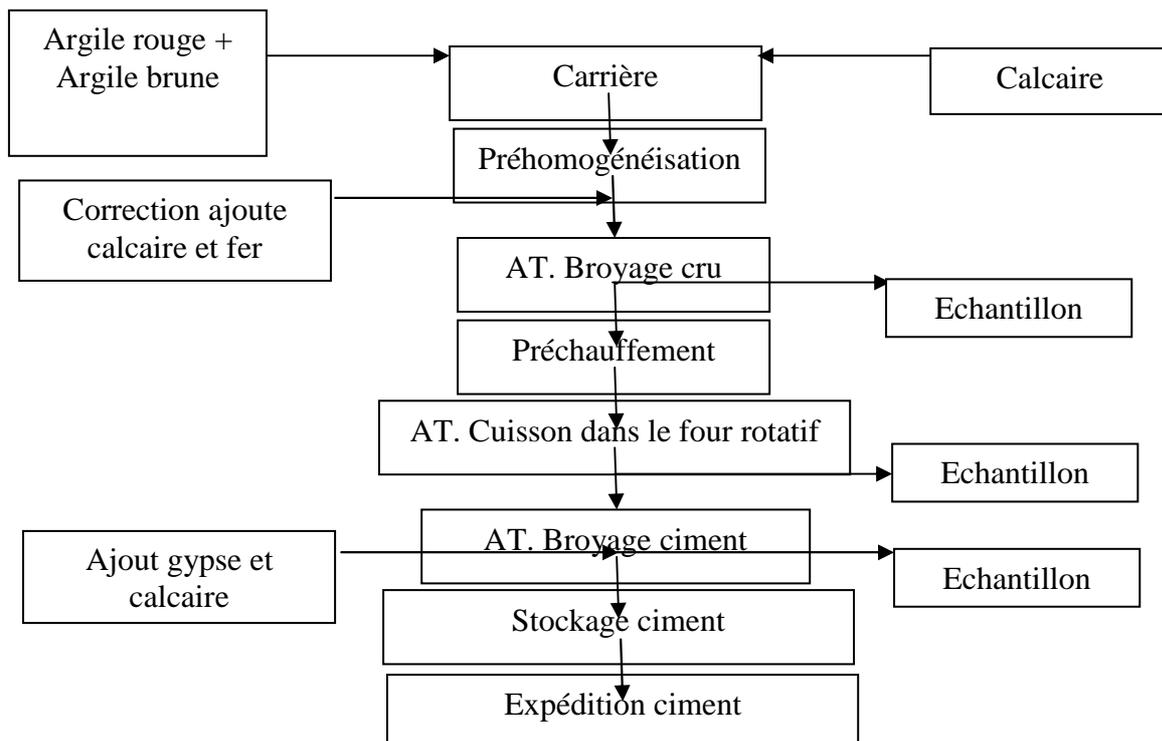


Figure I.3 : Schéma représentatif des étapes de fabrication du ciment.

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

- Dans la voie sèche, les matières premières broyées et séchées forment le cru ou farine qui a l'aspect d'une poudre fluide. Le cru est ensuite introduit dans le préchauffeur ou le précalcinateur du four.

- Dans la voie semi-sèche, la farine mélangée à de l'eau forme des granulats qui sont introduits dans un préchauffeur à grilles situé en amont du four ou dans un four long équipé de croisillons.

- Dans la voie semi-humide, la pâte est d'abord débarrassée de son eau dans des filtres-presses. Le gâteau de filtre-presse est ensuite extrudé sous forme de granulats et introduit dans un préchauffeur à grilles ou directement dans un sécheur pour la fabrication du cru.

- Dans la voie humide, les matières premières (dont la teneur en humidité est souvent élevée) sont broyées dans l'eau pour former une pâte pouvant être pompée. Elle est ensuite introduite directement dans le four où peut passer auparavant dans un sécheur [5].

I.5.2. Processus de fabrication de ciment :**I.5.2.1. Extraction :**

L'extraction consiste à extraire les matières premières vierges comme le calcaire (75 à 80%) et l'argile (20 à 25%) à partir de carrières naturelles à ciel ouvert (fig. : I-4). Ces matières premières sont extraites des parois rocheuses par abattage à l'explosif ou à la pelle mécanique. La roche est acheminée par des tombereaux (dumpers) ou des bandes transporteuses vers un atelier de concassage. Les matières premières doivent être échantillonnées, dosées et mélangées de façon à obtenir une composition régulière dans le temps. La prise d'échantillons en continu permet de déterminer la quantité des différents ajouts nécessaires (oxyde de fer, alumine et silice) [3,4].



Figure I.4 : Carrière d'extraction d'argile et de calcaire de Hamma Bouziane [5].

I.5.2.2. Concassage :

Les pierres arrivent généralement à l'usine en gros blocs et avec leur humidité de carrière, et il faut d'abord les concasser, puis les sécher, ou au contraire les délayer, avant de les passer au broyeur.

Pour choisir le type et les dimensions des machines, on tiendra compte de la nature et de la grosseur de la pierre, du degré de finesse désiré, et du rendement escompté.

Généralement le concassage est utilisé pour concasser les roches du calcaire qui ont une dureté importante par rapport à la roche d'argile.

Les principaux types de concasseurs utilisés en cimenteries sont :

- Le concasseur à mâchoires qui convient bien aux matériaux durs même abrasif mais non collants. Le rapport de réduction (le rapport entre la dimension des plus gros éléments existant avant et après la réduction) peut être de 8 à 10 dans les meilleurs cas.

- Le concasseur giratoire.

- Le concasseur à cylindres dentés pour les matériaux humides très collants (rapport de réduction de 4 à 5).

- Le concasseur à marteaux pour les matériaux friable à mi-durs mais non abrasifs (teneur en silice inférieure à 5%). Le rapport de réduction peut être de 10 à 20) [5].

Le concassage dans la cimenterie de Hamma Bouziane est réalisé par un concasseur à battoirs qui est placé juste près de la carrière (fig. : I-5), ce concasseur est constitué de deux rotors primaire et secondaire.

Ce concasseur comporte aussi une chaudière pour chauffer les écrans de chocs et les parois du concasseur afin d'éviter le colmatage [9].



Figure I.5 : concasseur situé au niveau de la carrière [10].

I.5.2.3. Préparation du cru :

On utilise trois constituants en générale pour la préparation du cru qui sont le calcaire, l'argile brune, l'argile rouge pour la fabrication du CPA325, CPA400, CPJ450.

Après le concassage de ces trois constituants de base on obtient une granulométrie de 0 à 25 mm et on fait une prise d'échantillon pour effectuer les analyses afin de déterminer la composition, les constituants sont acheminés vers l'usine par des transporteurs couverts puis ce mélange est stocké dans un hall de préhomogénéisation (fig. : I.6). Le stackeur forme deux tas l'un en constitution, l'autre en reprise.

Une seconde correction est prévue juste avant le broyage cru, cette correction se fait pour ajouter le calcaire et le minerai de fer, après correction du cru, le mélange est acheminé à l'aide de transporteurs à bandes vers un concasseur sécheur qui réduira la granulométrie de 0 à 7 mm [9].

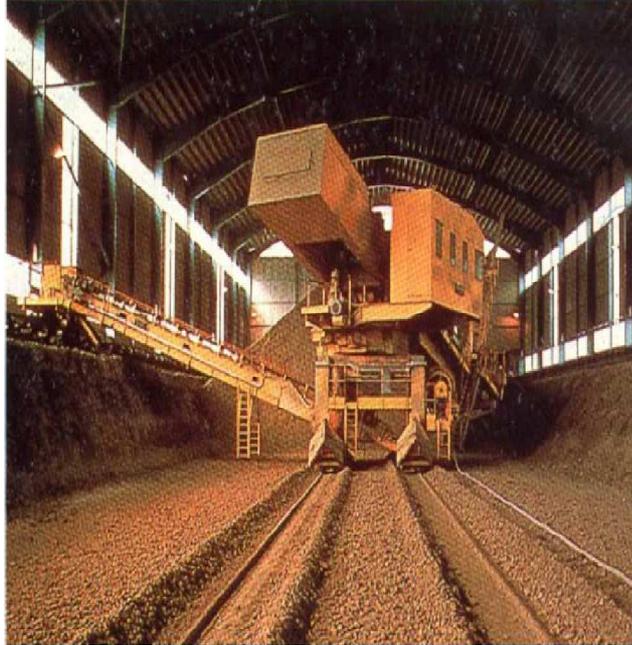


Figure I.6 : Hall de préhomogénéisation [10].

I.5.2.4. Broyage du cru :

Les matières premières préhomogénéisées doivent être finement broyées pour être chimiquement plus réactives au cours de leur cuisson dans le four. Les réactions chimiques et les échanges thermiques sont en effet d'autant plus intenses que les surfaces des particules sont plus grandes. Les meilleurs clinkers sont obtenus à partir de la mouture plus fine.

Dans les installations récentes, on sèche le cru presque uniquement dans le groupe broyeur, en même temps que s'effectue le broyage. Ces installations fonctionnent avec séparateurs à air et broyeurs - sécheurs.

Le broyage - séchage est très avantageux au point de vue calorifique, car les gaz chauds enveloppent complètement les particules fines, et leur transmettent rapidement leur chaleur. Le degré d'humidité de la matière et la température du gaz ; déterminent la quantité de gaz chaud qu'il faut apporter à l'installation pour éliminer l'eau du cru. La vapeur d'eau produite est évacuée du groupe – broyeur par élimination d'une quantité voulue du mélange air- vapeur d'eau produit. Cette quantité doit être suffisamment abondante pour éviter toute condensation.

Les broyeurs à cru assurent le séchage des matériaux et leur broyage jusqu'à l'obtention d'une farine cru ayant un refus au tamis de 160 μm de l'ordre de (1 – 1.5%) (Fig. : I.7) [5].

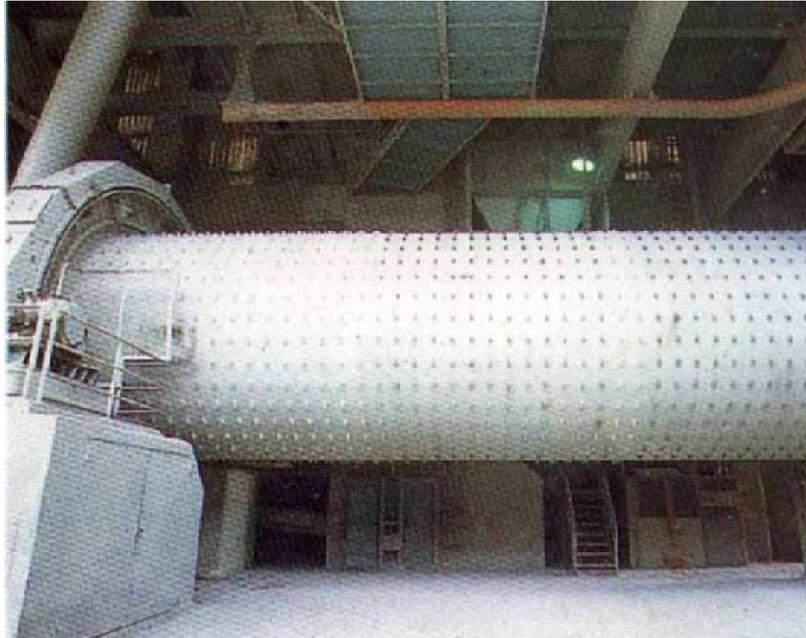


Figure
Broyeur

I.7 :
[10].

I.5.2.5.

Séparation :

Cette phase consiste, suivant le type de séparateur utilisé, à envoyer au broyeur les particules insuffisamment broyées et à récupérer les particules fines contenues dans les gaz [5].

I.5.2.6. Homogénéisation :

C'est au cours de cette phase, que grâce à un brassage pneumatique ou mécanique vigoureux, qu'on peut obtenir un produit, parfaitement homogène de caractéristiques chimiques uniformes, apte à être cuit [5].

I.5.2.7. Zone de cuisson:

La ligne de cuisson est constituée par :

- Un préchauffeur
- Un four rotatif
- Un refroidisseur (voir fig. : I-8)

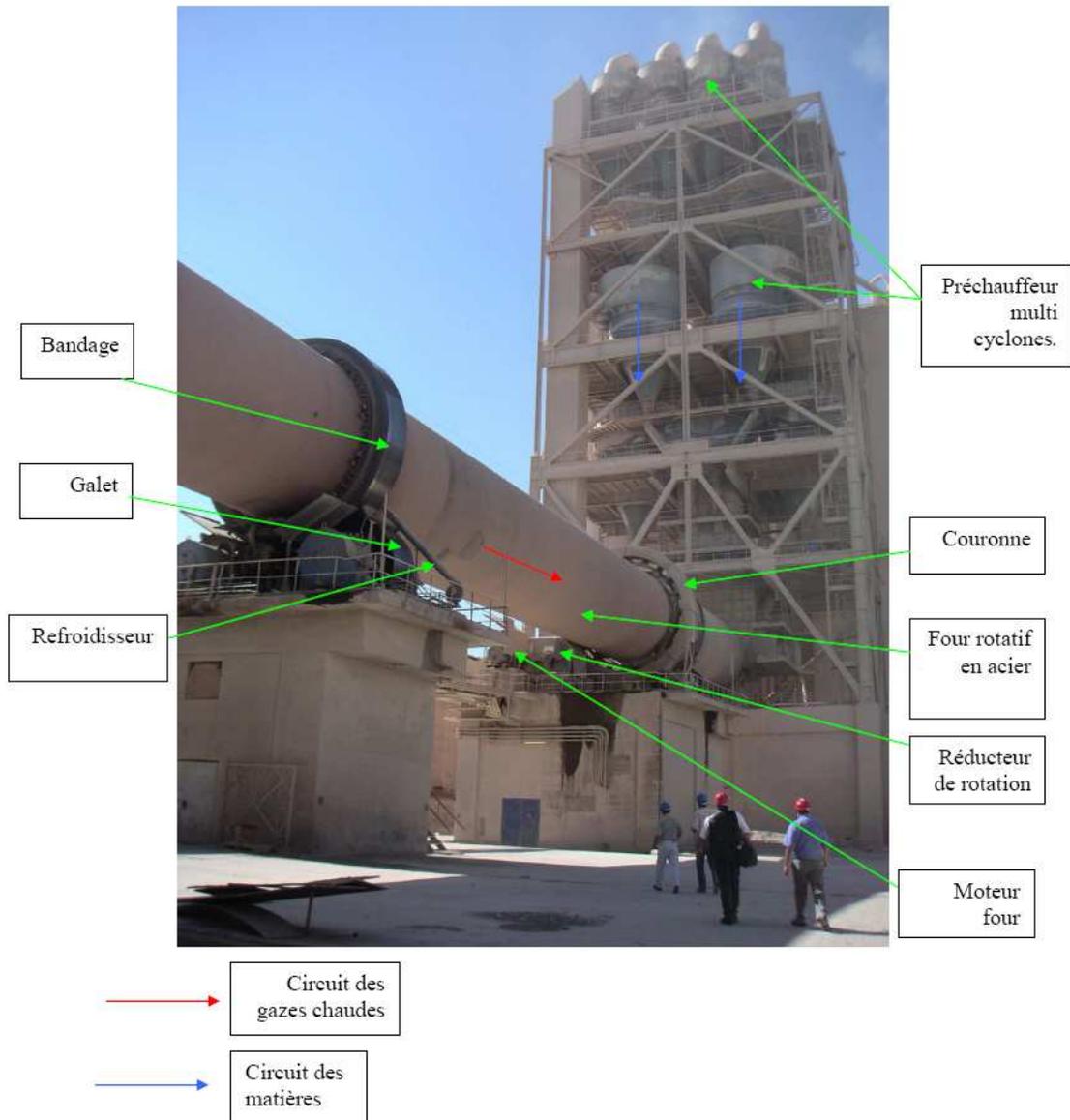


Figure I.8 : Le four rotatif [9].

- Préchauffeur ou cyclones:

Les gaz réchauffent la poudre crue qui circule dans les cyclones en sens inverse, par gravité. La poudre s'échauffe ainsi jusqu'à 800 °C environ et perd donc son gaz carbonique (CO₂) et son eau.

C'est un échangeur à contre courant destiné à préchauffer la farine avant son entrée dans le four, en récupérant la chaleur des gaz sortant du four environ égale à 100°C, par le fait que l'argile et le calcaire ont la même densité (2,70 g/cm³), un exhausteur monté sur les cyclones aspire les gaz de combustions et le mélange carrière, faisant une tornade qui garantie que tous les grains du crue subit la chaleur des gazes [9].

- Four rotatif:

Le four constitué par une virole cylindrique de 90m de long et de 5.6m de diamètre protégé par de la brique réfractaire, incliné selon un angle de 1 à 4 degrés par rapport à l'horizontale. Le calcaire est chargé à l'extrémité supérieure, le combustible et l'air comburant étant brûlé à l'extrémité inférieure [9].

- Refroidisseur:

Le refroidisseur a pour rôle d'abaisser la température du clinker tombant du four à une température d'environ 1135°C jusqu'à 80-100°C.

Il est équipé d'une batterie de ventilateurs fournissant l'air de refroidissement [9].

I.5.2.8. Broyage clinker :

Il est réalisé en continu dans des broyeurs alimentés à partir des stocks de clinker et des différents constituants et ajouts.

Le broyage a pour objectif, d'une part de réduire les granulats de clinker en poudre, d'autre part, de procéder à l'ajout du gypse (dont le rôle est de réguler le phénomène de prise), ainsi qu'à celui des éventuels autres constituants (laitier, cendres...), ce qui permet d'obtenir les différents types de ciments normalisés [5].

I.5.2.9. Stockage, ensachage et expédition :

A la sortie du broyeur, le ciment est transporté vers des silos de stockage, pour être soit ensaché soit expédié en vrac. L'ensachage, qui dans les pays industrialisés ne représente qu'environ 30% de la production de ciment, s'effectue dans des sacs en papier kraft à l'aide de machines capables de remplir de 2000 à 4000 sacs par heure.

La livraison en vrac est assurée par camions, wagons ou péniches [5].

I.5.2.10. Les transporteurs :

Le déplacement de la matière d'une installation à l'autre s'effectue à l'aide des transporteurs spécifique, chacun a son propre rôle. On peut distinguer : les transporteurs mécaniques, les transporteurs à bandes, les transporteurs à vis sans fin, les élévateurs à godés, et les transporteurs pneumatiques [5].

I.6. Chimie du ciment :

I.6.1. Notations chimiques cimentières :

Les notations chimiques cimentières communément utilisées dans la chimie du ciment sont regroupées dans le tableau I.4 [11] :

Tableau I.4 : Notations chimiques cimentières [11].

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

I.6.2. Le clinker :

I.6.2.1. Composition chimique du clinker :

De la composition chimique des matières premières et de leurs proportions dans le mélange, on déduit la nature des éléments chimiques présents dans le ciment portland et leurs concentrations.

Le clinker portland comprend les oxydes suivant : CaO, SiO₂, Al₂O₃, Fe₂O₃, MgO, TiO₂, Na₂O, K₂O, MnO₂.

- **CaO** : Il est lié avec SiO₂, Al₂O₃, Fe₂O₃, à l'état libre il provoque une inégalité de changement de volume du ciment lors de l'hydratation (expansion).



La résistance du ciment augmente en cas d'augmentation du pourcentage de CaO lié, cependant, la stabilité chimique diminue en milieu agressif. La teneur de CaO est de 63% à 67% dans le clinker.

- **SiO₂** : Il réagit avec CaO en donnant les silicates de calcium; un pourcentage élevé donne beaucoup de C₂S parce qu'il réagit avec tout le CaO, dans ce cas le ciment durcit lentement, sa résistance augmente à long terme.

L'augmentation de C₂S donne une grande durabilité au ciment et surtout au milieu agressif, sa teneur est de 21% à 24%.

- **Al₂O₃** : Il contribue à la prise et au durcissement rapide du ciment, cependant, une haute teneur en Al₂O₃ donne un ciment très sensible à la corrosion sulfatée, sa teneur est de 4 à 7%.

- **Fe₂O₃** : Il joue le rôle de fondant, il diminue considérablement la température de cuisson du clinker, il contribue à l'augmentation de la stabilité chimique dans les eaux sulfatées, sa teneur est de 2,5% à 4%.

- **MgO** : Une quantité élevée en MgO à l'état libre se trouve sous forme de périclase, provoque l'augmentation de volume lors de l'hydratation, sa teneur est inférieure à 5%.

- **TiO₂** : Sa teneur est inférieure à 0,5%, il provient des argiles.

- **MnO₂**: Il fait partie du clinker au cas où le laitier de haut fourneau est utilisé comme matières premières, sa teneur est 1,5%.

- **P₂O₅** : Se trouve sous forme d'impureté dans la composition du clinker, à une teneur de 1 à 2%, il ralentit le processus de durcissement du ciment, sa teneur est de 0,2 à 0,3%.

- **Na₂O et K₂O**: Une partie des alcalis se volatilise lors de la cuisson, sa composition est de 0,5 à 1%. Les alcalis provoquent la diminution de la résistance du ciment, parce qu'ils ralentissent l'hydratation des principaux minéraux.

La silice, l'alumine et le fer donnent à la cuisson un caractère acide, contrairement à la chaux qui est plutôt basique.

Ces proportions permettent de prévoir les qualités ultérieures du ciment.

Les oxydes dans le clinker doivent être liés en composés définis appelés minéraux [5].

I.6.2.2. Composition minéralogique du clinker :

- Silicate tricalcique : Alite « C₃S » : 40 à 65%.

Le « C₃S » se trouve en très grande proportion dans le « CPA ». C'est l'élément actif du ciment artificiel. Il confère au ciment les résistances initiales à 28 jours de durcissement. Au microscope, il apparaît dans le clinker sous forme de grains de mêmes dimensions, à couleur bien marquée (Fig. : I-9) [5].

- Silicate bicalcique : Bélite « C₂S » : 8 à 35%.

Il confère au ciment des résistances moins élevées que le « C₃S » ; mais développe les résistances à long terme. Son aptitude au broyage est moins bonne que celle de « C₃S », car sa dureté est plus grande. Au microscope, il apparaît sous forme de grains arrondis (Fig. : I-9) [5].

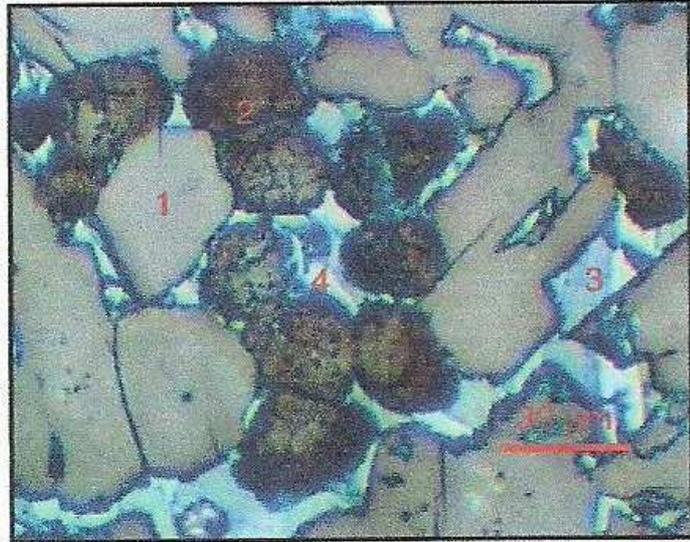
- Aluminate tricalcique : Célide : « C₃A » : 1 à 13%.

Il confère au ciment une très bonne résistance initiale à 1 ou 2 jours de durcissement. Mais par la suite, il influe très peu sur cette dernière.

Il est sensible aux eaux de mer à cause des sulfates qu'il contient. Il forme avec les sulfo-aluminates de chaux, les sels de Candlot, souvent très expansifs. La réaction d'hydratation est fortement exothermique (Fig. : I-9) [5].

- Aluminate tétra calcique : Félide, C₄AF :3 à 14%.

Il est appelé aussi la félide (Fig. : I-9). Il confère au ciment des résistances faibles et peu précises. On peut dire qu'il est inactif sur le plan hydraulique, et il constitue un fondant pendant la cuisson avec « C₃A » [5].



1 :C₃S ; 2 :C₂S ; 3 :C₃A(gris) ; 4 :C₄AF(blanc)

Figure I.9: Microscopie optique en lumière réfléchi sur section polie d'un clinker [12].

I.6.3. Hydratation et prise du ciment Portland (CPA) :

Le contact du ciment avec l'eau déclenche un mécanisme d'hydratation complexe [13,14,15] qui a été étudié pour la première fois par Henri Lechatelier (1887). Schématiquement, Lechatelier a décrit trois étapes relatives à la prise du ciment [22]:

- L'adsorption physique et chimique de l'eau par les grains de ciment,
- La dissolution ou solvatation, des grains de ciment ou phases anhydres, en présence d'eau,
- La précipitation des phases hydratées.

Pour décrire l'hydratation du ciment, différents travaux ont été publiés concernant des phases pures comme l'alite, C₃S [16,17], la bélite, C₂S [18], l'aluminate tricalcique, C₃A [19,20], ou encore la phase alumino-ferritique, C₄AF [21].

I.6.3.1. Hydratation du C₃S :

Pour la phase C₃S, dès son mélange avec l'eau, des ions calcium, hydroxydes et silicates passent en solution. La solution devient alors rapidement sursaturée par rapport aux phases hydratées, à savoir l'hydroxyde de calcium Ca(OH)₂ encore appelé- portlandite, noté CH (fig. : I-11), ainsi que des hydrates silico-calciques, notés CSH (Fig. :I-10) qui sont des composés non stœchiométriques

où le rapport C/S varie entre 1,5 et 1,8. Les hydrates CSH ont les propriétés d'un gel [22].

Une partie des ions $(SO_4)^{2-}$ provenant du gypse utilisé dans le ciment rentre dans la structure du C-S-H et permet d'améliorer sa résistance [11].

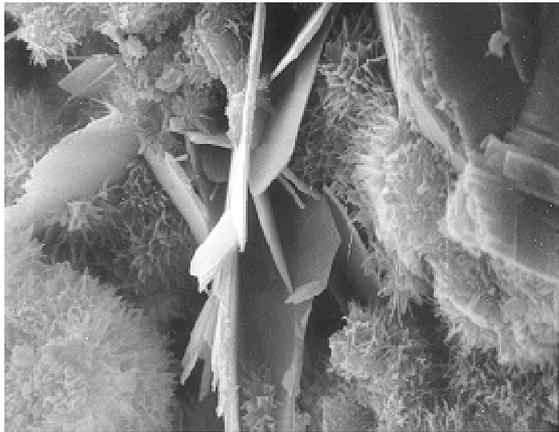
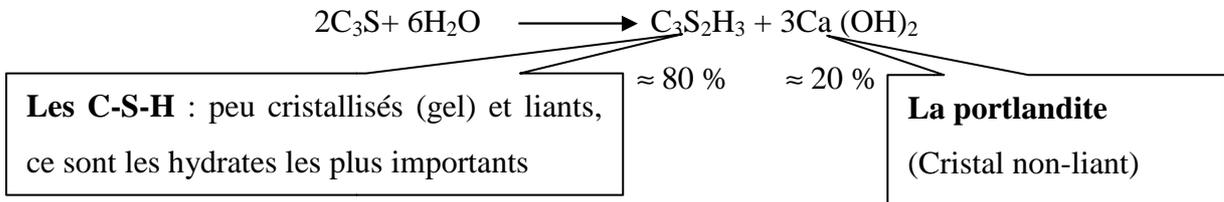


Fig.I.10: Fibres de CSH (MEB 1100 x) 7000 x) (Pâte de ciment à 7 j) [11].
ciment à 7 j) [11].

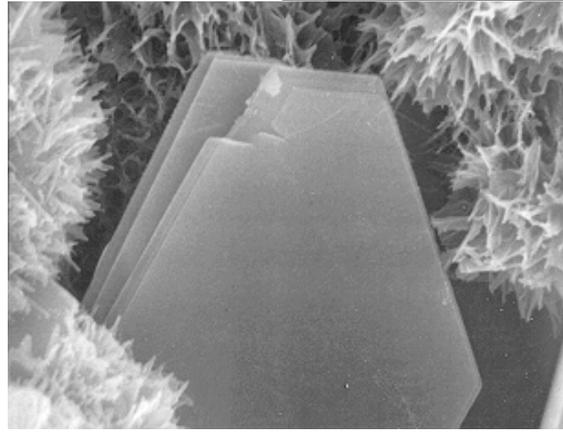


Fig.I.11: cristaux de portlandite (MEB 7000 x) (Pâte de ciment à 7 j) [11].

I.6.3.2. Hydratation du C_2S :



C-S-H+portlandite

L'hydratation de la phase C_2S a été peu étudiée malgré son impact sur la résistance mécanique finale du ciment [16]. Les mécanismes et les produits d'hydratation du silicate dicalcique sont similaires à ceux dérivés de C_3S . En revanche, son hydratation est généralement plus lente et la production de portlandite plus faible [22].

Comme c'est dans le cas du C_3S , une partie des ions SO_4^{2-} provenant du gypse utilisé dans le ciment rentre dans la structure du C-S-H et permet d'améliorer sa résistance [11].

I.6.3.3. Hydratation de l'aluminate tricalcique C_3A :

L'aluminate tricalcique est une phase extrêmement réactive en présence d'eau. Le C_3A est responsable du phénomène de « prise éclair » qui conduit à la formation d'aluminates hydratés, sans que la tenue mécanique de l'ensemble soit satisfaisante. Afin d'éviter ce phénomène de prise rapide dans un ciment Portland, l'hydratation du C_3A est contrôlée par l'addition d'environ 5% de sulfate de calcium $CaSO_4 \cdot xH_2O$ ($0 < x \leq 2$). C_3A va réagir avec le gypse pour former différents intermédiaires relativement stables : le TriSulfoAluminate de calcium ou ettringite (figure I.12), de formule $[Ca_3Al(OH)_6]_2(SO_4)_3 \cdot 26H_2O$ noté TSA, et le MonoSulfoAluminate de calcium (figure I.13), de formule $[Ca_2Al(OH)_6]_2(SO_4) \cdot 15H_2O$ noté MSA [22].

On peut expliquer cela avec les réactions suivantes [11]:

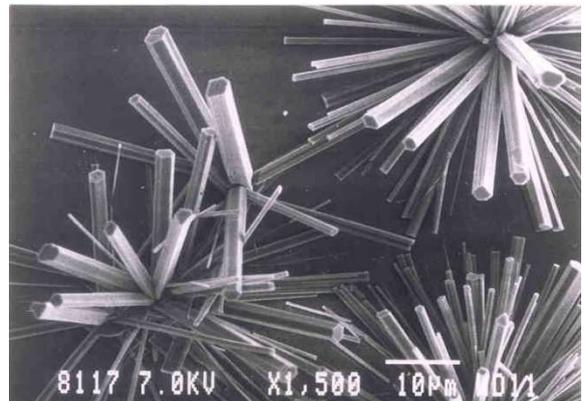
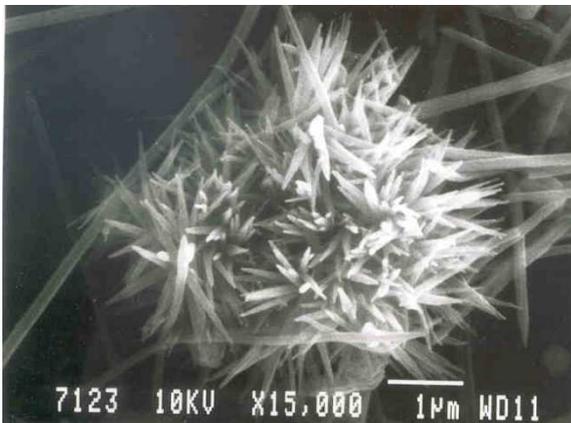
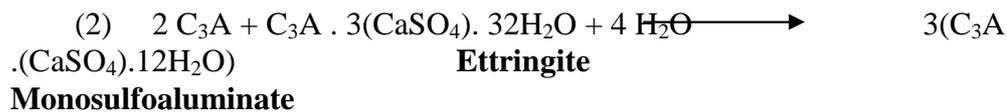
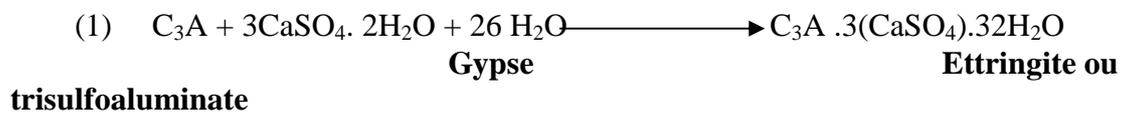


Figure I.12: Aiguilles d'ettringite (MEB) [11].

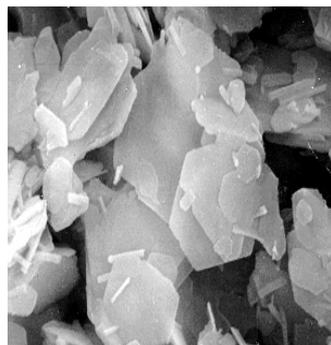
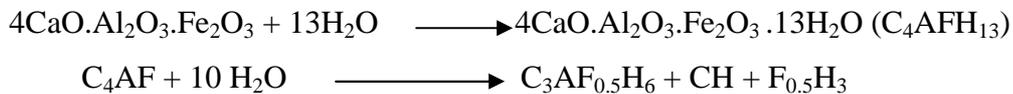


Figure I.13 : Cristaux hexagonaux de Monosulfoaluminate (MEB 8000 x) [11].**I.6.3.4. Hydratation des aluminoferrites de calcium C₄AF :**

La phase ferritique (C₄AF) constitue environ 1 à 15% en masse d'un ciment Portland. Cette phase est en réalité une solution solide dont la composition répond à la formule C₄(A_x,F_{1-x}) pour x compris entre 0 et 0,7 [21]. La phase C₄AF adopte le même mécanisme d'hydratation que la phase C₃A. Les réactions sont cependant plus lentes. En présence de gypse, l'hydratation de C₄AF est plus efficacement retardée que celle de C₃A. Il y a formation d'intermédiaires analogues à l'ettringite et au monosulfate [23].

L'hydratation de C₄AF se déroule suivant la réaction [11] :



Parmi ces produits d'hydratation on décèle la présence de C₂AH₈.

A la température supérieure à 35°C, on a la formation des solutions solides cubiques de C₃AH₆ et C₃AFH₆ et la température comprise entre 15-35°C, on a l'existence simultanée des solutions cubiques et hexagonales [11].

La réaction d'hydratation du ciment Portland va combiner les réactions d'hydratation des principaux constituants du clinker. Les mécanismes sont complexes du fait des interactions qui se produisent entre les différentes phases au cours du processus d'hydratation [24]. D'une manière générale, la vitesse de réaction, avec l'eau, des différentes phases minérales d'un ciment respecte l'ordre suivant : C₃A > C₃S > C₄AF ≈ C₂S.

Dans les premiers instants après la gâchée (0-15min), les éléments les plus solubles (Na₂SO₄, K₂SO₄, CaSO₄·xH₂O) sont dissous dans la phase aqueuse. Simultanément, les phases les plus réactives (C₃A et C₃S) libèrent des ions de calcium, hydroxydes, silicates et aluminates.

Du fait que les silicates et les aluminates sont fortement solubles en milieu alcalin, leurs concentrations vont augmenter avec le pH de la solution tout en restant nettement inférieures à celles des alcalins, du calcium, des hydroxydes et des sulfates.

Suite à cette étape de dissolution des espèces, la formation des hydrates va être gouvernée par un processus de germination. Ce dernier peut se produire de manière homogène à partir de la solution ou de manière hétérogène à l'interface solide-solution. Le temps nécessaire à l'obtention d'un germe de taille critique va

dépendre des fluctuations locales de concentration des espèces et des vitesses de précipitation-dissolution des hydrates.

Ensuite, la croissance des hydrates intervient (Fig. : I-14) et sa vitesse est gouvernée par les concentrations des espèces au voisinage des sites réactionnels. A ce stade de l'hydratation, les principaux hydrates formés sont les composés CSH et l'ettringite.

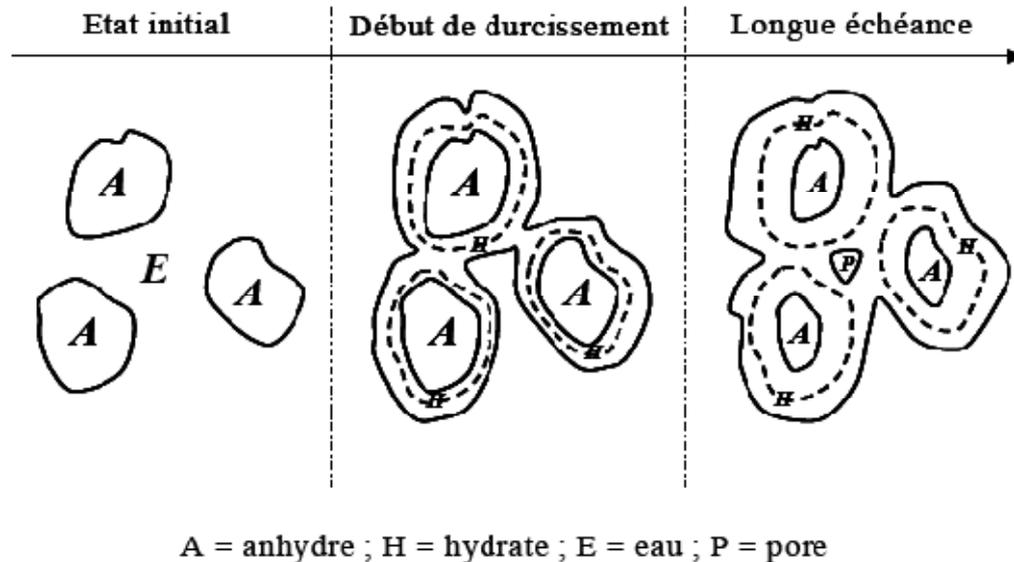


Figure I.14 : Représentation simplifiée de l'hydratation des grains de ciment [22].

De manière analogue aux phases pures, un ciment possède une période d'induction pendant laquelle se forme une faible quantité d'hydrates (ettringite et CSH). Le système présente ensuite une période d'accélération de l'hydratation provoquée par la précipitation de la portlandite. Les hydrates formés sont alors : la portlandite, CSH et l'ettringite. Lorsque la totalité du gypse est consommée, l'ettringite va se dissoudre pour libérer des ions sulfates qui vont réagir avec l'excès de C_3A et former le monosulfoaluminate.

Au cours de l'hydratation du ciment, la pâte se rigidifie puis durcit. Cependant, la prise du ciment n'est pas uniquement liée à la quantité d'hydrates formés. La structuration et la prise peuvent être caractérisées par deux processus distincts : la coagulation et la rigidifications [25]. La coagulation correspond à la formation de contacts entre particules par interactions réversibles. Ce phénomène est principalement déterminé par la concentration en ions calcium présents en solution interstitielle. Une valeur minimale est nécessaire pour que la coagulation ait lieu [26].

La rigidification des particules coagulées, phénomène irréversible, est assurée par la formation d'hydrates au niveau de la zone de contact. A ce stade, la rigidité de la pâte est proportionnelle à la quantité d'hydrates précipités [22].

CHAPITRE II :

Les polymères

II.1. Définition :

Un [matériau](#) polymère peut se présenter sous forme [liquide](#) (plus ou moins [visqueux](#)) ou [solide](#) à température ambiante.

Les polymères ont un comportement [viscoélastique](#). En effet, ils démontrent simultanément des propriétés [élastiques](#) et un caractère visqueux.

L'enchaînement des motifs monomères peut se faire de façon linéaire (polymères linéaires), présenter des [ramifications](#) aléatoires (polymères branchés) ou systématiques et régulières ([dendrimères](#)).

Du fait des [degrés de liberté](#) de la [conformation](#) (disposition dans l'espace) de chaque motif monomère, la conformation du polymère résulte de cet enchaînement mais également des interactions entre motifs [27, 28,29].

II.2. Historique :

Les polymères naturels ont été parmi les premiers matériaux utilisés par l'homme : bois et fibres végétales, cuir, tendons d'animaux, laine, etc.

La notion de macromolécule n'est apparue que tardivement dans l'histoire de la chimie. Bien que présagée par [Wilhelm Eduard Weber](#) ou encore [Henri Braconnot](#) au début du XIX^e siècle, de nombreux chercheurs ne voient là que des agrégats ou micelles. Il faut attendre les années [1920-1930](#) pour que l'idée de macromolécule soit acceptée, notamment grâce aux travaux d'[Hermann Staudinger](#).

Le développement industriel consécutif de la science macromoléculaire a été accéléré ensuite par la [Seconde Guerre mondiale](#). Les [États-Unis](#) ont été privés lors de leur entrée en guerre de leur approvisionnement en [caoutchouc](#) naturel en provenance d'[Asie du Sud-Est](#). Ils ont alors lancé un immense programme de recherche visant à trouver des substituts de synthèse [27, 28,29].

II.3. Utilisation des polymères :

On rencontre les polymères dans les petits objets usuels de la maison, les appareils électroménagers, et aussi en tant que matériaux de construction, en revêtements et peintures, dans les emballages, les pneus, les fibres textiles, les produits médicaux, chirurgicaux, prothèses, produits d'hygiène, articles de loisirs, pièces de structures dans les véhicules de transport, les équipements électriques, les

circuits électroniques, les matelas-mousses, les colles. Ils s'infiltrent aussi dans l'alimentation, les produits cosmétiques, le ciment, etc... [27, 28,29].

II.4. Classification des polymères : [27, 28,29]

II.4.1. Selon leur origine :

II.4.1.1. Polymères naturels (Biopolymères) :

Quelques exemples des biopolymères sont représentés dans le tableau.II.1

Tableau.II.1 : quelques exemples des biopolymères [27, 28,29].

<u>Bio-monomères</u>	<u>Bio-oligomères</u>	<u>Biopolymères</u>	<u>Polymérisation</u>	<u>Liaison covalente</u>
<u>Acide aminés</u>	<u>Oligopeptides</u>	<u>Polypeptides, protéines</u>	<u>Polycondensation</u>	<u>Liaison peptidique</u>
<u>Monosaccharides</u>	<u>Oligosaccharides</u>	<u>Polysaccharides</u>	Polycondensation	<u>Liaison osidique</u>
<u>Isoprène</u>	<u>Terpènes</u>	Polyterpènes : cis-1,4-polyisoprène <u>Caoutchouc naturel</u> et trans-1,4-polyisoprène (<u>gutta-percha</u>)	<u>Polyaddition</u>	
<u>Nucléotides</u>	<u>Oligonucléotides</u>	<u>Polynucléotides, acides nucléiques</u> : Acide ribonucléique[ARN]] ou acide desoxyribonucléique (<u>ADN</u>)		<u>Liaison phosphodiester</u>

II.4.1.2. Polymères artificiels :

Ces polymères sont obtenus par [modification chimique](#) d'un polymère naturel d'origine :

- Végétale : par exemple la [cellulose](#) est extraite, entre autres, du [bois](#) et du [coton](#) puis transformée en [esters de cellulose](#), [éthers de cellulose](#)...
- Animale : par exemple la [caséine](#) du [lait](#) mélangée au formaldéhyde donne la [galalithe](#)...

II.4.1.3. Polymères synthétiques :

Les polymères préparés par polymérisation de molécules monomères : exemple le [polystyrène](#), le [polyisoprène synthétique](#).....

II.4.2. Selon la composition chimique de leur chaîne squelettique :

Les [liaisons covalentes](#) constituant le squelette macromoléculaire peuvent être des [liaisons](#) :

II.4.2.1. Organiques [carbone-carbone](#) :

- les [polyoléfines](#) (ou polyalcènes).
- les polyalcadiènes (ou polymères de [diènes](#)).
- les polymères acryliques.
- les polymères vinyliques.

II.4.2.2. Organiques carbone-[hétéroatome](#) :

Les familles de polymères les plus connues sont classées ci-dessous selon le [groupe fonctionnel](#) constituant leur chaîne squelettique :

- oxygène : polycétones, polyéthers, polyesters, polycarbonates, polyanhydrides,
- azote : polyamines, polyimines,
- oxygène-azote : polyamides, polyimides, polyuréthanes, polyurées,
- oxygène-soufre : polysulfones,...

II.4.2.3. Inorganiques :

- oxygène-silicium : polysiloxanes : polydiméthylsiloxane (PDMS), polydiphénylsiloxane (PDPS), polyméthylhydrosiloxane (PMHS),
- azote-soufre : polythiazyle (SN)_x, appelé aussi nitrure de soufre polymère,
- azote-phosphore : polyphosphazènes,
- azote-bore : polyborazylènes,
- étain-étain : polystannanes. L'étain est le seul élément métallique connu qui forme des polymères organométalliques composés d'une chaîne d'atomes métalliques liés entre eux par des liaisons covalentes,...

II.4.3. Selon leur masse moléculaire :

- Oligomères : masse moléculaire inférieure à 2 000 g/mol.
- Polymères : masse moléculaire supérieure à 2 000 g/mol.

II.4.4. Selon le nombre de type d'unités répétitives :

II.4.4.1. Les [homopolymères](#) :

Ce sont des polymères composés d'un seul type d'unité répétitive. La présence d'une seule unité résulte le plus souvent de la [polymérisation](#) d'un seul type de [monomère](#) : [polyéthylène](#), [polystyrène](#), etc....

II.4.4.2. Les [copolymères](#) :

Ce sont des polymères composés d'au moins deux types d'unités répétitives. Ces matériaux possèdent des propriétés physico-chimiques et mécaniques intermédiaires avec celles obtenues sur les homopolymères correspondants : acrylonitrile butadiène styrène ([ABS](#)), acrylate -caoutchouc acrylique- (ACM), etc...

II.4.5. Selon la régularité de l'enchaînement de motifs :

- Tête à queue : CH₂-CH-R - CH₂-CH-R : cas le plus fréquent.
- Tête à tête : R-CH-CH₂ - CH₂-CH-R
- Queue à queue : CH₂-CH-R - R-CH-CH₂

II.4.6. Selon leurs propriétés thermomécaniques :

II.4.6.1. Les polymères thermoplastiques :

Ce sont des polymères *linéaires* (ou *monodimensionnels*), issus de la polymérisation de monomères bivalents. Les unités monomères sont liées de façon covalente. Ils deviennent malléables quand ils sont chauffés, ce qui permet leur mise en forme.

II.4.6.2. Les polymères thermodurcissables :

Ils durcissent de façon *irréversible* sous l'action de la chaleur et/ou par ajout d'un réactif, les liaisons covalentes se développent dans les trois dimensions, ce sont des polymères *tridimensionnels*.

II.4.6.3. Élastomères :

Selon le type de réticulation, les élastomères sont classés en deux familles :

- Élastomères thermodurcissables : caractérisé par une faible réticulation avec des liaisons covalentes ;
- Elastomères thermoplastiques (TPE): ils ont une faible réticulation avec des liaisons non covalentes comme les liaisons hydrogène.

II.4.7. Selon l'architecture de leur chaîne :

Selon le type d'enchaînement des unités répétitives, les polymères non réticulés avec des liaisons covalentes, peuvent être classés en :

II.4.7.1. Polymères non branchés :

- polymères linéaires.
- polymères cycliques.

II.4.7.2. Polymères branchés (ou ramifiés) :

- polymères linéaires branchés : la chaîne linéaire présente des ramifications, qui peuvent être : aléatoires, systématiques et régulières : polymères en peigne, polymères en brosse, dendritiques.
- polymères globulaires : les ramifications émanent du centre (ou pseudo-centre) du polymère.

II.4.8. Selon leur cristallinité :

- Polymères amorphes : cas le plus fréquent.

- Polymères semi-cristallins.

Le tableau (II-2) suivant compare ces deux familles de polymères.

Tableau.II.2 : Comparaison entre les polymères amorphes et les polymères semi-cristallins [27, 28,29].

Paramètres	Polymères amorphes	Polymères semi-cristallins
Structure du polymère	Inorganisés : chaînes très ramifiées, désordonnées ou en pelotes	Organisées : chaînes alignées, ordonnées et symétriques
Propriétés mécaniques	Tenue au fluage et au choc, difficile à étirer (peu de fibres ou de films)	Résistance à la fatigue dynamique, bonnes propriétés d'écoulement (possibilité de fabriquer des fibres et des films)
Propriétés optiques	Transparents quand ils ne sont pas modifiés, chargés ou colorés	Translucides ou opaques
Propriétés thermiques		Point de fusion franc
Propriétés chimiques		Bonne tenue chimique en particulier aux hydrocarbures et solvants
Domaine de température d'utilisation	$< T_g$	Entre T_g et T_f
Domaine de température de déformation	$> T_g$	$> T_f$
Exemples	PMMA	PP , PEhd , PET

II.5. Propriétés des polymères :

Lorsqu'on parle de propriété d'un matériau, on se réfère à la façon dont il réagit à une sollicitation. On pourrait aussi la nommer comme une sensibilité à cette

stimulation, ou bien son inverse, la stabilité et la résistance. Ainsi, les propriétés thermiques décrivent le comportement du matériau vis-à-vis de la chaleur [30].

II.5.1. Propriétés thermiques :

On peut classer les polymères en deux types, en fonction de leur réaction à la chaleur: les thermodurcissables et les thermoplastiques.

Les *thermoplastiques* fondent lorsqu'on les chauffe, tout comme la glace ou le beurre. C'est le cas du polyéthylène, du polypropylène, des polyamides, de certains polyesters. C'est pourquoi il n'est pas recommandé d'oublier le panier à salade en plastique sur la plaque chaude de la cuisinière. En revanche, l'avantage est que dans l'état fondu, on peut les mouler dans la forme que l'on veut. C'est un procédé industriel employé pour fabriquer des objets à la pièce, en discontinu. Ce procédé est bien connu également pour les métaux, mais les températures de fusion des polymères sont bien plus basses, de l'ordre de 80°C à 300°C. Un autre procédé répandu de mise en forme est l'extrusion qui consiste à faire passer la matière chaude dans une vis qui l'entraîne dans une filière dont le profil permet de produire des fils, des films, des plaques, des tubes, des enrobages de câbles.

Les *thermodurcissables* durcissent quand on les chauffe. Un exemple connu est celui des colles ou des peintures. Ils sont également très employés comme pièces de structure thermostables, par exemple les résines polyépoxydes, certains polyuréthanes, certains polyesters. On les met en forme lorsqu'ils sont encore dans leur état mou, de la même manière que les thermoplastiques, avant qu'ils ne durcissent sous l'effet de la chaleur et d'additifs chimiques qui induisent la réaction de polymérisation [30].

II.5.2. Propriétés mécaniques, transition vitreuse :

Le succès des polymères provient en partie de la facilité avec laquelle on peut leur donner des formes voulues (d'autant plus à l'état fondu). Ils sont très malléables, très *plastiques*, d'où leur nom. En fait, cette plasticité varie dans une large gamme, des plus rigides, durs et cassants, aux plus mous (pâtes) ou élastiques (élastomères).

Les propriétés mécaniques décrivent leur comportement vis à vis des sollicitations mécaniques telles que pressions, étirements, torsions, frottements, chocs et effets de la pesanteur. Autrement dit est-ce que la structure et la forme du polymère

sont stables dans le temps, même s'il est un peu bousculé? Certains polymères seront appréciés pour leur bonne stabilité dimensionnelle (par exemple les polyesters aromatiques). D'autres, les élastomères, seront recherchés pour leur élasticité qui leur confère une excellente capacité d'absorption des chocs. On les emploie dans les pneus, les semelles de chaussures, les matelas, les fibres textiles élasthane (polyuréthane) ...

Les thermoplastiques et les thermodurcissables sont soumis au phénomène de vitrification. Au-dessous de leur température de vitrification, ou *transition vitreuse*, ils deviennent durs et cassants comme du verre. Au-dessus, ils sont plus souples, plus plastiques. A l'extrême, ils deviennent élastiques [30].

II.5.3. Autres propriétés :

D'autres caractéristiques des polymères sont largement exploitées dans leurs applications.

II.5.3.1. Propriétés optiques :

Transparence (étuis de CD, bouteilles d'eau), translucidité, opacité, coloration.

II.5.3.2. Propriétés électriques et électro-optiques :

Les polymères sont largement utilisés comme isolants électriques, en particulier dans les circuits électroniques et les gaines de câbles électriques. Il existe aussi des polymères conducteurs, soit à l'état intrinsèque, soit parce qu'ils sont chargés de particules de carbone conductrices.

Certaines molécules de polymères, rigides et allongées, sont susceptibles de s'orienter sous l'effet d'un champ électrique. Cet effet est utilisé dans des dispositifs d'affichage comportant des polymères de structure cristal-liquide. Lorsque le champ n'est pas appliqué, les molécules sont en désordre local, le matériau est opaque et d'apparence laiteuse. Lorsque le champ est appliqué, les molécules s'orientent dans la même direction et laissent passer la lumière. Le matériau devient transparent [30].

II.5.3.3. Propriétés de protection physique et chimique :

Ces propriétés englobent des caractéristiques diverses: imperméabilité aux liquides et aux gaz, résistance chimique aux solvants, résistance aux rayons ultraviolets. Les polymères sont employés pour la fabrication d'imperméables,

d'emballages, de boîtes de conservation, de flacons pour les laboratoires, de citernes, de gaines de câbles, pour l'enduction de tissus, etc... [30].

II.6. Les molécules des polymères :

Même quand on ne sait pas très bien ce que sont les polymères, leurs noms nous sont assez familiers par les fibres textiles (polyamide, polyester) ou les matériaux de construction (polychlorure de vinyle ou PVC). En somme un polymère, c'est un poly-quelque chose. Les molécules des polymères sont constituées de la répétition d'un motif générique, le "-mère" (cela signifie "qui engendre"), appelé monomère. Par exemple, la molécule de polyéthylène est formée de l'association en chaînes du motif $-CH_2-$ provenant de l'éthylène. Le nombre de motifs peut être extrêmement élevé, jusqu'à 100000. Ce sont donc des molécules géantes, d'où leur nom de macromolécules. Si elles sont géantes à l'échelle atomique, il n'en reste pas moins que nous sommes dans le domaine de l'infiniment petit: les plus longues mesurent quelques micromètres.

Dans une molécule linéaire, les monomères sont enchaînés en ligne. En réalité, la molécule est rarement parfaitement linéaire. Elle peut être branchée ou ramifiée (figure.II.1). Enfin, les chaînes moléculaires peuvent être interconnectées en réseau (réticulées) et constituent alors une seule supermolécule (figure .II.2).

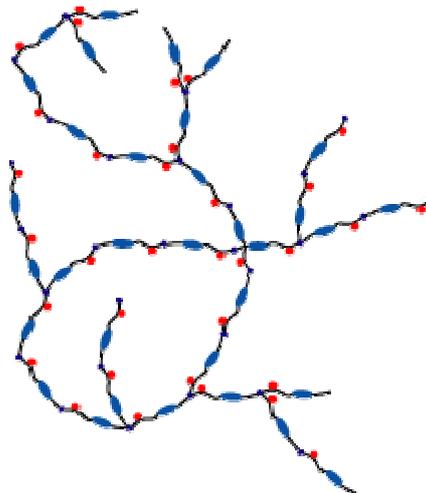


Figure II.1: Schéma d'une macromolécule ramifiée [30].

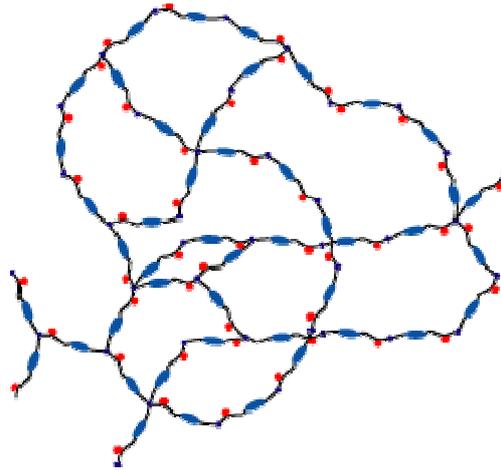


Figure II. 2: Schéma d'une macromolécule en réseau ou réticulée [30].

Les molécules des thermoplastiques sont linéaires (plus ou moins branchées ou ramifiées). Les molécules des thermodurcissables sont réticulées.

En-dessous de la transition vitreuse, les molécules sont figées dans le matériau. Au-dessus de cette température, des segments de molécules sont mobiles. Par exemple, ils vibrent entre deux points d'attache de façon analogue à une corde de guitare.

La nature des macromolécules détermine en partie les propriétés des polymères. Le téflon (polytétrafluoroéthylène, PTFE) doit ses propriétés d'anti-adhérence et de résistance à la chaleur à la présence d'atomes de fluor dans sa molécule: d'où son utilisation dans les ustensiles de cuisine. Il est aussi retenu comme constituant du gore-tex, une membrane parsemée de trous, sur laquelle les gouttelettes d'eau roulent sans mouiller.

Les propriétés dépendent aussi largement de la façon dont s'assemblent les macromolécules. Dans la suite de cette présentation, nous les verrons en désordre, ou plus ou moins ordonnées: empilées, alignées, étirées, repliées, mélangées, nouées, etc ... donnant lieu à différentes microstructures [30].

II.7. Microstructure des polymères associés:

Afin d'améliorer ou d'adapter les caractéristiques des polymères, on leur ajoute ou on leur associe d'autres substances: additifs chimiques, minéraux, gaz, fibres de renforts, autres polymères.

II.7.1. Les additifs :

Dans les polymères, on ajoute systématiquement des substances chimiques appelées additifs destinées à modifier leurs caractéristiques: dureté, aspect (agents gonflants), couleur (pigments), résistance chimique (agents antioxydants).

Les plastifiants favorisent leur mise en forme en les rendant plus souples, ou plus coulants lorsqu'ils sont chauffés. Le polychlorure de vinyle (PVC) est un produit rigide et dur employé par exemple pour la fabrication de tuyaux. Si on lui ajoute un plastifiant, il devient souple et sert à la fabrication de toiles cirées [30].

II.7.2. Les mousses de polymères :

Les mousses sont obtenues en incorporant des microbulles de gaz à l'intérieur du polymère. Deux exemples connus de mousses de polymères sont les matelas-mousses en polyuréthane et le polystyrène expansé. Le premier est intéressant pour sa souplesse (ameublement) et le second pour ses propriétés d'isolation (bâtiment) ou sa capacité à amortir les chocs (emballages) [30].

II.7.3. Les polymères renforcés ou composites :

Afin de renforcer un polymère, on peut le parsemer de diverses substances soit sous forme de particules, soit sous forme de fibres. On dit que le polymère constitue la matrice et qu'il est chargé ou renforcé de particules ou de fibres.

Le polypropylène dont sont faites les tables et chaises de jardin contient des particules de talc qui augmentent sa rigidité, sa résistance à la chaleur, sa tenue à la lumière, et diminuent le coût des matières premières. Dans les composites dentaires, les charges sont des particules de silice, dont l'intérêt est de diminuer le retrait lors de la polymérisation et d'augmenter la compatibilité du matériau avec les tissus vivants. Les élastomères des pneus sont chargés de noir de carbone.

Pour obtenir de hautes performances mécaniques, il vaut mieux renforcer les matrices par des fibres longues disposées de façon régulière et ordonnée. Ce sont des fibres minérales telles que fibres de verre ou de carbone, fibres polymères (polyaramides, polyesters aromatiques, polyéthylène) ou fibres végétales (lin, chanvre). Elles sont disposées en tissus orientés à une ou deux dimensions, ou tressées en trois dimensions. Les matrices sont choisies en fonction de leur tenue à la chaleur. Les plus résistantes sont les thermodurcissables comme les polyesters insaturés et les polyépoxydes, mais les thermoplastiques ont l'avantage d'être stockés et mis en œuvre plus facilement, d'être recyclables, et certains peuvent résister à de hautes

températures de l'ordre de 250°C (polytéréphtalate d'éthylène, polyparaphénylène). La qualité d'un composite dépend de la qualité de l'imprégnation des fibres par la matrice [30].

II.7.4. Les mélanges de polymères :

Le polystyrène est un polymère très employé, transparent et rigide, mais cassant. Un bon moyen de remédier à cette faiblesse vis-à-vis des chocs est de lui incorporer un autre polymère absorbant les chocs, un élastomère appelé polybutadiène. On aboutit à un matériau différent, opaque, macroscopiquement homogène, le polystyrène-choc. Le polybutadiène, en proportion de quelques pour cent, est dispersé sous forme de gouttelettes de quelques micromètres de diamètre.

On fait souvent appel aux mélanges pour associer diverses sortes de polymères, quoiqu'il ne soit pas facile de mélanger deux polymères différents. Ils ont tendance à vouloir se séparer. Il faut leur appliquer un brassage énergique et leur ajouter des émulsifiants pour obtenir un mélange homogène. Cependant au niveau microscopique, les deux polymères restent distincts, ainsi qu'on peut le constater en microscopie électronique (figure II.3) [30].

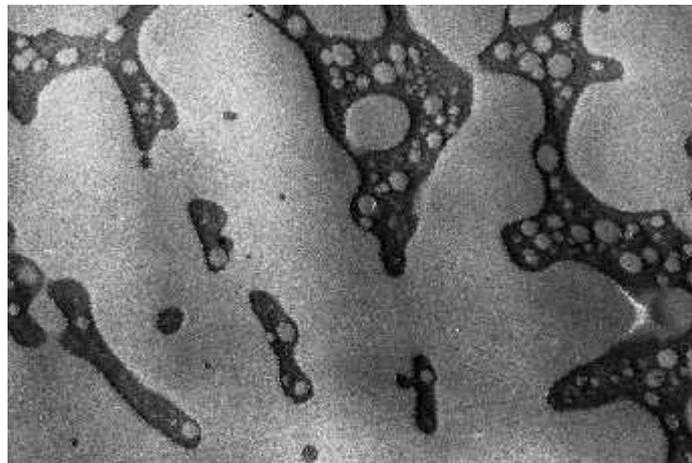


Figure II.3: Mélange d'un thermoplastique et d'une résine polyépoxyde (microscopie électronique, cliché A. Boudet) [30].

II.7.5. Les copolymères :

Pour éviter que deux polymères différents ne se séparent trop fortement comme dans un mélange, on peut associer chimiquement leurs monomères au sein d'une même molécule. Le procédé est plus élaboré qu'un mélange et les produits

obtenus sont employés dans des applications plus techniques. Par exemple, la molécule peut comporter à la fois de l'éthylène et du propylène, on a un copolymère éthylène - propylène. Il y a plusieurs types d'assemblages possibles dans une molécule:

-Si les monomères sont disposés en blocs, chaque bloc étant composé d'un seul type de monomères (copolymère à blocs), le copolymère présente les qualités de ses deux composants: l'éthylène apporte au polypropylène une meilleure tenue au froid. En général, le nombre de blocs est limité à deux ou trois. Les blocs sont associés en ligne, en étoile ou en peigne (figure.II.4).

-Si les monomères sont disposés au hasard (copolymère statistique), la molécule perd sa régularité et sa capacité à cristalliser. Le copolymère statistique d'éthylène - propylène est amorphe et plus souple que le polypropylène [30].

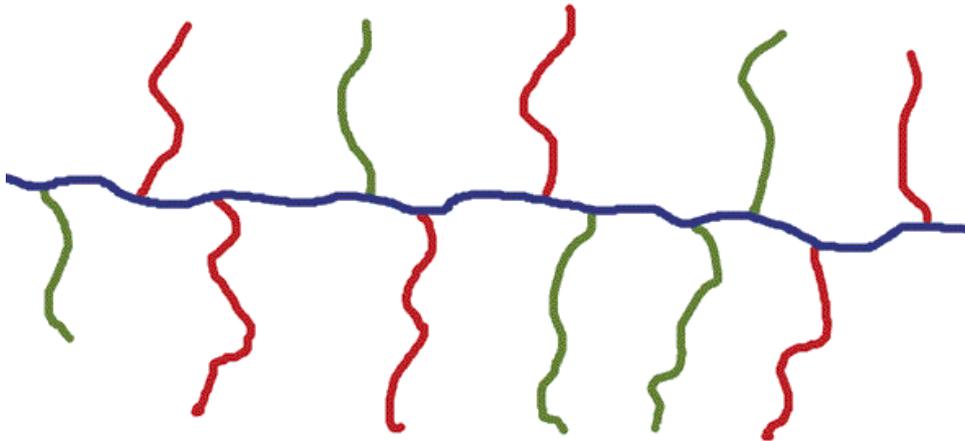


Figure II.4: Molécule de copolymère en peigne à trois composants [30].

II.7.6. Les élastomères thermoplastiques :

Les élastomères thermoplastiques sont une classe particulière d'élastomères et une classe particulière de copolymères à blocs. Dans un copolymère à blocs linéaire, si l'un des monomères est rigide (exemple le styrène), et l'autre souple (exemple isoprène ou butadiène), les blocs rigides des différentes chaînes moléculaires ont tendance à s'assembler en nœuds d'ancrage. Si l'on tire sur cette molécule, les nœuds agissent comme points de rappel. On a un élastomère. Mais comme les molécules sont linéaires, elles ont la faculté de se séparer sous l'effet de la

chaleur. Le copolymère est donc thermoplastique, avec les avantages que cela représente [30].

II.8. Polyéthylène glycol : [31]

Le polymère qui a fait l'objet de notre étude sur la fabrication du nanocomposite : ciment-polymère est le polyéthylène glycol.

Nous avons donc jugé utile de donner, dans ce qui suit, un aperçu sur le polyéthylène glycol en question.

II.8.1. Généralités :

Les caractéristiques chimiques et biochimiques uniques du poly (éthylène glycol) (PEG) ont été exploitées avec succès ces dernières années pour une multitude d'applications pratiques.

Les PEGs peuvent être facilement modifiés chimiquement et fixé sur des molécules sélectionnées avec très peu, sinon sans effets, sur les propriétés chimiques et physiques de la masse des molécules, mais avec des modifications majeures des propriétés de surface [31].

Le poly (éthylène glycol), à première vue, semble être une molécule simple, composée de monomères (-CH₂-CH₂-O-). Il est obtenu à partir d'une polymérisation d'oxyde d'éthylène avec un catalyseur cationique, anionique ou anionique coordonné. [32] C'est un polymère neutre, pouvant être mère ou ramifié, disponible dans une grande diversité de poids moléculaires (PMs) et de formule générale :



R étant CH₃ ou H

À des poids moléculaires inférieurs à 1000 g/mol, les PEGs se présentent sous forme d'un liquide visqueux incolore. A des poids moléculaires supérieurs, on les retrouve sous forme d'un solide blanc cireux. Les poly (éthylène glycol) sont également appelés oxyde de polyéthylène (PEO), poly (oxy éthylène) (POE) et poly (oxirane). En général, les PEGs regroupent les polyols de poids moléculaires inférieurs à 20 000 g/mol, tandis que les PEOs regroupent les polymères de poids moléculaires supérieurs. Il n'y a pas de distinction spécifique pour les termes POE et poly (oxirane) [33].

Le PEG est soluble dans l'eau et dans la plupart des solvants organiques. Une de ses caractéristiques les plus frappantes est sa forte solubilité, jusqu'à 50% w/w,

dans l'eau et dans la majorité des solvants utilisés en chimie organique. Par l'addition d'éther, il précipite facilement sous forme de poudre cristalline. Ce procédé de précipitation/filtration, appliqué à la synthèse organique, permet une purification rapide des molécules liées à ce polymère.

Deux limitations de leurs utilisations existent: les propriétés physiques non favorables des PEGs de poids moléculaires inférieurs à 2 000 g/mol qui sont liquides à la température ambiante et la difficulté de lier des PEGs fonctionnalisés dont le poids moléculaire excèdent 10 000 g/mol.

Leurs grandes utilisations découlent de leurs caractéristiques suivantes [33] :

- Ils sont solubles dans l'eau, le toluène, le dichlorométhane, l'éthanol, l'acétone et plusieurs autres solvants;
- Ils sont insolubles dans l'éther d'éthyle, l'éthylène glycol, l'hexane et autres solvants hydrocarbonés aliphatiques;
- Ils sont insolubles dans l'eau à des températures élevées;
- Ils ont un caractère amphiphile, i.e., la chaîne de PEG est constituée de régions hydrophiles (les unités d'éthylène) et d'autres hydrophobes (les atomes d'oxygènes);
- La synthèse de copolymères à base d'oxyde d'éthylène permet d'en contrôler la solubilité;
- Ils forment des complexes avec les cations métalliques;
- Ils ont une grande mobilité et un important volume d'exclusion dans l'eau;
- Ils sont utilisés pour précipiter les protéines et les acides nucléiques;
- Ils forment des systèmes bi-phasiques avec d'autres polymères en solution aqueuse;
- Ils causent la fusion cellulaire lorsqu'ils sont utilisés à forte concentration;
- Ils sont non toxiques; leur utilisation est approuvée par la Food and Drug Administration (FDA) à des fins internes;
- Ils sont non agressifs pour les matériaux biologiques;
- Ils sont faiblement immunogènes.

Fixés de façon covalente, ils peuvent :

- Solubiliser d'autres molécules;
- Rendre les protéines non-immunogènes et tolérogènes;

- Réduire la vitesse de clairance au niveau du rein;
- Diminuer l'adsorption de protéines sur les surfaces;
- Modifier le débit électro-osmotique;
- Déplacer des molécules au travers des parois cellulaires;
- Modifier les propriétés pharmacocinétiques.

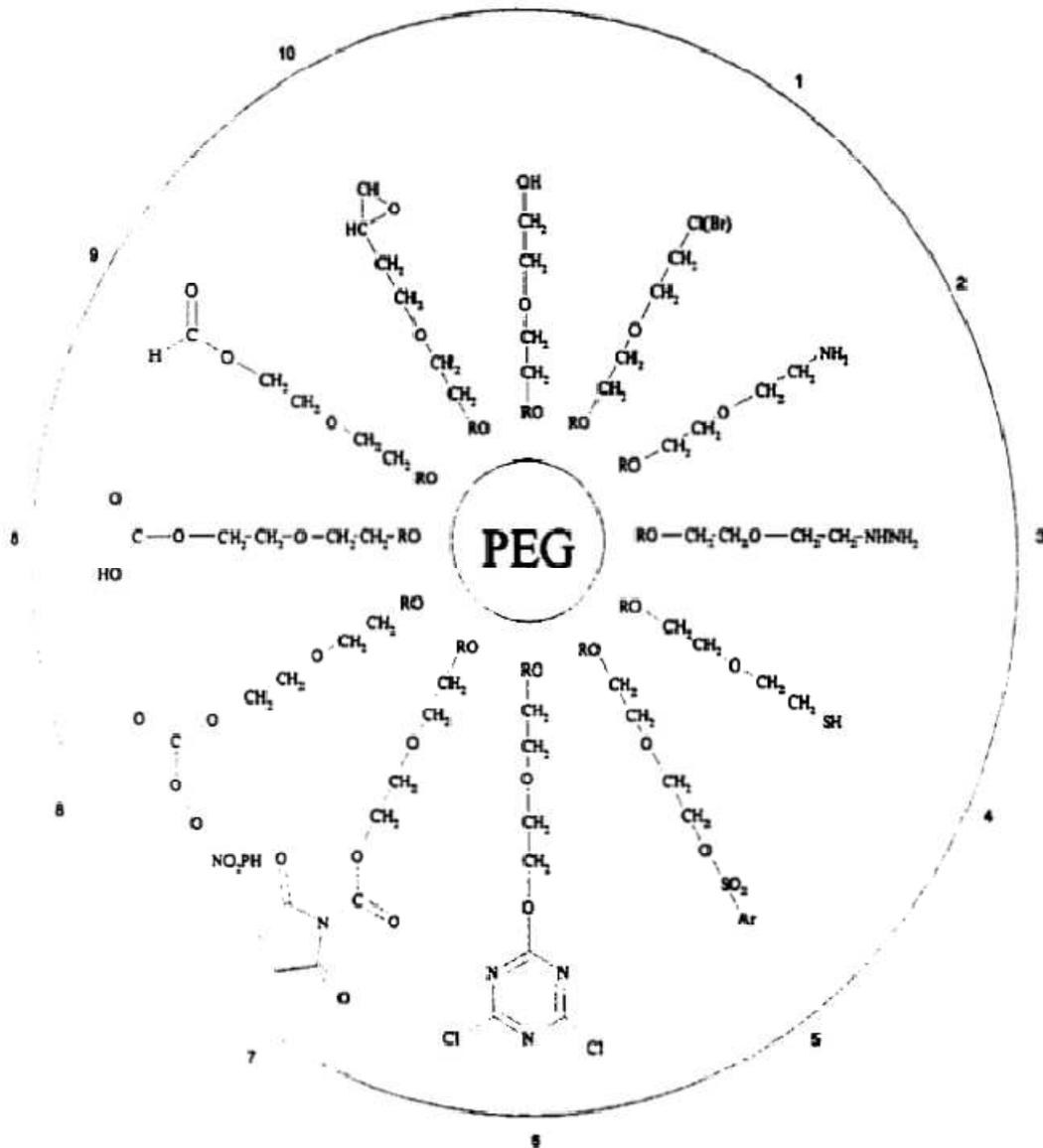
Les poly (éthylène glycols) sont présentement considérés comme la panacée dans les domaines biomédical et biotechnologique. Ils sont utilisés pour la purification des protéines et d'acides nucléiques, ainsi que pour la croissance de cristaux. Mélangé au dextran, le poly (éthylène glycol) forme un système bi-phasique permettant la purification de matériaux biologiques. Les PEGs interagissent avec la membrane cellulaire permettant la fusion cellulaire, un procédé clé dans les biotechnologies. La fixation covalente de PEGs aux protéines conduit à la formation de conjugués actifs non-immunogéniques et non-antigéniques. La fixation covalente de PEGs sur une surface diminue l'adsorption de protéines [33].

II.8.2. Chimie des PEGs :

De par sa structure générale, une chaîne de PEG est inerte chimiquement. Le PEG offre deux sites possibles chimiquement réactifs, soit les deux groupements hydroxyle aux extrémités de la chaîne. L'éther mono-méthylé de PEG (MPEG) est utilisé pour la fixation d'une seule molécule par PEG ou pour lier plusieurs chaînes de PEGs à un substrat en évitant toute réticulation. La liaison covalente entre le PEG et la molécule est obtenue directement avec le groupement OH du polymère. La fonctionnalisation des PEGs consiste en une transformation du groupement hydroxyle en une nouvelle fonction ou à la réaction des PEGs avec des molécules bi-fonctionnalisées. Elle est utilisée pour lier les polymères aux molécules désirées.

La figure II.5 montre plusieurs des possibilités de modification du groupement hydroxyle terminal. Le poly (éthylène glycol) doit être activé pour être ancré de façon covalente aux groupements aminés des protéines ou présents sur une surface en Téflon traitée par plasma.

Le tableau II.3 rapporte différentes fonctionnalisations des PEGs réagissant avec les groupements aminés.



- | | |
|------------------------|---------------------------------|
| 1- Halo-PEG | 6- Cyanuryl chloride-PEG |
| 2- Amino-PEG | 7- Carbonate- and carbamate-PEG |
| 3- Hydrazido-PEG | 8- Carboxyl-PEG |
| 4- Mercapto-PEG | 9- Aldehyde-PEG |
| 5- Sulfonate ester-PEG | 10- Epoxide-PEG |

Figure II.5 : Fonctionnalisations possibles des PEGs [31].

Tableau II.3 : Fonctionnalisation des PEGs pour une réaction covalente avec des groupements aminés [31].

Réaction d'activation	Molécules utilisées
Alkylation	Imidoesters, trichloro triazine, tresilate, aldéhyde, oxiranne.
Acylation	Carbonate de succinimidyl, carbonate de phényle, carbonyldiimidazole, succinate de N-hydroxysuccinimidyl, carbonate de disuccinimidyle, carbodiimides solubles.

Le comportement des PEGs dans les solutions aqueuses est une de leurs caractéristiques importantes. Lorsqu'exposé à des milieux aqueux, le PEG coordonne la formation d'une cage tétraèdre de molécules d'eau entourant les groupements éthers de la chaîne par le biais de liaisons hydrogènes avec l'oxygène éthéré. Les molécules de PEGs occupent ainsi un espace dans la structure de l'eau avec un minimum de perturbations de cette structure. Cette organisation des molécules d'eau autour du PEG est responsable des propriétés biologiques de ce polymère. De ce fait, Antonsen et al. ont conclu, par les résultats qu'ils ont obtenus, qu'à faible poids moléculaire, seulement des molécules d'eau fortement liées sont associées à la chaîne de PEG. [34] Ils ont également démontré qu'au-dessus d'un poids moléculaire de 1000 g/mol, la quantité d'eau fortement liée est constante et est de deux à trois molécules d'eau par segment. Avec une augmentation du poids moléculaire, la chaîne commence à se replier sur elle-même adoptant une structure secondaire. Cette nouvelle structure entraîne l'apparition d'interactions segment-segment piégeant des molécules d'eau additionnelles faiblement liées entre les segments.

II.8.3. Modification de surfaces :

Les surfaces des polymères peuvent être modifiées par des PEGs de plusieurs façons (figure II.6) tels que l'adsorption physique, l'immobilisation chimique, le greffage de surface, le piégeage en surface, la polymérisation par plasma et la réticulation de surface par traitement au plasma [35].

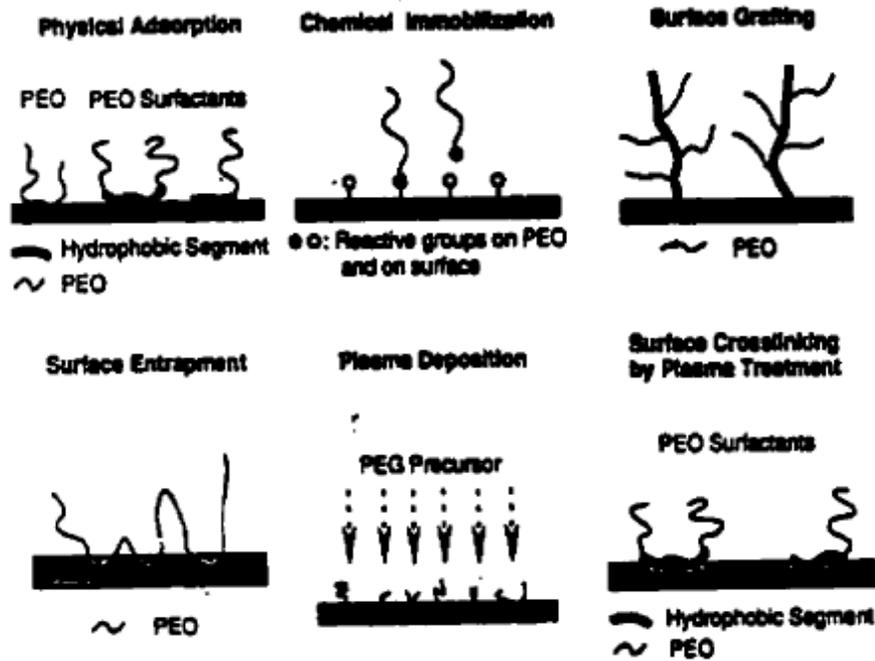


Figure II.6 : Diagramme illustrant les approches possibles pour modifier une surface avec des PEGs [35].

Plusieurs de ces modifications de surface présentent des limitations telles que l'instabilité chimique et physique, le manque de groupements fonctionnels, le faible taux de recouvrement de la surface, des altérations aux propriétés de masse du polymère, la nécessité de plusieurs étapes, une méthodologie coûteuse et des conditions réactionnelles extrêmes [35].

De ces techniques, plusieurs protocoles expérimentaux ont été publiés énonçant l'utilisation de différents traitements, de différentes conditions et fonctionnalisations de la surface et des PEGs [31].

CHAPITRE III :

Les nanocomposites

III.1. Silicates hydratés lamellaires:

III.1.1. Introduction :

Nous savons aujourd'hui que le silicium est un constituant majeur de l'univers [36]. Présent dans les astres, les gaz interstellaires et les poussières cosmiques, il est le septième élément le plus abondant de l'univers (derrière l'hydrogène, l'hélium, l'oxygène, le carbone, l'azote et le néon). C'est donc l'élément métallique le plus abondant de l'univers.

Sur terre, la répartition des éléments est encore plus remarquable puisque le silicium est l'élément le plus abondant (27.72%) juste après l'oxygène (46.60%) [37]. Sa présence s'y décline d'ailleurs avec une étonnante diversité, aussi bien dans le monde des minéraux que dans le monde des biomatériaux et est même indispensable à la biochimie du monde du vivant (plantes, bactéries)...

Dans le monde minéral, les minéraux silicatés –ou silicates- occupent donc une place privilégiée. Composés d'unités $\{\text{SiO}_4\}$ (voir paragraphe 1.2) ils constituent plus de 90% de la masse de la croûte terrestre [37], et forment le groupe de minéraux le plus vaste que nous connaissons sur terre (voir tableau III.1)

Tableau III.1 : Répartition des silicates dans l'écorce terrestre [38].

minéral	%Massique
Feldspaths	60
Pyroxènes et amphiboles	17
Quartz	12
Micas	4

Leur abondance, leur diversité et leur accessibilité sont autant de qualités qui ont suscité l'intérêt chez l'homme. L'homo habilis, le premier, les a utilisés pour en faire les premiers outils de l'histoire de l'humanité. Dès lors, leur utilisation a jalonné l'évolution de l'homme, qui n'a eu de cesse de se les approprier.

De nos jours, les silicates sont employés couramment dans de nombreux domaines de l'industrie, aussi bien de manière directe (matière première des céramiques, verres, matériaux de construction) que pour réaliser des produits plus élaborés (papiers, peintures, cosmétiques,

plastiques). C'est à ce titre que de nombreuses recherches menées aujourd'hui, visant à développer des matériaux silicatés de haute technologie (catalyse, matériaux composites, biomatériaux,...etc) [38].

III.1.2. Classification des silicates :

Les silicates forment une classe de matériaux extrêmement vaste, en composition, en structure, et en propriétés. Pour établir une classification de ces minéraux, il est d'usage d'employer des critères cristallographiques. Comme les atomes de silicium sont presque toujours en coordinence tétraédrique et que les tétraèdres se connectent toujours entre eux par le sommet [39], il est alors commode de considérer l'arrangement de ces unités entre elles pour établir une classification des minéraux (plutôt que de les classer selon leur groupe d'espace). Dès lors, on retrouve les groupes de silicates bien connus [39], (voir Figure III.1) :

- Les nésosilicates : silicates formés de tétraèdres de silicium indépendants les uns des autres (la forstérite par exemple)

- Les sorosilicates : silicates formés de groupes finis de tétraèdres (thortveitite). Si les tétraèdres s'organisent en anneaux, ils forment le sous-groupe des cyclosilicates (béryl)

- Les inosilicates : silicates formés de chaînes de tétraèdres (wollastonite). Dans lesquels on peut distinguer deux sous-groupes principaux : les pyroxènes (dont le motif de la chaîne silicaté est constitué de deux tétraèdres de silicium), et les amphyboles (constitués de chaîne unies)

- Les phyllosilicates : (dits silicates lamellaires) dans lesquels les tétraèdres de silicium forment des plans (argiles, micas)

- Les tectosilicates : silicates dont les tétraèdres s'organisent de façon tridimensionnelle (quartz, feldspaths, zéolites)

- Les hétérosilicates : classe de silicates dans lesquels l'ordre entre les tétraèdres ne prédomine plus, et dans lesquels plusieurs modes d'arrangement entre les tétraèdres de silicium coexistent (clinozoïsite).

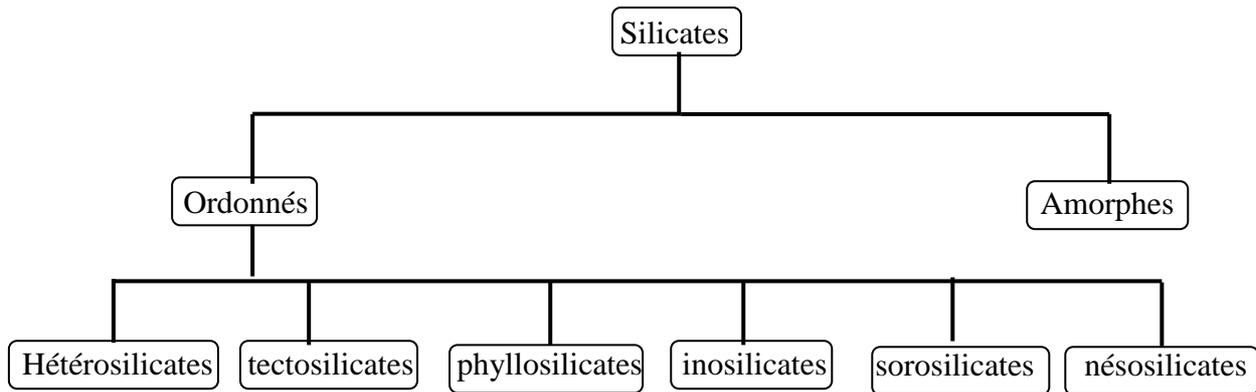


Figure III.1 : Classification des silicates [38].

Dans la suite de notre étude, nous nous intéresserons spécifiquement à deux types de silicates hydratés lamellaires : les silicates de calcium hydratés (notés C-S-H) et les phyllosilicates, de façon à mettre en relief les spécificités structurales des C-S-H par la suite [38].

III.2. Phyllosilicates :

III.2.1. Généralités :

Les phyllosilicates comptent plus de 200 variétés de minéraux différents [40,41], parmi lesquelles on trouve les groupes très importants des micas et des argiles [37]. Les minéraux de ce groupe présentent un certain nombre de spécificités remarquables :

- La première est qu'il est difficile de décrire les phyllosilicates comme un groupe partageant une série de propriétés communes, puisque elles ne sont en générale représentatives que de certains sous-groupe, et non de l'ensemble des minéraux. Cependant, ils présentent tous la propriété d'être facilement clivable selon leur plan basale (ce qui est lié à leur structure commune).

Malgré l'absence de propriétés communes, nous pouvons quand même rappeler celles de sous-groupes des argiles : plasticité, propriété d'hydratation et d'absorption, durcissement en température (ces propriétés dépendent fortement de l'état d'hydratation des minéraux).

- Au niveau structural, ils présentent le même mode d'organisation multi-échelle. En effet, les phyllosilicates sont composés d'agglomérats, ces agglomérats sont composés de particules, chacune des particules est composé d'un empilement de lamelles (ou feuillet), une lamelle étant composé d'une couche planaire formé par un cation en coordinence octaédrique encadré d'une ou deux couches planaires de silicium en coordinence tétraédrique (voir Figure III.2).

Les phyllosilicates peuvent se définir comme des silicates ayant une structure bidimensionnelle tri périodique, ordonnés jusqu'à un ordre mésoscopique (voir Figure III.2).

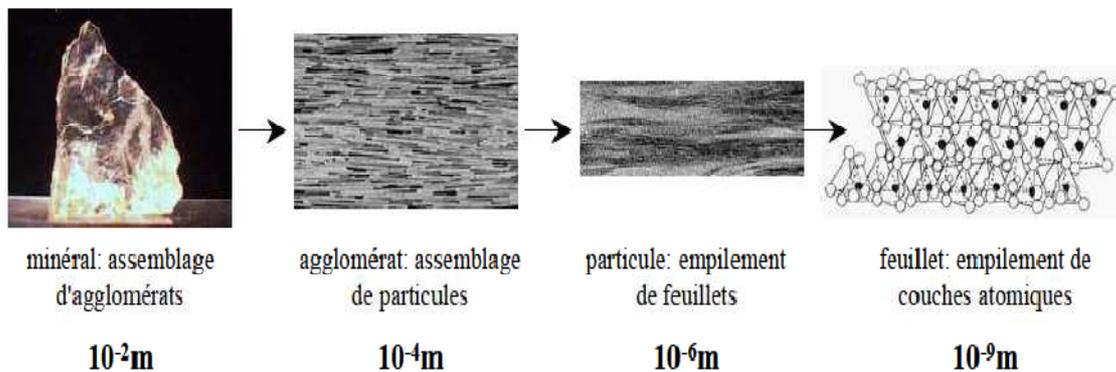


Figure III.2: Observation d'un phyllosilicate (montmorillonite) à différentes échelles d'observation [38].

III.2.2. Structure générale :

En l'absence de propriétés macroscopiques communes, il a pendant longtemps été très difficile de classer les phyllosilicates et de les définir comme tels. Cependant l'apport des techniques d'investigations structurales, telle que la diffraction des rayons X, a permis de résoudre complètement, leur structure et de définir le groupe des phyllosilicates comme étant des matériaux possédant le même mode d'organisation des atomes de silicium [38].

III.2.2.1. Structure de base de la couche de silicium :

Par définition, les atomes de silicium dans les phyllosilicates s'organisent selon un motif hexagonal planaire (cf. Paragraphe III.1.2).

Dans cet agencement, chaque atome de silicium est tétra-coordonné (c'est à dire au centre d'un tétraèdre dont les quatre sommets sont occupés par des atomes d'oxygène). Pour être dans une configuration planaire régulière, chacun des tétraèdres partagent les trois sommets de sa base avec trois tétraèdres voisins (l'oxygène apicale -du sommet principal- étant non engagé), voir Figure III.3.

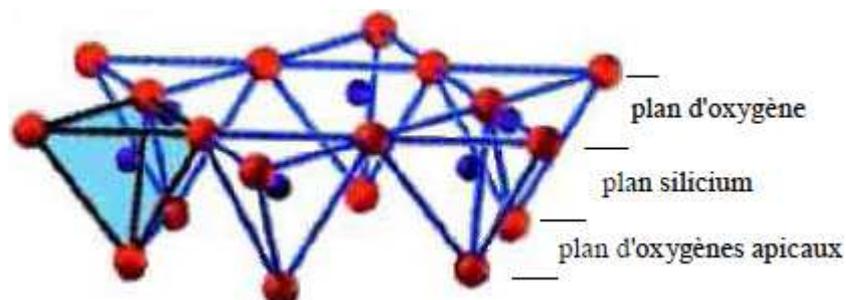


Figure III. 3 : Agencement des atomes dans la couche tétraédrique [38].

Selon les notations en vigueur dans la cristalochimie des silicates [39], les tétraèdres de silicium sont en configuration Q^3 (nombre de coordinence), L^1 (liés par les sommets). La monocouche d'atomes est couramment qualifiée de tétraédrique, et noté Te.

Nous pouvons alors distingués dans cette couche tétraédrique trois plans atomiques parallèles : un plan formé par les atomes d'oxygène de la base de tétraèdres, un plan atomique de silicium et un plan d'oxygène apicaux (voir Figure III.3).

En outre, nous pouvons remarquer que les tétraèdres de silicium décrivent des motifs hexagonaux. La maille primitive de cet agencement peut être décrite avec un motif pyroxénique Si_2O_5 (voir Figure III.4). Ce mode d'arrangement structural est commun à tous les phyllosilicates et caractérise l'ensemble du groupe minéral [38].

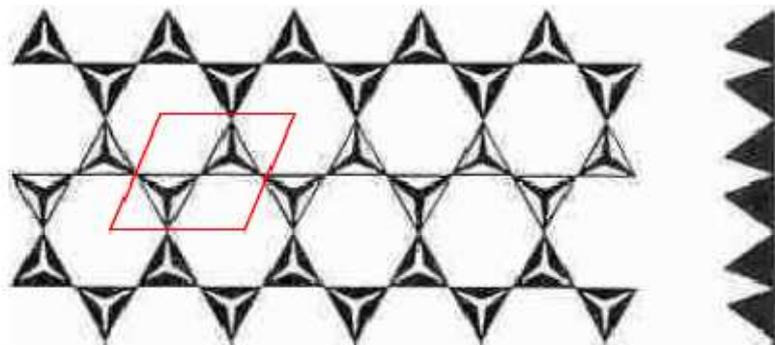


Figure III.4 : Motifs hexagonaux dans la couche tétraédrique de silicium des minéraux phylliteux, vus selon un axe respectivement normal et parallèle à la maille primitive [38].

III.2.2.2. Structures de base de la couche octaédrique

La couche octaédrique est également planaire. Elle est formée par un cation métallique hexa-coordonné (le cation occupe le centre d'un octaèdre dont les six sommets sont des atomes d'oxygène). Dans cette configuration planaire régulière, chacun des oxygènes est partagé par trois octaèdres voisins, qui se trouvent ainsi liés par leurs arêtes (voir Figure III.5).

Comme précédemment, nous pouvons observer que cette couche est formée par l'empilement de trois plans atomiques parallèles : un plan cationique central encadré de deux plans d'atomes d'oxygène. La mono-couche est qualifiée d'octaédrique, et noté Oc.

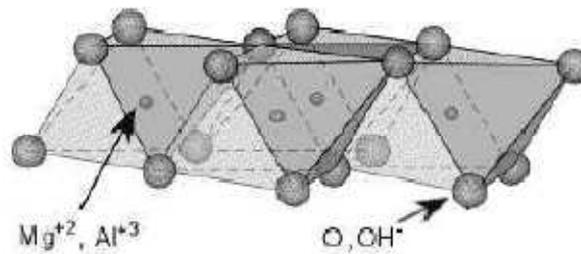


Figure III. 5 : Agencement des atomes dans la couche octaédrique [38].

En fonction de la nature divalente ou trivalente du cation, il est en outre possible de distinguer deux types de couche octaédrique :

- Si le cation est divalent (ex Mg^{2+}) tous les octaèdres sont occupés, la couche est dite tri octaédrique. Si la mono-couche est isolée, la neutralité électrique est atteinte si tous les oxygènes sont hydroxylés (comme dans la brucite $Mg(OH)_2$).
- Si le cation est trivalent (ex Al^{3+}) seuls deux octaèdres sur trois sont occupés, la couche est dite dioctaédrique. Là encore, si la mono-couche est isolée la neutralité électrique est atteinte si tous les oxygènes sont hydroxylés (cas de la Gibbsite $Al(OH)_3$) [38].

III.2.3. De l'unité structurale au phyllosilicate :

Il convient maintenant de passer de la description d'unités structurales de base à celle des phyllosilicates. Cette étape est complexe, car elle consiste à passer de la description de plans atomiques infinis et parfaits, à la description précise de minéraux lamellaires réels.

Pour y parvenir, il faut considérer tout d'abord les paramètres caractérisant la structure intrinsèque d'une lamelle individuelle :

- Le mode d'association des couches tétraédrique du plan octaédrique entre elles,
- Le caractère tri ou dioctaédrique du plan octaédrique.
- Le caractère continu ou discontinu du plan octaédrique.
- Les défauts structuraux, la taille finie des feuilletts, ainsi que leur forme.

Mais il faut aussi considérer les paramètres décrivant le mode d'empilement des lamelles dans une particule de taille finie :

- Le nombre de lamelles d'un empilement (pouvant varier d'une dizaine à une centaine).
- La nature, et l'épaisseur de l'espace interfoliaire.
- Le caractère mono ou polyphylliteux d'un empilement. En cas d'interstratification, il faut déterminer le mode de succession entre les feuilletts de natures différentes (alternance régulière, distribution aléatoire, etc...)

- La polytypie, c'est-à-dire caractériser la façon dont s'oriente un feuillet par rapport à ses voisins (empilement ordonné, semi-ordonné, à désordre translationnel, à désordre turbostratique (i.e translationnel et rotationnel) [42]).

Tous ces paramètres sont indispensables pour rendre compte de la grande variété du groupe des phyllosilicates. Cependant, notre objectif ici n'est pas de le décrire exhaustivement, mais est plutôt de donner une description de structures moyennes, susceptibles de représenter l'ensemble des minéraux de ce groupe. C'est pourquoi nous nous restreindrons à la description des phyllosilicates ayant les caractères suivants (voir Figure III.6) :

- Couche octaédrique continue.
- Monophylliteux (non interstratifiés).
- Sans rendre compte ni des défauts structuraux, ni de la taille et de la forme des feuillets, ni de leur polytypie.

Les minéraux modèles que nous allons décrire forment trois sous-groupes distincts : les phyllosilicates 1 :1, 2.1 et 2 :1 :1 et peuvent servir de base à la description des minéraux appartenant aux sous-groupes non développés de l'arborescence de la Figure III.6 [43]. (palygorskite, sépiotite...).

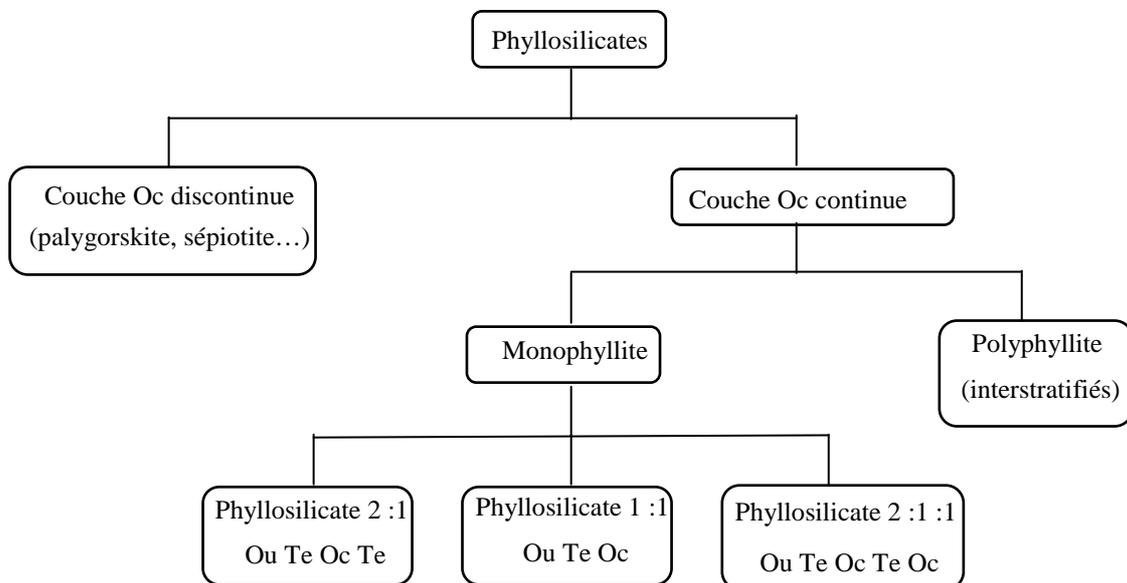


Figure III.6 : Les différents sous-groupes de phyllosilicates [38].

III.2.4. Phyllosilicates 1:1

Un premier mode d'agencement consiste à associer une seule couche tétraédrique à la couche octaédrique. C'est le sous-groupe des phyllosilicates 1 : 1, ou Te Oc.

Dans ce mode d'organisation deux oxygènes sur trois d'un plan d'oxygène de la couche octaédrique sont les oxygènes apicaux de la couche tétraédrique. Le tiers des atomes d'oxygène restant, ainsi que l'autre couche d'atomes d'oxygène de la couche octaédrique sont hydroxylés (voir Figure III.7).

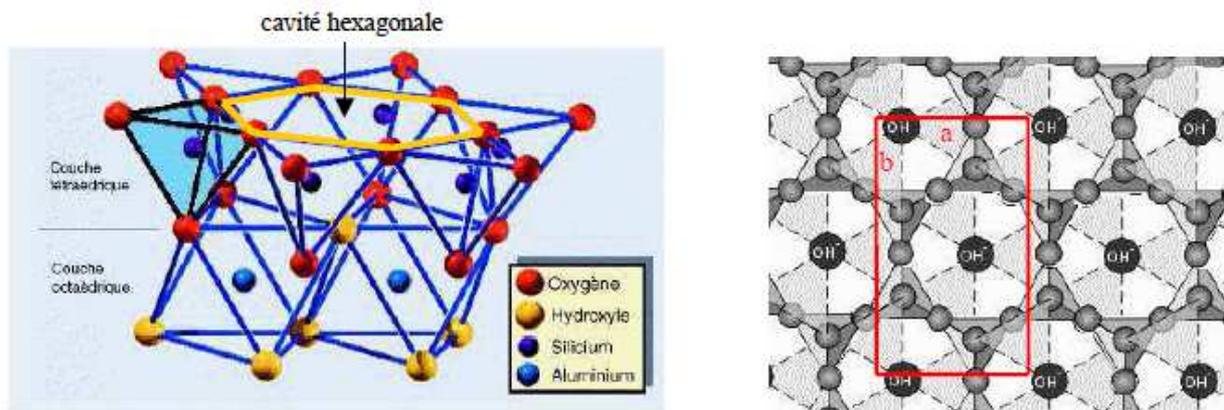


Figure III. 7 : Structure et maille primitive des phyllosilicates 1:1[38].

Si l'on observe leur structure selon l'axe c , normal au feuillet, on peut mettre en évidence des cavités hexagonales à l'intérieur desquelles se trouve un groupement OH appartenant à la couche octaédrique (voir Figure III.7). On peut, en outre définir une maille orthorhombique primitive représentative de la globalité de la structure. Pour déterminer la composition de la maille. Il faut toutefois considérer la nature du cation de la couche octaédrique.

Ceci nous amène à définir deux famille de phyllosilicates 1 : 1 : celle de nature dioctaédrique de type kaolinite, et celle de nature trioctaédrique de type lizardite (voir tableau III.2) :

Tableau III.2 : Classification des phyllosilicates 1 :1[38].

Dioctaédrique	Trioctaédrique	Charge :
Kaolinite	Lizardite	(e⁻/maille)
		0



De nombreux minéraux appartenant à ces familles présentent des substitutions atomiques dans leur couche Te et/ou Oc (minéraux de type antigorite ou de type berthiérine). Néanmoins, ces substitutions ne modifient pas la neutralité électrique des feuillets. De sorte qu'il n'existe pas dans la nature de phyllosilicates 1 :1 ayant de feuillet chargé.

Dans une particule de phyllosilicates 1 :1, l'empilement des feuillets se fait de telle sorte que la couche Oc d'un feuillet soit face à la couche Te du feuillet voisin. Ce mode d'organisation engendre des interactions de Van Der Waals importantes entre les feuillets de l'empilement (plans OH face aux plans O). En conséquence, l'espace interfoliaire (aussi appelé interfeuillet), qui constitue dans les phyllosilicates l'espace entre deux feuillets consécutifs (et qui est généralement occupé par des cations compensateurs et/ou de l'eau), est inexistant dans les phyllosilicates 1 :1.

Ayant la structure la plus simple des phyllosilicates (Te Oc), et n'ayant pas d'interfeuillet, les phyllosilicates 1 :1 ont donc la plus faible distance basale de tout le groupe minéral. C'est pourquoi certains auteurs les dénomment aussi « phyllosilicates à 7 Å » [38].

III.2.5. phyllosilicates 2:1

Un deuxième mode d'agencement des unités structurales de base consiste à associer une couche tétraédrique de chaque côté de la couche octaédrique. C'est le sous-groupe des phyllosilicates 2 :1, ou Te Oc Te.

Dans ce mode d'organisation deux oxygènes sur trois des plans d'oxygène de la couche octaédrique sont des oxygènes apicaux des couches tétraédriques. Le tiers des oxygènes non-engagés sont hydroxylés et se trouvent au centre des cavités hexagonales (voir Figure III.8)

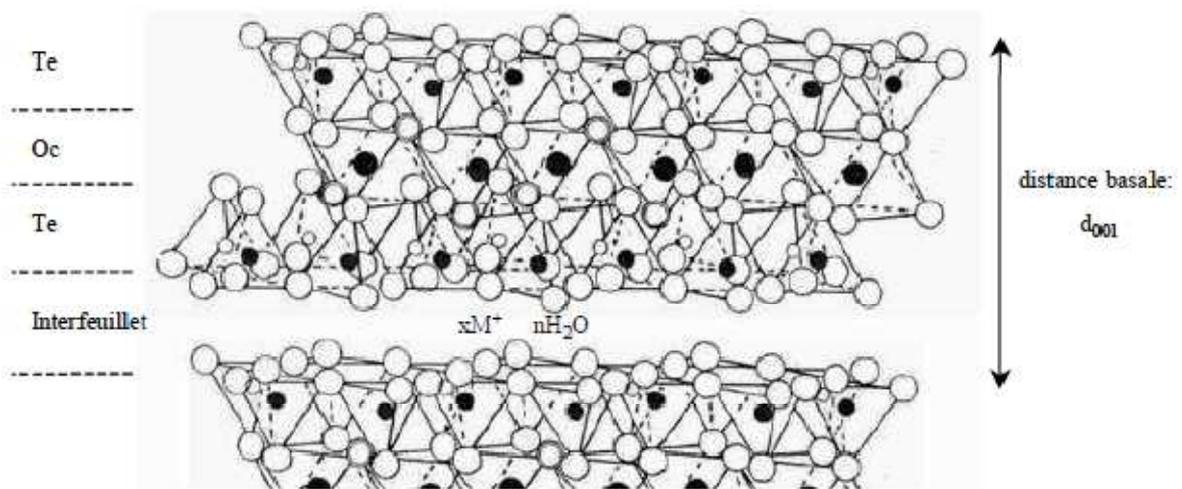


Figure III. 8 : Structure des phyllosilicates 2:1 [38].

On peut, comme précédemment, définir une maille orthorhombique primitive de même base (\vec{a} , \vec{b}) que celle des phyllosilicates 1 :1 (voir Figure III.7).chacune des mailles contient quatre cavités hexagonales. Notons de plus, que les cavités hexagonales supérieures et inférieures d'un même feuillet ne sont pas d'aplomb mais décalées de $\vec{a} / 3$.

Là encore, il est nécessaire de définir deux familles de phyllosilicates 2 :1, en fonction de la nature du cation de la couche octaédrique : les phyllosilicates 2 :1 dioctaédriques de la famille pyrophyllite, et ceux de nature trioctaédriques de la famille du talc (voir tableau III.3) :

Dans tous les phyllosilicates 2 :1 autre que le talc et la pyrophyllite il existe des substitutions isomorphes des cations du feuillet par des cations de charges différentes.

Ces substitutions ont pour conséquence de rompre la neutralité électrique du feuillet. L'édifice cristallin devant rester neutre dans son ensemble, la compensation de ces charges négatives se fait par la présence dans l'espace interfoliaire de cations compensateurs (hydratés ou non) la quantité et la localisation des substitutions isomorphes dans les couches tétraédriques et/ou octaédriques conduit a distinguer plusieurs sous-groupes de minéraux que l'on peut classer en fonction de leur charge par maille (voir tableau III.3).

Par exemple, nous pouvons voir dans ce tableau que les smectites constituent le sous-groupe de phyllosilicates 2 :1 dont la charge par maille est la plus faible. Ce sous-groupe englobe une série de minéraux dont la charge (en électrons par maille) varie continûment en fonction de la localisation des substitutions : depuis 0.4 pour la montmorillonite et l'hectorite (dont la charge n'est due qu'a des substitutions dans la couche octaédrique) jusqu'à 1.2 pour la beidellite et la saponite (dont la charge n'est due qu'a des substitutions dans la couche tétraédrique).

Tableau III.3 : classification des phyllosilicates 2 :1[38].

dioctaédrique	Trioctaédrique	Charge : e/maille
Pyrophyllite	Talc	
$Si_8Al_4O_{20}(OH)_4$	$Si_8Mg_6O_{20}(OH)_4$	0
	smectites	
Montmorillonite	Hectorite	
$Si_8(Al_{4-y}Mg_y)O_{20}(OH)_4, M^+_y \cdot nH_2O$	$Si_8(Mg_{6-y}Li_y)O_{20}(OH)_4, M^+_y \cdot nH_2O$	0.4
Beidellite		à

$(\text{Si}_{8-x}\text{Al}_x)\text{Al}_4\text{O}_{20}(\text{OH})_4, \text{M}^+_{x+n}\text{H}_2\text{O}$	Saponite	1.2
	$(\text{Si}_{8-x}\text{Al}_x)\text{Mg}_6\text{O}_{20}(\text{OH})_4, \text{M}^+_{x+n}\text{H}_2\text{O}$	
	Vermiculites	
$(\text{Si}_{8-x}\text{Al}_x)(\text{Al}_{4-y}\text{Mg}_{2+y})\text{O}_{20}(\text{OH})_4, \text{M}^+_{x+y}\text{H}_2\text{O}$	$(\text{Si}_{8-x}\text{Al}_x)(\text{Mg}_{6-y}\text{N}^{3+}_y)\text{O}_{20}(\text{OH})_4, \text{M}^+_{x-y}\text{H}_2\text{O}$	1.2
		à
		1.8
	Micas	
Muscovite	Phlogopite	
$(\text{Si}_6\text{Al}_2)\text{Al}_4\text{O}_{20}(\text{OH})_4, \text{K}_2$	$(\text{Si}_6\text{Al}_2)\text{Mg}_6\text{O}_{20}(\text{OH})_4, \text{K}_2$	2
Margarite	Clintonite	
$(\text{Si}_4\text{Al}_4)\text{Al}_4\text{O}_{20}(\text{OH})_4, \text{Ca}_2$	$(\text{Si}_4\text{Al}_4)\text{Mg}_6\text{O}_{20}(\text{OH})_4, \text{Ca}_2$	4

Le seul mode d'organisation possible d'un empilement de feuillets de phyllosilicates 2:1, consiste en ce que les couches Te de feuillets consécutifs soient en vis-à-vis.

Cet agencement engendre des interactions de Van Der Waals faibles entre les feuillets de l'empilement (plans O face aux plans O).

Cependant, la présence en quantité plus ou moins importante de cations compensateurs et/ou d'eau entre les feuillets a un effet sur ces interactions :

- La présence de cations compensateurs dans l'espace interfoliaire ajoute un caractère ionique aux interactions entre feuillets. Ce caractère est d'autant plus fort que la charge par maille est grande. Le cas extrême étant représenté par le sous-groupe dit cassants « margarite, clintonite » dans lequel le caractère ionique prévaut, et donne aux minéraux des propriétés mécaniques de type solide ionique (fragilité).

- A l'inverse, la présence de l'eau dans l'espace interfoliaire tend à écranter les interactions Van Der Waals existants entre les feuillets, ainsi que les interactions ioniques due à la présence de cations compensateurs. Les feuillets sont donc moins liés les uns au autres, ce qui leur confère la capacité d'être gonflants, c'est-à-dire de pouvoir adapter leur mode d'organisation en fonction du degré d'hydratations (smectites, vermiculites).

Cette propriété dépend toutefois grandement de la nature des cations compensateurs [44]. Dans les smectites, si les cations compensateurs sont Na^+ et Li^+ [44,45], la quantité

adsorbée entre les feuillets est telle que la distance basale peut atteindre plusieurs centaines d'Angströms, et les feuillets peuvent même aller jusqu'à s'exfolier complètement dans l'eau [44,45]. L'évolution de la distance basale caractéristique d'un empilement est alors un excellent indicateur du degré d'hydratation du minérale étudié [45,46].

Malgré une structure Te Oc Te commune, les phyllosilicates 2:1 présentent de grandes hétérogénéités en ce qui concerne la nature et l'épaisseur de leur espace interfoliaire. Cependant certains auteurs les qualifient de phyllosilicates à 10Å°, en rapport avec l'épaisseur du seul feuillet Te Oc Te [38].

III.2.6. phyllosilicates 2 :1 :1

La description du groupe des phyllosilicates s'achève par celle d'un dernier sous-groupe : celui des phyllosilicates 2:1:1. Ces minéraux sont constitués d'une alternance régulière de feuillets Te Oc Te (de type phyllosilicates 2:1) et de feuillets octaédriques (de type brucitiques) (voir Figure III.9). Ils sont donc en conformation Te Oc Te Oc.

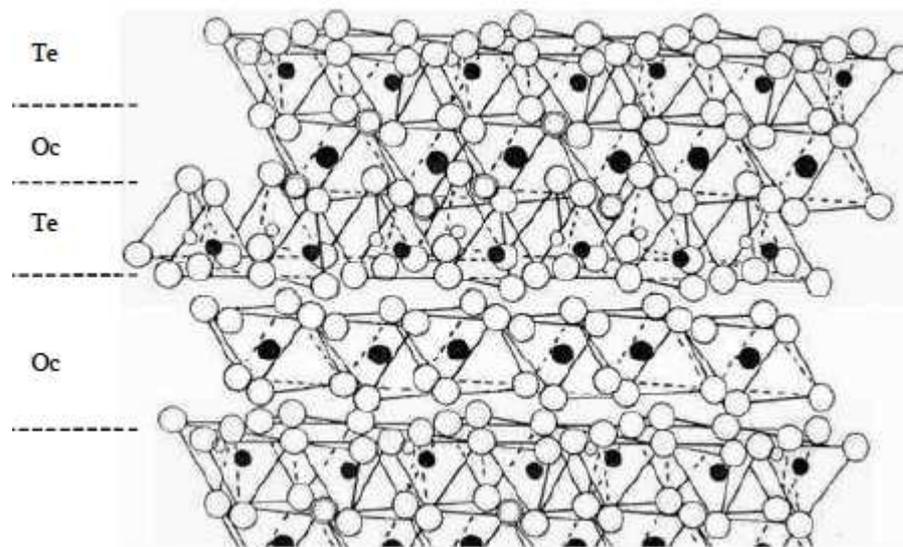


Figure III. 9 : Structure des phyllosilicates 2:1:1[38].

Le feuillet Te Oc Te est de type mica (voir paragraphe III.2.5), c'est-à-dire avec des substitutions de silicium de ses couches tétraédrique par des atomes trivalents (Al^{3+}). Dès lors les défauts de charge du feuillet peuvent être compensés de deux manières distinctes, à l'origine de deux familles de phyllosilicates 2:1:1 :

- Groupe des chlorites (ou chlorites vrais) dans lequel les défauts de charges sont compensés directement par le feuillet Oc. S'il est de nature trioctaédrique, la génération d'un excès de charge positive se fait par substitution de cations divalents par des cations trivalents. S'il est dioctaédrique la compensation se fait par la présence d'excès de cations trivalents dans

le feuillet (cf.chapitre III.2.2.2).Ce mode d'organisation engendre de fortes interactions entre les feuillets : à la fois de type de Van Der Waals (plans OH du feuillet Oc face aux plans O des couches Te) ainsi que de type ionique (voir figure III.9). les chlorites ne sont donc pas gonflantes et présentent une distance basale de l'ordre de 14 Å°, dont certains auteurs se servent pour qualifier l'ensemble des phyllosilicates 2 :1 :1 de phyllosilicates à 14 Å°.

- Groupe des pseudo-chlorites (ou chlorites gonflantes), dans lequel la compensation de charge se fait comme dans les smectites par la présence de cations compensateurs hydratés (le feuillet Oc restant électriquement neutre).

A contrario des chlorites, les feuillets de pseudo-chlorites ne sont donc liés entre eux que par des interactions de Van Der Waals. En outre la présence d'eau entre les feuillets Oc et Te Oc Te écran ces interactions, conférant à ces minéraux la propriété d'être gonflante (comme les smectites).

Pour établir une classification des phyllosilicates 2 :1 :1 il aurait fallu, si nous avions suivi les divisions utilisées pour les autres sous-groupes, considérer les caractères di-ou trioctaédrique de chacun des feuillets constitutifs. Cependant, la très grande majorité de ces minéraux ont leurs deux feuillets constitutifs de nature trioctaédrique [41]. Nous nous contenterons de leur description pour établir une classification de ce sous-groupe (voir tableau III.4), en rappelant toutefois que les autres espèces minérales existent mais sont peu représentées dans la nature [38].

Tableau III.4 : Classification des phyllosilicates 2 :1 :1 (feuillets TeOcTe et Oc trioctaédriques). La charge indiquée étant celle du feuillet TeOcTe [38].

	Phyllosilicates 2 :1 :1	Charge :	
		(e⁻/maille)	
	Chlorites	0.4 à 2	
	$(Si_{8-x}Al_x)Mg_6O_{20}(OH)_4,(Mg_{6-x}Al_x)(OH)_{12}$		
	Pseudo-chlorites	0.4 à 1.2	
III.3.	$(Si_{8-x}Al_x)Mg_6O_{20}(OH)_4,M^+_x.nH_2O,Mg_6(OH)_{12}$		Silicates de
calcium			hydratés
(C-S-H) :			

III.3.1. Généralités :

A contrario des phyllosilicates, les silicates de calcium hydratés (C-S-H) n'existent pas dans l'état naturel, mais sont formés lors de l'hydratation du ciment.

Les ciments ont été utilisés dans l'Antiquité pour l'édification d'ouvrages monumentaux, leur conférant une durabilité exceptionnelle [47] (mélange avec du sable pour faire du mortier, ou avec du gravier pour donner du béton). Mais ce n'est que tardivement que les ciments réapparaissent dans l'époque moderne. En effet ce n'est qu'en 1756 que Smeaton redécouvre les propriétés hydrauliques de mélange de calcaire et d'argile. Mais la production industrielle de ciment ne débute que sous l'impulsion d'Apsdin vers le milieu du XIX^{ème} siècle [48], offrant ainsi à l'Angleterre en début d'industrialisation, un matériau de construction économique permettant de s'affranchir de la taille de la pierre. Il baptisa son ciment « portland » en raison de sa ressemblance avec la pierre de la presqu'île de « portland » (au sud de l'Angleterre), appellation qui devait être conservée jusqu'à nos jours [49].

De nos jours on utilise couramment pour la réalisation d'ouvrages du ciment « portland » artificiel (dit CPA). Ce ciment est obtenu en ajoutant du gypse finement broyée à un clinker composé d'un mélange de 80% de calcaire et 20% d'argile porté à 1450°C.

Le CPA est composé de phases anhydres dont les teneurs massiques moyennes sont représentées dans le tableau III.5 suivant [50] :

Tableau III.5 : Composition moyenne des ciments Portland [38].

Silicate tricalcique	Ca₃SiO₅	50à70%
Silicate dicalcique	Ca₂SiO₄	15à30%
Aluminate tricalcique	Ca₃Al₂O₆	5à10%
Alumino-ferrite tétracalcique	Ca₄Al₂Fe₂O₁₀	5à10%

Le CPA est un liant hydraulique, c'est-à-dire qu'il acquiert ses propriétés de cohésion et de durcissement par ajout d'eau. Ces propriétés sont dues principalement aux silicates de calcium hydratés, résultants de l'hydratation des principaux composants anhydres : le silicate tricalcique (Ca₃SiO₅) et le silicate dicalcique (Ca₂SiO₄) [38].

III.3.2. Synthèse des C-S-H :

Il existe différentes méthodes de synthèse de C-S-H : la première étant d'obtenir des C-S-H par hydratation des silicates de calcium présent dans le CPA. Cependant, la composition

des C-S-H est très variable dans un ciment [50]. En effet, leur composition dépend à la fois des conditions d'hydratation du ciment (rapport eau/ciment) ainsi que du mode d'arrangement locale des phases anhydres au moment de l'hydratation. De sorte que les C-S-H obtenus par hydratation du ciment ont une composition variable, pouvant s'écrire : $(\text{CaO})_x(\text{SiO}_2)_y(\text{H}_2\text{O})_z$ avec : $0.6 < x/y < 2$ et $1 < z < 4$ (noté $\text{C}_x\text{S}_y\text{H}_z$ en abrégé). Leur composition moyenne est cependant proche de $(\text{CaO})_{1.7}(\text{SiO}_2)(\text{H}_2\text{O})_4$ [50], et peuvent également inclure quelques impuretés comme des aluminates et des sulfates.

Un autre mode d'obtention de C-S-H est la méthode de synthèse par réaction dite pouzzolanique (non donné par analogie avec la méthode de fabrication des ciments des Romains, réalisés à partir de chaux et de cendres volcaniques (riches en silice) de la région de Pouzzole). Cette méthode consiste à laisser murir une solution de chaux (CaO) et de silice vitreuse (SiO_2), à partir de laquelle les C-S-H vont se former par mécanisme de dissolution/précipitation. Les C-S-H obtenus, voient leur composition varier en fonction de la concentration d'équilibre des ions Ca^{2+} en solution. L'évolution du rapport x/y –ou Ca/Si- du solide a été étudiée par des nombreux auteurs [50-54]. Leurs études montrent clairement l'existence de trois domaines distincts comme le montre la figure III.10 :

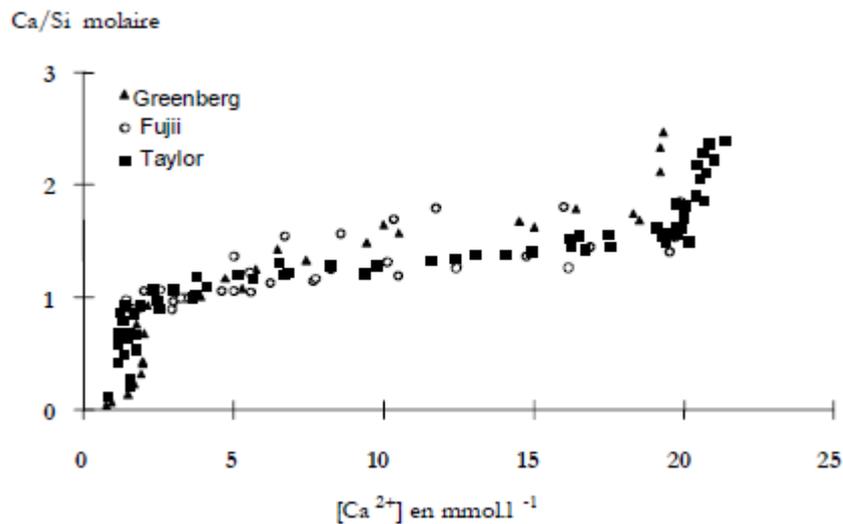
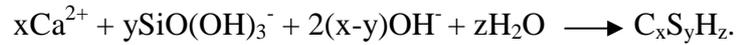


Figure III.10 : Rapport Ca/Si dans les C-S-H en fonction de la concentration d'équilibre en Ca^{2+} dans la solution [38].

- $[\text{Ca}^{2+}] < 2.10^{-3} \text{ M}$: domaine de coexistence du gel de silice et des C-S-H de $\text{Ca/Si} = 0.66$
- $2.10^{-3} \text{ M} < [\text{Ca}^{2+}] < 22.10^{-3} \text{ M}$: domaine d'existence des CSH de rapport $0.66 < \text{Ca/Si} < 1.7$
- $[\text{Ca}^{2+}] > 22.10^{-3} \text{ M}$ domaine de coexistence des CSH de $\text{Ca/Si} = 1.7$ et de la portlandite ($\text{Ca}(\text{OH})_2$)

Une autre méthode de synthèse des CSH est la précipitation. Elle consiste à faire précipiter le solide à partir de sels dissous servant à la fois de source de calcium et de silicium (chlorure de calcium, nitrate de calcium, métasilicate de sodium,...etc). En augmentant le pH au-delà de 10, l'espèce $[\text{SiO}(\text{OH})_3]^-$ devient majoritaire en solution [55] et provoque la condensation des CSH, selon la réaction :



Cette méthode permet, comme la précédente, de contrôler la composition des CSH (rapport Ca/Si) à partir de la teneur des ions calcium en solution (figure III.10) [38].

III.3.3. Microstructure des C-S-H :

Pendant longtemps il a été difficile d'appréhender la structure des C-S-H et d'en donner une description cohérente.

En effet, en plus de présenter des variations très importantes de composition, les CSH présentent un diffractogramme des rayons X atypiques d'un mode d'organisation intermédiaire entre celui d'un cristal tridimensionnelle et d'un solide amorphe (voir figure III.11).

En pratique, si l'on détermine la taille du domaine de cohérence des CSH en utilisant la loi de Scherrer $L = \lambda / (\beta \cos \theta)$ [56], on peut mettre en évidence une organisation du matériau sur une centaine d'Angstroms (avec β largeur à mi-hauteur et θ position de la raie considérée).

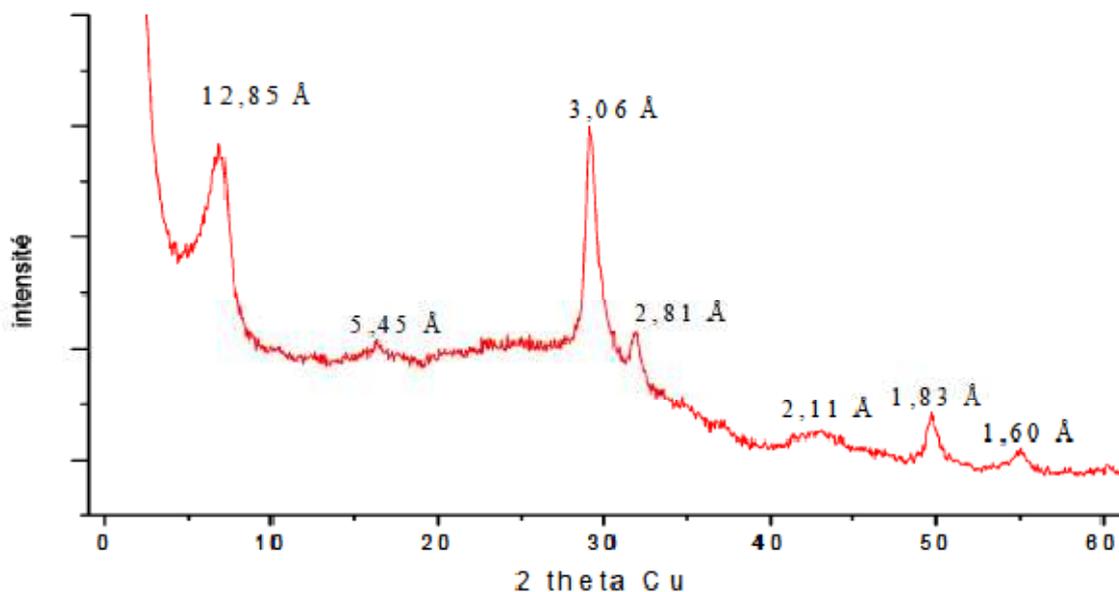


Figure III. 11 : Diffractogramme X d'un C-S-H de Ca/Si=0,83 obtenu par réaction Pouzzolanique [38].

La taille extrêmement restreinte du domaine de cohérence des CSH est un obstacle à une résolution structurale directe. De sorte que la diffraction des rayons X s'est montrée insuffisante pour résoudre leur structure (a contrario des phyllosilicates qui ont des domaines de cohérence bien supérieurs [40]). Elle rend en outre l'établissement de modèles structuraux difficiles.

Malgré cela, de nombreux modèles tentant de décrire leur structure se sont succédés et complétés, parmi lesquels nous pouvons citer ceux de : Taylor 1950[57], Powers 1964[58], Feldman 1968 [59], Ramachandran 1981 [60], Fujii 1983[61], Taylor 1986[62] Richardson 1992[63], Cong et Kirkpatrick 1996[64].

L'évolution de ces modèles reflètent bien la gageure que représente la description d'un solide de composition variable, ordonné localement, et pouvant accommoder de nombreux défauts structuraux. Cependant, l'intégration progressive de données expérimentales acquises avec des méthodes de caractérisations de plus en plus performantes (MET [65,66] FTIR [67], RAMAN [68], RMN du $^{29}\text{Si}^2$ [64,69-73], RMN de ^{17}O [71,74], EXAFS [75-77], SANS [78], relaxation RMN [79-81]) permet aujourd'hui de présenter une structure adoptées par les CSH.

Les CSH ont un mode d'organisation structurel multi-échelle (voir figure III.12) [65,64-81] :

- Au niveau macroscopique, les CSH sont formés d'agglomérats.
- Les agglomérats sont composés des particules.

Comme les particules ont une faible extension planaire comparativement à leur hauteur, elles peuvent être assimilées à des briques. Un agglomérat peut alors être assimilé à un empilement désordonné de briques.

- Une particule est composée d'un empilement d'un nombre restreint de lamelles (une dizaine de feuillets dans les conditions de synthèse les plus favorables).

- Chaque lamelle est composée de deux couches de chaîne de silicium en coordinence tétraédrique encadrant une double couche de calcium en coordinence pseudo-octaédrique, notée TeOcOcTe [38].

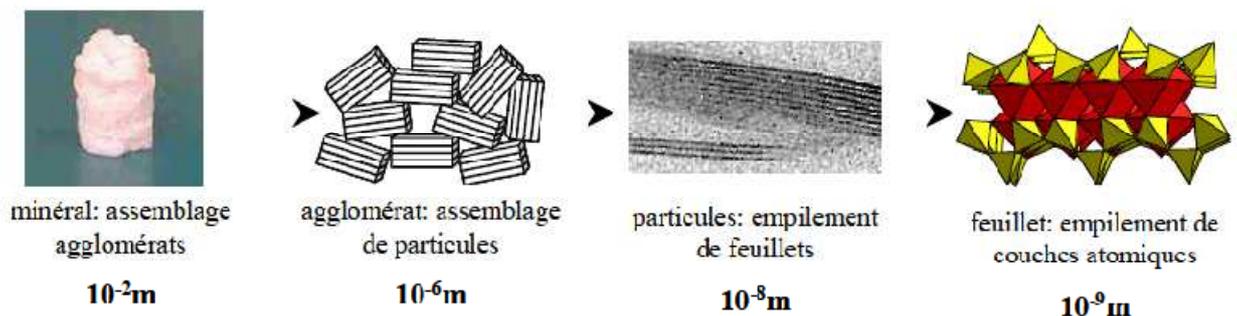


Figure III.12 : Structure des C-S-H sur différentes échelles d'observation [38].

III.4. Phyllosilicates hybrides :

III.4.1. Définition :

Préalablement à la description des différentes méthodes de synthèse conduisant à la formation de phyllosilicates hybrides, nous nous proposons de préciser le cadre d'emploi du terme hybride ainsi que décrire les différents modes d'organisation possibles des matériaux hybrides lorsque leur partie inorganique se présente sous la forme d'empilement de feuillets.

III.4.1.1. Matériaux composites et matériaux hybrides :

Un matériau composite est selon Kelly [82], un matériau composé d'un agencement d'au moins deux phases distinctes. Cette définition très large convient à n'importe quel matériau polyphasique, quelque soit la nature de chacune des phases qui le compose (organique, céramique, métallique), et quel que soit leur mode de cohésion. De sorte qu'un acier perlitique, un béton armé, ou une structure osseuse rentrent tout aussi bien dans le cadre de cette définition...

Kelly définit aussi les matériaux nanocomposites comme des matériaux dans lesquels au moins l'une des phases le constituant à une taille inférieure une centaine de nanomètre.

Sanchez [83] définit un matériau hybride comme un matériau constitué d'au moins une phase organique et une phase inorganique, dans lequel au moins l'une des phases a une dimension comprise entre le dixième et la centaine de nanomètre. Il apparaît donc que l'hybride de Sanchez est un nanocomposite organique/inorganique de Kelly. En outre, Sanchez distingue deux types d'hybrides en fonction du mode d'arrangement entre les constituants :

- Les hybrides de classe I sont des matériaux dans lesquels les interactions organique/inorganique sont faibles (de type Van Der Waals, ou électrostatiques).
- Les hybrides de classe II sont des matériaux dans lesquels les interactions organique/inorganique sont fortes (de type covalentes, ou iono-covalents).

L'utilisation du terme hybride est intrinsèquement plus précise que celle de nanocomposite, et permet d'apprécier le mode d'interaction entre la phase organique et la phase inorganique. C'est pourquoi nous emploierons cette terminologie dans la suite de notre étude pour désigner les matériaux étudiés [38].

III.4.1.2. Hybrides interstratifiés et dispersés :

Pour les hybrides dans lesquels la phase inorganique est constituée d'empilement de feuillets, on va pouvoir distinguer en plus du mode de cohésion entre les phases, trois types de conformations distinctes, voir figure III.13 :

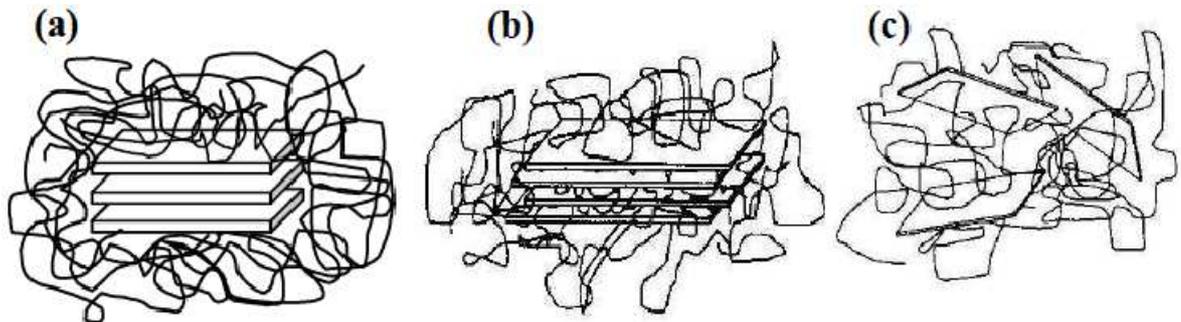


Figure III.13: Nanocomposite (a), hybride interstratifié (b), et hybride dispersé (c) [38].

(a) : la phase organique ne pénètre pas dans l'espace interfoliaire (i.e. entre les feuillets de l'empilement), et enchâsse la phase inorganique. Comme il n'y a pas –stricto sensu- d'interactions physiques entre les phases organiques et inorganiques, ce matériau ne peut être qualifié d'hybride. C'est plutôt un nanocomposite.

(b) : La phase organique pénètre dans l'espace interfoliaire, et la cohésion entre les feuillets inorganiques est conservée sur toute l'étendue de l'empilement. Comme le matériau semble être composé d'une alternance régulière de feuillets inorganiques et de feuillets organiques : c'est un hybride interstratifié [41].

(c) : la phase organique pénètre dans l'espace interfoliaire, mais il n'existe plus d'ordre à longue distance entre les feuillets inorganiques. Comme ces derniers semblent être dispersés dans la matrice organique : c'est un hybride dispersé [41].

CHAPITRE IV :

Méthodes expérimentales

IV.1. Caractérisation du C-S-H :

IV.1.1. Essais physiques :

Les essais physiques sont principalement réalisés sur le ciment (mesure de la finesse et tamisage alpine), sur la pâte c'est-à-dire : ciment plus eau (mesure de la consistance normalisée, du temps de prise et de la stabilité) ainsi que sur le mortier (résistances mécaniques : à la compression et à la flexion).

IV.1.1.1. Caractérisation du ciment :

α : Mesure de la finesse [8]:

Elle est caractérisée par la surface spécifique des grains de ciment, exprimée en (cm^2/g). Dans les cas courants, elle est de l'ordre de 3000 à 3500 cm^2/g .

Plus la finesse de mouture est grande, plus la vitesse des réactions d'hydratation est élevée et plus ces résistances mécaniques à jeune âge sont grandes (voir fig. IV.1).

La surface massique de ciment étudié n'est pas mesurée directement, mais par comparaison avec un ciment de référence dont la surface massique est connue. Il s'agit de faire passer un volume d'air connu au travers d'une poudre de ciment. Toutes choses étant égales par ailleurs, plus la surface massique de cette poudre est importante plus le temps t mis par l'air pour traverser la poudre est longue.

L'appareil utilisé pour déterminer la finesse de mouture de ciment est appelé «Perméabilimètre de Blaine». Cet appareil est schématisé sur la figure IV.2. Il se compose pour l'essentiel d'une cellule dans laquelle est placé le ciment à tester et d'un manomètre constitué d'un tube en verre en forme de U rempli jusqu'à son repère inférieur d'une huile légère. La cellule est équipée d'une grille en sa partie inférieure. Un piston sert à tasser le ciment dans la cellule sous un volume V défini.

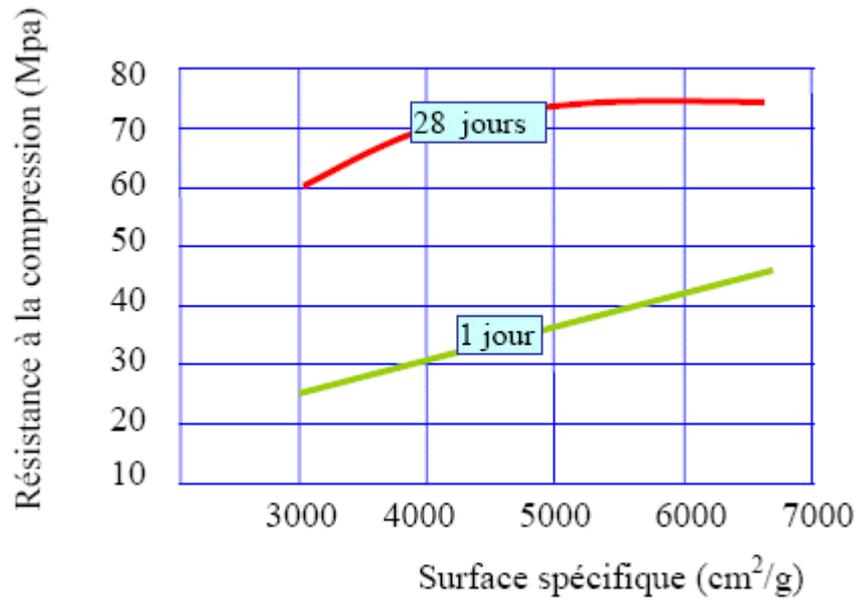


Figure IV.1: Influence de la surface spécifique sur la résistance à la compression [8].

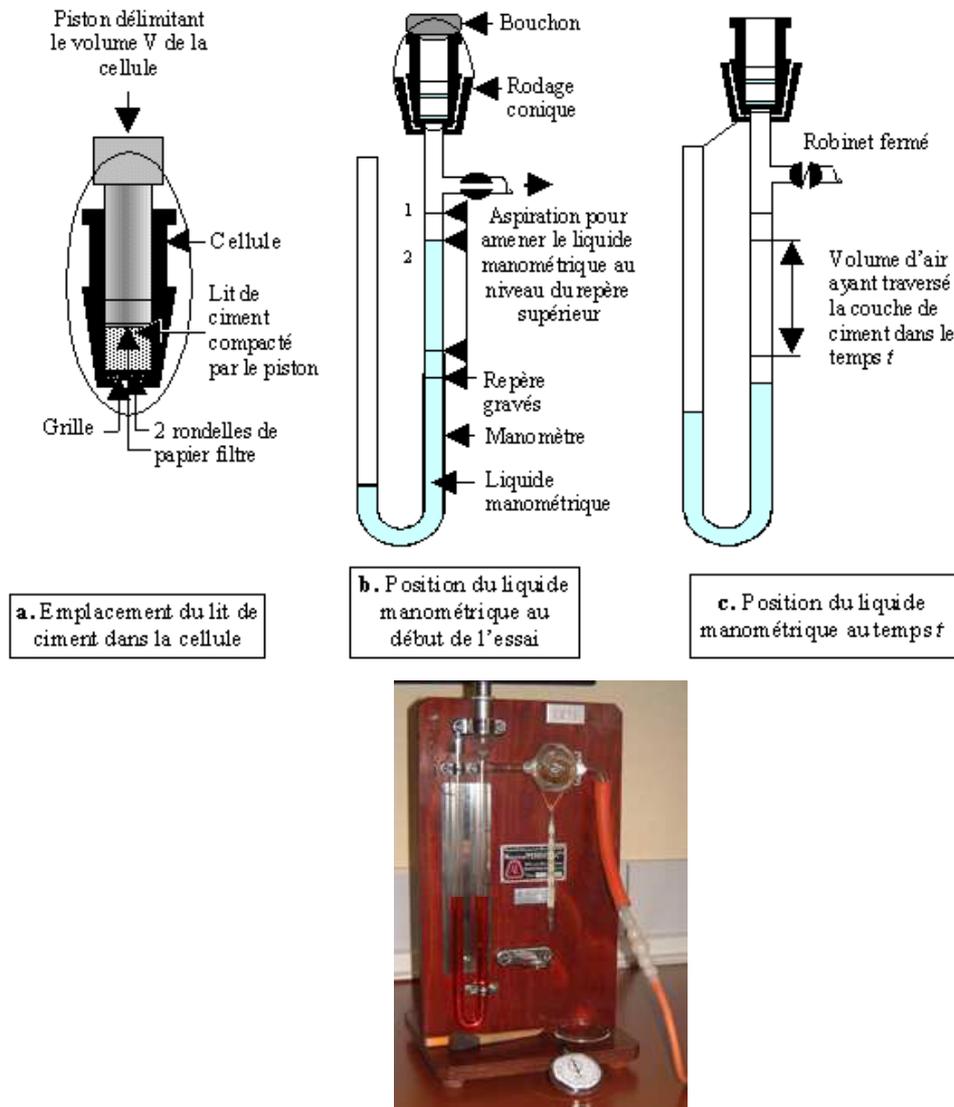


Figure IV.2: Principe de fonctionnement de perméabilimètre de Blaine [8].

β : Tamisage Alpine - refus à 100 μm et 200 μm :

On fait le tamisage pour le cru à l'aide des tamis de 100 μm et 200 μm [5].

IV.1.1.2. Caractérisation de la pâte :

α: Mesure de la consistance de la pâte [8]:

- **Objectif de l'essai :**

La consistance de la pâte caractérise sa plus ou moins grande fluidité. Il y a deux types d'essai, qui permettent d'apprécier cette consistance.

1. L'essai de consistance est effectué avec l'appareil de Vicat conformément à la norme 196-3.

2. L'essai d'écoulement au cône, conformément à la norme NF P-18-358. La consistance de la pâte de ciment est une caractéristique, qui évolue au cours du temps. Pour pouvoir étudier l'évolution de la consistance en fonction des différents paramètres, il faut pouvoir partir d'une consistance qui soit la même pour toutes les pâtes étudiées.

L'objectif de cet essai est de définir une telle consistance dite « CONSISTANCE NORMALISEE ».

- **Principe de l'essai :**

La consistance est évaluée ici en mesurant l'enfoncement dans la pâte, d'une tige cylindrique sous l'effet d'une charge constante. L'enfoncement est d'autant plus important que la consistance est plus fluide. La consistance évaluée de cette manière sera appelée « CONSISTANCE VICAT ».

- **Equipement nécessaire :**

- Un malaxeur avec une cuve en acier inoxydable d'une capacité de 5 litres environ et d'une pale de malaxage entraîné par un moteur électrique pouvant tourner à 2 vitesses (dites lente 140 tr/mn et rapide 285 tr/mn) (fig. IV.3).

- Un appareil de VICAT : l'appareil est composé d'un moule tronconique de 40 mm de hauteur et d'une tige coulissante équipée à son extrémité d'une sonde de 10 mm de diamètre. La partie coulissante a une masse totale de 700 g (y compris la sonde amovible) comme représentée sur la figure IV.4.

- Une balance permettant de peser à 1 g près.

- Un Chronomètre précis à 1 s près.



Figure IV.3 : un malaxeur [5].

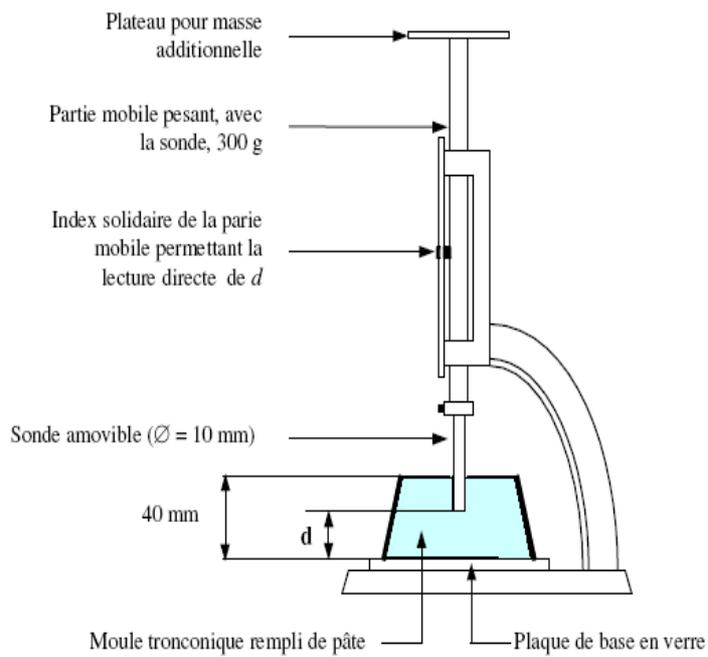


Figure. IV.4 : Appareil de Vicat muni de la sonde de consistance [8].

- **Conduite de l'essai :**

500 g de ciment sont pesés et introduits dans la cuve du malaxeur. La quantité d'eau choisie est ajoutée au ciment en un temps compris entre 5 et 10 secondes.

Le malaxeur est mis en route à la vitesse lente pendant 90s, puis arrêté pendant 15s et la pâte adhérant à la cuve et se trouvant au-delà de la zone de malaxage est ramenée dans la gâchée avec une petite truelle. La machine est de nouveau remise en marche pour une durée de 90 s à vitesse lente (voir tableau IV.1).

Tableau IV.1 : Opération pour la fabrication de la pâte normalisée [8].

Opération	Introduction du ciment	Introduction de l'eau	Mise en route	Raflage de la cuve	Mise en route
Durée des opérations		5 à 10 s	90s	15 s	90 s
Etat du malaxeur		Arrêt	Vitesse lente	Arrêt	Vitesse lente

La pâte est alors rapidement introduite dans le moule tronconique posé sur une plaque de verre, sans tassement ni vibration excessifs; l'excès de la pâte est enlevé par un mouvement de va-et-vient effectué avec une truelle maintenue perpendiculairement à la surface supérieure du moule. Puis l'ensemble est placé sur la platine de l'appareil de Vicat.

Quatre minutes après le début du malaxage, la sonde est amenée à la surface supérieure de l'échantillon (moule tronconique) et relâchée sans élan. La sonde alors s'enfonce dans la pâte. Lorsqu'elle est immobilisée (ou après 30 s d'attente), on mesure la distance d séparant l'extrémité de la sonde de la plaque de base.

Cette distance (d) caractérise la consistance de la pâte étudiée.

- Si (d) = 6mm (\pm 1mm), on dit que la consistance de la pâte étudiée est normalisée. (Consistance normalisée).

• Si (d) n'atteint pas cette valeur (c.à.d. $d > 7$ mm ou $d < 5$ mm), il convient de refaire l'essai avec une valeur différente du rapport E/C jusqu'à atteindre la valeur recherchée de la consistance. Comme représentée sur la figure IV.5 ci-dessous :

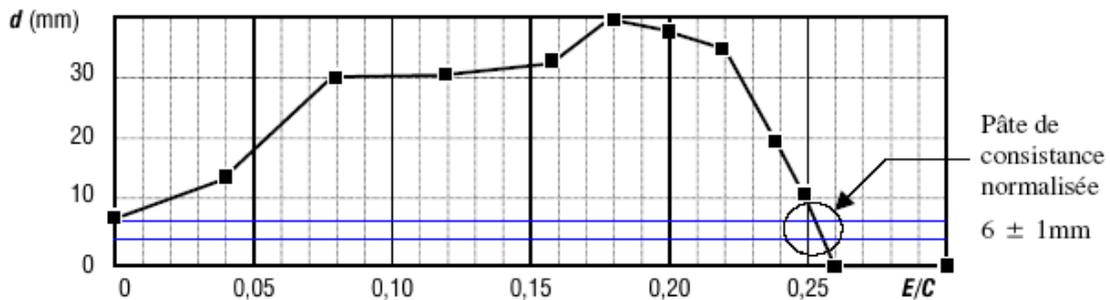


Figure. IV.5 : Evolution de la consistance d'une pâte de ciment en fonction de E/C [8].

β : Mesure des temps de prise [8]:

• Objectif de l'essai :

Il est nécessaire de connaître les début et fin de prise des pâtes de ciment (des liants hydrauliques) afin de pouvoir évaluer le temps disponible pour la mise en place correcte des mortiers et des bétons qui seront ensuite confectionnés.

Les essais se font à l'aide de l'aiguille de Vicat qui donne deux repères pratiques: Le début de prise et la fin de prise.

• Principe de l'essai :

L'essai consiste à suivre l'évolution de la consistance d'une pâte de consistance normalisée; l'appareil utilisé est l'appareil de VICAT équipé d'une aiguille de 1,13 mm de diamètre. Quand sous l'effet d'une charge de 300 g l'aiguille s'arrête à une distance d du fond du moule telle que $d = 4$ mm (± 1 mm) on dit que le début de prise est atteint. Ce moment, mesuré à partir du début du malaxage, est appelé « TEMPS DE DEBUT DE PRISE ». Le « TEMPS DE FIN DE PRISE » est celui au bout duquel l'aiguille ne s'enfonce plus que de 0,5 mm.

• Equipement nécessaire :

- Une salle climatisée: L'essai doit se dérouler dans une salle, dont la température est de 20°C ($\pm 1^{\circ} \text{C}$) et dont l'humidité relative est supérieure à 90%. A

défaut d'une telle humidité relative, l'échantillon testé pourra, entre deux mesures, être entreposé dans de l'eau maintenue à 20° C ($\pm 1^\circ$ C).

- Un malaxeur normalisé: (voir fig. IV.3).
- L'appareil de VICAT (du nom de l'ingénieur français). L'appareil est composé d'un moule tronconique de 40 mm de hauteur et d'une tige coulissante équipée à son extrémité d'une aiguille de 1,13 mm de diamètre comme représentée sur la figure IV.6.
- Une balance précise à 0,1 g près.
- Un chronomètre à 0,1 s près.

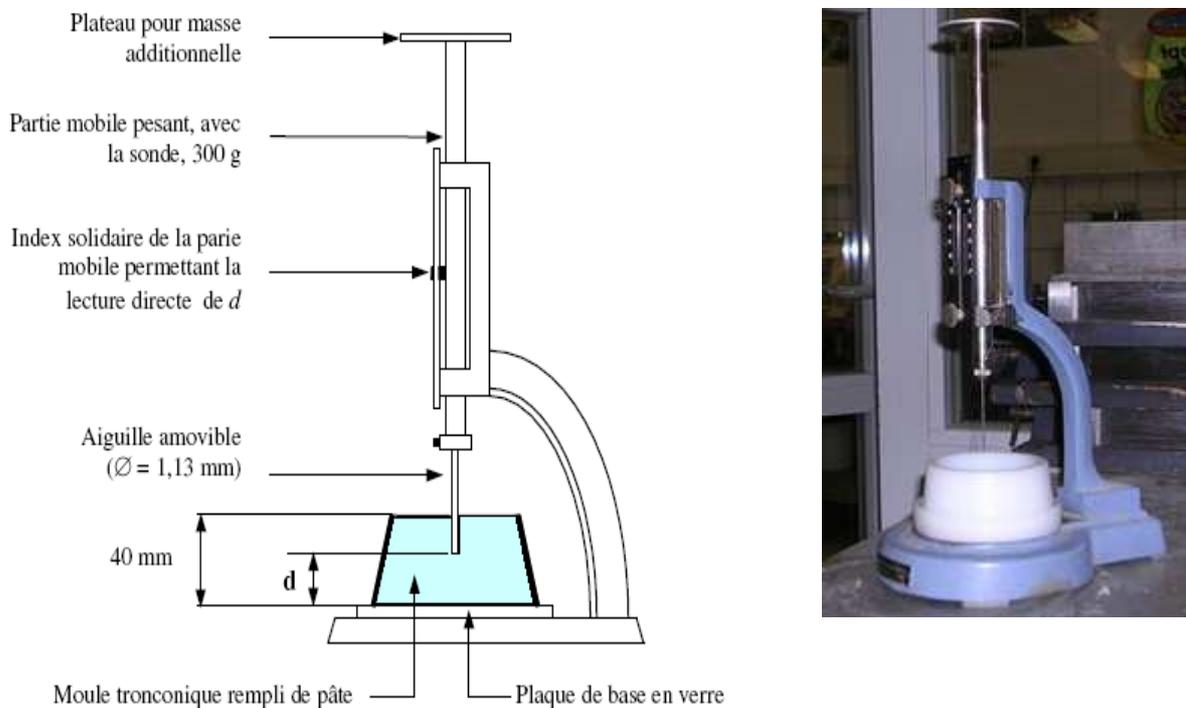
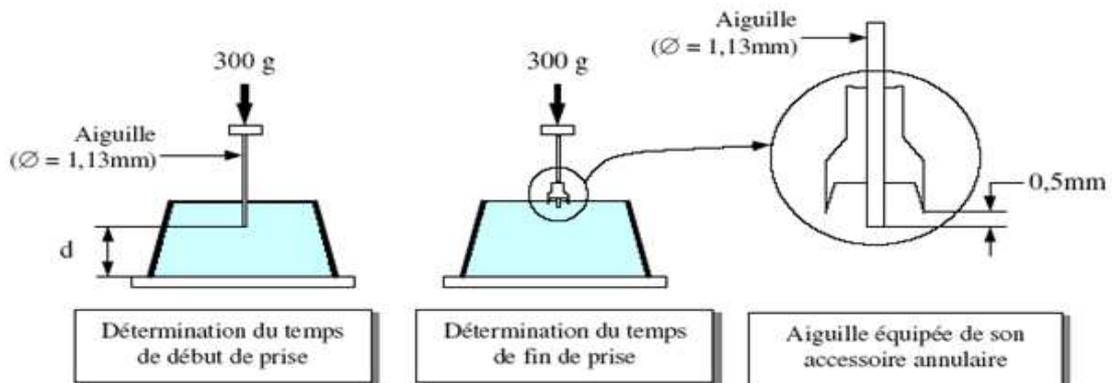


Figure IV.6 : Appareil



de Vicat muni de l'aiguille amovible [8].

- **Conduite de l'essai :**

Le même protocole expérimental que celui du paragraphe IV.1.1.2 a été adopté.

Lorsque l'aiguille est immobilisée (ou après 30 s d'attente), la distance d séparant l'extrémité de l'aiguille de la plaque de base est relevée.

L'opération est recommencée à des intervalles de temps convenablement espacés (~ 10-15 mn) jusqu'à ce que $d = 4\text{mm} (\pm 1\text{mm})$.

Cet instant mesuré à 5 mn près est le temps de début de prise pour le ciment concerné.

γ : Détermination de la stabilité (EN 196-3) [8]:

- **Objectif de l'essai :**

Il s'agit d'apprécier l'augmentation de volume que seraient provoquée, au cours de la réaction d'hydratation des oxydes de calcium ou de magnésium contenus dans le ciment.

- **Principe de l'essai :**

La réaction d'hydratation est accélérée par un traitement thermique de la pâte, de façon à pouvoir constater l'expansion éventuelle du ciment dans un délai très court.

- **Équipement nécessaire :**

- Un malaxeur normalisé (voir fig. IV.3).
- Deux moules en laiton élastique, appelés «appareil Lechatelier». Ces moules sont fendus de façon à pouvoir s'ouvrir en cas d'augmentation de volume de la pâte comme représentée sur la figure IV.7.
- Un bain d'eau muni d'un moyen de chauffage, dans lequel il est possible d'immerger les éprouvettes et de porter la température de l'eau de $20^\circ\text{C} (\pm 2^\circ\text{C})$ jusqu'à ébullition en 30 min (± 5 min).
- Une salle ou une armoire humide maintenue à une température de $20^\circ\text{C} (\pm 1^\circ\text{C})$ et à au moins 98% d'humidité relative.



Figure IV.7: Appareil Lechatelier [5].

- **Conduite de l'essai :**

Le mode opératoire est décrit par la norme EN 196-3. Il faut confectionner une pâte de consistance normalisée, qui sera introduite dans deux moules.

Après remplissage, les moules sont conservés pendant 24 h dans la salle ou l'armoire humide. Au bout de ce temps il convient de mesurer à 0,5 mm près l'écartement A entre les pointes des aiguilles.

Le moule est alors entreposé dans le bain d'eau à 20°C qui doit être porté à ébullition pendant 3 h (± 5 min).

Soit B l'écartement entre les points des aiguilles au bout de ce temps, et C l'écartement lorsque le moule revient à la température de 20°C, après refroidissement (fig. IV.8). La stabilité est caractérisée par la valeur C-A exprimée en mm à 0,5 mm près:

Stabilité = C-A

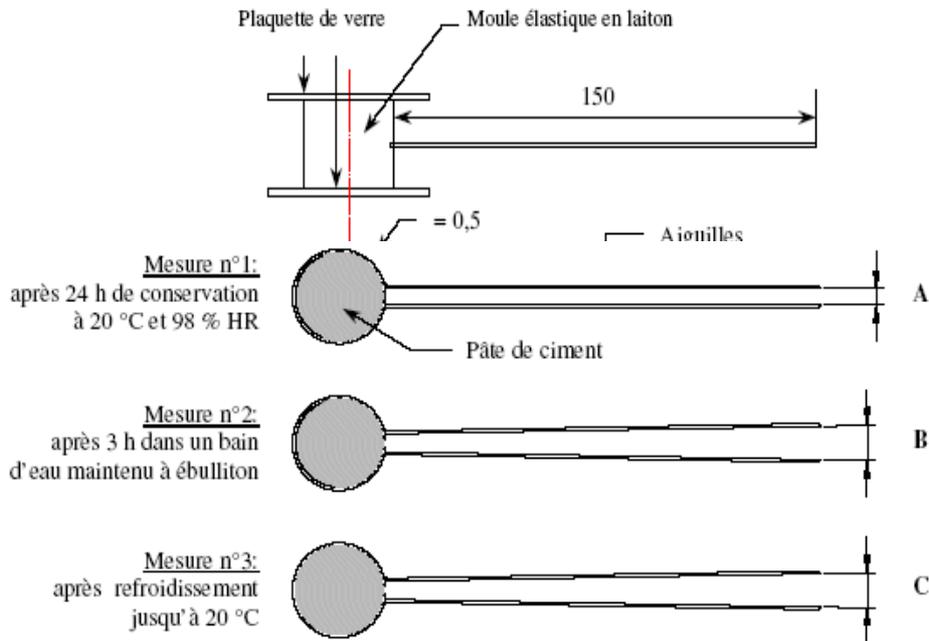


Figure IV.8: Essai de stabilité avec l'appareil Lechatelier [8].

IV.1.1.3. Caractérisation du mortier :

α - Mesure des résistances à la compression et à la flexion (EN 196-1)

• Définition du mortier normal (EN 196-1) [8]:

Le mortier normal est un mortier qui sert à définir certaines caractéristiques d'un ciment et notamment sa résistance. Ce mortier est réalisé conformément à la norme EN 196-1.

Le sable utilisé est un sable appelé "sable normalisé EN 196-1", lui-même étant défini par rapport à un "sable de référence CEN". Ce sable est commercialisé en sac plastique de 1350 g (± 5 g).

La composition du mortier à tester est la suivante :

- sable normalisé = 1350 g (± 5 g).
- ciment = 450 g.
- eau de gâchage = 225 ml (le rapport de E/C est donc 0,50).

Avant d'être utilisé pour les différents essais de maniabilité, de prise, de résistance ou de retrait, on mélange la composition d'un mortier pendant 4 minutes conformément aux prescriptions de la norme EN 196-1 qui est la suivante :

- L'eau est introduite en premier dans la cuve du malaxeur ; le ciment est versé par la suite et le malaxeur est mis en marche à vitesse lente.

- Après 30 s de malaxage, le sable est introduit de façon régulière pendant 30 s. Le malaxage se poursuit à la vitesse rapide pendant 30s supplémentaires.

- Le malaxeur est arrêté pendant 1 min 30s. Pendant les 15 premières secondes le mortier adhérant aux parois et au fond du récipient est enlevé au moyen d'une raclette en caoutchouc, en le repoussant vers le milieu de celui-ci.

- Le malaxage est repris de nouveau à grande vitesse pendant 60 s (voir tableau IV.2).

Tableau IV.2: Opération pour la fabrication du mortier normal [8].

Opérations	Introduction de l'eau	Introduction de ciment	Malaxage	Introduction du sable	malaxage	Raclette de la cuve	Arrêt	Malaxage
Durée des opérations			30 s	30 s	30 s	15 s	1 min 15 s	60 s
Etat du malaxage		Arrêt	Vitesse lente		Vitesse rapide		Arrêt	Vitesse rapide

- **Objectif de l'essai :**

La résistance d'un mortier est directement dépendante du type de ciment donc, il s'agit de définir les qualités de résistance d'un ciment plutôt que d'un mortier.

- **Principe de l'essai :**

L'essai consiste à étudier les résistances à la traction et à la compression d'éprouvettes de mortier normal. Dans un tel mortier la seule variable est la nature de

liant hydraulique; la résistance du mortier est alors considérée comme significative de la résistance du ciment.

- **Equipement nécessaire :**

L'ensemble est décrit de manière détaillée par la norme EN 196-1 et énuméré ci-dessous :

- Une salle maintenue à une température de 20°C ($\pm 2^\circ\text{C}$) et à une humidité relative supérieure ou égale à 50 %.

- Une chambre ou une armoire humide maintenue à une température de 20°C ($\pm 1^\circ\text{C}$) et à une humidité relative supérieure à 90 % (voir figure IV.9).

- Un malaxeur normalisé (voir figure IV.3).

- Des moules normalisé permettant de réaliser 3 éprouvettes prismatiques de section carrée 4cm×4cm et de longueur 16cm, ces éprouvettes sont appelés "éprouvettes 4×4×16" (voir figure IV.10).

- Un appareil à chocs permettant d'appliquer 60 chocs aux moules en les faisant chuter d'une hauteur de 15mm ($\pm 0,3\text{mm}$) à la fréquence d'une chute par seconde pendant 60 s (voir figure IV.11).

- Une machine d'essais de résistance à la flexion : la machine doit comporter deux rouleaux d'appui en acier de 10.0 mm $\pm 0.5\text{mm}$ de diamètre, distant l'un de l'autre de 100.0 mm ± 0.5 mm et un troisième rouleau, de chargement en acier, de même diamètre, équidistant des deux premiers. La longueur «a» de ces rouleaux doit être comprise entre 45 et 50 mm. La disposition des charges est montrée sur la figure IV.12.

- Une machine d'essais de résistance à la compression permettant d'appliquer des charges jusqu'à 150 KN (ou plus si les essais l'exigent) avec une vitesse de mise en charge de 2400 N/s (± 200 N/s). Cette machine est équipée d'un dispositif de compression tel que celui schématisé sur la figure IV.13.



Figure IV.9 : armoire climatique [5].

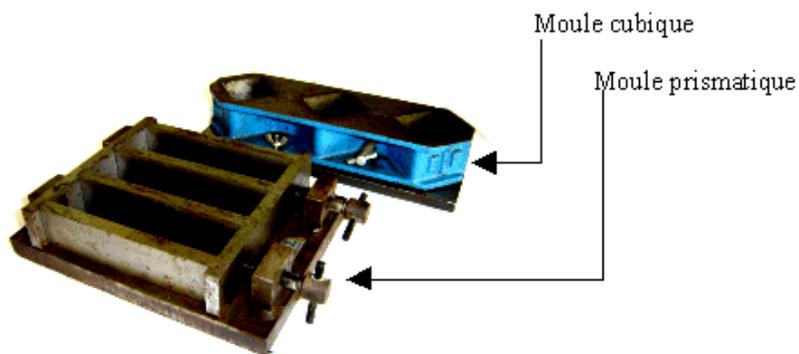


Figure IV.10: Moules pour moulage des éprouvettes de mortier [8].



Figure IV.11: Appareil à chocs [5].



Figure IV.12 : Machine d'essai de résistance à la flexion [5].



Figure IV.13 : Machine d'essai de résistance à la compression [5].

- **Conduite de l'essai :**

La norme EN 196-1 décrit de manière détaillée le mode opératoire concernant cet essai.

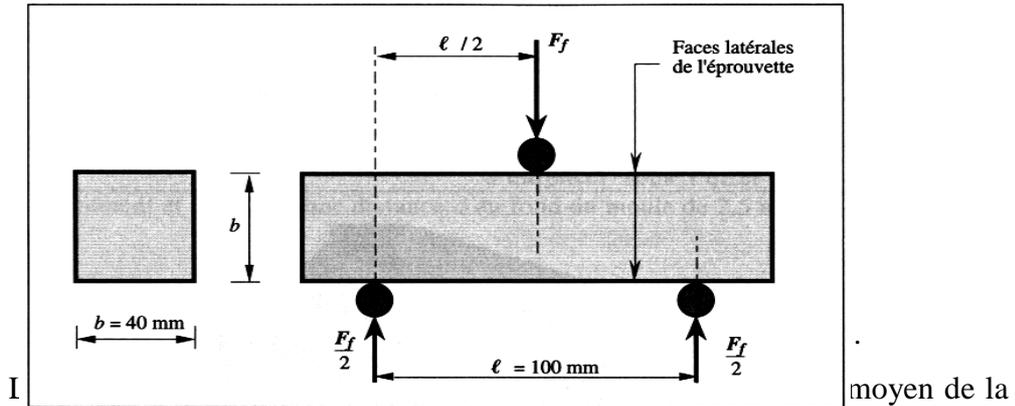
On remplit un moule 4 x 4 x 16 avec du mortier normal. Le serrage du mortier dans ce moule est obtenu en introduisant le mortier en deux fois et en appliquant au moule 60 chocs à chaque fois. Après que le moule est arasé, recouvert d'une plaque de verre et entreposé dans la salle ou l'armoire humide.

Entre 20 h et 24 h après le début du malaxage, ces éprouvettes sont démoulées et entreposées dans de l'eau à 20 C° (± 1 C°) jusqu'au moment de l'essai de rupture.

Au jour prévu, les 3 éprouvettes sont rompues en flexion et en compression. Les normes ENV 197-1 et NFP 15-301 définissent les classes de résistance des ciments d'après leur résistance à 2 (ou 7 jours) et 28 jours. Ces âges sont donc impératifs pour vérifier la conformité d'un ciment. Si des essais sont réalisés à d'autres âges, ils devront être réalisés dans les limites de temps indiquées dans le tableau ci-dessous.

Age	24 h	48 h	72 h	7 j	~28 j
Précision	±15 min	±30 min	±45 min	±2 h	±8 h

La rupture de chaque éprouvette en flexion est effectuée conformément au dispositif décrit sur la figure IV.14.



formule suivante :

$$R_f = \frac{1.5 \times F_f \times l}{b^3}$$

Où :

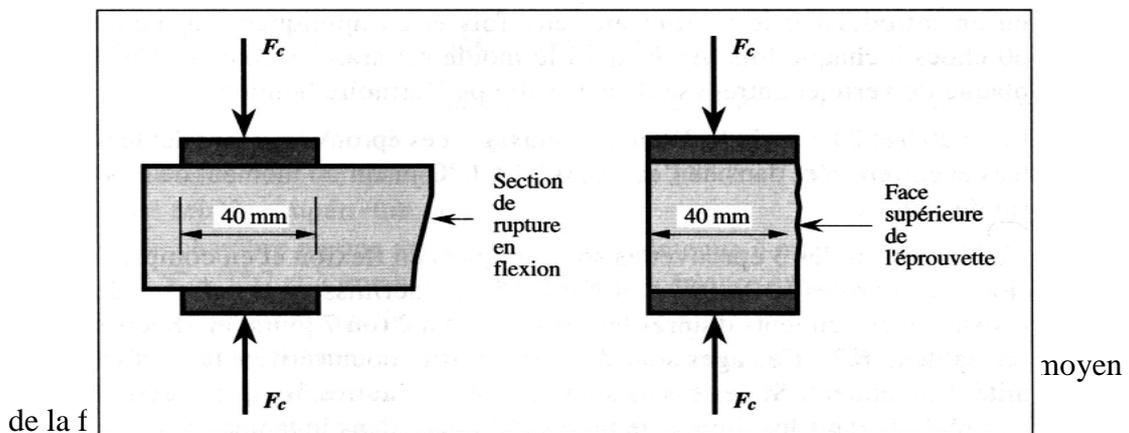
R_f : la résistance à la flexion, en newtons par millimètre carré.

b : le côté de la section carrée du prisme, en millimètre.

F_f : la charge appliquée au milieu du prisme à la rupture, en newtons.

l : la distance entre les appuis, en millimètre.

Les demi-prismes de l'éprouvette obtenue après rupture en flexion seront rompus en compression comme indiqué sur la figure IV.15 ci-dessous :



$$R_c = \frac{F_c}{1600}$$

Où :

R_c : la résistance à la compression, en newtons par millimètre carrée.

F_c : la charge maximale à la rupture, en newtons.

1600= 40 mm x 40 mm est l'aire des plateaux ou des plaques auxiliaires, en millimètres carrés.

Les résultats obtenus pour chacun des 6 demi-prismes sont arrondis à 0,1 MPa près et on en fait la moyenne. Si l'un des 6 résultats diffère de $\pm 10\%$ de cette moyenne, il est écarté et la moyenne est alors calculée à partir des 5 résultats restants. Si à nouveau un des 5 résultats s'écarte de $\pm 10\%$ de cette nouvelle moyenne, la série des 6 mesures est écartée.

Lorsque le résultat est satisfaisant, la moyenne ainsi obtenue est la résistance du ciment à l'âge considéré.

β - Résistance normale [8]:

La résistance dite résistance normale pour un ciment donné est la résistance ainsi mesurée à l'âge de 28 jours. C'est cette résistance qui définit la classe du ciment : si un ciment a, (à 28 jours), une résistance normale de 52 MPa, on dira que sa classe vraie est de 52 MPa.

IV.1.2. Essais chimiques [5]:

Dans les essais chimiques on détermine :

- Les pourcentages des éléments du ciment qui sont : la silice SiO_2 , la chaux CaO , la magnésie MgO , l'oxide de fer Fe_2O_3 , l'alumine Al_2O_3 , les sulfates SO_3 , les alcalis: Cl^- , Na_2O , K_2O .

- La Perte au feu (PAF)
- La chaux libre CaO_L .
- Les insolubles.
- Le titre chimique TC.

On détermine ces éléments par voie chimique classique ou par fluorescence des RX.

IV.1.2.1. Par voie chimique classique:

- Détermination des pourcentages des éléments:

Les deux méthodes principalement utilisées pour la détermination des pourcentages des éléments sont:

- l'attaque par fusion pour les incuits, c'est à dire l'entrée four et la matière première (argiles, calcaire, ajouts).

- l'attaque directe par l'acide perchlorique HClO_4 pour les cuits c'est à dire clinker et ciment.

Afin de déterminer les éléments suivants:

- SiO_2 par gravimétrie.
- CaO , MgO , Fe_2O_3 et Al_2O_3 par complexométrie.

Remarque:

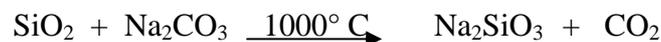
Le principe de l'attaque directe est le même que celui de l'attaque par fusion, mis à part que l'étape de fusion est éliminée pour le premier.

- **Attaque par fusion:**

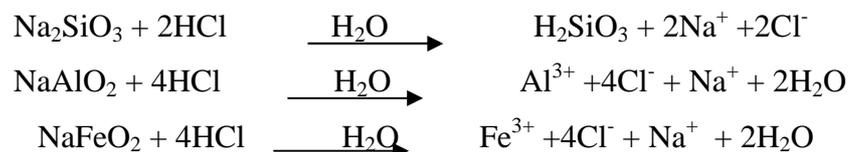
- **Protocole expérimentale:**

L'échantillon de masse égale à 1g (± 0.05 g) est broyé puis introduit dans un creuset en platine, auquel il lui est ajouté trois fois sa masse de fondant Na_2CO_3 . Le tout est mélangé et placé dans le four à une température de 1000°C pendant 30 minutes au minimum.

Le mélange subit alors les transformations chimiques suivantes:



Après retrait du creuset du four, 25 ml environ de HCl pur est ajouté au mélange, ce qui conduit à la formation de chlorure d'aluminium, de fer et d'acide silicique conformément aux réactions chimiques suivantes :



Le mélange est par la suite retiré du creuset, versé dans un bécher, puis placé sur un bain de sable afin de polymériser d'une part, la silice (acide silicique) en un gel gélatineux.. $-(\text{HSiO}_2)_n-$, et d'autre part, transformer les métaux (Al^{3+} , Fe^{3+}) en sels

40 ml d'H₂O distillée chaude et 5 ml d'HCl pur sont ajoutés à ce mélange, qui est porté par la suite à ébullition. Les réactions chimiques qui se produisent sont les suivantes :

La solution finale est filtrée dans une fiole de 500ml, l'acide silicylique reste dans le filtre (en tant que résidu), et les autres éléments (alumine, fer, chaux, magnésium et sulfates) passent en solution sous forme ionique tel que : Al³⁺, Fe³⁺, Ca²⁺, Mg²⁺, et SO₄²⁻.

La fiole est par la suite jaugée à 500 ml avec de l'eau distillée, ce qui conduit à une solution prête pour le prélèvement des aliquotes, pour la détermination des éléments (Al³⁺, Fe³⁺, Ca²⁺, Mg²⁺).

❖ Détermination de la silice (SiO₂) par gravimétrie :

- Peser le creuset vide préalablement lavé et calciné
- Introduire le filtre contenant le gel de silice dans le creuset. Après séchage et calcination à 1000°C pendant 30 minutes, il y'aura décomposition de l'acide silicique comme suit :



- Retirer le creuset du four, laisser refroidir dans un dessiccateur contenant le silicagel, ensuite le peser afin de déterminer le pourcentage en SiO₂ conformément à la formule suivante :

$$\% \text{SiO}_2 = (\text{P}_2 - \text{P}_1) \times 100$$

P₁ : poids du creuset vide.

P₂ : poids du creuset après calcination.

➤ Dosage par complexométrie :

Après avoir déterminé par calcul le pourcentage de la silice. Il est procédé à l'analyse des autres éléments (Al₂O₃ – Fe₂O₃ – CaO – MgO) par complexométrie.

Trois fois 50 ml de la solution préparée initialement (cf. paragraphe : protocole expérimentale) sont introduits dans trois béchers différents, préalablement lavés et séchés, puis jaugé chacun jusqu'à 200 ml avec l'eau distillée afin de doser le fer et l'alumine à partir d'un même bécher, et individuellement le CaO et le MgO.

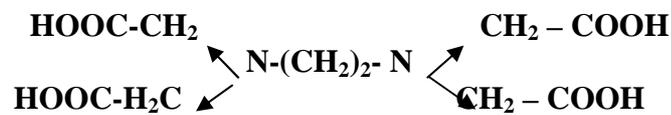
➤ Principe des dosages complexométriques :

Le principe des dosages complexométriques est basé sur la propriété qu'ont certains composés, de former des complexes solubles dont ceux, formés avec les

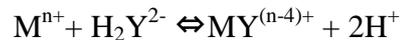
métaux bi et trivalents qui sont particulièrement stables. (Les complexes formés avec les métaux monovalents sont trop peu stables pour être utilisés dans les dosages).

Il existe plusieurs de ces composés qu'on a appelé sous de noms divers, mais qui sont plus généralement connus sous le nom de complexons, il existe par exemple le complexons I, le complexons II, le complexons III. C'est ce dernier qui est le plus utilisé, car il est d'une part très soluble et se prête d'autre part à de très nombreux dosages chimiques.

Ce complexons III est l'acide éthylène diamine tétracétique (EDTA), est noté pour plus de commodité H_4Y , la formule développée est :



Généralement, on utilise le sel $\text{Na}_2\text{H}_2\text{Y}$. La réaction avec un ion métallique Mn^+ est décrite par l'équation suivante :



L'indicateur forme d'abord un complexe coloré avec les ions métalliques libres, mais lorsqu'ils sont en grande partie complexés, la couleur change progressivement jusqu'à leur disparition complète. La coloration est alors stable et ne change plus par un léger excès de réactif. Il s'ensuit évidemment que le complexe initial métal-indicateur doit être moins stable, donc finalement déplacé par l'EDTA. Certains cations ayant des pH de complexation très voisins ne peuvent être dosés séparément: c'est par exemple le cas du magnésium (Mg^{2+}) en présence des ions Ca^{2+} . Dans ce cas, on obtient la somme $\text{Ca}^{2+} + \text{Mg}^{2+}$. Il est possible de doser le calcium seul, à un pH où Mg^{2+} précipite sous forme d'hydroxyde ($\text{Mg}(\text{OH})_2$), on obtient ensuite Mg^{2+} par différence. Dans la grande majorité des cas, le précipité formé ne gêne nullement l'observation du virage ; cependant, lorsque sa quantité est importante, on ajoute à la solution un peu d'alcool polyvinylique en solution pour empêcher sa floculation et le maintenir bien dispersé.

❖ Détermination de l'oxyde de fer (Fe_2O_3):

Mettre le premier bécher sur agitateur et régler la vitesse, puis ajouter les réactifs suivants:

- 2-3 gouttes de bleu de Bromophénol qui est un indicateur acide-base dont la zone de virage est entre 3 et 4.6. La solution devient jaune.
- NH_4OH (dilué à 1/5) goutte à goutte jusqu'au virage bleu. Il y'a ajout de ce réactif pour ramener la solution au pH 4.6.
- 20 ml de HCl 0,1N (N/10) pour ramener le pH à 1.5.
- 15 ml de solution tampon pH = 1,5 qui servent à fixer le pH à 1.5 (nécessaire pour la formation du complexe EDTA – Fer). pH nécessaire pour le dosage du fer.
- 2-3 gouttes d'acide salicylique (coloration Rose violette indiquant la présence de Fe^{3+}), la coloration est due au complexe Fer- acide salicylique.
- Chauffer à 45°C ($\pm 5^\circ\text{C}$) jusqu'à apparition des bulles, pour activer la réaction de complexation.
- Doser avec l'E.D.T.A, cela entraîne la formation du complexe fer EDTA plus stable que le précédent. A la fin de la réaction la solution prend la coloration jaune pâle.

Enfin, le pourcentage de Fe_2O_3 est déterminé à l'aide de la formule suivante :

$$\% \text{Fe}_2\text{O}_3 = 1.4470 \times (\text{V}_{\text{EDTA}} \times 2)$$

❖ Détermination de l'alumine (Al_2O_3) :

Laisser le même bécher dans lequel a été dosé le fer sur l'agitateur magnétique et ajouter les réactifs suivant :

- Ajouter goutte à goutte l'acétate d'ammonium jusqu'au virage bleu, le pH de la solution est ramené entre 3 et 4,6.
- 5ml d'acide acétique, la solution est tamponnée à pH égale à 3.6 (pH nécessaire pour la complexation de l'aluminium par EDTA, et la solution devient jaune.
- 4 gouttes de complexonate de cuivre et 4goutte de P.A.N (pyrido -azo naphthol) qui est l'indicateur de l'aluminium : il y a formation d'un complexe Cu-PAN, et apparition de couleur rouge, donc libération de Al^{3+} due au Cu-PAN.
- Chauffer jusqu'à ébullition pour activer la réaction.

- Doser avec l'EDTA (c'est à dire, doser puis réchauffer de façon répétée jusqu'à l'apparition d'une couleur jaune stable).

A la fin de toutes ces étapes, il y'a d'abord formation du complexe Al – EDTA, et quand tout l'aluminium est complexé, le cuivre (Cu-PAN) sera complexé à son tour en provoquant la disparition de la couleur rouge (rosâtre). La solution prend alors une coloration jaune pâle et le pourcentage de Al_2O_3 est déterminé selon la formule suivante :

$$\% Al_2O_3 = 0.9237x (V_{EDTA} \times 2)$$

❖ Détermination de la chaux (CaO) :

Prendre un deuxième bécher.

- Ajouter 2 à 3 gouttes d'hélianthine qui donne une coloration rouge, indiquant que nous avons une solution avec un pH inférieur à 3.1.
- Ajouter du NH_4OH pur, goutte à goutte, jusqu'à virage au jaune. Le but est d'arriver au pH 4.4.
- Ajouter 20 ml de T.E.A (triethanolamine) à 33%. Le TEA forme avec l'aluminium et le fer un complexe soluble plus stable que celui donné par l'EDTA.
- Ajouter 40 ml de NaOH à 2N. Pour augmenter le pH à 12,5 (pH de précipitation de $Mg(OH)_2$) pour éviter de doser le magnésium avec le calcium.
- Ajouter 3 à 4 gouttes de l'indicateur : l'acide calconecarboxylique à 1%, pour la formation d'un complexe calcium-calconecarboxylique qui donnera la coloration rose.
- Procéder au dosage avec l'EDTA, formation du complexe Ca^{2+} -EDTA apparition de la couleur bleue limpide indiquant la dissociation totale du complexe Ca^{2+} -acide calconecarboxylique.

Le pourcentage de la CaO est alors obtenu à partir de la formule suivante :

$$\% CaO = 1.0162 \times (V_{EDTA} \times 2)$$

❖ Détermination de la Magnésie (MgO) :

Prendre un troisième bécher:

- Ajouter quelques gouttes de l'ammoniaque (NH_4OH) concentré.
- Ajouter 30 ml de T E A à 33%, pour complexer le fer et l'alumine.
- Ajouter 10 ml de NaOH (2N) pour ramener le pH de la solution à environ 10.5 (zone de complexation de Mg^{2+}).

- Ajouter 4 gouttes d'indicateur mixte (hélianthine vert de naphthol pourpre de phtaléine) apparition de la couleur violette qui n'est autre que la coloration du complexe indicateur mixte-Mg²⁺ et Ca²⁺.
- Doser avec l'EDTA. A la fin de la réaction la solution passe au jaune clair ou à l'incolore, décoloration due à la destruction du complexe indicateur mixte-Ca²⁺ et Mg²⁺ et formation du complexe EDTA-Ca²⁺ et Mg²⁺.

Le pourcentage de MgO est en fin obtenu à partir des relations suivantes:

$$\Sigma(\% \text{MgO} + \% \text{CaO}) = 0.7306 \times (V_{\text{EDTA}} \times 2)$$

$$\Rightarrow \% \text{MgO} = \Sigma(\% \text{MgO} + \% \text{CaO}) - \% \text{CaO}$$

❖ **Détermination du (SO₃) :**

Peser 0.4 g d'échantillon et l'introduire dans un bécher de 400 ml, puis ajouter les réactifs suivants :

- 15 ml de HCl (50%).
- 15 ml d'eau distillée.
- Chauffer dans un bain de sable
- Après attaque complète de la matière, filtrer dans un bécher de 600 ml et jaugeer jusqu'à 200 ml avec l'eau distillée
- Ajouter une quantité de BaCl₂ (indicateur de SO₃), et laisser le bécher sous agitation pendant 10-15 min.
- Mettre le bécher dans le filet mètre et déterminer la densité du SO₃.

❖ **Détermination de la perte au feu (PAF):**

Le pourcentage de : H₂O, CO₂ dégagé pendant la calcination est déterminé selon le protocole expérimental suivant :

- Peser une quantité (m) entre 1-2 g d'échantillon et l'introduire dans un creuset en platine.
- Mettre le creuset dans le four pendant 45 min, puis dans un dessiccateur pendant 10 min.
- Peser le creuset et calculer le pourcentage de la PAF selon la formule suivante :

$$\% \text{PAF} = \frac{P_1 - P_2}{m}$$

m : la quantité de l'échantillon.

P₀ : le poids du creuset vide

$$P_1 = P_0 + m$$

P_2 : le poids du creuset après calcination.

❖ **Détermination de la chaux libre (CaO_L) :**

- Peser 1g ($\pm 0.005g$) d'échantillon et l'introduire dans un erlène.
- Ajouter 30 ml de glycérol
- Chauffer sur plaque chauffante jusqu'à apparition de la couleur rose.
- Doser avec l'acétate d'ammonium CH_3COONH_3 , jusqu'à disparition de la couleur
- Chauffer une autre fois pour confirmer la disparition de la couleur ; si non doser dans chaque apparition de la couleur.
- Tirer le volume total et chercher le pourcentage de la CaO_L dans la courbe d'étalonnage.

❖ **Détermination des insolubles :**

- Peser 1 g d'échantillon et l'introduire dans un bécher de 400 ml
- Ajouter 25 ml de HCl (0.5N)
- Chauffer dans un bain de sable en écrasant la matière avec une tige en verre jusqu'à dissolution complète
- Filtrer la solution rapidement dans un bécher de 600 ml.
- Déchirer le papier filtre dans la solution obtenue
- Ajouter 100 ml de Na_2CO_3
- Jauger avec l'eau distillée jusqu'à 300 ml
- Ramener le bécher à ébullition
- Filtrer de nouveau en lavant avec l'eau distillée chaude jusqu'à disparition des ions chlorure
- Mettre le résidu dans un creuset et le ramener sur plaque chauffante
- Introduire le creuset dans le four pendant 45 min
- Calculer le pourcentage des insolubles comme suit :

$$\% \text{ insolubles} = (P_1 - P_2) \times 100$$

P_1 : poids du creuset vide

P_2 : poids du creuset après calcination

❖ Détermination du titre chimique :

- Peser 1 g d'échantillon et l'introduire dans un erlène
- Ajouter 20 ml de HCl (0.5 N)
- Chauffer jusqu'à ébullition, en lavant les parois de l'erylène avec un peu d'eau distillée
- Ajouter 3 gouttes de Phénolphtaléine
- Doser avec NaOH (0.25N)
- Chercher le titre chimique dans la courbe d'étalonnage

IV .1.2.2. Par fluorescence des RX :

Pour faire les analyses avec les RX on utilise soit les perles : pour les cuits, soit les pastilles : pour les incuits.

• Préparation des perles :

On mélange 1.6 g d'échantillon avec 8 g de fondant (66.5% de $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$ + 33.5% de LiBO_2) et on le met dans la perleuse (figure IV.16).



Figure IV.16 : Perleuse [5].

- **Préparation des pastilles :**

On broie 20g d'échantillon avec deux pilules à base de sire et on le met dans la pastilleuse (figure IV.17)



Figure IV.17 : Pastilleuse [5].

Pour avoir les résultats par RX on introduit soit la perle soit la pastille dans l'analyseur de fluorescence des rayons X (figure IV.18)



Figure IV.18 : Analyseur des RX [5].

CHAPITRE IV :
RESULTATS ET DISCUSSION

V.1. Introduction :

L'utilisation des polymères est à la base des progrès réalisés en matière de technicité, de durabilité et d'applications spécifiques des mortiers. En Europe, le domaine de la construction représente 18,5 % de l'utilisation des polymères (Tableau V.1). La part liée à l'adjuvantation des matrices cimentaires représente 10 % de la consommation des polymères pour la construction (Tableau V.2). Leur part par rapport aux autres matériaux de construction ne représente qu'environ 1 % de la consommation totale (Tableau V.3) [84].

Tableau V.1: répartition des utilisations de polymères par activités en Europe (2004) [Knapen 04]

Applications	%
Emballage	37,2
Construction	18,5
Industrie	5,8
Electrique / électronique	8,5
Application domestique	20,1
Automobile	8
Agricultures	1,9

Tableau V.2: répartition des utilisations des polymères dans le domaine des polymères pour la construction en Europe (2004) [Knapen 04]

Applications	Consommation (milliers de tonnes)
Textiles	128
Membranes imperméables	588
Peinture routes	280
Tubes pour fibres optiques	400
Tubes pour gaz, eau, égout	2760
Modification béton	486

Tableau V.3: répartition des utilisations des polymères dans les matériaux de construction (2000) [Knapen 04]

Matériaux	Consommation (millions de tonnes)	Proportion (%)
Béton et matrices cimentaires	503	71
Carrelages et briques	73	10
Bois	54	7
Fer et acier	24	3
Pierres et roches	16	2
Asphalte et bitume	16	2
Polymères	6,9	0,97
Verres plats	5,2	0,73
Laine minérale	2	0,3
Cuivre	1,3	0,2
Aluminium	0,9	0,1

Dans ce travail, nous allons étudier un ciment (C.S.H.) hybride ou plus précisément les propriétés mécaniques d'un mortier formulés avec un polymère : Le polyéthylène glycol 4000 (PEG 4000). Le composite formé par le polymère et le mortier constitue un lieu d'échanges physico-chimiques et d'interactions mécaniques. En particulier, les échanges d'eau après la mise en œuvre s'avèrent extrêmement importants, puisqu'ils conditionnent la formation des hydrates du mortier et par conséquent la qualité de ses performances mécaniques et de son adhérence au polymère.

Dans un premier temps, nous nous sommes intéressés à la caractérisation des C.S.H. (Ciment), par voie chimique et physique, comme décrit dans ce qui suit :

V.2 : Caractérisation des C.S.H.:

V.2.1 : Caractérisation Physique des C.S.H. :

La caractérisation physique s'est faite selon les protocoles expérimentaux détaillés dans le chapitre IV (paragraphe : IV.1.1.) Les résultats obtenus sont présentés dans le tableau V.4 suivant:

Tableau V.4: Analyses physiques du ciment.

Analyse physique	Résultats
Mesure de la finesse (cm^2/g)	3950
Refus à 100 μm (%)	12.5
Refus à 200 μm (%)	1.8
Consistance de la pâte (mm)	6.5
Temps du début de prise	2h et 51min
Temps du Fin de prise	4h et 46 min
Stabilité (mm)	0.2
Résistance à la compression (Mpa)	2j : 10,85
	7j : 26,46
	28j : 38,96
Résistance à la flexion (Mpa)	2j : 2,81
	7j : 4,97
	28j : 6,23

V.2.2 : Caractérisation chimique des C.S.H.:

La caractérisation chimique s'est faite selon les protocoles expérimentaux détaillés dans le chapitre IV (paragraphe : IV.1.2), et les résultats obtenus sont présentés dans le tableau V.5 et V.6 suivant :

Tableau V.5 : Pourcentages des éléments chimiques du ciment.

Elément chimique	Résultats (%)
SiO ₂	28,27
Al ₂ O ₃	6,66
Fe ₂ O ₃	2,55
CaO	57,05
MgO	1,62
Cl ⁻	0,009
Na ₂ O	0,357
K ₂ O	0,95
SO ₃	1,28

Tableau V.6 : Analyses chimiques du ciment.

Analyse chimique	Résultats (%)
PAF	2,11
CaO _L	1,43
TC	79,06
Les insolubles	10,29

Et dans un second temps, nous avons procédé à la fabrication et à la caractérisation des C.S.H. Hybrides, comme présenté dans ce qui suit :

V.3. Fabrication des C.S.H hybride :

V.3.1. Prétraitement du DMSO- C.S.H.:

DMSO-C.S.H a été réalisée en faisant réagir le C.S.H avec du DMSO (diméthyle sulfoxide) à 25°C pendant 24 h suivie d'une filtration et lavage avec l'eau distillée pour éliminer l'excès du DMSO. L'échantillon a ensuite été séché sous vide à 25°C pendant 12 h.

V.3.2. Prétraitement du Na- C.S.H.:

Na-C.S.H a été réalisée en faisant réagir le C.S.H avec une solution de NaCl (20 g / l et saturée) pendant 24 h suivie d'une filtration et lavage à l'eau distillée jusqu'à ce que l'halogénure (Cl⁻) ne soit pas détecté par AgNO₃. Les échantillons ont été séchés sous vide à 50-60°C.

V.3.3. Préparation du C.S.H. organo nanocomposite :

Les solutions de PEG 4000 (0.05g/l) ont été chauffées entre 65 et 70°C. 200g du DMSO- C.S.H.et 200g de Na- C.S.H.ont été dispersés séparément dans le polymère sous une agitation magnétique vigoureuse pendant 24 h. À la fin de la réaction, chaque produit a été filtré et lavé avec du méthanol pour enlever l'excès du polymère. L'un a été noté DMSO- C.S.H.-PEG (4000), et l'autre Na- C.S.H-PEG (4000). 50g de chacun des deux produits a été mélangé à 400g de ciment et de polymère afin de constituer la matrice de notre composite (500g) à laquelle il sera ajouté le PEG 4000, comme charge, dans des pourcentages variant de 1 à 15%, tel qu'illustré sur le tableau V.7 suivant:

Tableau V.7: Spécifications physico-chimiques du C.S.H. organo-nanocomposite.

Le mélange	Na- C-S-H-PEG(%)	Na- C-S-H-PEG(g)	DMSO- C-S-H-PEG(%)	DMSO- C-S-H-PEG(g)	PEG (4000) (%)	PEG (4000) (g)	C-S-H (%)	C-S-H (g)
1	0	0	0	0	0	0	100	500
2	10	50	10	50	1	5	79	395
3	10	50	10	50	3	15	77	385
4	10	50	10	50	5	25	75	375
5	10	50	10	50	7	35	73	365
6	10	50	10	50	9	45	71	355
7	10	50	10	50	11	55	69	345
8	10	50	10	50	13	65	67	335
9	10	50	10	50	15	75	65	325

Il s'agit donc de préparer des échantillons noté de 1 à 9, d'un matériau composite à base de C.S.H., Na- C.S.H.-PEG, DMSO- C.S.H.-PEG et d'un polymère : PEG 4000 dans un rapport 80/10/10 pour la matrice et dont les pourcentages en Na- C.S.H.et DMSO- C.S.H. ont été maintenus constants. Par contre le pourcentage en PEG 4000 varie de 1 à 15 %.

V.3.4 : Caractérisation chimique des C.S.H. hybride:

Dans cette étape, nous allons étudier l'influence de l'ajout du PEG 4000, dans des proportions variant entre 1 à 15%, sur la composition chimique du ciment (voir tableau V.8).

Tableau V.8 : pourcentage des éléments dans le C.S.H hybride.

Le mélange	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	Cl ⁻	Na ₂ O	K ₂ O	SO ₃
1	28,27	6,66	2,55	57,05	1,62	0,009	0,357	0,95	1,28
2	28,3	6,67	2,56	56,85	1,62	0,009	0,362	0,947	1,26
3	28,17	6,64	2,54	56,94	1,62	0,009	0,362	0,94	1,27
4	28,11	6,65	2,54	56,48	1,6	0,009	0,359	0,932	1,24
5	26,44	6,25	2,41	53,46	1,53	0,009	0,36	0,888	1,15
6	27,86	6,57	2,52	55,98	1,59	0,009	0,358	0,914	1,21
7	27,94	6,59	2,53	56,06	1,62	0,009	0,366	0,91	1,21
8	27,83	6,55	2,51	55,72	1,61	0,01	0,357	0,899	1,18
9	27,8	6,54	2,51	55,63	1,61	0,009	0,369	0,894	1,17

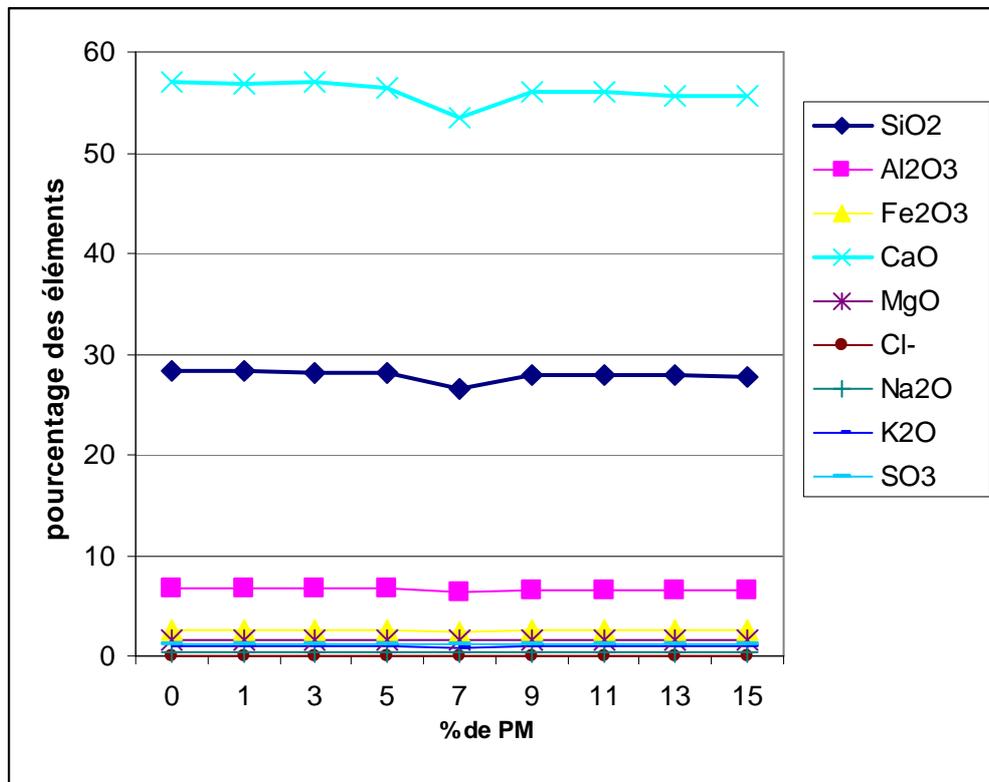


Figure V.1 : variation des différents éléments par rapport au pourcentage du PEG 4000.

Pour bien illustrer la variation des différents éléments par rapport au pourcentage du polymère, on a augmenté l'échelle dans la zone : 0-10% pour l'axe Y et on a obtenu le graphe suivant :

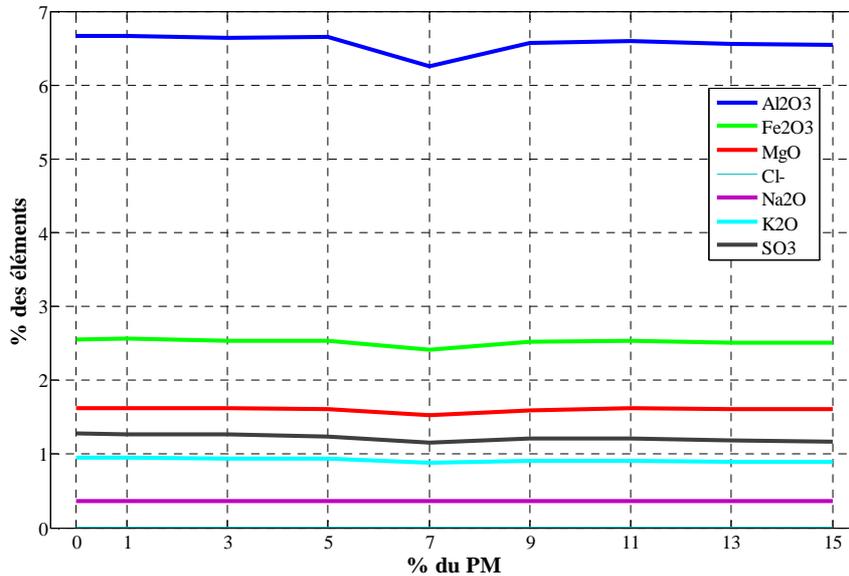


Figure V.2 : variation de la MgO, Fe₂O₃, Al₂O₃, SO₃, Cl⁻, Na₂O, K₂O par rapport au pourcentage du PEG 4000.

D'après les résultats obtenus (tableau V.6 et figure V.1) on remarque qu'il n'y a pas une variation remarquable des pourcentages des éléments pour chaque échantillon préparé. Cela laisse penser que les éléments n'ont pas été influencés par l'apport de la charge en polymère quelque soit la proportion introduite de celui-ci.

V.3.5.: Caractérisation physiques des C.S.H. hybride:

L'interaction ciment polymère est encore difficile à prévoir et force de considérer chaque couple ciment polymère comme un cas particulier. Les paramètres influents sur cette relation sont : la température, le mode d'introduction du polymère et le dosage [85].

Dans notre étude, le polymère utilisé est le PEG 4000, où on a traité le troisième paramètre qui est le dosage de ce dernier et son influence sur les propriétés mécaniques (résistances à la compression et à la flexion) du mortier. Les résultats obtenus sont résumés dans les tableaux V.9 et V.10 et représentés sur les figures V.2 et V.3:

Tableau V.9 : Variation de la résistance en compression en fonction du pourcentage de PEG 4000.

	2jours	7 jours	28 jours
Le mélange	Compression (Mpa)	Compression (Mpa)	Compression (Mpa)
1	10,85	26,46	38,96
2	11,54	26,56	38,5
3	10,71	25,03	33,81
4	11,54	24,56	31,71
5	9,67	22,68	30,09
6	8,99	20,15	28,03
7	7,32	17,45	24,37
8	6,77	16	23,09
9	6,25	14,14	21,18

Tableau V.10 : variation de la résistance en flexion en fonction du pourcentage de PEG 4000.

	2jours	7 jours	28 jours
Le mélange	Flexion (Mpa)	Flexion (Mpa)	Flexion (Mpa)
1	2,81	4,97	6,23
2	2,62	4,95	6,21
3	2,54	4,83	6,16
4	2,43	4,34	5,59
5	2,07	4,3	5,52
6	2,07	4,23	5,71
7	1,85	3,79	5,01
8	1,71	3,65	5,18
9	1,63	3,1	4,89

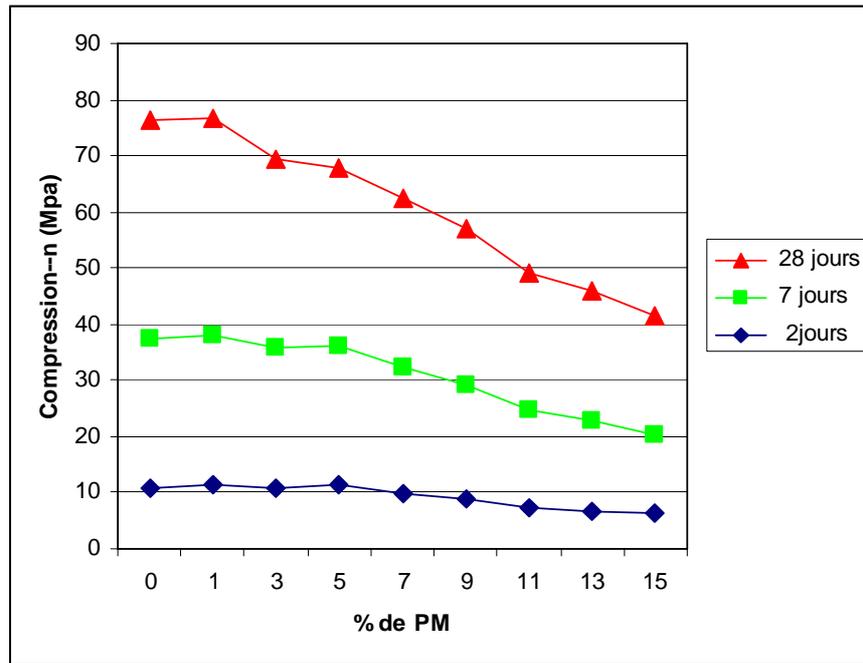


Figure V.3 : variation de la résistance en compression en fonction du pourcentage de PEG 4000.

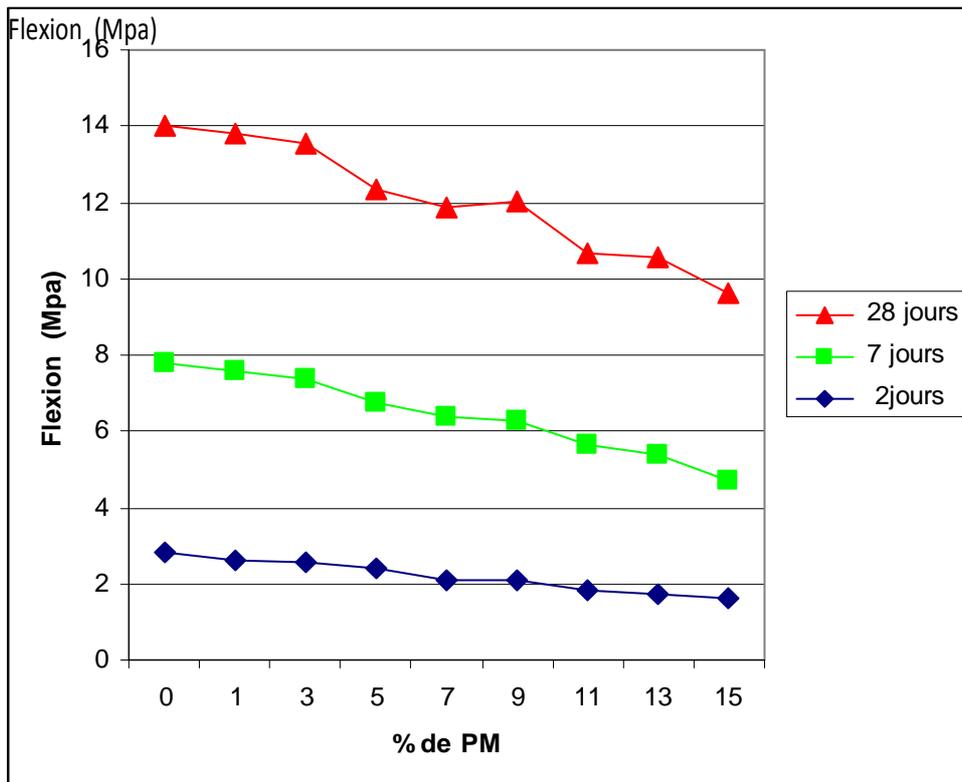


Figure V.4 : variation de la résistance en flexion en fonction du pourcentage de PEG4000.

D'après les figures V.3 et V.4 on remarque une diminution des résistances mécaniques (à la compression et à la flexion).

D'après Jolicoeur et Simard [86], les interactions ciment/polymère peuvent être vues comme une réaction entre deux systèmes chimiques polyphasiques. En effet, les polymères interfèrent avec les interactions entre grains de ciment mais aussi avec le processus d'hydratation. Non seulement, ils peuvent réagir avec le ciment par adsorption sur les charges négatives mais ils peuvent également réagir avec les hydrates [86].

Flatt et Houst [87], décomposent l'action d'un polymère lorsqu'il est introduit dans un mélange selon 3 mécanismes :

- une partie est adsorbée,
- une partie est consommée par les réactions avec les hydrates,
- une partie, en excès, reste en solution [88].

Le polymère interagit avec les particules du mortier (ciment et additions) en s'adsorbant à leurs surfaces ce qui permet d'éviter le phénomène de floculation au contact avec l'eau. Les particules sont alors dispersées par combinaison d'effets électrostatiques et stérique, l'eau piégée entre les particules est dégagée, la proportion d'eau libre est donc plus importante [85,89, 90, 91].

Parmi les éléments influençant les résistances est le volume de la pâte. Turcry et al [92], montre que le volume de la pâte a un effet réel mais limité sur les résistances. Il est observé une diminution de 12% de la résistance pour une augmentation de 57% du volume de pâte [93]. Les polymères permettent en effet de défloculer les grains de ciment. Ils agissent par répulsion électrostatique en neutralisant les charges électriques présentes à la surface des grains et/ou par répulsion stérique en écartant les grains les uns des autres, grâce à des chaînes moléculaires très longues (les chaînes de polymère). L'eau initialement piégée entre les floccs est de nouveau disponible pour l'hydratation ou pour fluidifier le mélange (cf. figure V.5) [88].

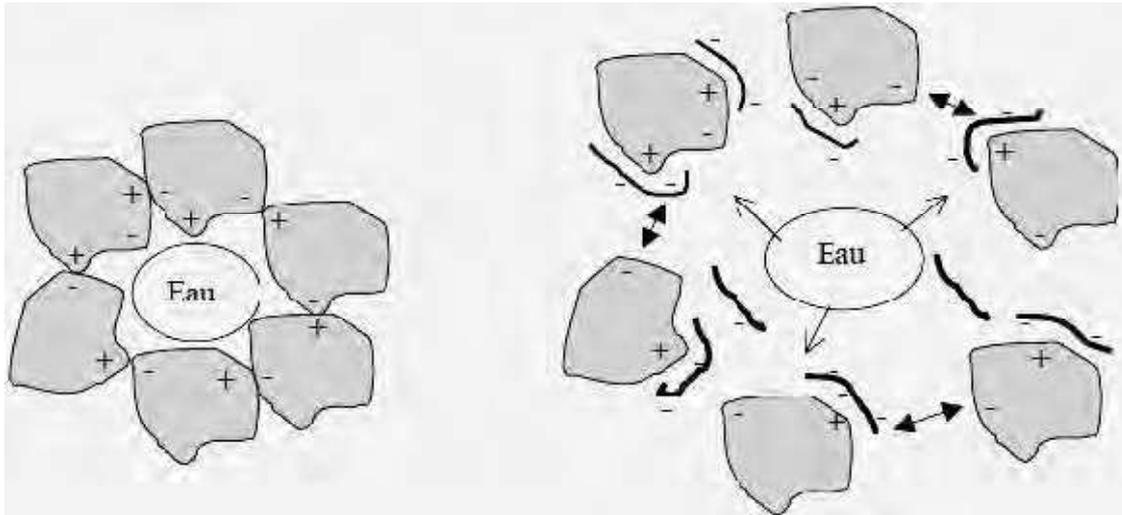


Figure V.5 : Action des superplastifiants - Défloculation des grains de ciment [88].

Il se forme une matrice ciment-polymère formant un réseau où les deux phases s'interpénètrent et se lient ainsi aux granulats [94]. Ohama [94] propose un modèle d'interactions entre la matrice cimentaire et un polymère (latex). Quand le polymère est mélangé au ciment, les particules de polymère sont alors réparties de manière homogène dans la pâte. Durant l'hydratation, un gel de ciment hydraté se forme sur les grains de ciment anhydre et quelques particules de polymère se fixent sur ce dernier. Au fur et à mesure de l'hydratation, les particules de polymère encore dispersées sont de plus en plus confinées dans les pores capillaires. Plus l'eau est consommée, plus les particules de polymère coalescent pour former un film continu qui interpénètre la matrice cimentaire [95]. Putterman décrit un modèle similaire [96]. Ce modèle a été complété par Gemert [97] en précisant la chronologie des étapes et en identifiant les différents composés formés. Juste après le mélange, les particules de ciment et de polymères sont dispersées dans l'eau, l'hydratation du ciment commence (Figure V.6). Dans une seconde étape, une partie des particules de polymères se dépose sur la surface des grains de ciment et sur les granulats. Une partie du polymère peut coalescer pour former un film continu (Figure V.6) qui enveloppe partiellement ou totalement les grains de ciment. Ce recouvrement retarde partiellement ou complètement l'hydratation du grain (Figure V.6). Dans une troisième étape, l'hydratation se poursuit, la floculation et la formation d'un film sont possibles si la cure est « sèche ». Cela influence l'hydratation et le développement de la résistance au jeune âge. Dans la phase liquide, les hydrates précipitent, se combinent au polymère (Figure V.6) et des particules de polymère restent isolées dans la matrice. Dans la dernière étape, l'hydratation et la formation du film se terminent. Le film se forme au sein des hydrates, au fur et à mesure que la quantité d'eau diminue dans les pores de la solution. C'est

lors de cette phase que la plus grande partie de la déformabilité et de la résistance est obtenue pour le mortier (Figure V.6). Les conditions de cure sont très importantes, les meilleures propriétés étant obtenues par une cure sèche suivie d'une cure humide. Cette cure permet aux particules restantes de polymères de compléter le film par une nouvelle floculation et une nouvelle coalescence.

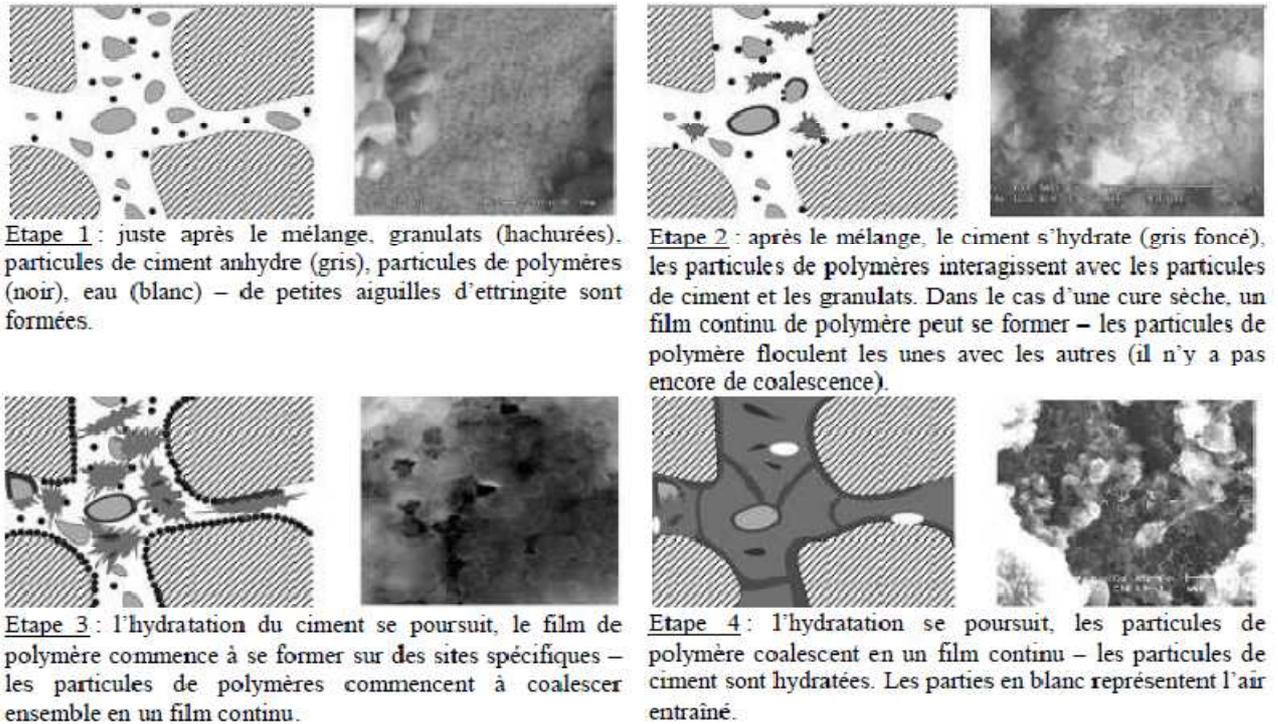


Figure V.6 : modèle d'interactions entre la matrice cimentaire et un polymère lors de l'hydratation du ciment d'un mortier modifié latex [97].

CONCLUSION GENERALE

L'objectif de notre travail a été la fabrication et la caractérisation de nanocomposite Ciment-Polymère.

Dans un premier temps, nous nous sommes intéressés à la caractérisation par voie chimique et physique des silicates de calcium hydratés (C.S.H.) obtenus par hydratation du ciment.

Dans un second temps, nous avons procédé à la fabrication et à la caractérisation des C.S.H. Hybrides, en prenant comme matrice : le ciment et comme charge : le PEG 4000. Le matériau composite obtenu est à base de C.S.H., Na- C.S.H.-PEG, DMSO- C.S.H.-PEG, dans un rapport 80/10/10 pour la matrice. Par contre le pourcentage en PEG 4000 varie de 1 à 15%.

Les analyses chimiques ont montrés que l'ajout du PEG 4000 dans le ciment n'avait aucune influence sur la composition chimique du ciment, confortant ainsi le choix de notre polymère.

En revanche, les analyses physiques ont montrés une diminution des résistances mécaniques (à la flexion et à la compression) qui peut être imputée à l'augmentation du volume de la pâte comme démontré par Turcry et al [92], qui ont observé une diminution de 12% des résistances mécaniques pour une augmentation de 57% du volume de la pâte.

D'autres investigations seraient nécessaires pour mener à bien ce travail et atteindre les objectifs recherchés.

Références bibliographiques

- [1] S. Catinaud; Durabilité à long terme de matériaux cimentaire, avec ou sans fillers calcaires, en contacte avec des solutions salines; thèse du doctorat; Université de LAVAL Canada; décembre 2000.
- [2] R. Dupain, R. Lanchon, J.C. Sain-Arroman; Granulats, sols, ciment et béton; 2^{ème} Edition; Casteilla éd.; ISBN 19952713514711.
- [3] W. H. Duda; Cement data book; 3rd édition; French & European Pubns ed. ISBN 0828802041 ; décembre 1985.
- [4] C. Avenier, B. Rosier, D. Sommain; Ciment naturel; Grenoble, Glénat éd. ISBN10 : 2723461580, 176 p ; 2007.
- [5] Documentation de la cimenterie de Hamma Bouziane; Le ciment portland.
- [6] Le Centre d'information sur l'eau Paris France; <http://www.cieau.com/toutpubl/sommaire/texte/4/contenu/423.htm>, 2009.
- [7] J. Beauchamp; Mécanique des roches et des sols; Cours en ligne; Université de Picardie Jules Verne; <http://www.u-picardie.fr/~beaucham/eadaa/mecasol.htm>; septembre 2003.
- [8] V. PHOUMMAVONG; Matériaux de construction; Cours en ligne; Université Nationale du Laos; <http://www.la.refer.org/materiaux/default.html>,2009.
- [9] B. Bounabe Ayache; Automatisation du stackeur et le moteur four; Rapport de stage à ERCE et SCHB; Université de Paul Cézanne Aix Marseille 3; [http://www .bh-automation.fr/Download/Automaticiens/Automatisation-stackeur-four-imenterie-DG.pdf](http://www.bh-automation.fr/Download/Automaticiens/Automatisation-stackeur-four-imenterie-DG.pdf), 2006-2007.
- [10] Dr. F. Ghomari; Science des matériaux de construction; Université Aboubaker Belkaid, 2009.
- [11] Documentation de la cimenterie de Hamma Bouziane; Hydratation de ciment Portland.
- [12] N. Rafai; Les composants de la matrice cimentaire (Rappels et interactions); Revue ciments, Bétons, Plâtre, Chaux; Paris-France, Verre Presse Services éd; N°890, pp. 60-66; Mai 2008.
- [13] G. Seidel, H. Huckuf et J. Stark; Technologie des ciments, chaux et plâtres, processus et installations de cuisson; Paris; Septima éd; 230 p ; 1980.
- [14] I. Jawed, J. Skalny, J.F. Young; Structure and performance of cements; Hydratation of Portland Cement Structure and Performance of Cements; pp. 237-317; 1985.

- [15] C. Vernet; Évolution de la microstructure des hydrates des ciments - Aspects théoriques; 8^{ème} Congrès International - Journal of Cement composites and lightweight concrete; Vol. 11, pp. 11-19 ; 1989.
- [16] I. Older, S. Abdul-Maula, "Possibilities of quantitative determination of the Aft-(ettringite) and Afm-(monosulfate) phases in hydrated cement pastes", Cement and Concrete Research; Vol. 14, pp. 133-141; 1984.
- [17] Y. Tong, H. Du, L. Fei; Comparison between the hydration processes of tricalcium silicate and beta-dicalcium silicate; Cement and Concrete Research; Vol. 21, pp. 509-514; 1991.
- [18] P. Barret, D. Bertrandie; Fundamental hydration kinetic features of the major cement constituents : Ca_3SiO_5 and $\beta\text{Ca}_2\text{SiO}_4$; Journal de Chimie Physique, pp. 765-775; 1986.
- [19] V.S. Ramachadran, M.S. Lowery; Conduction calorimetric investigation of the effect of retarders on the hydration of Portland cement; Termochimica Acta; pp. 373-387; 1992.
- [20] E. Breval, "C₃A hydration", Cement and Concrete Research, pp. 129-138, 1976.
- [21] V.S. Ramachadran; Concrete Science; Concrete admixture Handbook; Second Edition; Noyes Publication; pp. 12-13; 1995.
- [22] D. Sedan; Étude des interactions physico-chimiques aux interfaces de fibre chanvre / ciment. Influence sur les propriétés mécaniques du composite; Thèse de doctorat, Université de Limoges; 2007.
- [23] M. Fukuhara, S. Goto, K. Asaga, M. Daimon, R. Kondo; Mechanisms and kinetics of C₄AF hydration with gypsum; Cement and Concrete Research; Vol. 11, pp. 407-414; 1981.
- [24] A. Nonat; Hydratation et prise des liants hydrauliques; Partie I et II; Physique, Chimie et Mécanique des Matériaux Cimentaires; École Thématique ATHIL; 2003.
- [25] S.P. Jiang, J.C. Mutin, A. Nonat; Studies on mechanism and physico-chemical parameters at the origin of cement setting; Part I. The fundamental processes involved during the cement setting; Cement and Concrete Research; Vol. 25, pp. 779-789; 1995.
- [26] S.P. Jiang, J.C. Mutin; A. Nonat; Studies on mechanism and physico-chemical parameters at the origin of cement setting; Part II; Physico-chemical parameters determining the coagulation process; Cement and Concrete Research; Vol. 26, pp. 491-500; 1996.
- [27] J. M. G. Cowie, Valeria Arrighi; Polymers: Chemistry and Physics of Modern Materials; CRC Press, 3e éd; ISBN 9780849398131.; 2007.
- [28] J-L. Halary, F. Lauprêtre; De la macromolécule au matériau polymère; Belin, coll. Échelles; ISBN 2701134226; 2006.
- [29] J-L. Halary, F. Lauprêtre et L. Monnerie, Mécanique des matériaux polymères, Belin, coll. Échelles ISBN 2701145910, 432 p, 2008.

- [30] A. Boudet « voyage au cœur de la matière plastique- les microstructures des polymères» CNRS Editions décembre ISBN: 2271061601, 2003.
- [31] S. Lévesque; Effet de la modification de surface de prothèses artérielles en téflon microporeux sur le transport lipidique au travers de la paroi; Thèse université Laval canada 2000.
- [32] G. R. Llanos, M. V. Sefton; Does polyethylene oxide posses a low thrombogenicity; J Biomater Sci. University of Toronto Canada, Poly. éd.4; p. 381-400; 1993.
- [34] Antonsen KP, Hoffman AS; Water structure of PEG solutions by differential scanning calorimetry measurements; Poly(Ethylene Glycol) Chemistry; Plenum Press; New York, Harris JM éd.; pp 15-28,1992.
- [35] S M.S. heu, A.S. Hoffman, J. Feijen; A glow discharge treatment to immobilize poly(ethylene oxide)/poly(propylene oxide) surfactants for wettable and non-fouling biomaterials; Journal of Adhesion Science and Technology; Volume 6 Issue:9 pp. 995-1009; 1992.
- [36] N. N. Greenwood; A. Earnshaw; Chemistry of the elements; Pergamon Press; Oxford,1984.
- [37] J. Wyart; Silicates; Encyclopaedia Universalis; <http://www.universalis.fr/encyclopedie/silicates/>; 1990.
- [38] J. MINET; Synthèse et caractérisation de silicates de calcium hydratés hybrides; Thèse Université de Paris sud; 2003.
- [39] F. Liebau, Structural Chemistry of Silicates: Structure, Bonding and Classification; Springer-Verlag; ISBN 3540137475; 1985.
- [40] Caillère, Hénin, Rautureau; Minéralogie des argiles, Tome 1: Structure et propriétés physico-chimiques; 2ème éd.; Masson; 1982.
- [41] Caillère, Hénin, Rautureau; Minéralogie des argiles, Tome 2: Classification et nomenclature; 2ème éd.; Masson; 1982.
- [42] Besson; Structures des smectites dioctaédriques: paramètres conditionnant les fautes d'empilement des feuillets; thèse de doctorat; Université d'Orléans; 1980.
- [43] V. A. Drits and C. Tchoubar; X-ray diffraction by disordered lamellar structures; Springer-Verlag; ISBN 9783642748042; 1990.
- [44] Ben_Rhaim; Étude du comportement hydrique des montmorillonites calciques et sodiques par analyse de la diffusion des rayons X aux petits angles. Mise en évidence de la transition solide hydraté - gel.; Thèse de doctorat; Université d'Orléans; 1983.

- [45] C. H. Pons; Mise en évidence des relations entre la texture et la structure dans les systèmes eau/smectites par diffusion aux petits angles du rayonnement X synchrotron; Thèse de doctorat; Université d'Orléans; 1980.
- [46] Ben_Brahim; Contribution à l'étude des systèmes eau/argile par DRX. Structure des couches insérées et mode d'empilement des feuilletts dans les hydrates homogènes à une et deux couches d'eau de la beidellite-Na; Thèse de doctorat; Université d'Orléans; 1985.
- [47] D. Moore; The Roman Pantheon : The Triumph of Concrete; 1995.
- [48] Darbois; Rothlauf; Ciment, Encyclopaedia Universalis; <http://www.Universalis.fr/encyclopedie/ciment/>; 1990.
- [49] Baroghel-Bouny; Caractérisation des pâtes de ciment et des bétons ordinaires et à très hautes performances; [Laboratoire Central des Ponts et Chaussées France](#); 1994.
- [50] H. F. W. Taylor; Cement Chemistry; Academic Press – London; 1990.
- [51] Snell; Review of synthesis and properties of tobermorite, CSH (I) and CSH gel; J. Am. Ceram. Soc; Vol. 58, p 292; 1975.
- [52] Greenberg; Calcium silicate hydrate; J. Phys. Chem.; 1954; Vol. 58, p 362.; 1954.
- [53] Atkinson, Hearne, Knights; Aqueous chemistry and thermodynamic modelling of CaO-SiO₂-H₂O gels; J. Chem. Soc; p 2371; 1989.
- [54] Fujii, Kondo; Heterogeneous equilibrium of calcium silicate hydrate in water at 30°C; J. Chem. Soc; Vol. 2, p 645.; 1981.
- [55] Brinker, Scherer; Sol-Gel science. The physics and chemistry of sol-gel processing; Academic Press; 1990.
- [56] Guinier; Théorie et technique de la radiocristallographie.; Paris Dunod éd; 1964.
- [57] Taylor; Hydrated calcium silicates .1. Compound formation at ordinary temperatures.; J.Chem. Soc; p 3682; 1950.
- [58] Powers; The chemistry of cements; Academic Press; New York; 1964.
- [59] R. F. Feldman, P. J. Sereda; Un modèle pour pâte de ciment Portland hydratées; Matériaux et constructions; Vol. 6, pp 509-520; 1968.
- [60] V. S. Ramachandran, R. F. Feldman, J. J. Beaudouin; Concrete Science: treatise on current research; London, Heyden and son éd; 1981.
- [61] Fujii, Kondo; Estimation of thermochemical data for calcium silicate hydrates (C-SH); J. Am. Ceram. Soc, Vol. 66, pp c-220.; 1983.
- [62] H. F. W. Taylor; Proposed structure for calcium silicate hydrate gel; J. Am. Ceram. Soc; Vol. 69, p 464; 1986.

- [63] Richardson, Groves; Models for the composition and structure of calcium silicate hydrate (C-S-H) gel in hardened tricalcium silicate pastes; *Cem. Concr. Res*; p 1001.; 1992.
- [64] Cong, Kirkpatrick; ²⁹Si MAS NMR study of the structure of calcium silicate hydrate; *Adv. Cem. Based Mater*; Vol. 3, p 144.; 1996.
- [65] Merlin, Lombois, Joly, Lequeux, V. Damme; Cement-polymer and clay-polymer nano-and meso-composites: spotting the difference; *J. Mater. Chem*; Vol. 12, p 1., 2002.
- [66] Groves, Le_Sueur, Sinclair; Transmission electron microscopy and microanalytical studies of ion-beam-thinned sections of tricalcium silicate paste; *J. Am. Ceram. Soc.*; Vol. 69, p 353,1986.
- [67] Yu, Kirkpatrick, Poe, McMillan, Cong; Structure of calcium silicate hydrate (C-S-H): near-, mid-, and far-infrared spectroscopy; *J. Am. Ceram. Soc*; Vol. 82, p 742; 1999.
- [68] Kirkpatrick, Yarger, McMillan, Yu, Cong; Raman spectroscopy of C-S-H, tobermorite, and jennite; *Adv. Cem. Based Mater*; Vol. 5, p 93.; 1997.
- [69] Klur, Etude par RMN de la structure des silicates de calcium hydratés; thèse de doctorat; Université Pierre et Marie Curie; France; 1996.
- [70] Cong, Kirkpatrick; ¹H -²⁹Si CPMAS NMR study of the structure of calcium silicate hydrate; *Adv. Cem. Res*; Vol. 7, p 103.; 1995.
- [71] Cong, Kirkpatrick; ²⁹Si and ¹⁷O NMR investigation of the structure of some crystalline calcium silicate hydrates; *Adv. Cem. Based Mater*; Vol. 3, p 133.; 1996.
- [72] Grutzeck, Benesi, Fanning; Si-29 MAS-NMR study of calcium silicate hydrates; *J.Am. Ceram. Soc*; Vol. 72; p 665.; 1989.
- [73] Young; Investigations of calcium silicate hydrate structure using Si²⁹ NMR spectroscopy; *J. Am. Ceram. Soc*; Vol. 71, pp c-118.; 1988.
- [74] Cong, Kirkpatrick; ¹⁷O MAS NMR investigation of the structure of calcium silicate hydrate gel; *J. Am. Ceram. Soc*; Vol. 79, p 1585.; 1996.
- [75] Kirkpatrick, Brown, Xu, Cong; Ca X-ray absorption spectroscopy of C-S-H and some model compounds; *Adv. Cem. Res*; Vol. 9, p 31.; 1997.
- [76] Lequeux, Morau, Philippot, Boch; Extended X-ray absorption fine structure investigation of calcium silicate hydrates; *J.Am. Ceram. Soc*; Vol. 82, p 1299.; 1999.
- [77] N. Lequeux, N. Richard; Structural investigation of calcium silicate hydrates by X-ray absorption spectroscopy, Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy of cement-based materials; Colombet, Zanni and Sozzani, éd., Springer: Bergamo; 1996.
- [78] Popova; Étude des interactions entre les hydrosilicates de calcium et les adjuvants superplastifiants; thèse de doctorat; Polytechnique France; 2000.

- [79] A. Plassais; Nanoporosité, texture et propriétés mécaniques de pâtes de ciment; Thèse de doctorat; Université Pierre et Marie Curie; France; 2003.
- [80] A. Plassais; Nature of NMR relaxation in cement pastes: determination of calcium silicate hydrate texture; Journal of physical chemistry; 2003.
- [81] A. Plassais, M.-P. Pomiès, N. Lequeux, P. Boch, J.-P. Korb, D. Petit, F. Barberon; Micropore size analysis by NMR in hydrated cement; Magnetic Resonance Imaging; Issues 3–4, [Volume 21](#), pp 369–371, April–May 2003.
- [82] Kelly; Concise encyclopaedia of composite materials; New York; [ISBN 0080423000](#); 1994.
- [83] Sanchez, Ribot; Design of organic-inorganic materials synthesized via sol-gel chemistry; new journal of chemistry; Vol. 18, p 1007; 1994.
- [84] M. N. Pierre; Interactions mortier-support : éléments déterminants des performances et de l'adhérence d'un mortier; Thèse Université Toulouse III – Paul Sabatier; 2008.
- [85] N. Rebbouh; Formulation et caractérisation d'un béton autoplaçant; Mémoire d'ingénieur à l'École polytechnique – Algérie; 2005-2006.
- [86] Jolicoeur, Simard; Chemical admixture-Cement interactions: Phenomenology and physico-chemical concepts; Cement and Concrete Research; vol. 20, pp 87-101; 1998.
- [87] Flatt, Houst; A simplified view on chemical effects perturbing the action of superplasticizer; Cement and Concrete Research; vol. 31, pp 1169-1176; 2001.
- [88] S. Bethmont; Mécanisme de ségrégation dans les bétons autoplaçants (BAP); Thèse École Nationale des Ponts et Chaussées Décembre; 2005.
- [89] J.BARON, J-P.OLLIVIER; Les bétons : bases et données pour leur formulation, Eyrolles éd; ISBN 2212013167.; 1999.
- [90] ERCE – CTC EST- GRANITEX; Les adjuvants : définitions et opportunités d'utilisation; journée d'information (ciment, béton, adjuvants); 2004.
- [91] S.FLAMANT, Effet de la substitution partielle du ciment par des filler calcaire dans le mortier, projet de fin d'étude, Université de Liège (Belgique), 2003-2004.
- [92] P. Turcry, E. Rozière, A. Loukili ; Influence du volume de pâte et des additions sur le retrait de fissuration des bétons autoplaçants; XXII^{èmes} rencontre universitaire de génie-civil; Grenoble; 2005.
- [93] H. Fares; Propriétés mécaniques et physico-chimiques de bétons autoplaçants exposés à une température élevée; Thèse Université de Cergy-Pontoise; 2009.
- [94] Y. Ohama; Polymer based admixtures; Cement and Concrete Composites; vol. 20, pp 189-212; 1998.

- [95] Z. Su, K. Sujata, J.M.J.M. Bijen, H.M. Jennings, A.L.A. Fraaij; The evolution of the microstructure in acrylate polymer-modified cement pastes at the early age of cement hydration; *Advanced Cement Based Materials*; vol. 3, pp 87-93.
- [96] M. Putterman; Adhesion between polymers and concrete; *Proceedings of the 2nd International RILEM Symposium; ISAP'99*; Ohama and M. Putterman éd, pp. 235-246.; 1999.
- [97] D. Van Gemert, E. Knapen; *Recent Development of Concrete Polymer Composites in Belgium*; 11th ICPIE Congress in Berlin; 2004.

RESUMÉ

Dans ce travail on étudie l'effet d'un polymère (le PEG 4000) sur les propriétés chimiques et mécaniques des Silicates de Calcium Hydratés (C.S.H.) obtenus par hydratation du ciment.

Les analyses chimiques ont montrés que l'ajout du PEG 4000 dans le ciment n'avait aucune influence sur la composition chimique du ciment, confortant ainsi le choix de notre polymère.

En revanche, les analyses mécaniques ont montrés une diminution des résistances mécaniques (à la flexion et à la compression) qui peut être imputée à l'augmentation du volume de la pâte comme démontré par Turcry et al [92], qui ont observé une diminution de 12% des résistances mécaniques pour une augmentation de 57% du volume de la pâte.

Mots Clés : Ciment, C.S.H., PEG, Nanocomposites.

RESUME

Dans ce travail on étudie l'effet d'un polymère : le PEG 4000 sur les propriétés chimiques et mécaniques des Silicates de Calcium Hydratés (C.S.H.) obtenus par hydratation du ciment.

Les analyses chimiques ont montrés que l'ajout du PEG 4000 dans le ciment n'avait aucune influence sur la composition chimique du ciment, confortant ainsi le choix de notre polymère.

En revanche, les analyses mécaniques ont montrés une diminution des résistances mécaniques (à la flexion et à la compression) qui peut être imputée à l'augmentation du volume de la pâte comme démontré par Turcry et al [92], qui ont observé une diminution de 12% des résistances mécaniques pour une augmentation de 57% du volume de la pâte.

Mots Clés : Ciment, C.S.H., PEG, Nanocomposites.

SUMMARY

In this work we study the effect of a polymer: PEG 4000 on chemical and mechanical properties of Hydrated Calcium silicates (C.S.H) obtained by hydration of cement.

Chemical analyzes have shown that the addition of PEG 4000 in the cement had no influence on the chemical composition of cement, comforting our choice of polymer.

In contrast, mechanical analyzes have shown a decrease in mechanical strength (flexion and compression) that can be attributed to the increase in volume of the dough as demonstrated by Turcry and al [92], who observed a decrease of 12% of the mechanical strengths for an increase of 57% in the volume of the dough.

keywords : Cement, C.S.H., PEG, Nanocomposites.

المخلص

في هذا العمل قمنا بدراسة تأثير البوليمر: PEG 4000 على الخواص الكيميائية والميكانيكية لسيليكات الكالسيوم الرطب (C.S.H) الناتجة عن إماهة الأسمنت. التحاليل الكيميائية أظهرت أن إضافة PEG 4000 في الأسمنت ليس لها أي تأثير على التركيب الكيميائي للأسمنت، مما يعزز اختيارنا للبوليمر. في المقابل، التحاليل الميكانيكية أظهرت انخفاضا في المقاومة الميكانيكية (الانحناء والضغط) والتي يمكن أن تعزى إلى الزيادة في حجم العجين كما يتضح من تورجيري (Turcry) وآخرون [92]، الذي لاحظ انخفاض القوة الميكانيكية بنسبة 12٪ مع زيادة قدرها 57٪ من حجم العجين.

الكلمات الرئيسية : الأسمنت ، PEG ، C.S.H و المركبات الدقيقة.