

RÉPUBLIQUE ALGÉRIENNE DÉMOCRATIQUE ET POPULAIRE
Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique

UNIVERSITÉ de BLIDA 1

Faculté de Technologie

Département de Génie des Procédés



Mémoire

En vue de l'obtention du diplôme de

MASTER EN GENIE DES PROCEDES

Spécialité : génie des procédés des matériaux

Intitulé du mémoire

**Effets de mixtures des nanoparticules
métalliques et stabilisants organiques en tant
qu'adjuvants sur les propriétés mécaniques
des mortiers et pâtes cimentaires.**

Présenté par :

- **Rahali Zahra**
- **Bencherfi Roumaissa**

Encadré par :

Mr.FETTAKA

Année universitaire 2017/2018

بِسْمِ اللَّهِ الرَّحْمَنِ الرَّحِيمِ

Nous espérons que ce mémoire servira l'exemple et le support pour les années à venir
Remerciement

On remercie dieu le tout puissant de nous avoir donné la santé et la volonté d'entamer et de terminer ce mémoire.

Tout d'abord, ce travail ne serait pas aussi riche et n'aurait pas pu avoir le jour sans l'aide et l'encadrement de Mr : FETTAKA, on le remercie pour la qualité de son encadrement exceptionnel, pour sa patience, sa rigueur et sa

Disponibilité durant notre préparation de ce mémoire.

Nous adressons aussi notre sincère sentiment de reconnaissance et gratitude à notre chef d'option M^{me} ZERMANE et tous les enseignants de génie des procédés des matériaux qui ont fait plus que leur devoir.

Aux membres de jury pour avoir sacrifié de leur temps, accepter d'examiner cette mémoire et d'honorer par leur présence le jury de soutenance.

Je suis sincèrement reconnaissant à tous le personnel du laboratoire contrôle qualité et responsable du stagiaire de groupe GICA pour leur sympathie et la compréhension qui m'a été réservé durant la pratique

No sincère remerciements aussi tous les étudiants de génie des procédés surtout les étudiants master 2 de génie des procédés de matériaux. Comme nous tenons aussi à remercier les personnes qui ont bien voulu contribué de près ou de loin.

Nous espérons que ce mémoire servira l'exemple et le support pour les années à venir.

Merci

Dédicaces

*A la lumière de mes jours, la source de mes efforts, la
flamme de mon coeur, ma vie et mon bonheur: maman que
j'adore*

*A l'homme de ma vie, mon exemple éternel, mon soutien
moral et source de joie et de bonheur, celui qui s'est toujours
sacrifié pour me voir réussir, à toi mon père.*

*Aux personnes dont j'ai bien aimé la présence dans ce jour,
à mes frères islame , samir et mes soeurs: chahinaz , hind
,mes neveux yacine et rahaf . je dédie ce*

*travail dont le grand plaisir leurs revient en premier lieu
pour leurs*

conseils, et les encouragements.

*Aux personnes qui m'ont toujours aidé et encouragé, qui
étaient toujours*

*à mes côtés, et qui m'ont accompagnés durant mon chemin
d'études,*

mes aimables amis, collègues d'études, Zahra ; Leïla et Iman.

BENCHERFI ROUMAÏSSA

Dédicace

Pour la chose la plus précieuse que j'ai dans ma vie

"Qui m'a soutenu sur ma journée

À mon coeur qui a partagé mon esprit et mon coeur

"Qui a versé des larmes pour moi

*A ceux qui m'ont aimé dans ma jeunesse jusqu'à ce que je
voie les veines de mon corps. à ma mère*

Qui a allumé ma première bougie

Pour mon enfance parfumée

Pour la chaleur de ma vie ...

Se réfugier et se réfugier

"Mon amour et l'esprit de mon coeur mon père

À ma chère soeur Hadjer

Et toute ma famille Rahali

*Pour mes meilleurs amis Meriem, Romaiïssa, Leïla, Iman,
Asmaa, Bouchra, Amîna.*

RAHALI ZAHRA

ملخص:

له هدف من هذبل بحث هو دراسة تأثير جرفه قشمتقات اللبيلوز مننوع اقوبولس يثمي لسرلوز (CMC) أثيره جرفه الى السجيم انبل ان به لبي لبلن حاس و لبي دلونك لبي لخواص اللبيلوزي لمطك الكي قلع اعاجين الإستمي قمل: للاساق والقوة الرضغاطية قوة الانثناء.

تمت دراسة شتت السجيم انبل افية لبي دلن حاس و لبي دلون لبي CMC . من الل هذه الدراسة تبثبات أن جرفه CMC والسجيم انبل ان به CuO و ZnO لاسمن نتسا همشرك لبي جلفي سيني ن خصائص موالبلن اء. عن ديماتم ادخال هذه الجرفه انبفي معجون الاسمن تنس بمخشفة متزداد لقوة اللبيلوزي و لاساق شركل لبحوظ، حيشتوي دقوة الرضغاطس بة 61%.

الكلمات الدالة: الامفلع اليم ان دة والقاومة والاختاء و NP CuO , NP ZnO

Résumé :

L'objectif de ce travail est d'étudier l'influence de l'ajout de dérivés de cellulose, de type carboxymethylcellulose (CMC) et l'effet de l'ajout de nanoparticule CuO et ZnO sur les propriétés chemo-mécaniques de mortiers et des pâtes cimentaires telles que : la consistance, les résistances à la compression et à la flexion .

On a étudé la dispersion de nanoparticule CuO et ZnO dans la CMC. A travers cette étude on a démontre que l'ajout de la CMC, ainsi que les nanoparticules CuO et ZnO au ciment contribuent positivement à l'amélioration des propriétés des matériaux de construction. Lorsque ces adjuvants sont introduits dans la pâte cimentaire à différent pourcentages la résistance mécanique et la consistance augment de façon significative .les résistance a la compression augmenterait 16%.

Mots clés : mortiers adjuvantés, résistance, disparsion, NP CuO ,NP ZnO .

Abstract:

The objective of this work is to study the influence of the addition of cellulose derivatives, carboxymethylcellulose (CMC) type and the effect of the addition of CuO and ZnO nanoparticle on the chemomechanical properties of mortars and cementitious pastes such as: consistency, compressive and flexural strengths.

The nanoparticle CuO and ZnO dispersion was studied in the CMC. Through this study it has been demonstrated that the addition of CMC, as well as the CuO and ZnO nanoparticles to cement contribute positively to the improvement of the properties of building materials. When these additives are introduced into the cementitious paste at different percentages the mechanical strength and consistency increases significantly. The compressive strength would increase 16%.

Key words: adducts mortars, resistance, disappersion, NP CuO, NP ZnO.

La liste des tableaux

Tableau 1.1 : Désignation des différents ciments en fonction de leur composition.....	6
Tableau 1.2 : Exigences mécaniques définies en terme de valeur caractéristique.....	7
Tableau 1.3 . Phase anhydres présentes dans un ciment portland artificiel.....	9
Tableau 1.4 : Action des rétenteurs d'eau.....	16
Tableau 2.5 : Composition chimique et minéralogiques du ciment utilisé.....	18
Tableau 2.6 : Composition en phases du ciment gris anhydre calculée par les formules de Bogue.....	19
Tableau 2.7 : Composition granulométrique du sable de référence CEN.....	19
Tableau 2.8 : classification des dérivés de cellulose.....	22
Tableau 2.9 : solutions adjuvantes.....	22
Tableau 2.10 : Formulation du mortier.....	25
Tableau 3.11 : Tailles moyennes des cristallites de CuO.....	34
Tableau 3.12 : Tailles moyennes des cristallites de CuO.....	35

La liste de figure

Figure 1.1 : Principe de fabrication du ciment.....	3
Figure 1.2 : Les étapes de durcissement du ciment.....	8
Figure 1.3 : Influence du rapport E/C sur le retrait des mortiers.....	9
Figure 1.4 : Utilisation des superplastifiants.....	14
Figure 1.5 : action des superplastifiants-défloculation des grains de ciment.....	14
Figure 2.6 : Structure de la cellulose.....	21
Figure 2.7 : motif répété des différents dérivés cellulosique.....	21
Figure 2.8 : Moule prismatique 4x4x16 cm.....	23
Figure 2.9 : malaxeur normalisé.....	23
Figure 2.10 : table à vibration.....	23
Figure 2.11 : presse pour les essais de flexion et de compression sur éprouvettes 4×4×16 cm.....	24
Figure 2.11.1 : presse de flexion.....	24
Figure 2.11.2 : presse pour compression.....	24
Figure 2.12 : Eprouvette et les efforts qui lui sont appliqués.....	26
Figure 2.13 : Efforts appliqués sur une éprouvette pour le Flexion et la compression.....	27
Figure 2.14 : Appareil de Vicat manuel.....	28
Figure 2.15 : Appareil de Vicat avec la sonde de consistance.....	29
Figure 3.16 : Direction de diffraction et condition de Bragg.....	32
Figure 3.17 : Spectre de diffraction des RX de la poudre des cristallites de CuO.....	33
Figure 3.18 : Spectre de diffraction des RX de la poudre des cristallites de ZnO.....	35
Figure 3.19 : Le spectre FTIR du CuO.....	36
Figure 3.20 : Le spectre FTIR du ZnO.....	38

Figure 3.21: Le spectre FTIR du CMC.....	39
Figure 3.22 : Consistances normales des pâtes cimentaires adjuvantées aux CMC et aux mélanges CMC/CuO ; CMC/ZnO et CMC/CuO/ZnO en présence du coulis non adjuvanté.....	41
Figure 3.23: Consistances normales des pâtes cimentaires adjuvantées aux CMC et aux mélanges CMC/CuO ; CMC/ZnO et CMC/CuO/ZnO en présence du coulis non adjuvanté.....	42
Figure 3.24 : Modules des résistances à la compression des mortiers adjuvantées au CMC et aux mélanges CMC/CuO ; CMC/ZnO et CMC/CuO/ZnO en présence du coulis non adjuvanté (au jeune âge).....	43
Figure 3.25: Modules des résistances à la compression des mortiers adjuvantées au CMC et aux mélanges CMC/CuO ; CMC/ZnO et CMC/CuO/ZnO en présence du coulis non adjuvanté après 7 jours.....	43
Figure 3.26: Modules des résistances à la compression des mortiers adjuvantées au CMC e et aux mélanges CMC/CuO ; CMC/ZnO et CMC/CuO/ZnO en présence du coulis non adjuvanté après 28 jours.....	44
Figure 3.27: Modules des résistances à la compression des mortiers adjuvantées au CMC e et aux mélanges CMC/CuO ; CMC/ZnO et CMC/CuO/ZnO en présence du coulis non adjuvanté (au jeune âge).....	44
Figure 3.28: Modules des résistances à la compression des mortiers adjuvantées au CMC e et aux mélanges CMC/CuO ; CMC/ZnO et CMC/CuO/ZnO en présence du coulis non adjuvanté après 7 jours.....	45
Figure 3.29: Modules des résistances à la compression des mortiers adjuvantées au CMC et aux mélanges CMC/CuO ; CMC/ZnO et CMC/CuO/ZnO en présence du coulis non adjuvanté après 28 jours.....	45
Figure 3.33: conductivité de les solutions CMC et CMC/ZnO, CMC/CuO; CMC/ZnO/CuO à 0,05%.....	47
Figure 3.31: conductivité de les solutions CMC et CMC/ZnO ; CMC/CuO; CMC/ZnO/CuO à 0,05% CMC et 0,1% de nanoparticule.....	48

Figure 3.32: conductivité de les solutions CMC et CMC/ZnO ; CMC /CuO;CMC/ZnO/CuO à 0,5% CMC et 0,1% de nanoprticule.....	48
Figure 3.33: images originales des mortiers.....	49
Figure 3.34: image de type 8-bit.....	50
Figure 3.35: FFT (Bandpass filter).....	50
Figure 3.36: Photographie du diffractomètre DRX.....	Annexe
Figure 3.37: Photographie d'un spectromètre à FTIR.....	Annexe
Figure 3.38: Appareil de mesure de conductivité.....	Annexe

LISTE DES SYMBOLES ET DES ABREVIATIONS

CEM II : Ciment portland composé

CMC : Carboxymethyle cellulose.

CuO : Oxyde de Cuive.

ZnO : Oxyde de Zinc.

PS : Polysacarite

A/C : Adjuvant / Ciment.

E/C : Eau/Ciment.

DRX: Diffraction des rayons X.

IRFT : Infra rouge à transformé de fourrier.

SOMMAIRE

Remerciement

Résumé

Introduction générale1

Chapitre1 : Généralités sur le ciment

I. Généralités sur le ciment	3
I.1. Le ciment	3
I.1.1. Principe de fabrication du ciment.	3
I.1.2. Les constituants du ciment.	4
I.1.2.1. Le clinker.	4
I.1.2.2. Le gypse.	4
I.1.2.3. Les ajouts	4
I.2. Classification de ciment.	5
I.2.1. Classification de ciment en fonction de leur composante.	5
I.2.2. Classification des ciments suivant les résistances mécaniques.	6
I.2.2.1. La résistance à la compression.	6
I.2.2.2. La résistance à la traction.	7
I.3. Caractéristique du ciment.	7
I.3.1. Prise et durcissement.	7
I.3.2. Le retrait.	8
I.3.3. Composition chimique et hydratation du ciment	9
I.3.3.1. La nomenclature du ciment.	9
I.3.3.2. L'hydratation du ciment.	10

I.3.3.2.1. Hydratation des silicates.....	10
I.3.3.2.2. Hydratation des aluminates.....	10
I.3.3.2.3. Hydratation de l'aluminate tricalcique	11
I.3.3.2.4. Hydratation de L'aluminoferrite tétracalcique.....	11
I.3.4. Eau dans la pâte de ciment durci.....	11
I.4. Caractéristiques du mortier durci.....	12
I.4.1. La résistance mécanique.....	12
II. les adjuvants.....	12
II.1. définition des adjuvants.....	12
II.2. fonctions des adjuvants	13
II.3. Les types des adjuvants.....	13
II.3.1. Adjuvants modifiant la rhéologie de la pâte de mortier.....	13
II.3.2. Adjuvants modifiant la prise et le durcissement.....	15
II.3.3. Adjuvants modifiant les propriétés physiques.....	16
III. Les nanoparticules métalliques dans les matériaux de construction.....	17

Chapitre 2 : Matériaux, Méthodes et études expérimentales

I. Matériaux utilisés.....	18
I.1. Etude de poudre de ciment.....	18
I.2. Description du sable normalisé.....	19
I.3. L'eau de gâchage.....	20
I.4. Les adjuvants.....	20
I.4.1. Les polymères hydrosolubles étudiés.....	20
II. Méthodes d'essais.....	22
II.1. Préparation des solutions adjuvantés.....	22

II.2. Essais physico-mécaniques	23
II.2.1. Principe	23
II.2.2. Formulation et préparation du mortier modèle	25
II.2.3. Essais des éprouvettes	26
II.2.3.1. Résistance à la flexion	26
II.2.3.2. Résistance à la compression	27
II.3. Détermination de la consistance normalisée	28
II.3.1. Appareillage	28
II.3.2. Préparation de la pâte normale	29
II.3.2.1. Malaxage de la pâte de ciment	29
II.3.2.2. Essai de pénétration	30
II.3.2.3. La demande en eau	30

Chapitre 3 : Résultats et Discussion

I. Diffraction des poudres nanocristallines des matériaux utilisés pour l'élaboration des nanocomposites étudiés	32
I.1. Caractérisation par la diffraction X	32
I.2. Spectre de diffraction des rayons X de la poudre des cristallites du CuO	33
I.3. Spectre de diffraction des rayons X de la poudre du ZnO	34
II. Caractérisation par la Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier (FITR)	36
II.1. Principe de la spectroscopie infrarouge	36
II.2. Caractérisation par la Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier du CuO	36
II.3. Caractérisation par la Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier du ZnO	37

II.4. Caractérisation par la Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier du CMC.....	38
III. L'effet de nanoparticules CuO/ZnO.....	40
IV. L'effet de mélanges PS/CuO/ZnO.....	41
IV.1. La consistance.....	41
IV.2. Les résistances à la flexion et la compression.....	42
V. Etude de la stabilité des dispersion aqueuse des oxydes métalliques CuO et ZnO.....	46
V.1 Visuelle	46
V.2. la conductimètre	47
VI. Evaluation de la porosité du mortier par ImageJ.....	49
Conclusion générale.....	52
Annexe	
Bibliographie	

Introduction générale

La plupart des mortiers sont adjuvantés afin d'optimiser leur performances d'ouvrabilité, mécaniques et de durabilité. L'utilisation d'adjuvants a mené à la production des matériaux en améliorant leurs caractéristiques tel que la résistance (en compression et à la flexion), et la mise en œuvre.

Ainsi, des adjuvants organiques amphiphiles, ont pu être ajoutés soit pour augmenter la fluidité de la pâte de ciment, soit pour réduire la proportion en eau pour de meilleures propriétés mécaniques après la prise. Ces additifs agissent en dispersant les particules de ciment et en empêchant l'agrégation des particules grâce à des répulsions stériques et/ou électrostatiques.

Cependant, les adjuvants chimiques présentent certains inconvénients comme celle d'engendrer une pollution environnementale aussi bien lors de leur fabrication que lors de leur utilisation. Compte tenu de ces inconvénients, les bio-adjuvants apparaissent particulièrement intéressants, en raison de leurs propriétés plus respectueuses de l'environnement. Les bio-adjuvants sont des adjuvants dont le principe actif est constitué de polymères biosourcés, de produits issus de substances biodégradables, ou encore de biopolymères.

Notre travail a été réalisé essentiellement au niveau du laboratoire de physico-chimie de la cimenterie de Meftah depuis Mars 2018. ou la plupart des caractérisations ont été réalisés. L'objectif était donc de trouver une combinaison de molécules organiques amphiphiles capables d'améliorer une ou plusieurs des caractéristiques des mortiers de ciment. Ces composés doivent donc permettre une bonne mise en œuvre de la pâte cimentaire sans nuire aux propriétés mécaniques des mortiers correspondants.

Pour cela, nous avons choisi d'utiliser des composés amphiphiles, disponibles et à bon prix sur le marché que sont les dérivés de cellulose et les nanoparticules. L'objectif de cette étude est donc d'évaluer l'effet de ces polysaccharides et l'effet de mélanger les dérivés de cellulose avec les nanoparticules ZnO et/ou CuO, sur les propriétés mécaniques de mortiers.

La concentration en ces bio-adjuvants étant à 0,05% et 0.1% ont été ajoutées à des mortiers contenant du ciment CEM II (E/C = 0,5).

Dans un deuxième temps, les tests suscités sont imposés sur des mortiers adjuvés par des mélanges des CMC avec les nanoparticule ZnO/CuO , c'est à dire CMC/ZnO ; CMC/CuO et CMC/CuO/ZnO. Le but principal étant de trouver des comportements de synergie à travers l'évaluation des propriétés chemo-mécaniques des mortiers en question.

Ce manuscrit est décomposé en deux parties :

- La première partie est une synthèse bibliographique faisant le point sur l'état des connaissances concernant le généralité sur le ciment, le ciment portland et caractérisé de ciment, ainsi que sur les adjuvants modifiants les caractéristiques de ciment et mortiers. Enfin, on donne un aperçu global sur le rôle des adjuvants dans les formulations des mortiers.
- La seconde partie, nous nous focalisons sur la procédure expérimentale. Nous présentons les appareils utilisés, les protocoles de préparation des pâtes de ciment ainsi que les protocoles d'essai de ces systèmes.
- La troisième partie ,s'est discussions des résultats autour des tests exploratoires traitant de l'impact d'une série d'éthers celluloses CMC , en tant qu' adjuvants ZnO/CuO.

Chapitre 1

Le but de cette partie bibliographique est de présenter des notions générales sur les ciments telles que leurs procédés de fabrication, leurs compositions chimique et minéralogique ainsi que leur hydratation. Un aperçu sur les principaux types d'adjuvants utilisés dans la conception des matériaux de construction est également développé.

I. Généralités sur le ciment :

I.1. Le ciment :

Le ciment est un liant hydraulique qui se présente sous forme de poudre minérale fine, son hydratation avec l'eau forme une pâte faisant prise et dont le durcissement est progressif. Grâce à ses caractéristiques, ce composant permet la transformation d'un mélange sans cohésion en un corps solide. [1,2]

Les principaux constituants du ciment portland sont :

- Les silicates bis calciques.
- Le silicate tricalcique.
- L'aluminate tricalcique.
- Le ferroaluminate tetracalcique.

I.1.1. Principe de fabrication du ciment :

Le principe de la fabrication du ciment se base sur le processus suivant:

Calcaire et argiles sont extraits des carrières, puis concassés, homogénéisés, portés à haute température (1450 °C) dans un four. Le produit obtenu après refroidissement rapide est : le clinker. [3]

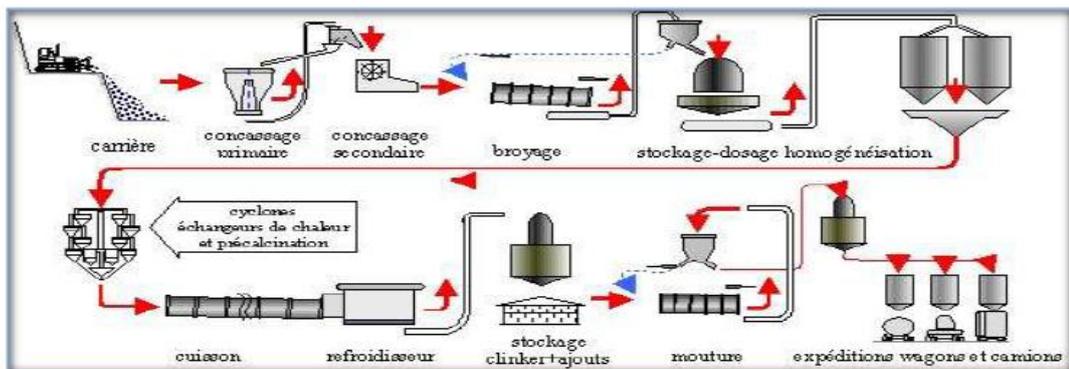


Figure 1.1 : Principe de fabrication du ciment.

I.1.2. Les constituants du ciment :

I.1.2.1. Le clinker :

C'est un produit obtenu par cuisson jusqu'à fusion partielle (clinkerisation) du mélange: calcaire + argile, dosé et homogénéisé et comprenant principalement de la chaux (CaO) de la silice (SiO₂) et de l'alumine(Al₂O₃).

Le mélange est en général constitué à l'aide de produits naturels de carrière (calcaire, argile, marne....).c'est le clinker qui, par broyage, en présence d'un peu de sulfate de chaux (gypse).

Jouant le rôle de régulateur, donne des « portland » et confère aux ciments de ce groupe leurs propriétés caractéristiques. [4]

Le clinker contient un certain nombre de constituants dont la teneur varie suivant la catégorie de ciment considérée et dont l'influence est plus ou moins grande sur les propriétés de ces ciments. [5]

Les quatre principaux constituants du clinker sont:

- Le silicate tricalcique :C3S.
- Le silicate bicalcique :C2S .
- L'aluminate tricalcique : C3A.
- L'alumino-ferrite tétracalcique : C4AF . [5]

I.1.2.2. Le gypse :

L'addition de gypse au clinker a pour but de régulariser la prise du ciment, notamment de ceux qui contiennent des proportions importantes d'aluminate tricalcique. Grâce à ce gypse, la prise du ciment, c'est-à-dire le début de son durcissement, s'effectue au plus tôt une demi-heure après le début de l'hydratation. Sans gypse, la prise serait irrégulière et pourrait intervenir trop rapidement. [3]

I.1.2.3. Les ajouts :

A. Laitier granulé de haut fourneau : le laitier granulé de haut-fourneau est obtenu par refroidissement rapide de la scorie fondue provenant de la fusion du minerai de fer dans un haut fourneau. C'est donc un coproduit de la fabrication de la fonte. Il doit présenter des propriétés hydrauliques latentes (c'est-a-dire qui se manifestent

lorsqu'il a subi une activation) pour convenir a son emploi comme constituant du ciment. Il est compose principalement d'oxydes de calcium, de silice et d'alumine. [6]

- B. Cendres volantes :** ce sont des produits pulvérulents de grande finesse résultant de la combustion, en central thermique, de combustibles minéraux solides (houille, lignite ...) elles rentrent dans la composition de certains ciments en proportion variable (5 à 20%) ; on les ajoute au moment du broyage du clinker. [4]
- C. Pouzzolanes naturelles ou naturelles calcinées:** Les pouzzolanes naturelles sont des produits essentiellement composés de silice, d'alumine et d'oxyde de fer présentant, soit naturellement (lorsqu'elles sont d'origine volcanique), soit après activation thermique, des propriétés pouzzolanique.
- D. Fillers :** produit obtenus par broyage fin ou par pulvérisation de certaines roches (calcaire, basalte, laitier , cendres volantes...) naturelles ou non ,agissant principalement, grâce à une granularité appropriée , par leurs propriétés physiques sur certaines qualités du ciment (accroissement de maniabilité , diminution de perméabilité et de capillarité, réduction de la fissurabilité ...) les fillers sont inertes s'ils n'ont aucune action chimique sur les ciments en présence d'eau ;ils sont actifs s'ils ont ,même partiellement , dies propriétés hydrauliques ou pouzzolanique en présence de ciment et d'eau .[4]

I.2. Classification de ciment :

Les ciments peuvent être classés en fonction de leur composante et de leur résistance à la compression.

I.2.1. Classification de ciment en fonction de leur composante :

Les ciments sont classés en fonction de leur composition en cinq types principaux définis par la norme EN 197-1 :

- CEM I: Ciment portland.
- CEM II: Ciment portland composé.
- CEM III: Ciment de haut fourneau.
- CEM IV: Ciment pouzzolaniques.
- CEM V: Ciment au laitier et aux cendres.

Les proportions (en masse) des différents constituants sont indiquées dans le tableau 1.1. Les constituants marqués d'une étoile (*) sont considérés comme constituants secondaires pour le type de ciment concerné ; leur total ne doit pas dépasser 5%. [7]

Tableau 1.1 : Désignation des différents ciments en fonction de leur composition. [7]

	Ciment portland	Ciment portland composé		Ciment de haut-fourneau			Ciment pouzzolanique		Ciment composé	
	CEM I	CEM II/A	CEM II/A	CEM III/A	CEM III/B	CEM III/C	CEM IV/A	CEM IV/B	CEM V/A	CEM V/B
Clinker (k)	≥ 95%	≥ 80% ≤ 94%	≥ 65% ≤ 79%	≥ 35% ≤ 64%	≥ 20% ≤ 34%	≥ 5% ≤ 19%	≥ 65% ≤ 89%	≥ 45% ≤ 64%	≥ 40% ≤ 64%	≥ 20% ≤ 38%
Laitier (S)	*	6% ≤	6% ≤	≥ 36% ≤ 65%	≥ 66% ≤ 80%	≥ 81% ≤ 95%	*	*	≥ 18% ≤ 30%	≥ 31% ≤ 50%
Pouzzolanes (P ou Q)	*	total	total	*	*	*	11% ≤	36% ≤	18% ≤	31% ≤
Cendres siliceuses (V)	*	≤ 20%	≤ 35%	*	*	*	total ≤ 35% (fumée ≤ 10%)	total ≤ 55% (fumée ≤ 10%)	total ≤ 30%	total ≤ 50%
Fumée de silice (D)	*	(fumée	(fumée	*	*	*			*	*
Cendres calciques (W)	*	de silice	de silice	*	*	*	*	*	*	*
Schistes (T)	*	≤	≤	*	*	*	*	*	*	*
Calcaires (L ou LL)	*	10%)	10%)	*	*	*	*	*	*	*
fillers	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*

I.2.2. Classification des ciments suivant les résistances mécaniques:

I.2.2.1. La résistance à la compression :

Les normes AFNOR actuellement en vigueur prévoient pour chaque produit une ou plusieurs classe de résistance à la compression définie, pour un liant donné, par la résistance minimale d'éprouvettes en mortier normal atteinte au bout de 2 ou 7 jours et 28 jours.

La classe est désignée par la résistance moyenne à 28 jours exprimée en mégapascals. [8]

La norme européenne NF EN 197-1, classe de ciment courant d'après leur résistance à la compression (résistance normale) déterminée conformément à la norme EN 196-1, mesurée à 28 jours en six classe de résistance selon le tableau 1.2. [9]

Tableau 1.2: Exigences mécaniques définies en terme de valeur caractéristique. [9]

Classe de résistance	Résistance à la compression (MPa)			
	Résistance à court terme		Résistance courante	
	2 jours	7 jours	28 jours	
32.5 N	-	≥ 16.0	≥ 32.5	≤ 52.5
32.5 R	≥ 10.0	-		
42.5 N	≥ 10.0	-	≥ 42.5	≤ 62.5
42.5 R	≥ 20.0	-		
52.5 N	≥ 20.0	-	≥ 52.5	-
52.5 R	≥ 30.0	-		

I.2.2.2. La résistance à la traction :

La résistance à la traction est un critère intéressant dans la qualité du ciment. La résistance à la traction est systématiquement constatée au cours des essais mécaniques, mais ne figure au procès-verbal que sur demande de l'utilisateur et ce critère a été totalement supprimé dans les nouvelles normes. [8]

I.3. Caractéristique du ciment :

I.3.1. Prise et durcissement :

Lorsqu'on réalise une gâchée de pâte de ciment, de mortier ou de béton, on constate après un certain temps un raidissement du produit : c'est le début de prise.

Ce raidissement s'accroît jusqu'à ce que le produit obtienne une résistance appréciable en fin de prise. Les réactions qui se passent dès le début du gâchage et qui se poursuivent dans le temps sont complexes. Il se produit une micro-cristallisation; la

multiplication de ces cristaux dans le temps explique l'augmentation de résistance mécanique (figure 1.2).

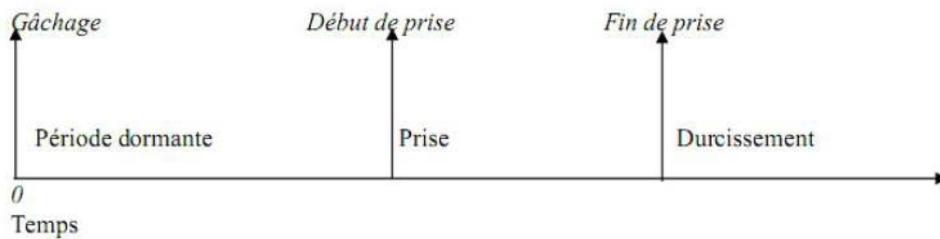


Figure 1. 2: Les étapes de durcissement du ciment.

Les temps de début de prise peuvent varier de quelque minute (ciment prompt) à quelque heure (CPA). La période qui suit la prise et pendant laquelle se poursuit l'hydratation du ciment, est le durcissement. Sa durée se prolonge pendant des mois au cours desquels les résistances mécaniques continuent à augmenter.

Comme le phénomène de prise et de durcissement est sensible à la température, il est lié en plus à de nombreux paramètres tels que :

- La nature du ciment.
- La finesse de mouture du ciment, plus son broyage a été poussé, plus le temps de prise est court.
- La température ; à zéro degré la prise est stoppée, plus la température est élevée plus la prise est rapide.
- La présence de matière organique dans l'eau ou dans l'un des autres constituants du béton qui ralentit la prise.
- L'excès d'eau de gâchage qui a, entre autres inconvénients, une action retardatrice sur la prise, notons que tous les ciments ont des temps de prise de l'ordre de 2h30 à 3h. [10]

I.3.2. Le retrait :

La pâte de ciment se rétracte dans l'air sec (alors qu'au contraire elle gonfle dans l'eau), ce phénomène se poursuivant dans le temps et ceci pendant des durées d'autant plus longues que les pièces sont massives. C'est le retrait qui est cause des fissures que l'on observe dans des pièces en béton et mortier.

L'importance du retrait hydraulique, en dehors du facteur de temps, est en fonction de nombreux paramètres parmi lesquels :

- La nature du ciment.
- Le dosage en eau (la figure 1.3).
- La propriété des sables.
- La forme et la dimension du granulat. [11]

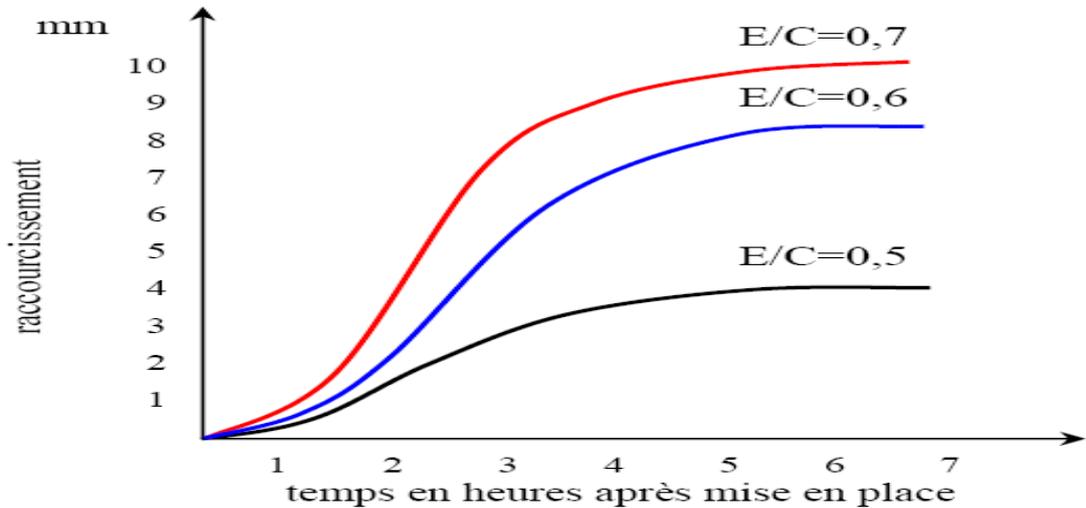


Figure 1.3: Influence du rapport E/C sur le retrait des mortiers. [11]

I.3.3. Composition chimique et hydratation du ciment :

I.3.3.1. La nomenclature du ciment :

Le tableau 1.3 regroupe la nomenclature adoptée pour les phases hydratées constituant le ciment.

Tableau 1.3. Phase anhydres présentes dans un ciment portland artificiel.

Nom	Formule en oxydes	Notation cimentière	% massique
Silicate tricalcique	$3\text{CaO}.\text{SiO}_2$	C_3S	60-65
Silicate bicalcique	$2\text{CaO}.\text{SiO}_2$	C_2S	20-25
Aluminate tricalcique	$3\text{CaO}.\text{Al}_2\text{O}_3$	C_3A	8-12
Aluminoferrite tétracalcique	$4\text{CaO}.\text{Al}_2\text{O}_3.\text{Fe}_2\text{O}_3$	C_4AF	8-10
Gypse	$\text{CaO}.\text{SiO}_3.2\text{H}_2\text{O}$	CsH_2	ajoute
Diners (dont chaux libre)	CaO	C	1-3

I.3.3.2. L'hydratation du ciment :

Les constituants du ciment Portland (C₃S, C₂S, ...) sont hydrauliques, c'est-à-dire qu'ils donnent en présence d'eau des hydrates qui précipitent et s'organisent en une structure mécaniquement résistante.

On appelle hydratation du ciment l'ensemble des réactions chimiques qui se produisent entre le ciment et l'eau.

L'hydratation se poursuit longtemps après la prise, ce qui constitue le durcissement : l'évolution des caractéristiques physiques et mécaniques, très rapide dans les heures qui suivent la prise, continue pendant plusieurs mois, mais de plus en plus lentement. [5]

I.3.3.2.1. Hydratation des silicates :

Au contact de l'eau, les silicates tricalciques (C₃S) et les silicates bicalciques (C₂S) se dissolvent sous forme d'ions Ca²⁺, OH⁻ et H₂ SiO₄²⁻. Qui interagissent entre eux et forment des silicates de calcium hydratés (C-S-H) et de la portlandite (Ca(OH)₂). Ces réactions sont exothermiques et peuvent servir de catalyseur à la réaction d'hydratation. Dans le cas du C₂S,

La cinétique d'hydratation est plus lente et la quantité de Portlandite formée est plus faible. [4]

À titre indicatif, les équations des réactions d'hydratation des silicates peuvent s'écrire :



I.3.3.2.2. Hydratation des aluminates :

L'aluminate tricalcique est le composé du ciment le plus réactif avec l'eau. C'est parce que l'hydratation des aluminates est très rapide que les cimentiers ajoutent du sulfate sous forme du gypse au clinker pour contrôler ces réactions. [4]

I.3.3.2.3. Hydratation de l'aluminat tricalcique C3A :

La réaction est donnée par:

**I.3.3.2.4. Hydratation de L'aluminoferrite tétracalcique C4AF :**

Le C4AF réagit avec le gypse avec un mode semblable que celui de C3A, mais dans ce cas, la réaction est beaucoup plus lente.

La réaction d'hydratation du ciment combine les réactions d'hydratation des principaux composants du clinker et, éventuellement, celles de ses composants secondaires. Cependant, les réactions sont plus complexes du fait des interactions chimiques et thermiques qui se produisent au cours du processus d'hydratation et du fait des impuretés présentes dans la solution solide qui influencent beaucoup l'hydratation de chaque phase.

I.3.4. Eau dans la pâte de ciment durci :

L'eau se représente sous diverse forme dans la pâte de ciment durci. On distingue classiquement trois types d'eau :

- ✓ l'eau libre : fortement ionisée dès les premières instants .elle se trouve dans les pores capillaires en particulier les macropores (supérieur à 500 angströms). Echappant aux forces superficielles des particules solides, elle migre la première lors du ressuage et de la dessiccation.
- ✓ l'eau liée : c'est l'eau qui se combine par réaction d'hydratation avec les grains de ciment et qui entre dans la composition des hydrates.
- ✓ l'eau adsorbée : c'est l'eau fixée à la surface du solide, cette fixation peut être physique ou chimique selon l'énergie des forces de liaison. L'adsorption physique est due aux forces d'énergie faible. Elle est réversible et peu superposer une ou plusieurs couches de la surface solide .dans le cas de l'adsorption chimique, il y a un transfert ou une mise en commun d'électrons (chimi-sorption) .la molécule adsorbé en des sites privilégiés est dans un état différent de son état libre. Les énergies mises en jeu peuvent être importantes et plus durables dans ce cas. En fin, l'eau absorbée chimiquement est considérée comme une eau liée. [12]

I.4. Caractéristiques du mortier durci :

I.4.1. La résistance mécanique :

Les essais sont souvent effectués sur prisme de 4*4*16cm conservés dans l'eau à 20°C. Les éprouvettes sont rompues en traction par flexion puis en compression. Les résistances, aussi bien en traction par flexion qu'en compression, progressent à peu près comme le logarithme du temps (entre les 28jours).

Les rapports (résistance en compression/résistance en traction par flexion) augmentent dans le temps.

Les résistances des mortiers dépendent de très nombreux facteurs :

- La nature et dosage en ciment.
- Le rapport E/C.
- La granulométrie et la nature du sable.
- L'énergie de malaxage et mise en œuvre.

II. les adjuvants :

La commercialisation d'adjuvants permettant d'améliorer certaines qualités du béton débuta en 1910 (hydrofuges. accélérateurs de prise). En 1929, RENGADE découvrit que la poudre de zinc (ZnO) agit comme un retardateur puissant sur le ciment.

Les plastifiants furent commercialisés en 1935. Les entraîneurs d'air apparaissent en 1939 à l'USA puis en 1947 en Europe. C'est après 1960 que les adjuvants se sont développés et que des recherches sont effectuées un peu partout dans le monde, plus particulièrement au Japon depuis 1970.

II.1. définition des adjuvants :

L'emploi d'adjuvants doit répondre à la norme NF EN 934-2 [2009]. Les adjuvants sont des produits dont l'incorporation à faible dose (inférieure à 5% de la masse de ciment) aux bétons, mortier ou coulis lors du malaxage ou avant la mise en œuvre, provoque les modifications recherchées de certaines de leurs propriétés, à l'état frais(le temps de prise, le processus de durcissement et l'ouvrabilité) ou durci(la résistance et la durabilité) .

Chaque adjuvant est défini par une unique fonction principale, mais peut présenter une ou plusieurs fonctions secondaires. [13]

L'emploi d'adjuvants répond à des considérations techniques et économiques. On peut par exemple obtenir une meilleure ouvrabilité en remplaçant une partie de l'eau de gâchage par un plastifiant et réduire ainsi la capillarité, ce qui améliore la durabilité du béton.

L'efficacité des adjuvants dépend d'une quantité de facteurs qui sont, entre autres, le dosage de l'adjuvant, le type et le dosage en ciment, le dosage en eau ainsi que la consistance, les conditions de malaxage et la température. [14]

II.2. fonctions des adjuvants :

➤ Fonction principale:

Chaque adjuvant est défini par une fonction principale et une seule, caractérisée par la ou les modifications majeures qu'il apporte aux propriétés des bétons et/ou mortiers et /ou coulis, à l'état frais ou durci. L'efficacité de la fonction principale de chaque adjuvant peut varier en fonction de son dosage et des matériaux utilisés.

➤ Fonction secondaires:

L'emploi d'un adjuvant peut entraîner des conséquences dites effets secondaires qui sans être recherchés n'en sont pas moins inévitables. [15]

II.3. Les types des adjuvants:

Plusieurs catégories sont ainsi définies par la norme NF EN 934-2.

II.3.1. Adjuvants modifiant la rhéologie de la pâte de mortier :

➤ Plastifiants et fluidifiants :

Les plastifiants et les fluidifiants sont de loin les adjuvants les plus utilisés pour la confection du béton et mortier. Leur efficacité est illustrée par la figure 1.4. Pour un rapport e/c constant, l'utilisation de ces adjuvants améliore l'ouvrabilité du béton ①. Ils permettent de réduire le dosage en eau, donc le rapport e/c, si l'ouvrabilité est maintenue constante ③, ce qui entraîne un accroissement de la résistance et de la compacité. On peut aussi, mais avec une moindre efficacité, conjuguer les deux effets, soit obtenir une amélioration de l'ouvrabilité tout en diminuant le rapport e/c ②. En conséquence, les plastifiants et fluidifiants permettent d'optimiser la recette du béton et mortier en termes d'ouvrabilité et de propriétés du béton et mortier durci.

Comme effet secondaire possible de ces adjuvants, on observe parfois un effet retardateur de prise. D'une manière générale, l'efficacité des adjuvants est étroitement dépendante des caractéristiques du ciment et de la composition du béton ou mortier. C'est pourquoi il est recommandé de vérifier la compatibilité et l'efficacité de chaque combinaison adjuvant – ciment au moyen d'essais préliminaires.

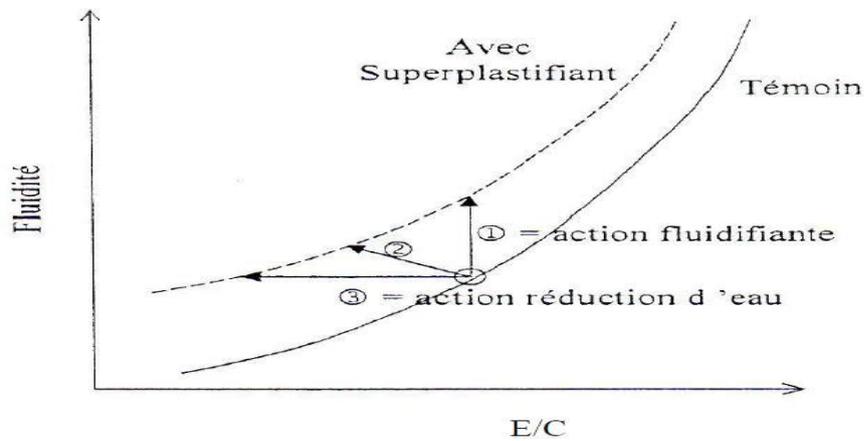


Figure 1.4 : Utilisation des superplastifiants. [16]

1. augmentation de la fluidité (teneur en eau égale).
 2. diminution de la teneur en eau et augmentation de la fluidité.
 3. diminution de la teneur en eau (à fluidité égale). [16]
- ✓ l'action principale des superplastifiants est de défloculer les grains de ciment .une action de répulsions électrostatique agit en neutralisant les charges électriques présenter a la surface des grains et /ou par répulsion stérique en écartant les grains les uns des autres, grâce à des chaines moléculaires très longue. L'eau piégée par les floccs est de nouveau disponible pour la maniabilité du béton et mortier la figure 1.5 .il est alors possible de mettre en œuvre des bétons et des mortiers très fluides, avec des rapports E/C faibles.

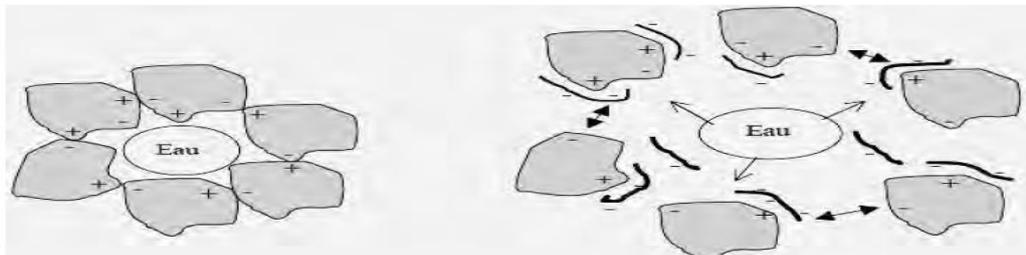


Figure 1.5 : action des superplastifiants-défloculation des grains de ciment [17]

II.3.2. Adjuvants modifiant la prise et le durcissement:

Ces adjuvants sont des produits chimiques, qui modifient les solubilités des différents constituants des ciments et surtout leur vitesse de dissolution.

Physiquement, cette action se traduit par l'évolution du seuil de cisaillement dans le temps, en fonction de l'adjuvant utilisé. [18]

➤ Accélérateurs de prise et durcissement :

Les accélérateurs de prise et les accélérateurs de durcissement avancent le début de prise ou accélèrent le processus de durcissement en libérant la chaleur d'hydratation plus rapidement.

L'hydratation étant plus rapide, le béton peut être décoffré, mis en charge ou exposé au gel plus tôt. L'effet des accélérateurs dépend beaucoup de leur composition chimique et de celle du ciment utilisé. En cas de surdosage, on peut observer une inversion du phénomène recherché, c'est-à-dire un ralentissement au lieu d'une accélération de la prise ou du durcissement. Les accélérateurs entraînent souvent une perte plus ou moins importante de la résistance finale du béton ou mortier.

Ces adjuvants peuvent avoir une influence majeure sur les caractéristiques du béton frais et durci. Leurs effets se basent sur des réactions chimiques et/ou physiques très complexes, c'est pourquoi il faut éviter de mélanger différents types d'adjuvants ou combiner des adjuvants provenant de fabricants différents. Il est impératif de procéder à des essais préliminaires, afin de définir le bon dosage et le type d'adjuvant adapté au ciment, aux additions, à l'eau et aux granulats de la recette de béton et mortier. [14]

➤ Retardateurs de prise :

Les retardateurs de prise ont pour effet de retarder le début de la prise du ciment et de prolonger ainsi le délai de mise en place du béton. Leurs applications principales sont les suivantes :

- bétonnage par temps chaud.
- transport du béton sur de longues distances.
- bétonnage de gros volumes ou de grandes surfaces.

II.3.3. Adjuvants modifiant les propriétés physiques:

➤ Hydrofuge de masse :

Les hydrofuges de masse ont pour fonction principale de diminuer l'absorption capillaire des bétons, mortiers ou coulis durcis. Cette diminution de l'absorption capillaire procure une bonne étanchéité au béton qui peut néanmoins se modifier au bout de quelques années. Les hydrofuges sont généralement à base d'acides gras ou de leurs dérivés (stéarates). Ils peuvent également comporter des matières fines ainsi que des agents fluidifiants. [18]

➤ Entraîneurs d'air :

Le rôle des entraîneurs d'air est d'incorporer des millions de petites bulles d'air d'un diamètre compris entre 10 et 300 μm dans le béton afin d'augmenter la résistance aux cycles de gel - dégel. Il en résulte également une amélioration de l'ouvrabilité et une diminution du ressuage.

Du fait de leur nature chimique particulière, les entraîneurs d'air ont la capacité d'introduire des bulles d'air de la dimension voulue dans le béton et de les stabiliser. [20]

➤ Rétenteurs d'eau :

Permettent de réguler l'absorption de l'eau par un support et d'augmenter ainsi l'homogénéité et la stabilité du mélange. [13]

Le ressuage par l'action de ces stabilisants est réduit de 50%. La rhéologie du béton frais est améliorée même dans le cas d'une diminution de volume des fines. La diminution des résistances à 28 jours par rapport au béton témoin est de l'ordre de 20%.

Tableau 1.4: Action des rétenteurs d'eau. [19]

Dosage	Généralement < 0.5%
Effets sur la mise œuvre du béton	Diminution du ressuage de 50%
Résistance à toutes les échéances	Par rapport au témoin, légère diminution possible
Effets secondaires favorables	Amélioration de la rhéologie du béton frais dans le cas d'un manque en éléments fins

III. Les nanoparticules métalliques dans les matériaux de construction :

Le but des nano-additions dans les matériaux de construction est d'utiliser moins de ciment tout en obtenant des matériaux aux propriétés similaires afin d'avoir un impact écologique plus faible. Le second but est de concevoir des matériaux « intelligents ». C'est à dire que sous certaines conditions ils vont réagir ce qui permettra un contrôle, un auto-nettoyage ou le déclenchement d'une cicatrisation.

A cause de leur surface spécifique particulièrement élevée, l'ajout d'une infime quantité de particules nanométriques à une formulation d'un matériau cimentaire peut entraîner des modifications significatives des propriétés du produit (rhéologie, prise, retrait, fissuration, propriétés mécaniques...).

L'intérêt accordé aux nanoparticules revient à leurs propriétés physiques, chimiques spécifiques qui leur a accordé des intérêts d'application technologique. Pour cette raison, des travaux se sont illustrés par un intérêt particulier à l'adjonction de nanoparticules aux mortiers d'une manière particulière. D'autres auteurs ont affirmé que le taux de cristallisation dans le ciment hydraté augmentait avec la quantité de nanomatériaux introduite . [21]

Fernandez Olmo et coll [22]. Ont démontré que les NP ZnO ont un grand impact sur les temps de prise en jouant un rôle de ratardateur tout en réduisant les valeurs des modules de résistance à la compression au jeune âge. Des résultats similaires sont enregistrés par Tashiro et coll [23] en confirmant la formation de très petites quantités d'hydrates même après 28 jours de durcissement.

En revanche, Nazari et coll [24] ont confirmé, avec les NP ZnO₂ à raison de 4% en poids du ciment, une accélération de la formation du gel C-S-H par l'augmentation de formation du Ca(OH)₂ au jeune âge.

Chapitre 2

Ce travail a été essentiellement réalisé en milieu professionnel au sein de La Société des Ciments de la Mitidja (S.C.MI). C'est une filiale de groupe industriel des Ciment d'Algérie GICA. En partenariat avec la farge depuis juin 2008, date de signature et mise en vigueur du contrat de management. La S.C.MI enregistre d'ailleurs une production historique de ciment durant l'année 2011. Pour le seul premier semestre 2011, celle-ci a connu une nette hausse atteignant les 500 000 tonnes.

Ce chapitre présente les matériaux et les méthodes employés pour l'étude des pâtes de ciment et des mortiers adjuvantes. Des tests physico-chimiques et physico-mécanique ont été réalisées sur ces formulations cimentaires et sont également décrites.

I. Matériaux utilisés :

Le comportement physico chimique des pâtes et mortiers de ciment ont été étudiées sur des mélanges composés de différents matériaux. La préparation de ces mélanges a suivi des prescriptions précises en ce qui concerne la formulation et le malaxage.

I.1. Etude de poudre de ciment :

La poudre modèle choisie pour cette étude est un ciment de type CEM II 42.5A de S.C.MI Group. Cela correspond à un ciment Portland avec ajout, de résistance minimale à 28 jours de 42.5 MPa et de résistance à 2 jours. Une analyse chimique par diffraction des rayons X de ce ciment a été effectuée. Les résultats obtenus pour ce ciment sont présentés dans le tableau suivant :

Tableau 2.5: Composition chimique et minéralogiques du ciment utilisé.

Elément	Pourcentage (%)
SiO ₂	16.83
Al ₂ O ₃	4.26
Fe ₂ O ₃	3.17
CaO	60.08
MgO	1.188
SO ₃	2.145
K ₂ O	0.512
C ₃ S	77.43
C ₂ S	10.171
C ₃ A	5.921
C ₄ AF	9.646

La composition en phases anhydres peut être calculée à partir des quatre formules de BOGUE [25] :

- $C_3S = 4.0710 C - 7.6024 S - 6.7187 A - 1.4297 F$
- $C_2S = -3.0710 C + 8.6024 S + 5.0683 A + 1.0785 F$
- $C_3A = 2.6504 A - 1.6920 F$
- $C_4AF = 3.0432 F$

Tableau 2.6: Composition en phases du ciment gris anhydre calculée par les formules de Bogue.

Phases	C_3S	C_2S	C_3A	C_4AF
Teneur corrigée (%)	83.48	-14.717	5.92	9.64

D'autres caractéristiques chimiques ont été aussi étudiées : La paf du ciment est donc de 8.56 %, la chaux libre CaO^L est de 0.48 % et le refus à 45 μ m et 90 μ m sont de 23.9 et 5.3 %.

I.2. Description du sable normalisé :

Pour la préparation des mortiers, on doit employer des sables normalisés, produits dans différent pays. Le sable normalisé CEN (Comité Européen de Normalisation) doit être conforme aux exigences de la norme EN 196-1 [26].

Le sable de référence CEN, dont un stock limité est conservé comme matériau de référence, est un sable naturel siliceux, à grains arrondis, d'une teneur en silice au moins égale à 98%. Sa composition granulométrique se situe dans les limites indiquées dans le tableau 2.8 :

Tableau 2.7 : Composition granulométrique du sable de référence CEN. [26]

Dimensions des mailles carrées (mm)	Refus cumulés sur les tamis (%)
2.00	0
1.60	7 \pm 5
1.00	33 \pm 5
0.50	67 \pm 5
0.16	87 \pm 5
0.08	99 \pm 1

I.3. L'eau de gâchage :

L'eau est un des ingrédients essentiels de la pâte de ciment. En effet, l'eau introduite dans le mortier lors de sa fabrication va remplir deux fonctions essentielles : une fonction physique qui confère au mortier frais les propriétés rhéologiques d'un liquide et une fonction chimique qui contribue au développement de la réaction d'hydratation et donc de la résistance mécanique.

L'eau de gâchage doit avoir les propriétés de l'eau potable selon la norme Algérienne NA 815 [27]. Il est exclu d'employer de l'eau de mer qui contient du chlorure de sodium car les sels dissous dans l'eau peuvent intervenir dans la rhéologie du mortier, la prise de la pâte de ciment et la durabilité du matériau durci.

I.4. Les adjuvants :

Deux familles d'adjuvants ont été utilisées dans cette étude, un polysaccharide (la carboxyméthylcellulose) et des particules métalliques d'oxyde de cuivre et d'oxyde de zinc. Le but de les associer dans les formulations étant de tirer partie de leurs propriétés caractéristiques individuelles et de leurs mélanges respectifs.

I.4.1. Les polymères hydrosolubles étudiés :

La cellulose est le polymère naturel le plus abondant et le plus étudié, et elle est utilisée pour un grand nombre d'applications. En 1834, en étudiant la composition chimique du bois, Anselme Payen isole une substance extraite des parois cellulaires végétales, qui peut se décomposer en unités de glucose. Baptisée cellulose, elle est aujourd'hui connue comme principale composante des parois cellulaires de la plupart des plantes. Elle joue également un rôle important dans la fabrication de nombreux produits à base de fibres, tels que le papier, les textiles, les produits pharmaceutiques et les explosifs.

La formule brute de la cellulose est $(C_6H_{10}O_5)_n$ où n est compris entre 200 et 14 000. C'est un homopolymère linéaire constitué d'unités D-anhydroglucopyranose (une forme cyclique du glucose) liées entre elles par des liaisons glycosidiques β -(1→4) (Figure 2.6) :

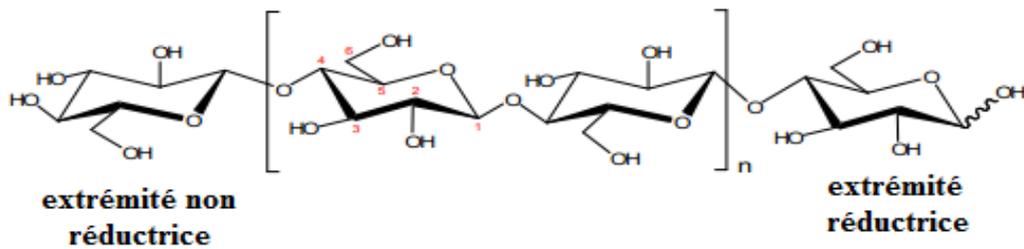


Figure 2.6: Structure de la cellulose.

Les groupements hydroxyles de la cellulose peuvent réagir partiellement ou totalement avec différents réactifs chimiques pour donner des dérivés cellulosiques aux propriétés propres. Les principales familles de dérivés de la cellulose sont les :

- Esters de cellulose comme par exemple l'acétate de cellulose.
- Ethers de cellulose.

Les éthers de cellulose (EC) sont des polysaccharides couramment utilisés comme adjuvant dans les enduits hydrauliques pour leurs propriétés de rétenteur d'eau et d'homogénéisation du mortier.

Les éthers cellulosiques sont des polymères solubles dans l'eau. En effet, la cellulose n'étant pas soluble dans l'eau, la substitution des groupements hydroxyles sur la chaîne de cellulose (Figure 2.7) modifie cette propriété. Cette solubilité dépend de la longueur de la chaîne, de la nature, du nombre et de la répartition de ces groupements. Pour cela on a utilisé des dérivés cellulosiques classés dans le tableau si dessous:

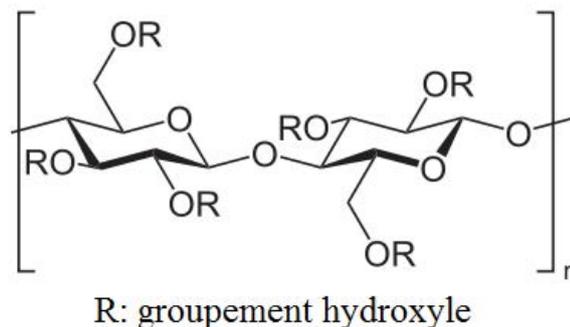


Figure 2.7 : motif répété des différents dérivés cellulosique. [28]

Tableau 2.8: classification des dérivés de cellulose.

Dérivés cellulósique	Dénomination	Groupe ment hydroxyle R
HEC	Hydroxyéthyle cellulose	-CH ₂ OH
MC	Méthyle cellulose	-CH ₃
HPC	Hydroxypropyle cellulose	-CH ₂ CHOHCH ₃
HEMC	Hydroxyéthyle méthyle cellulose	-CH ₂ CH ₂ OH
HPMC	Hydroxypropyle méthyle cellulose	-CH ₂ CHOHCH ₃
CMC	Carboxymethyle cellulose	-CH ₂ OCO ₂ ⁻
AC	Acétate de cellulose	C ₂ H ₄ O ₂

II. Méthodes d'essais:

II.1. Préparation des solutions adjuvants :

Notre travail, consacrée à l'étude d'effet de composés amphiphile sur le comportement de mortier, est basé sur l'utilisation des solutions aqueuses adjuvantes dans la formulation de ce dernier :

Tableau 2.9 : solutions adjuvantes.

Dosage en masse par rapport à l'eau (%)	0.1	0.2
Dosage en masse par rapport au ciment (%)	0.05	0.1
Quantité d'adjuvants cellulósiques pour m _{eau} =225 (g)	0.225	0.225
Quantité d'adjuvants ZnO/Cu ₀ pour m _{eau} =225 (g)	0.225	0.45

II.2. Essais physico-mécaniques :

II.2.1. Principe :

Les tests consistent à déterminer la résistance à la compression et, facultativement, la résistance à la flexion d'éprouvettes de forme prismatique et de dimensions $40 \text{ mm} \times 40 \text{ mm} \times 160 \text{ mm}$ (Figure 2.8).

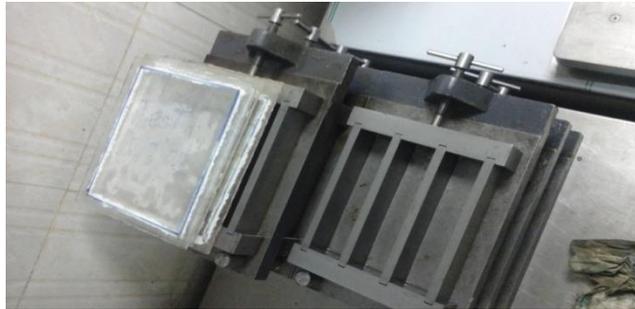


Figure 2.8 : Moule prismatique 4x4x16 cm.

Ces éprouvettes sont moulées à partir d'une gâchée de mortier plastique contenant une partie en masse de ciment, trois parties en masse de sable normalisé CEN et une demi-partie d'eau (rapport (E/C) : eau/ciment de 0,5).

Dans la procédure de référence, le mortier est préparé par malaxage mécanique et serré dans un moule au moyen d'un appareil à vibration. Les éprouvettes sont conservées dans leur moule en atmosphère humide pendant 24 h et, après démoulage, elles sont conservées sous l'eau jusqu'au moment des essais de résistance.



Figure 2.9 : malaxeur normalisé.



Figure 2.10 : table à vibration.

À l'âge requis -28 jours- les éprouvettes sont retirées de leur milieu de conservation humide, elles sont cassées en flexion, avec détermination de la résistance en flexion lorsqu'elle est exigée ou simplement cassée par d'autres moyens convenables qui ne soumettent pas les demi-prismes à des contraintes préjudiciables, puis chaque demi-prisme est soumis à l'essai de résistance à la compression.



Figure 2.11 : presse pour les essais de flexion et de compression sur éprouvettes 4×4×16 cm.



Figure 2.11.1 : presse de flexion.



Figure 2.11.2 : presse pour compression.

II.2.2. Formulation et préparation du mortier modèle :

La composition de cette formulation ainsi que les proportions utilisées expérimentalement pour les gâchées sont rappelées dans le tableau suivant :

Les adjuvants utilisés sont tous à 0.05% et 0.1% par rapport à la masse de ciment :

Tableau 2.10: Formulation du mortier.

Composant	ciment	sable	eau	Adjuvants
Quantité (g)	450	1350	225	0.225
	450	1350	225	0.45

Les solutions adjuvants déjà préparées sont ajoutées au mélange sec lors de malaxage sans changer le mode opératoire :

- Le laboratoire dans lequel a lieu la préparation des éprouvettes doit être maintenu à une température de (20 ± 2) °C et à une humidité relative supérieure ou égale à 50 %.
- Introduire l'eau ou la solution d'adjuvant et le ciment dans le bol, en prenant soin d'éviter toute perte d'eau ou de ciment.
- Dès que l'eau (solution adjuvante) et le ciment entre en contact, mettre immédiatement le malaxeur en marche à petite vitesse, tout en lançant le chronométrage des étapes du malaxage. Après 30s de malaxage, introduire régulièrement tout le sable pendant les 30s suivantes. Passer le malaxeur sur grande vitesse et continuer le malaxage pendant 30s supplémentaires.
- Arrêter le malaxeur pendant 90s. Pendant les premières 30s, enlever tout le mortier adhérent aux parois et au fond du bol et le placer au milieu du bol.
- Reprendre le malaxage à grande vitesse pendant 60s.
- Mouler les éprouvettes immédiatement après la préparation du mortier.
- Placer, sans délai, chaque moule couvert sur un support horizontal dans la chambre humide maintenue à une température de (20 ± 1) °C et une humidité relative supérieure ou égale à 90 %.
- Effectuer le démoulage entre 20h et 24h après le moulage.

- Immerger, sans délai, les éprouvettes marquées de manière convenable dans les bacs contenant de l'eau à $(20,0 \pm 1,0)$ °C.
- Retirer de l'eau les éprouvettes destinées à être essayées à un âge particulier 2, 7 ou 28 jours.

II.2.3. Essais des éprouvettes :

II.2.3.1. Résistance à la flexion :

On procéda aux essais de la résistance à la flexion par :

- Placer le prisme dans le dispositif de flexion avec une face latérale de moulage sur les rouleaux d'appui. (Voir Figure 2.12).
- Appliquer la charge verticalement et faire augmenter uniformément la charge jusqu'à rupture. Conserver les deux demis prismes.

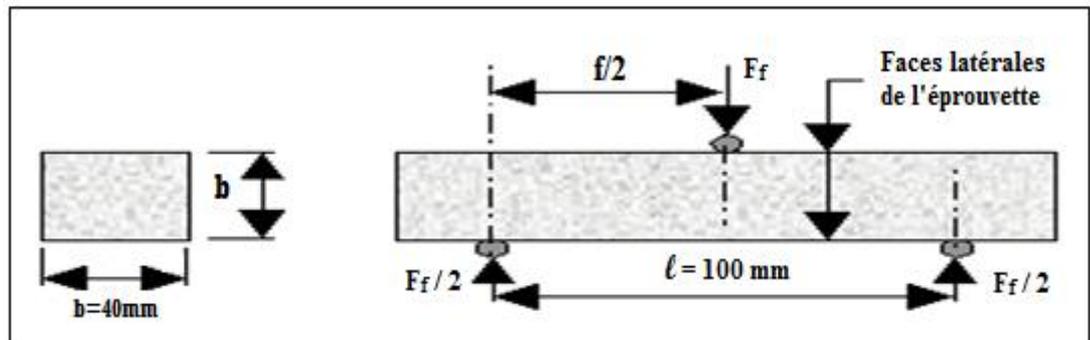


Figure 2.12 : Eprouvette et les efforts qui lui sont appliqués. [29]

- La rupture de chaque éprouvette en flexion est effectuée conformément au dispositif décrit sur la figure ci-dessus.
- Si F_f est la charge de rupture de l'éprouvette en flexion, le moment de rupture vaut $F_f l/4$ et la contrainte de traction correspondante sur la face inférieure de l'éprouvette est:

$$R_f = \frac{1,5.F_f.l}{b^3}$$

b : est le cote de la section carrée du prisme en (mm).

F_f : est la charge appliquée au milieu du prisme à la rupture (Newton).

l : est la distance entre les appuis en (mm).

- Cette contrainte est appelée la résistance à la flexion. Compte tenu des dimensions b et l Si F_f est exprimée en newtons (N), cette résistance exprimée en méga pascals (MPa) vaut :

$$R_f \text{ (MPa)} = 0.234 F_f \text{ (N)} \quad (\text{N/mm}^2)$$

II.2.3.2. Résistance à la compression:

Les mesures de la résistance à la compression sont assurées par:

- Placer le demi-prisme en compression sur les faces latérales de moulage.
- Centrer chaque demi-prisme dans le compartiment d'essai. (Voir Figure 2.13).

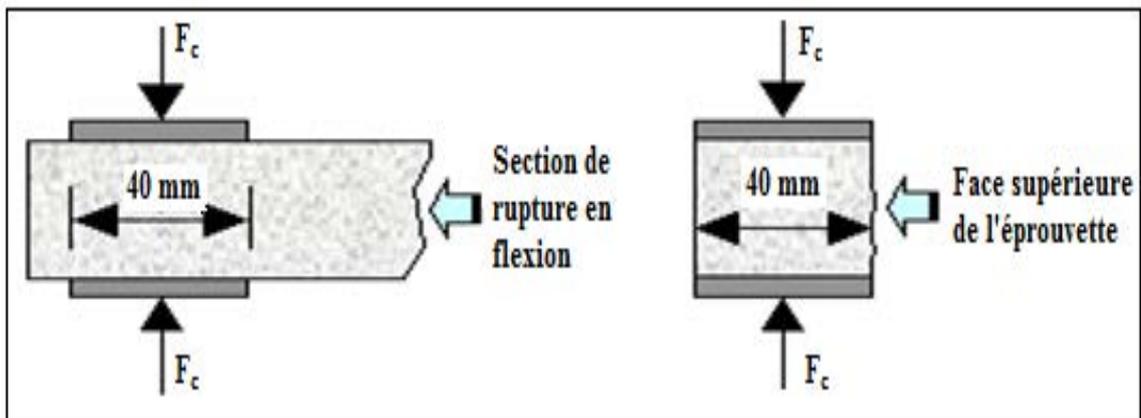


Figure 2.13: Efforts appliqués sur une éprouvette pour le Flexion et la compression .[31]

- Appliquer la charge verticalement et faire augmenter uniformément la charge jusqu'à rupture.

$$\sigma = \frac{F}{S}$$

- F : charge appliqué en KN.
- S : surface du demi-prisme cm^2 .
- σ : Contrainte appliqué MPa.

- Si F_c est la charge de rupture, la contrainte de rupture vaudra :

$$R_c = \frac{F_c}{b^2}$$

Cette contrainte est appelée résistance à la compression et, si F_C est exprimée en newton, cette résistance exprimée en méga pascals vaut :

$$R_c \text{ (MPa)} = \frac{F_c \text{ (N)}}{1600} \quad (\text{N/mm}^2)$$

- F_c est la charge appliquée au milieu du prisme à la rupture (Newton).
- 1600 = 40mmx40mm la section des plateaux ou des plaques auxiliaires en (mm²).

II.3. Détermination de la consistance normalisée :

II.3.1. Appareillage :

Utiliser l'appareil de Vicat manuel montré au Figure 2.14. La sonde doit être en métal résistant à la corrosion et avoir la forme d'un cylindre droit d'une longueur effective d'au moins 45 mm et d'un diamètre de $(10,00 \pm 0,05)$ mm. La masse totale des parties mobiles doit être de (300 ± 1) g. Leur mouvement doit être exactement vertical et sans frottement appréciable et leur axe doit coïncider avec celui de la sonde. [29]

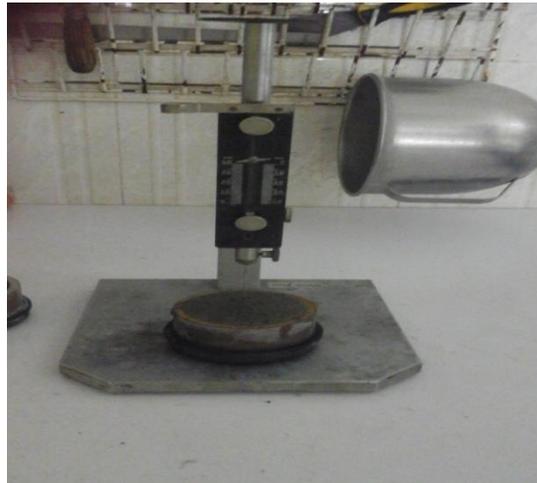


Figure 2.14: Appareil de Vicat manuel.

Le moule Vicat (voir Figure 2.15) destiné à contenir la pâte pendant l'essai doit être en caoutchouc dur, en plastique ou en laiton. Il doit être de forme cylindrique ou, de préférence, tronconique, d'une profondeur de $(40,0 \pm 0,2)$ mm et d'un diamètre intérieur de (75 ± 10) mm.

Le moule doit être suffisamment rigide et il doit être pourvu d'une plaque de base plus grande que le moule, d'une épaisseur de 2,5 mm au moins, constituée d'un matériau imperméable résistant à l'attaque par la pâte de ciment, par exemple du verre plan.

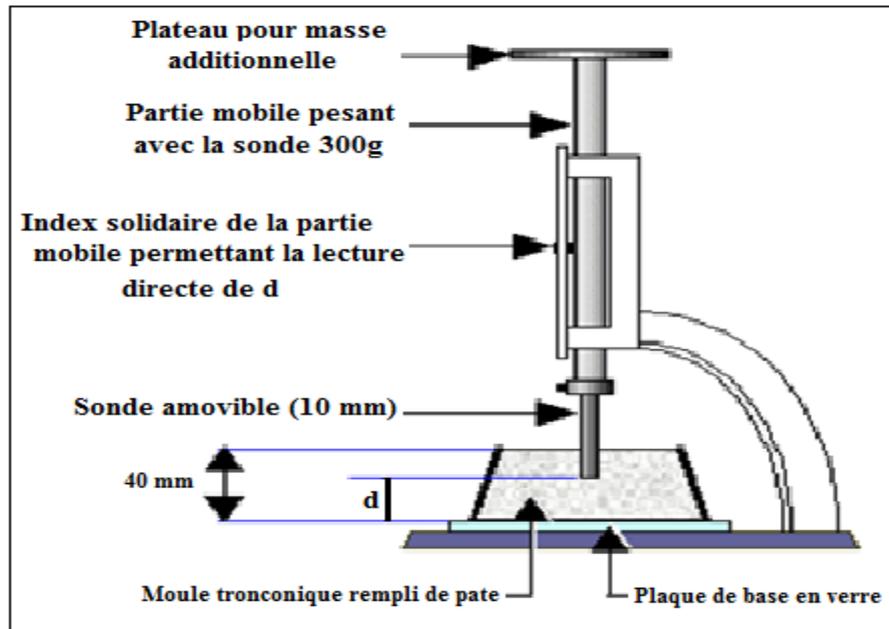


Figure 2.15: Appareil de Vicat avec la sonde de consistance. [30]

II.3.2. Préparation de la pâte normale :

II.3.2.1. Malaxage de la pâte de ciment :

- Peser 500g \pm 1g près.
- Prendre un volume de solution adjuvantée, par exemple 122 ml à l'aide de l'éprouvette, l'introduire dans la cuve du malaxeur.
- Ajouter soigneusement le ciment à l'eau pour éviter toute perte d'eau ou de ciment.
- La durée de cette opération $5 \leq \text{temps} \leq 10$ secondes. Noter la fin de cette opération comme le temps zéro.
- Mettre le malaxeur en marche immédiatement et le faire tourner à vitesse lente pendant 90 s.
- Au bout de ces 90 s, arrêter le malaxeur pendant 30 s pendant lesquelles toute la pâte adhérant à la cuve au de la zone de malaxage doit être grattée et remise dans la gâchée.

- Remettre alors la machine en route à vitesse lente une nouvelle durée de 90 secondes. Le temps total de fonctionnement est de 3 minutes.
- Introduire immédiatement la pâte dans le moule, préalablement placé sur une plaque de verre plane, légèrement graissée et le remplir sans tassements ni vibrations excessif.
- Enlever l'excès de pâte par un mouvement de va et vient effectuée avec précaution, avec un outil présentant un bord droit de façon à avoir la face supérieure de la pâte lisse.

II.3.2.2. Essai de pénétration :

- Régler l'appareil de Vicat au préalable muni de la sonde.
- Placer le moule et la plaque de base sur l'axe de la sonde de l'appareil de Vicat, abaisser la sonde avec précaution jusqu'au contact de la surface supérieure de la pâte, observer une pause de 1 à 2 secondes. (Dans le but de donner une vitesse initiale aux parties mobiles de l'appareil).
- Libérer alors les parties mobiles de la sonde (la sonde doit pénétrer verticalement au centre de la pâte) La libération de la sonde doit avoir lieu 4 minutes après l'instant zéro.
- Effectuer la lecture de l'échelle à la fin de pénétration ou 30 secondes après la libération.
- La lecture doit être acceptée si elle est de 6 ± 2 mm du bord inférieur de la surface de la pâte.
- Reprendre les essais avec d'autres quantités d'eau, si ces valeurs ne sont pas réalisées.

II.3.2.3. La demande en eau :

Soit V (ml) le volume d'eau (solution adjuvantée) utilisé avec 500g de ciment pour obtenir la pâte de consistance normalisée (6 ± 1 mm), le pourcentage d'eau est calculé par la formule suivante :

$$\% \text{ H}_2\text{O} = 0,2 * V$$

Chapitre 3

L'objectif de cette partie expérimentale est la caractérisation des mortiers et des pâtes du ciment adjuvantes par des polymères amphiphiles esseulés puis par leurs mélanges correspondants et enfin par des combinaisons PS/CuO et PS/ZnO et PS/CuO/ZnO .

Tous les essais normalisés ont été réalisés dans le cadre de normes Algériennes et les essais sont effectués après l'incorporation des adjuvants organiques avec des dosages préétablis ; les concentrations en matières actives imposées aux mortiers obéiront aux fractions : Eau/Ciment = 0,5 et Adjuvant/Ciment = 0,05 ; 0,1%.

D'abord une caractérisation physico-chimique de la matière première a été effectuée sur les adjuvants utilisés, à savoir:

- Une caractérisation physico-chimique des adjuvants ; CMC, CuO et ZnO par FTIR (Fourier Transform Infrared Spectrometer) et DRX (diffraction par rayons X)
- Etude de la stabilité des dispersions aqueuses des oxydes métalliques CuO et ZnO: suivi par conductimétrie

Les tests physico-chimiques seront présentés dans l'ordre suivant :

- Evaluation de la consistance normale (ou demande d'eau) de la pâte cimentaire.
- L'essai de résistance des éprouvettes à la flexion et la compression à l'âge au bout de 2, 7 et 28 jours des éprouvettes.

Nous présenterons d'abord les caractéristiques des dérivés cellulosiques CMC. Comparées à celles du témoin. Ensuite celles des mélanges CMC/CuO ; CMC /ZnO et CMC/CuO /ZnO (50 :50). Enfin une vision comparative des performances des mortiers enrichis en nanoparticules CuO et ZnO à 0,05% et 0.1% avec ceux des mixtures PS/CuO et PS/ZnO est développée.

I. Diffraction des poudres nanocristallines des matériaux utilisés pour l'élaboration des nanocomposites étudiés:

I.1. Caractérisation par la diffraction X :

La diffusion élastique est un phénomène d'absorption et d'émission d'une onde par des atomes. Ces derniers constituent des centres de diffusion d'ondes sphériques de nature électromagnétique comme c'est le cas des rayons X. Dans le cas de deux atomes diffuseurs, il peut se produire selon le déphasage une interférence constructive ou destructive entre les deux ondes émises. Cette interférence dépend de plusieurs facteurs : La direction de l'onde incidente, la distance entre les atomes, de la direction considérée, la nature chimique des atomes ainsi que la longueur d'onde utilisée. Le phénomène de la diffraction est un cas particulier de la diffusion élastique par un ensemble d'atomes (cristal). Dans un cristal les positions atomiques sont réparties de manière périodique, et permettent alors l'apparition de directions selon lesquelles les ondes émises par les atomes sont en phase. Ces ondes donnent une interférence constructive. C'est le phénomène de la diffraction.

La figure 3.16 permet de déduire la loi de Bragg (condition de diffraction de Bragg) à partir du calcul de la différence de marche du chemin optique de deux rayons incidents sur deux atomes voisins [31]

$$2d \sin \theta = n \lambda \quad (3.1)$$

Où

d : la distance inter-réticulaire

θ : l'angle de diffraction,

λ : la longueur d'onde de l'onde incidente

n : un nombre entier

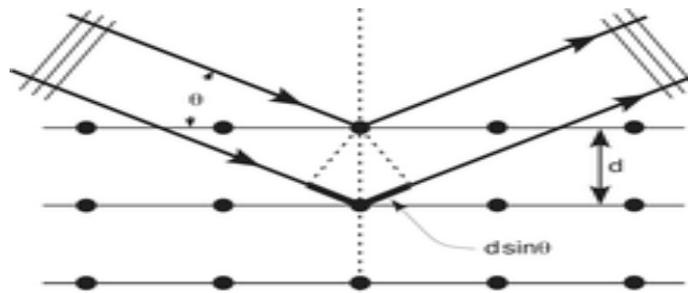


Figure 3.16 : Direction de diffraction et condition de Bragg.

I.2. Spectre de diffraction des rayons X de la poudre des cristallites du CuO:

La figure 3.17 montre le spectre de diffraction des rayons X obtenu à partir d'une pastille de CuO. Ce spectre présente 16 pics dans la gamme.

On a pu déduire que la poudre utilisée est cristallisée dans le système de structure monoclinique avec le groupe d'espace C1 2/c1 (GSS) et des paramètres de maille de l'ordre de : $a=4,6832 \text{ \AA}$; $b=3,4288 \text{ \AA}$; $c=5,1297 \text{ \AA}$ et $\beta = 99,309^\circ$, avec densité 6.500 g/cm^3 .

Les diffractogrammes observés un le spectre se présente par le Fiche Matche de CuO. (Annexe)

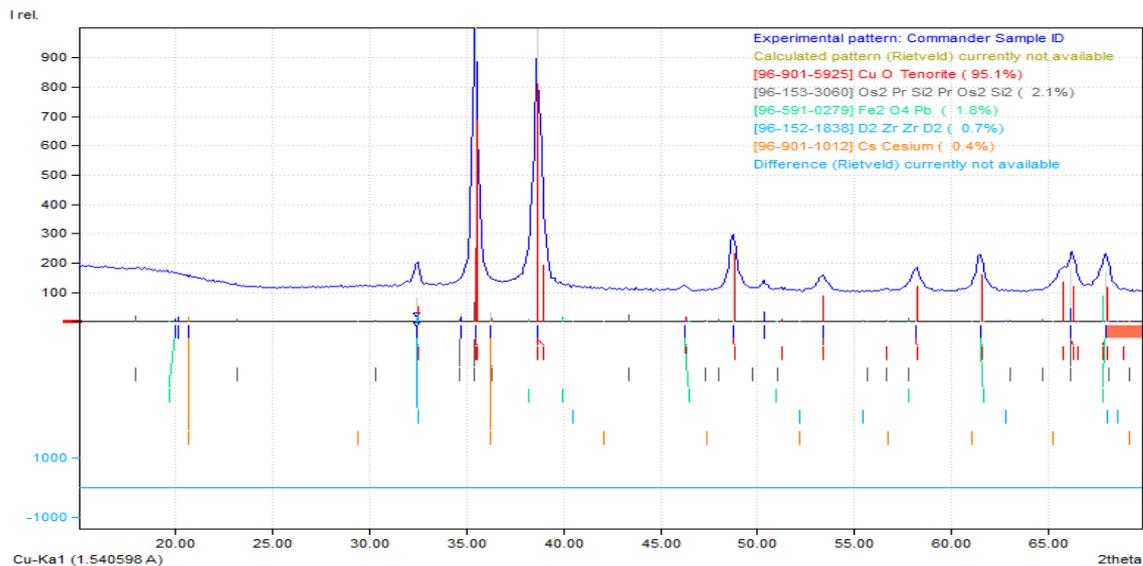


Figure 3.17: Spectre de diffraction des RX de la poudre des cristallites de CuO.

En appliquant la relation de Scherrer (3.2) [32,33] (en supposant que les cristallites de CuO sont sphériques), aux pics de diffraction nous avons pu déterminer les tailles moyennes des différentes cristallites qui forment la couche mince de CuO déposée sur un substrat en verre .Les résultats sont reportés sur le tableau 3.11 suivant:

$$D = \frac{0.94 \lambda}{\beta(\theta)\cos\theta} \quad (3.2)$$

Où

d : la taille (diamètre) des nanocristaux.

λ : la longueur d'onde des rayons X utilisés.

$\beta(\theta)$: la largeur à mi-hauteur mesurée pour chaque pic de diffraction.

θ : l'angle de diffraction de Bragg de chaque pic de diffraction.

Tableau 3.11: Tailles moyennes des cristallites de CuO.

	2theta (deg)	FWHM (deg)	D (nm)	D moyen (nm)
1	19.94	0.3894	21.63	23.19
2	20.16	0.3894	21.64	
3	20.65	0.3894	21.66	
4	32.44	0.3894	22.19	
5	34.69	0.3894	22.32	
6	35.47	0.3894	22.37	
7	36.25	0.3894	22.42	
8	38.69	0.3894	22.58	
9	46.21	0.3894	23.17	
10	48.77	0.3894	23.40	
11	50.33	0.3894	23.54	
12	53.37	0.3894	23.85	
13	58.19	0.3894	24.39	
14	61.49	0.3894	24.79	
15	66.16	0.3894	25.43	
16	67.94	0.3894	25.69	

Ces résultats permettent de constater que les cristallites qui constituent la poudre du CuO ont des tailles de l'ordre de 23.19 nm et donc un rayon moyen de 11.595 nm. Ce résultat peut être prédit vu la largeur des pics de diffraction observés et qui renseigne sur une très faible taille des cristallites.

I.3. Spectre de diffraction des rayons X de la poudre du ZnO

La comparaison des positions angulaires et des intensités des pics de diffraction avec les données de la fiche du Matche (Annexe) a révélé que les cristallites de ZnO cristallisent dans le système hexagonal avec le groupe d'espace $P6_3mc$ et un paramètre de maille $a= 3.2533 \text{ \AA}$ $c= 5.2073 \text{ \AA}$, avec densité 5.663 g/cm^3 .

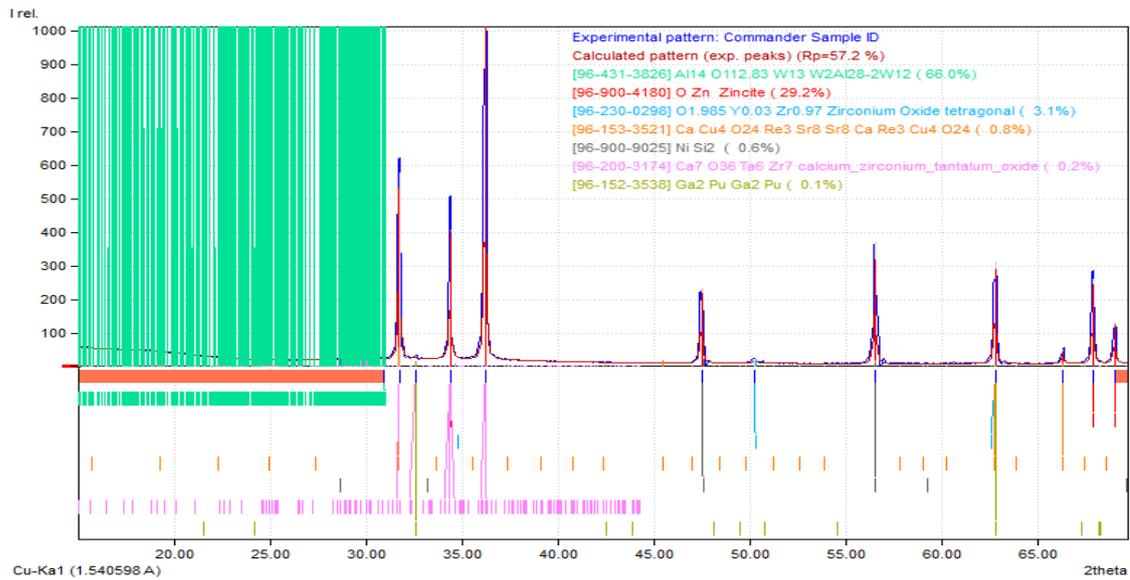


Figure 3.18: Spectre de diffraction des RX de la poudre des cristallites de ZnO.

La taille moyenne des cristallites de ZnO a été calculée à l’aide de la relation de Scherrer (équation 3.2). Les résultats trouvés sont rapportés dans le tableau 3.12. On constate que les tailles sont d’ordre nanométrique (44.23 à 51.77 nm). La poudre du ZnO a des tailles de l’ordre de 47.36 nm et le rayon moyen est 23.68 nm.

Tableau 3.12: Tailles moyennes des cristallites de ZnO.

	2theta (deg)	FWHM (deg)	D (nm)	D moyen (nm)
1	30.93	0.1947	44.23	47.36
2	31.75	0.1947	44.30	
3	32.61	0.1947	44.40	
4	34.39	0.1947	44.60	
5	36.23	0.1947	44.84	
6	47.50	0.1947	46.55	
7	50.28	0.1947	47.08	
8	56.54	0.1947	48.39	
9	62.79	0.1947	49.93	
10	66.31	0.1947	50.90	
11	67.88	0.1947	51.37	
12	69.02	0.1947	51.77	

II. Caractérisation par la Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier (FITR) :

II.1. Principe de la spectroscopie infrarouge :

La Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier (ou FTIR: Fourier Transformed Infra-Red spectroscopy) est une méthode d'analyse structurale, sensible à la nature de la liaison entre les atomes d'une molécule. Elle est basée sur l'absorption d'un rayonnement infrarouge par le matériau analysé. Elle permet, via la détection des vibrations caractéristiques des liaisons chimiques, d'effectuer l'analyse des fonctions chimiques présentes dans le matériau. L'absorption par un échantillon du rayonnement infrarouge affecte les niveaux énergétiques des liaisons interatomiques des phases présentes [34].

Lorsque la longueur d'onde (l'énergie) apportée par le rayonnement infrarouge est voisine de l'énergie de vibration de la molécule, cette dernière va absorber le rayonnement et on enregistrera une diminution de l'intensité réfléchiée ou transmise.

Le domaine infrarouge entre 4000 cm^{-1} et 400 cm^{-1} ($2,5 - 25\mu\text{m}$) correspond au domaine d'énergie de vibration d'un grand nombre de molécules

Les mesures sont en mode absorbance, les nano poudres de CuO, ZnO et CMC ont été mélangées à des poudres de KBr pour préparer des pastilles.

II.2. Caractérisation par la Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier du CuO:

Afin de comprendre la nature chimique et structurale du composé CuO et l'effet des produits chimiques utilisés dans la synthèse de CuO, une analyse FTIR a été effectuée.

La figure 3.19 représente le spectre FTIR enregistré des fils CuO dans la gamme de 400 à 4000 cm^{-1} . De plus, aucun autre mode infrarouge actif n'a été observé entre 608 et 855 cm^{-1} , ce qui exclut totalement la présence d'une autre phase.

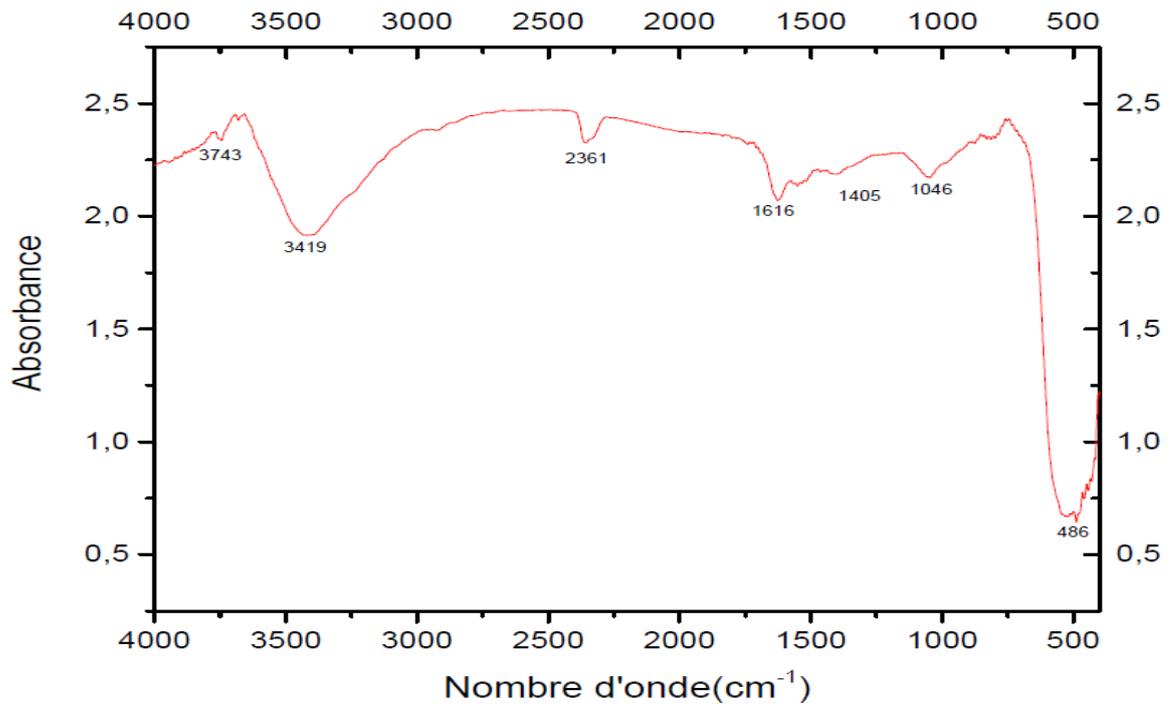


Figure 3.19: Le spectre FTIR du CuO.

Il existe une bande large entre 3400-3600 cm^{-1} assignée aux vibrations des liaisons O-H, les bandes d'absorption dans la région 1350-1650 cm^{-1} , est attribuée à la vibration de H_2O . Les bandes caractéristiques de l'oxyde de cuivre sont observées typiquement entre 480 et 580 cm^{-1} .

Le Spectre FTIR CuO affiche également une bande à 500 cm^{-1} affecté au mode d'étirement Cu-O. Les bandes d'absorption à 3419, 1616 et 1381 cm^{-1} peut être affecté aux modes d'étirement et de flexion des groupes hydroxyles des molécules H_2O adsorbées

II.3. Caractérisation par la Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier du ZnO:

Le spectre FTIR a été utilisé pour étudier les propriétés de surface de nanostructure précurseur de ZnO (figure 3.20).

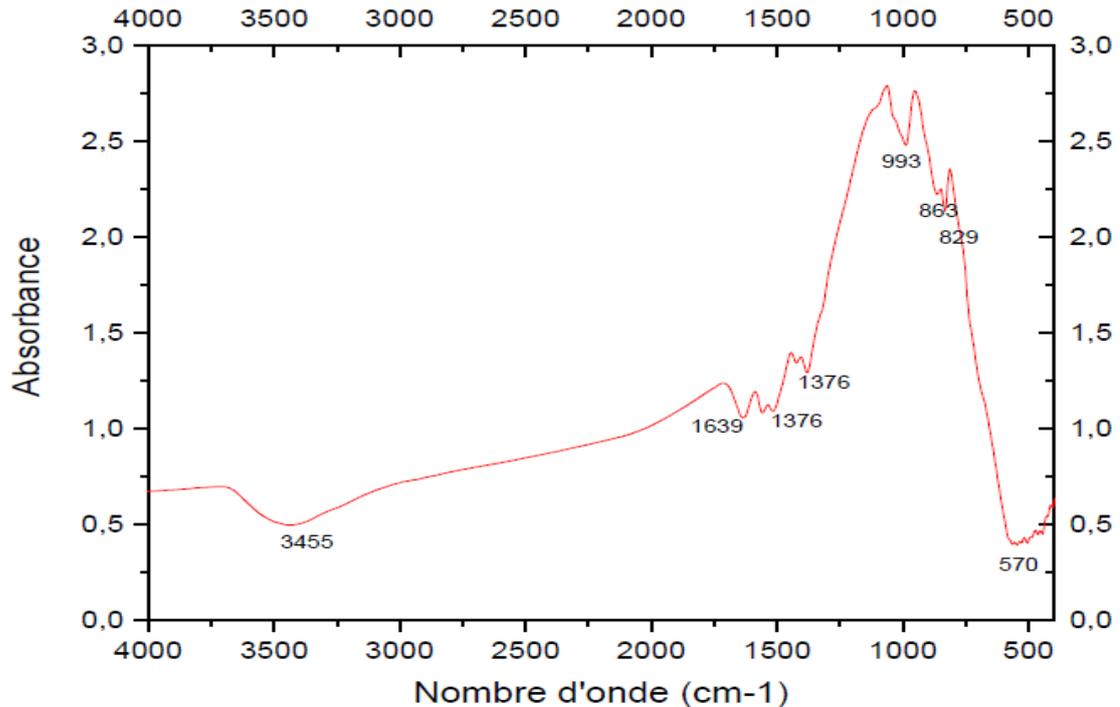


Figure 3.20: Le spectre FTIR du ZnO.

Le spectre FTIR de nanoparticules de ZnO a montré un pic d'absorption à environ 3455 cm^{-1} d'étirement O-H. Le pic à 1639 cm^{-1} est dû à la fréquence de flexion des molécules d'eau. Les vibrations d'étirement des nanoparticules de ZnO étaient observées à 533 cm^{-1} . Les particules de Nano-CuO ont montré des pics distincts à 600 et 510 cm^{-1} spécifiques aux liaisons Cu (II) O (Rahman et al., 2009).

Les pics autour de 1632 et 3450 cm^{-1} correspondaient aux étirements les vibrations des groupes -OH; cela a été expliqué par la réabsorption des molécules d'eau de l'atmosphère ambiante. Un autre pic a été observé entre 1550 et 1490 cm^{-1} et il était lié à la vibration des liaisons C = O. L'analyse FTIR a également montré un pic standard de zinc oxyde autour de 464 cm^{-1} .

II.4. Caractérisation par la Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier du CMC :

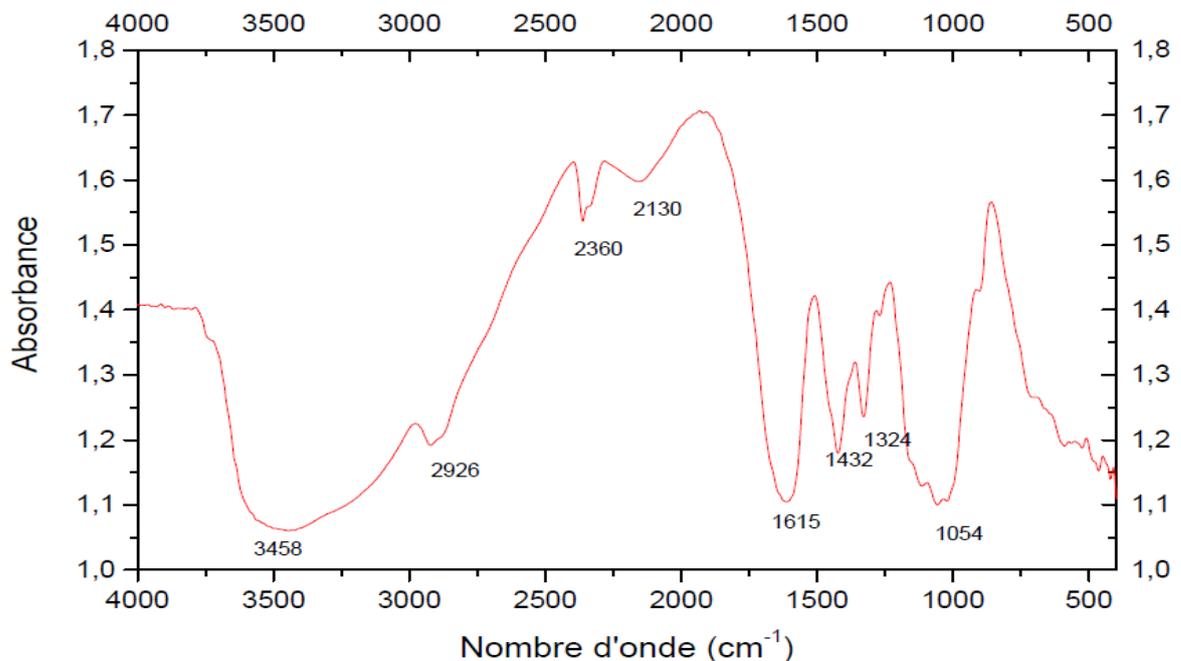


Figure 3.21: Le spectre FTIR du CMC.

L'absorption emblématique du squelette cellulosique ainsi que la présence du groupe carboxyle, C = O à 1615 cm^{-1} . Selon Pecsok, Shields et McWilliam (1976), les groupes carboxyle et leurs sels montrent deux pics au nombre d'onde environ 1615 cm^{-1} et 1432 cm^{-1} , ce qui indique la présence du substituant carboxyméthyle. Une augmentation significative de l'intensité de la bande C = O a été observée après la carboxyméthylation à mesure que davantage de groupes carboxyliques étaient introduits. Les bandes autour de 1432 cm^{-1} et 1325 cm^{-1} sont affectées aux ciseaux CH₂ et aux vibrations de flexion OH, respectivement.

La bande large située dans la région de $3500 - 3200 \text{ cm}^{-1}$ apparaissant dans tous les spectres indique la vibration d'étirement des OH libres ainsi que les liaisons hydrogène inter- et intramoléculaires dans les molécules de cellulose (Pushpamalar, Langford et Lim, 2006). La bande à 2926 cm^{-1} est attribuée à la vibration d'étirement du CH (Biswal et Singh, 2004).

Une bande d'éther glycosidique C-O-C à 1054 cm^{-1} provenant des composants polysaccharidiques a été observée dans tous les spectres (Garside et Wyeth, 2003). En outre, le pic à $993 - 1057 \text{ cm}^{-1}$ apparaît dans tous les spectres indique la vibration d'étirement du cycle pyranose C-O-C. Enfin, le nombre d'onde d'environ $897 - 937 \text{ cm}^{-1}$ associé aux liaisons β - (1,4) -glycosidiques entre les unités de glucose dans la cellulose (Viera, et al., 2007).

III. L'effet de nanoparticules CuO et ZnO:

L'ajout de nanoparticules aux matériaux de construction est une technologie qui a émergé ces dernières décennies afin de mettre sur le marché de nouveaux produits avec une meilleure durabilité, un meilleur transfert thermique, un effet inhibiteur de flammes, un bon effet d'absorption entre autres.

Parmi les nanoparticules les plus étudiés dans ce domaine figurent : les nanocarbones, le dioxyde de titane, l'oxyde de zinc, l'oxyde d'aluminium, l'oxyde de zirconium.

Il existe plusieurs travaux ayant trait à l'incorporation des NP dans la pâte cimentaire. Li et coll ont rapporté que les mortiers enrichis en NP SiO_2 ou Fe_2O_3 présentaient de meilleures résistances à la flexion et à la compression [29].

Flores-Velez et coll pour leur part affirment que les NP $\text{ZnO}/\text{Fe}_2\text{O}_3$ causeraient un effet retardateur [30]

L'effet retardateur des couches amorphes $\text{Zn}(\text{OH})_2$ l'élément Zn a été considéré comme étant la raison de retardement de l'hydratation de la phase C_3S [35].

Une nouvelle tendance s'intéresse au NP CuO et ZnO car le plus disponible et à bon prix sur le marché. Nazari et coll ont montré que les mortiers enrichis à 3% de CuO montraient des résistances à la compression et à la flexion plus intéressantes. Ceci a été attribué à plus de formation d'hydrates en présence des NP CuO. En tant que rétenteur d'eau, les NP CuO sont considérées comme étant la principale raison de l'imperméabilité de l'eau dans les mortiers. Par ailleurs, la porosité des matériaux est améliorée par l'incorporation des NP CuO en raison de la formation de méso- et macropores [36].

Dans la dernière partie de ce travail, il est question de vérifier l'effet de nanoparticules d'oxyde de cuivre et d'oxyde de zinc sur les différentes propriétés chemo-mécaniques des mortiers et pâtes cimentaires.

Pour ce faire, la concentration en CuO et ZnO a été fixée à 0,05% en masse du ciment. Les rapports E/C sont conservés selon le protocole suivi dans la première et deuxième partie.

IV. L'effet de mélanges PS/CuO/ZnO:

IV.1. La consistance:

La consistance est un essai qui consiste à déterminer la quantité optimale d'eau de gâchage pour obtenir un bon mortier.

Selon la norme NA 442, la pâte sera à consistance normale si $d = 6 \text{ mm} \pm 2 \text{ mm}$:

- si $d > 8 \text{ mm}$: il n'y a pas assez d'eau,
- si $d < 4 \text{ mm}$: il y a trop d'eau.

Dans les deux cas, il faut jeter la pâte, nettoyer et sécher le matériel et recommencer avec une nouvelle pesée basée sur de nouvelles compositions.

Toutefois, nous adoptons une stratégie basée sur la conservation de ces compositions afin de situer l'effet d'écart que peut provoquer l'ajout d'un additif par rapport au témoin qui obéit à la norme établie.

➤ Le rapport A/C est toujours 0.05% par rapport CMC/ZnO/CuO.

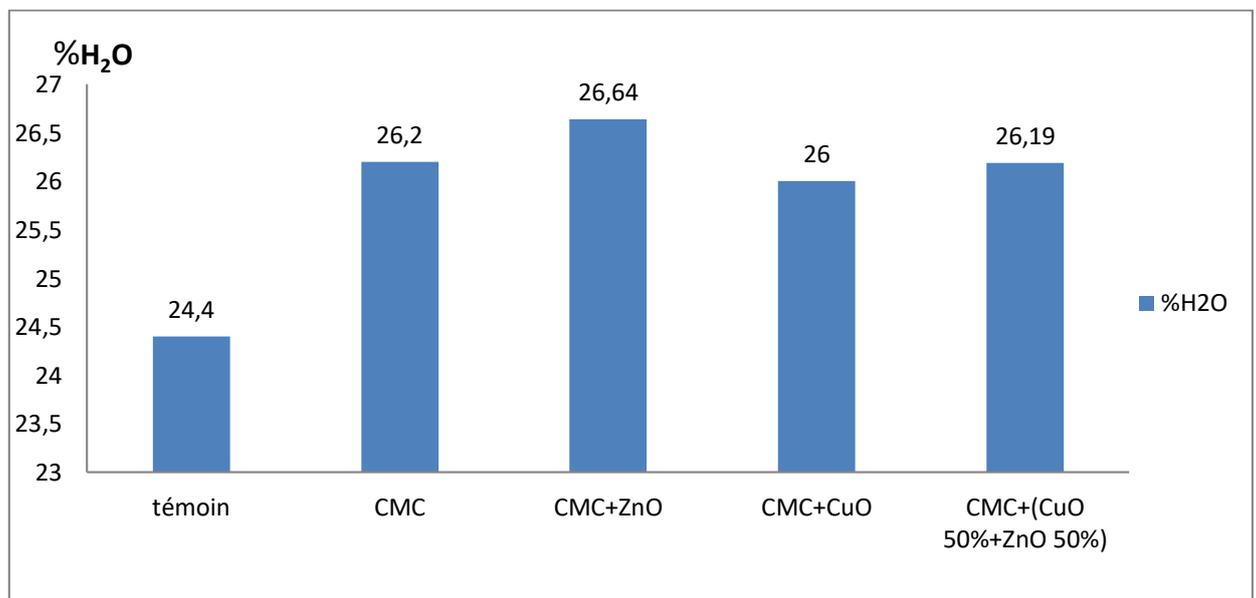


Figure 3.22 : Consistances normales des pâtes cimentaires adjuvantées aux CMC et aux mélanges CMC/CuO ; CMC/ZnO et CMC/CuO/ZnO en présence du coulis non adjuvanté.

Par rapport à l'échantillon témoin, la CMC et les autres mélanges CMC/ZnO ; CMC/CuO et CMC/CuO/ZnO se sont révélés de meilleurs rétenteurs d'eau.

- Le rapport A/C est toujours 0.05% par rapport le CMC et 0.1% par rapport le nanoparticule CuO/ZnO .

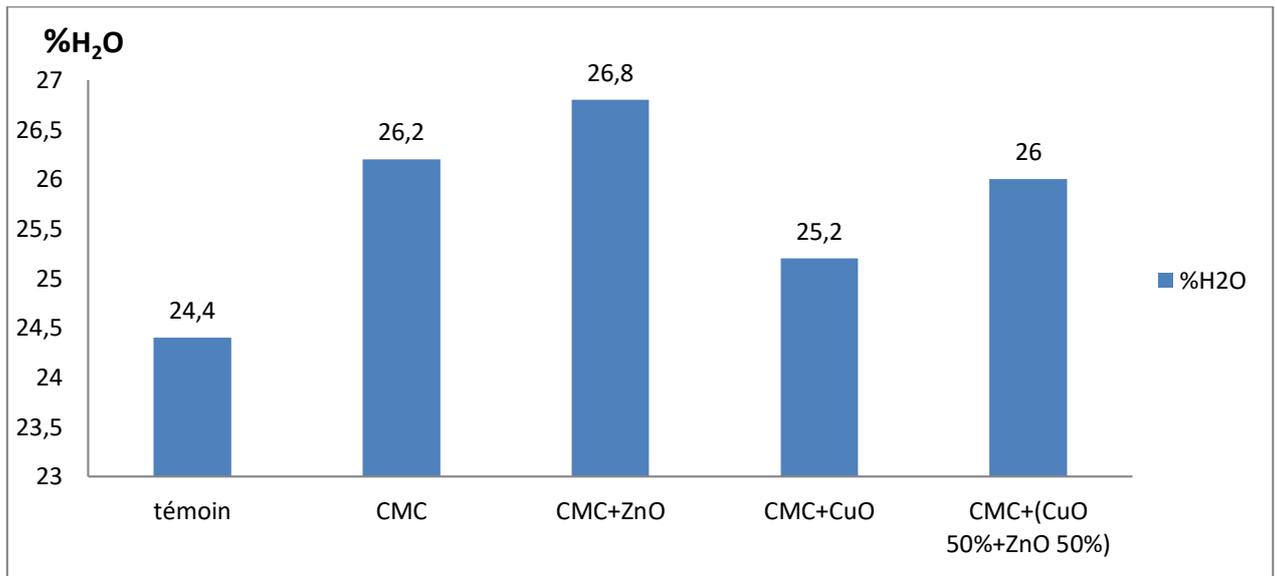


Figure 3.23: Consistances normales des pâtes cimentaires adjuvantées aux CMC et aux mélanges CMC/CuO ; CMC/ZnO et CMC/CuO/ZnO en présence du coulis non adjuvanté.

On remarque que l'augmentation du taux de nanoparticules diminuerait le taux d'absorption d'eau notamment les nanoparticules d'oxyde de cuivre. Ainsi, l'incorporation de CuO pourrait être un moyen pour ajuster la consistance de la pâte cimentaire surtout en présence d'adjuvants hydrophiles.

IV.2. Les résistances à la flexion et la compression:

- Le rapport A/C est toujours 0.05% par rapport CMC/ZnO/CuO.
- Jeune âge

Au jeune âge, on remarque clairement la diminution de la résistance à la compression et à la flexion par rapport au témoin, et augment à CMC/CuO.

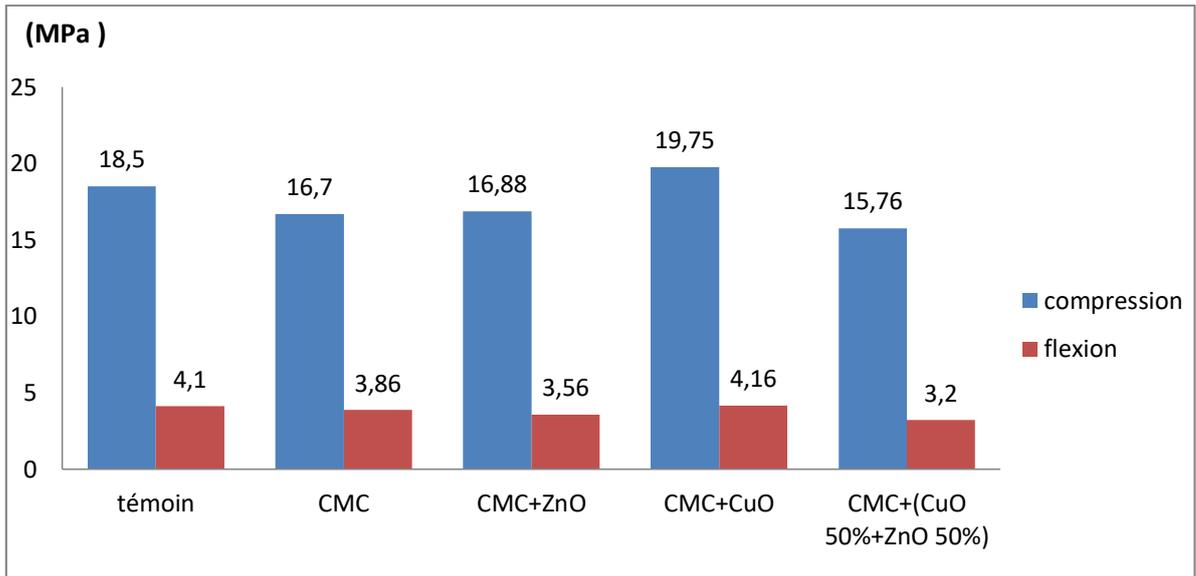


Figure 3.24 : Modules des résistances à la compression des mortiers adjuvantées au CMC et aux mélanges CMC/CuO ; CMC/ZnO et CMC/CuO/ZnO en présence du coulis non adjuvanté (au jeune âge).

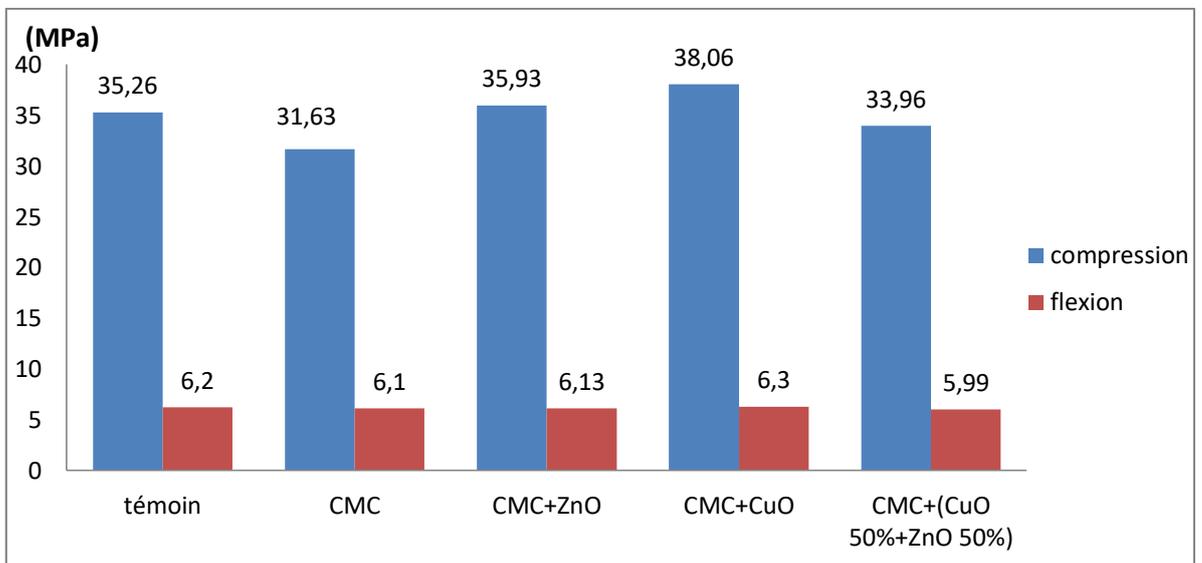


Figure 3.25: Modules des résistances à la compression des mortiers adjuvantées au CMC et aux mélanges CMC/CuO ; CMC/ZnO et CMC/CuO/ZnO en présence du coulis non adjuvanté après 7 jours.

On remarque clairement les améliorations de la résistance à la compression et flexion par rapport au témoin, c'est l'effet indésirable des Nanoparticule sur le mortier. Par ailleurs, à 7 jours le CMC/ZnO et la CMC/CuO résistance plus à la compression que leurs homologues.

- Long terme

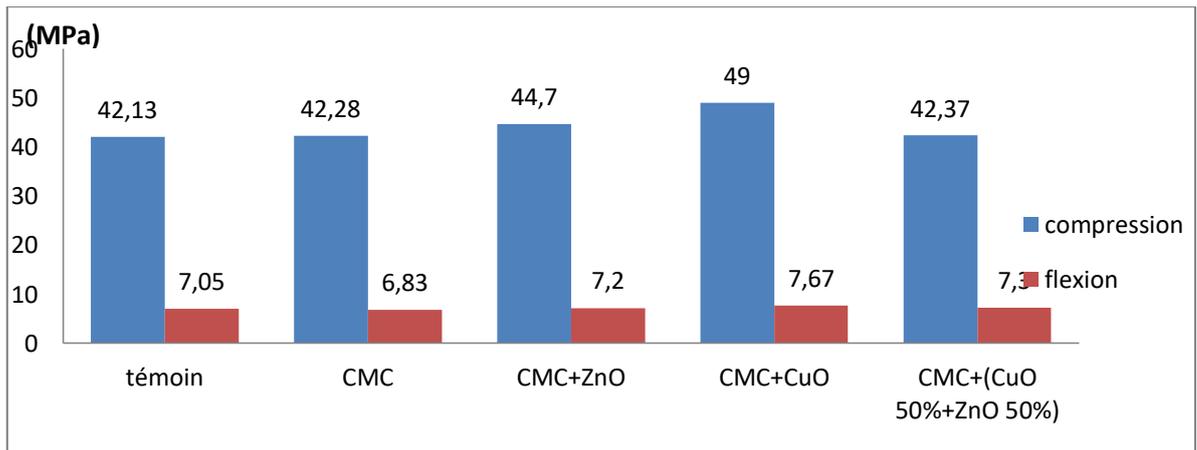


Figure 3.26: Modules des résistances à la compression des mortiers adjuvantées au CMC et aux mélanges CMC/CuO ; CMC/ZnO et CMC/CuO/ZnO en présence du coulis non adjuvanté après 28 jours.

A 28 jour, en remarque une nette amélioration de la résistance à la compression et à la flexion par rapport au témoin .L'adjonction de Nanoparticule au CMC mérite toujours une attention particulière puisqu'elle nous assure une meilleure résistance à la compression et à la flexion.

- Le rapport A/C est toujours 0.05% par rapport le CMC et 0.1% par rapport le Nanoparticule CuO/ZnO

- Jeune âge

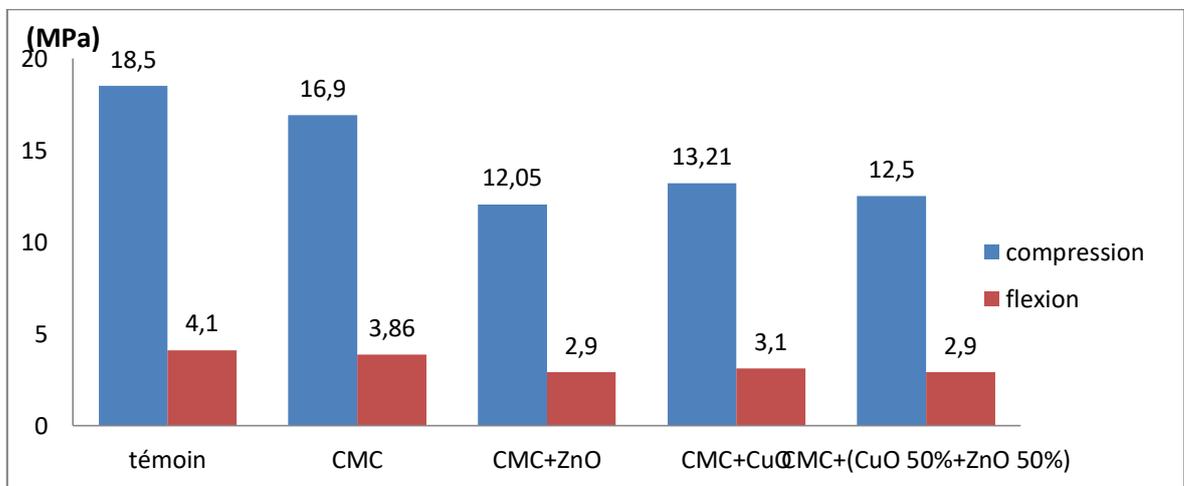


Figure 3.27: Modules des résistances à la compression des mortiers adjuvantées au CMC et aux mélanges CMC/CuO ; CMC/ZnO et CMC/CuO/ZnO en présence du coulis non adjuvanté (au jeune âge).

Au jeune âge, que le pourcentage de Nanoparticule augment 0.05% à 0.1%. On remarque la chute de la résistance à la compression et à la flexion par rapport le témoin,

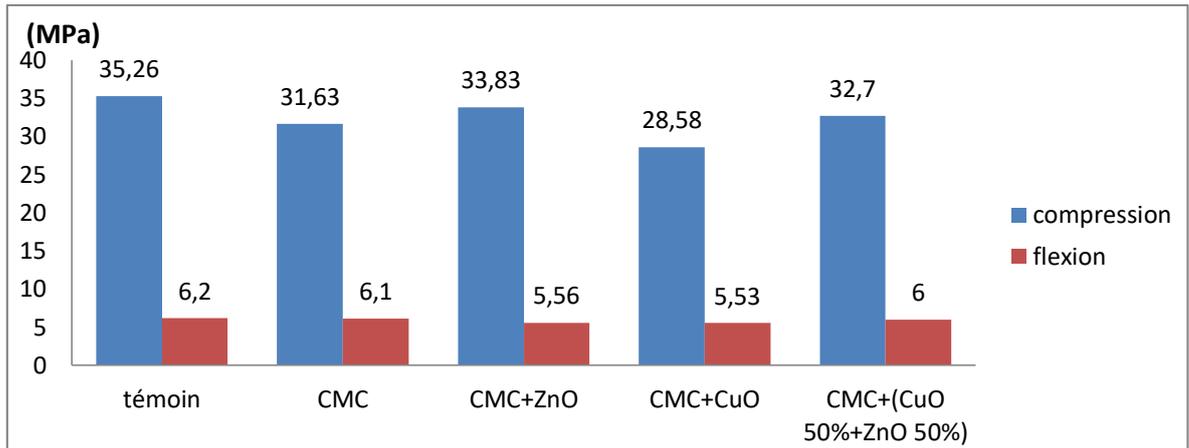


Figure 3.28: Modules des résistances à la compression des mortiers adjuvantées au CMC e et aux mélanges CMC/CuO ; CMC/ZnO et CMC/CuO/ZnO en présence du coulis non adjuvanté après 7 jours.

A 7 jour, une augmentation clairement de la résistance à compression et à la flexion par rapport à 2 jour, mais toujours inférieure à témoin.

- Long terme

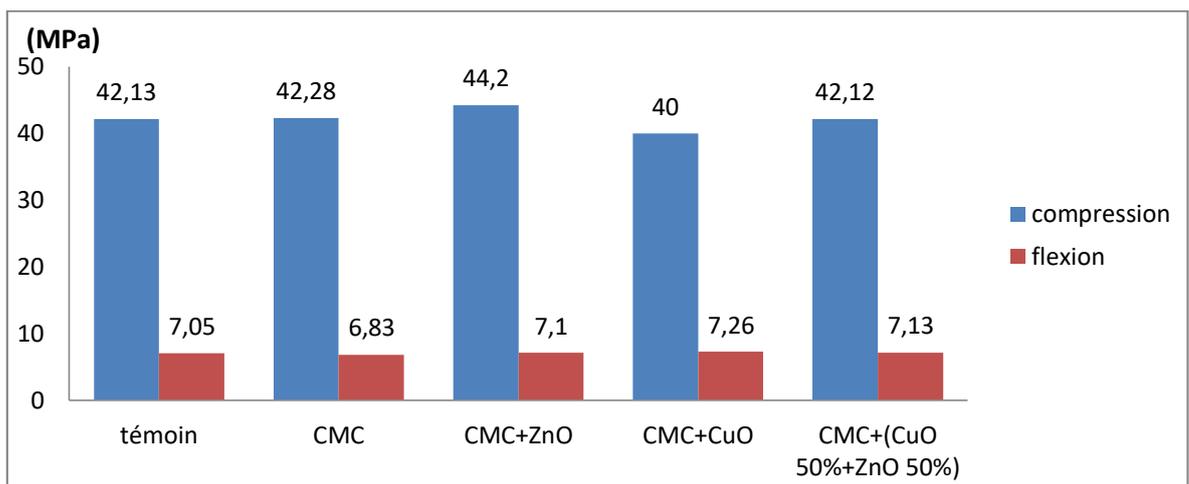


Figure 3.29: Modules des résistances à la compression des mortiers adjuvantées au CMC et aux mélanges CMC/CuO ; CMC/ZnO et CMC/CuO/ZnO en présence du coulis non adjuvanté après 28 jours.

On remarque l'augmentation de la résistance à la compression en présence de nanoparticule ZnO, par contre la résistance à la flexion est plus faible par rapport au témoin.

V. Etude de la stabilité des dispersion aqueuse des oxydes métalliques CuO et ZnO

V.1. Visuelle :

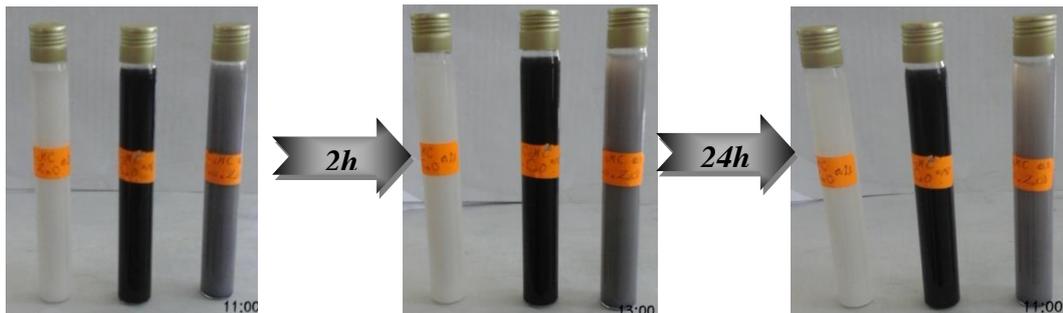
Le suivi de la stabilité des dispersions se réalise à travers le temps. L'agitation des préparations est assurée par agitation magnétique durant 24 heures.

Les figures... regroupent l'état des solutions à travers le temps alors que le tableau ... résume les solutions les plus stables retenues pour la préparation des mortiers.

- Le rapport A/C est toujours 0.05% par rapport CMC/ZnO/CuO.



- Le rapport A/C est toujours 0.05% par rapport le CMC et 0.1% par rapport la nanoparticule CuO/ZnO.



- Le rapport A/C est toujours 0.5% par rapport CMC et 0.1% par rapport la nanoparticule ZnO/CuO.



ystème	2 heures	24 heures
Le rapport A/C est toujours 0.05% par rapport CMC/ZnO/CuO.	+	-
Le rapport A/C est toujours 0.05% par rapport le CMC et 0.1% par rapport la nanoparticule CuO/ZnO.	++	+
Le rapport A/C est toujours 0.5% par rapport CMC et 0.1% par rapport la nanoparticule ZnO/CuO.	++	++

V.2. la conductimètre :

La conductivité électrique (CE) est une mesure de la capacité de l'eau à « transporter » un courant électrique et indirectement, une mesure des particules solides dissoutes ou des ions présents dans l'eau. La conductivité de l'eau pure est très faible (près de zéro); par conséquent, plus la quantité de particules solides dissoutes ou d'ions présents dans l'eau est importante, plus la conductivité de l'eau est forte

Aux solutions de nanoparticules stabilisées par la carboxyméthylcellulose, des mesures de conductivité ont été imposés pour arriver à une meilleure compréhension de l'effet du polysaccharide sur leur stabilité.

- Le rapport A/C est toujours 0.05% par rapport CMC/ZnO/CuO.

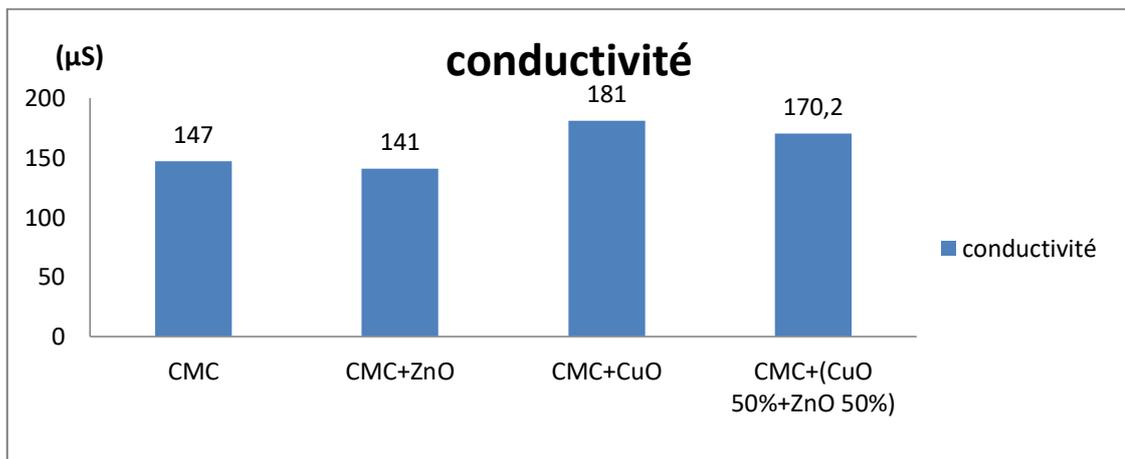


Figure 3.33: conductivité de les solutions CMC et CMC/ZnO, CMC/CuO; CMC/ZnO/CuO à 0,05%.

Il y'a une augmentation de la conductivité des solutions CMC/ZnO; CMC/CuO; CMC/ZnO/CuO. Mais ils n'ont pas les valeurs élevées par apport CMC.

- Le rapport A/C est toujours 0.05% par rapport le CMC et 0.1% par rapport la nanoparticule CuO/ZnO.

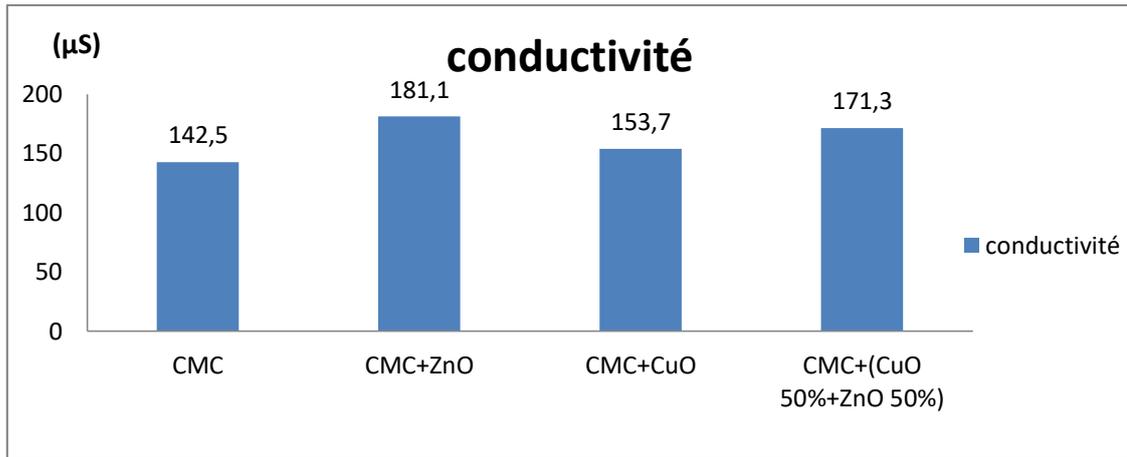


Figure 3.31: conductivité de les solutions CMC et CMC/ZnO ; CMC /CuO; CMC/ZnO/CuO à 0,05% CMC et 0,1% de nanoparticule.

On remarque clairement l'augmentation de la conductivité, lorsqu'on rajoute les nanoparticules ZnO/CuO.

- Le rapport A/C est toujours 0.5% par rapport CMC et 0.1% par rapport la nanoparticule ZnO/CuO.

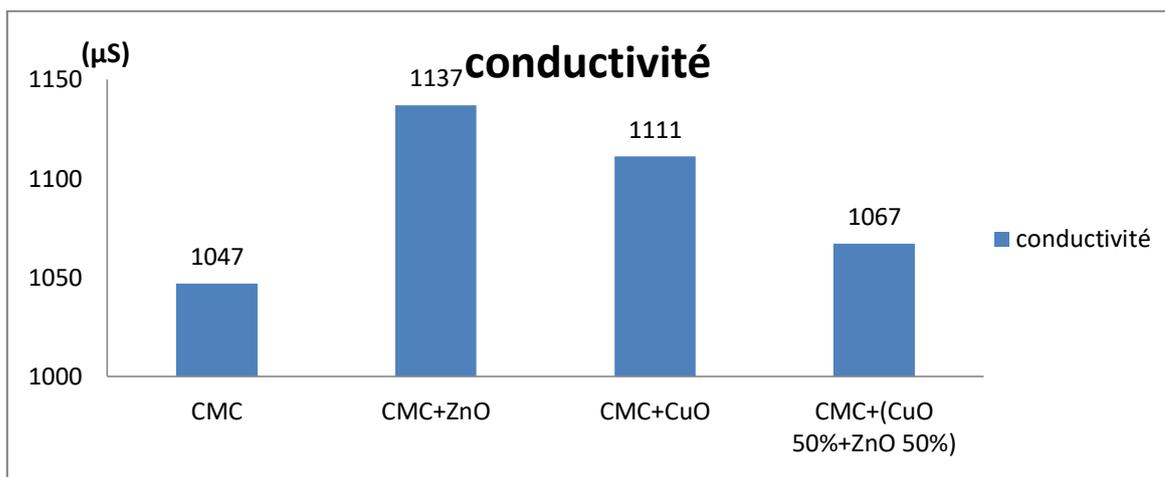


Figure 3.32: conductivité de les solutions CMC et CMC/ZnO ; CMC /CuO; CMC/ZnO/CuO à 0,5% CMC et 0,1% de nanoparticule.

L'adjonction des nanoparticules augmenterait la conductivité de l'eau. Cette augmentation pourrait constituer un indice de prévision de la tendance des résistances à la compression ou à la flexion.

V.3. Evaluation de la porosité du mortier par ImageJ :

ImageJ est un logiciel multi plate-forme et open source de traitement et d'analyse d'images développé par National Institutes of Health. Il s'agit ici d'utiliser le logiciel afin d'effectuer un seuillage manuel et non plus automatique ou semi-automatique.

En fonction des échantillons (géométrie et taille), une série de 4 mortiers radiographiques successifs est sélectionnée, et Le rapport A/C est 0.05%.

Les dimensions de la coupe sont calibrées avec la fonction set scale permettant par la suite d'obtenir les dimensions des porosités. La netteté des images est renforcée à l'aide du filtre unsharp mask appliqué à la séquence d'images sélectionnées. Enfin, un seuillage (threshold) manuel est effectué. Après avoir sélectionné la zone d'intérêt, les dimensions des défauts sont obtenues à l'aide de la fonction analyze particles. Ces étapes de traitements d'images.



Figure 3.33: images originales des mortiers.

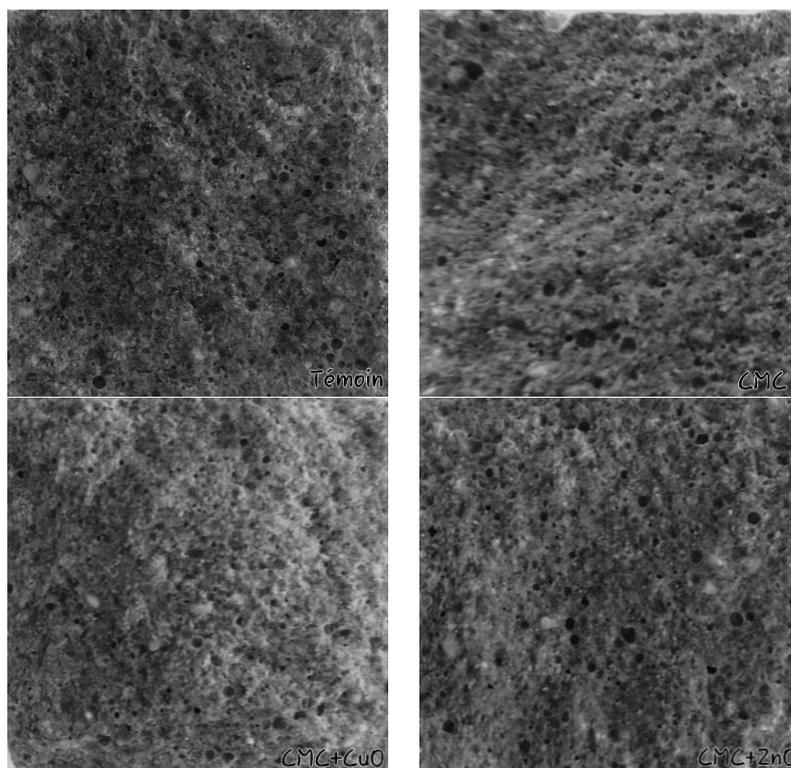


Figure 3.34: image de type 8-bit.

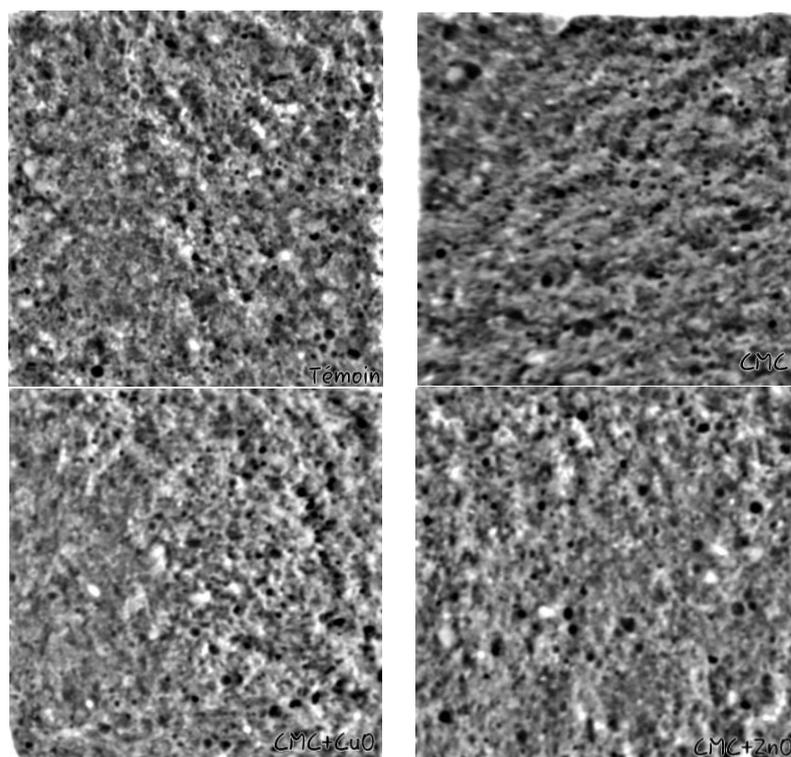
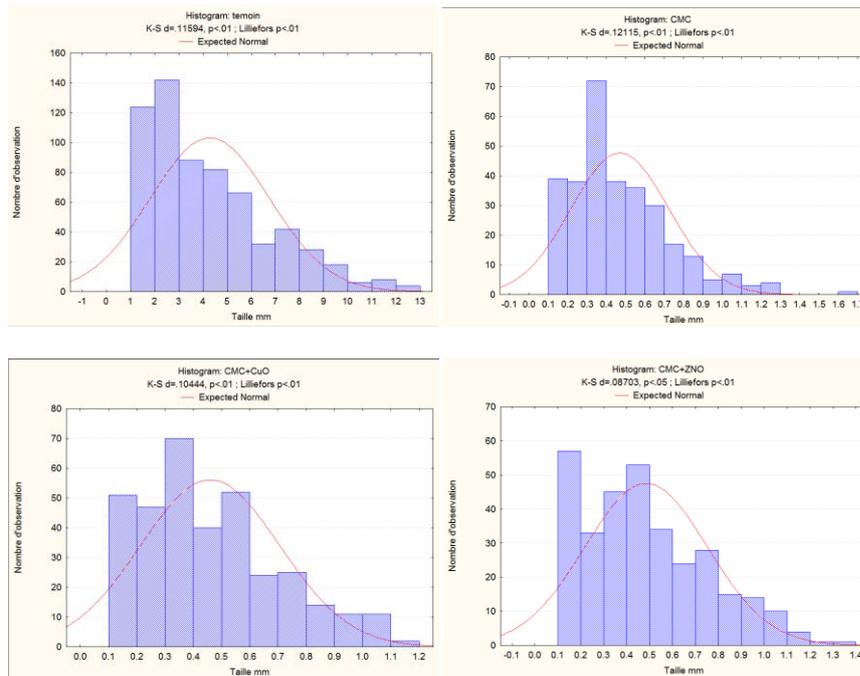


Figure 3.35: FFT (Bandpass filter).

Les résultats obtenus ont présenté dans logiciel statistique



En résumé les dimensions de la porosité

Système	Gamme des pores	Diamètre moyen (mm)
Témoin	1-12	0.663
CMC	0.1-1.2	0.155
CMC/CuO	0.1-1.1	0.133
CMC/ZnO	0.1-1.3	0.151

Conclusion générale

Ce projet a été initié afin d'accroître notre compréhension sur la possibilité de substitution des polymères synthétique en tant qu'adjuvants organiques par des dérivés cellulosiques dans les mortiers ou coulis.

Ces phénomènes restent pour le moment pas totalement élucidés et au cours de ce travail, notre objectif a été de mettre en œuvre des dérivés cellulosiques avec des paramètres moléculaires variés dans le système de stabilisation qui influent sur l'hydratation, l'hydratation, l'ouvrabilité et les propriétés mécaniques du composite ciment /polymère.

La stratégie de substitution des CMC par les mélanges CMC/CuO et CMC/ZnO, CMC/CuO/ZnO, L'adjuvantage des mortiers augmente de façon significative leurs propriétés à la résistance mécanique.

A la consistance, nous avons cherché à mettre en évidence l'influence de ces paramètres sur les eaux de gâchage. Il s'est avéré que la présence de charges dans le système de stabilisation qu'est le polymère et son hydrosolubilité sont les deux paramètres qui ont l'influence la plus marquante sur l'hydratation du ciment.

Les NP CuO et ZnO n'ont montré aucun effet d'inhibition vis-à-vis du retard d'hydratation des polysaccharides ou des mélanges de polydaccharides .Ces différentes observations nous permettent de constater que le retard d'hydratation n'est pas lié à l'influence d'un paramètre moléculaire mais à une conjonction des actions de plusieurs de ces paramètres.

Par ailleurs, nous avons mis en évidence un effet synergie par le couplage des nanoparticules CuO et ZnO les systèmes chargés (CMC).

La tendance des NP CuO et ZnO à accentuer le gonflement de la pate peut être inversée par l'introduction des PS

D'une manière générale et concernant les résistances mécaniques, à 2 jours d'hydratation, en présence de la CMC et des NP CuO et ZnO une recrudescence de la résistance à la compression. Le CMC augmenterait la contrainte à la rupture imposée par les NP CuO et ZnO. Nous avons attribué cette augmentation à une diminution de la porosité du composite due à la présence des nanoparticules métalliques.

Références

- [1] Cimbéton. Les constituants des bétons et des mortiers .tome 1, chapitre 1.paris. septembre 2005. Disponible sur :
<http://www.infociments.fr/telecharger/CT-G10.pdf>
- [2] **Haifi Mohamed Redha** .formulation des bétons autoplaçant, mémoire de magister en génie civil, université de mentouri, Constantine .2011.
- [3] **Belhocin aida, Nagoudi nadja** .étude expérimentale d'un mortier avec les ajouts minéraux, mémoire de master en génie civil, université Kasdi Merbah, Ouargla. 2014.
- [4] **George Dreux** .nouveau guide du béton ,3 ème édition .Edition Eyrolles .paris.1981.
- [5] **Véronique Baroghel-Bouny** .Caractérisation microstructurale et hydrique des pâtes de ciment et des bétons ordinaires et à très hautes Performances.2010.
- [6] Cimbéton. Guide de prescription du ciment pour des constructions durables. Paris. Octobre 2009 .disponible sur :
<http://www.infociments.fr/telecharger/CT-T47.pdf>
- [7] **Iméne Joudi-bahri** .influence des sables fillérisés calcaires sur les propriétés des bétons courants et superplastifiés, thèse de doctorat, université lorraine France. 2012.
- [8] **Miche Adam**. Guide pratique pour l'emploi des ciments. Édition Eyrolles. Paris .1985.
- [9] **Boutiba Aldjia** .accélération du durcissement par énergies renouvelables du béton frais et caractérisation du béton durci, thèse de magistère.
- [10] **Barakat A**. cour matériaux de carrière et de construction disponible sur :
www.fstbm.ac.ma/newfstv08/support/cours_matx.pdf
- [11] **Touzouti kamilia** .introduction aux nanociments et nanobéton ,mémoire de magistère , université Mouloud Mammeri de Tizi-Ouzou .2012.
- [12] **Ismail Yurtdas**. Couplage comportement mécanique et dessiccation des matériaux a matrice cimentaire : étude expérimentale sur mortiers, thèse de doctorat de l'université des sciences et technologies de Lille et de l'école centrale de Lille. 2003.
- [13] **Thomas Point**. Influence des hydroxypylguars sur les propriétés du mortier de ciment à l'état frais 27 juin 2014. Disponible sur :
<https://tel.archives-ouvertes.fr/tel-00936958/document>
- [14] Holcim. Guide pratique du béton : concevoir et mettre en oeuvre des bétons durables. Suisse.2009. Disponible sur :
www.holcim.ch/fileadmin/templates/CH/doc/.../Guide_pratique_f.pdf

- [15] **ELBACHIR YASMINA** , <<effet des différents adjuvant sur la performance du béton, master professionnel >> université des sciences et de la technologie d'oran, promo 2013
- [16] **Tabet Nesrin** .contribution a l'étude de l'influence de la nature et des dimensions des fibres sur le comportement physico-mécanique des béton autoplaçants fibres(BAPF), mémoire de magistère, université m'Hamed bougara-boumerdes .2012.
- [17] **Hanaa Fares**. Propriétés mécanique et physico-chimiques des bétons autoplaçants, thèse de doctorat en génie civil, université de Gergy-pontoise .2009.
- [18] Cimbéton. Le ciment et ses applications. Chapitre 3 : les constituants des mortiers et bétons : les adjuvants. Disponible sur :
<http://www.infociments.fr/telecharger/CT-G10.42-48.pdf>.
- [19] **Kennouche Salim**. Cour matériaux de construction .les adjuvant pour les bétons. Disponible sur :
<http://kennouche.e-monsite.com/medias/files/cours-adjuvants-ou-additifs-pour-les-betons.pdf>
- [20] Cimbéton. Les constituants des bétons et des mortiers .chapitre 2. Paris. Septembre 2005.disponible sur :
<http://www.infociments.fr/telecharger/CT-G10.pdf>.
- [21] **Ye Q ,Zhang ZN , Chen RS, Mac C** .Interaction of Nano-sio₂with calcium hydroxide crystals at interface between hardened cement paste aggregate. *journal of Chinese ceramic society* , No 3,31(2003)
- [22] **fernàndez Olmo I, chacon E, Irabien A**. Influence of lead, zinc , iron (III) and chromium (III) oxides on the setting time and strength development of Portland cement .*cement and concrete Research*,31 (2001) 1213-19
- [23] **Tashiro C,Oba J, Akama K** . The seffect of several heavy metal oxides on the formation of ettringite and the microstructure of hardened ettringite. *cement and concrete research*, (1979) 303-8)
- [24] **Nazari A, Riahi S**.The effects of zinc dioxide nanoparticles on flexural strength of selfcompacting concrete .Composites: Part B .No. 2 42 (2010) 167-75
- [25] **H.F.W.Taylor**, <<*cement chemistry*>> 2nd edition .Academic Press Thomas Telford (1997).
- [26] **LA NORME EN 196-1**, <<Méthodes d'essais des ciments, partie 1: détermination des resistances mécaniques>>. Avril 2006.
- [27] **Norme Algérienne, NA 815**, <<Adjuvants pour bétons, mortiers et coulis, bétons de référence pour adjuvants>>,Institut Algérien de Normalisation, 2005.

- [28] SCMI, <<Instruction control qualité, mesure et essais >>, juillet 2010.
- [29] Li H, Zhang MJO. Abrasion résistance of concrete . Wear, No.3,260(2006),1262-66
- [30] Flores Velez, Dominguez J. Study of nano materials in concrete. *Journal of materials science* , No 4.37(2002) 983-88.
concrete with GGBFS as binder , Materials Research,2011;307-316
- [31] ADDALA Samiya .Elaboration et caractérisation de matériaux composites à base des nanoparticules du semi-conducteur CuO et de l'oxyde de terre rare Dy₂O₃ dispersées dans les matrices diélectriques KBr, KCl et NaCl. 2015
- [32] A. A. davydov, a. A. Glebkin: Izv. Akad. Nauk SSSR, Neorg. Mater. 8(10):1731-1733 (1972).
- [33] I. A. Maksimova and all; USSR Inventor's Certificate no. 844609 (1981)
- [34]T. Haure, thèse de doctorat, Université de LIMOGES. 2003.
- [35] Arliguie G, Grandet .Etude de l'hydratation du ciment en presence de Zinc, influence de la teneur en gypse .*cement and concrete research*, 20 (1990) 346-54
- [36] Nazari . A et coll, The effects of CuO nanoparticles on properties of self compacting

Anneke

Annexe

1. le choix du l'optimum en dosage d'adjuvant et la façon de l'incorporé :

La première question posé avant de commencer le travail été quel: est le dosage optimum et quel est la façon d'aloiter cette adjuvant au mortier pour répondre à cette question on est procédé comme suit.

- le travail de l'année passée a abouti que l'optimum (le dosage qui a donné le meilleur résultat) choisi est 0.05% entre le 0.25% et 0.5%.
- Cette année, nous avons travaillé à 0,05% et nous avons essayé un pourcentage plus élevé de 0,05% allant à 0,1% et 0,5% a montré des analyses que les résultats de 0,05% de mieux que ceux de 0,1%. En ce qui concerne les 0,5%, nous n'avons pas pu le compléter pour demander une quantité d'eau.
- en parallèle, on a essayé de disperser l'adjuvant dans l'eau de gâchage et de l'ajouter directement au mélange, les résultats ont montré que la différence est Super.

2. Les appareils utilisés :



Figure 3.36: Photographie du diffractomètre DRX.



Figure 3.37: Photographie d'un spectromètre à FTIR.



Figure 3.38: Appareil de mesure de conductivité.

3. La fiche du Matche de CuO et ZnO

Match! Phase Analysis Report

Sample: Commander Sample ID

Sample Data

File name kopfer2oxid.raw
File path C:/Users/AMI PRO/Downloads
Data collected 05/22/18 10:39:42
Data range 15.001° - 69.815°
Number of points 564
Step size 0.097
Rietveld refinement converged No
Alpha2 subtracted Yes
Background subtr. No
Data smoothed No
Radiation X-rays
Wavelength 1.540598 Å

Matched Phases

Index	Amount (%)	Name	Formula sum
A	95.1	Tenorite	Cu O
B	2.1	Pr Os2 Si2	Os2 Pr Si2
C	1.8		Fe2 O4 Pb
D	0.7	Zr D2	D2 Zr
E	0.4	Cesium	Cs
	6.4	Unidentified peak area	

A: Tenorite (95.1 %)

Formula sum Cu O
Entry number 96-901-5925
Figure-of-Merit (FoM) 0.818014
Total number of peaks 42
Peaks in range 16
Peaks matched 12
Intensity scale factor 0.81
Space group C 1 2/c 1
Crystal system monoclinic
Unit cell a= 4.6832 Å b= 3.4288 Å c= 5.1297 Å β= 99.309 °
I/lcor 4.81
Calc. density 6.500 g/cm³
Reference Calos N. J., Forrester J. S., Schaffer G. B., "Acrystallographic contribution to the mechanism of a mechanically induced solid state reaction Note: milling time = 0 min", Journal of Solid State Chemistry **122**, 273-280 (1996)

B: Pr Os2 Si2 (2.1 %)

Formula sum Os2 Pr Si2
Entry number 96-153-3060
Figure-of-Merit (FoM) 0.737962
Total number of peaks 39
Peaks in range 17
Peaks matched 4
Intensity scale factor 0.07
Space group I 4/m m m
Crystal system tetragonal
Unit cell a= 4.1678 Å c= 9.9010 Å
I/lcor 18.47
Calc. density 11.150 g/cm³
Reference Rizzoli C., Salamakha P.S., Almeida M., Sologub O.L., Goncalves A.P., Belletti D., "X-ray single-crystal investigation of rare earth osmium silicides", Journal of Alloys Compd. **363**, 217-222 (2004)

C: Fe2 O4 Pb (1.8 %)

Formula sum Fe2 O4 Pb
Entry number 96-591-0279
Figure-of-Merit (FoM) 0.691937
Total number of peaks 28
Peaks in range 9
Peaks matched 5
Intensity scale factor 0.09
Space group F d -3 m
Crystal system cubic
Unit cell a= 7.8100 Å
I/lcor 28.01
Calc. density 20.591 g/cm³
Reference Wyckoff R. W. G., "Page 76 & 79 from the Structure of Crystals, vol. 3 by Wyckoff R W G. published by Interscience Publishers, Inc. in 1951", The Structure of Crystals **3**, 76-79 (1951)

D: Zr D2 (0.7 %)

Formula sum D2 Zr
Entry number 96-152-1838
Figure-of-Merit (FoM) 0.695946
Total number of peaks 15
Peaks in range 6
Peaks matched 2
Intensity scale factor 0.02
Space group I 4/m m m
Crystal system tetragonal
Unit cell a= 3.5060 Å c= 4.4550 Å
I/lcor 14.82
Calc. density 5.653 g/cm³

Reference Riabov A.B., Sorby M.H., Yartys? V.A., Fjellvag H., Hauback B.C., "Neutron diffraction studies of Zr-containing intermetallic hydrides with ordered hydrogen sublattice. V. Orthorhombic Zr3 Co D6.9 with filled (Re3 B)-type structure", Journal of Alloys Compd. **296**, 312-316 (2000)

E: Cesium (0.4 %)

Formula sum Cs
 Entry number 96-901-1012
 Figure-of-Merit (FoM) 0.627116
 Total number of peaks 17
 Peaks in range 9
 Peaks matched 2
 Intensity scale factor 0.02
 Space group I m -3 m
 Crystal system cubic
 Unit cell a= 6.0670 Å
 I/|cor 24.37
 Calc. density 1.977 g/cm³
 Reference Barrett C. S., "X-ray study of the alkali metals at low temperatures Locality: synthetic Sample: at T = 78 K Note: lattice parameters are average of 6 values", Acta Crystallographica **9**, 671-677 (1956)

Search-Match

Settings

Reference database used COD-Inorg REV173445 2016.01.04
 Automatic zeropoint adaptation Yes
 Minimum figure-of-merit (FoM) 0.60
 2theta window for peak corr. 0.30 deg.
 Minimum rel. int. for peak corr. 1
 Parameter/influence 2theta 0.50
 Parameter/influence intensities 0.50
 Parameter multiple/single phase(s) 0.50

Peak List

No.	2theta [°]	d [Å]	I/I0	FWHM	Matched
1	19.94	4.4483	15.75	0.3894	C
2	20.16	4.4019	15.40	0.3894	
3	20.65	4.2978	14.33	0.3894	E
4	32.44	2.7577	83.02	0.3894	A,C,D
5	34.69	2.5841	26.41	0.3894	B
6	35.47	2.5289	1000.00	0.3894	AB
7	36.25	2.4758	28.89	0.3894	B,D,E
8	38.69	2.3256	998.62	0.3894	A
9	46.21	1.9631	20.42	0.3894	A,C
10	48.77	1.8657	241.99	0.3894	A
11	50.33	1.8115	32.67	0.3894	
12	53.37	1.7154	74.44	0.3894	A
13	58.19	1.5842	112.02	0.3894	A
14	61.49	1.5068	163.97	0.3894	A,C
15	66.16	1.4113	174.03	0.3894	AB
16	67.94	1.3787	168.98	0.3894	A,C

Rietveld Refinement using FullProf

Calculation was not run or did not converge.

Integrated Profile Areas

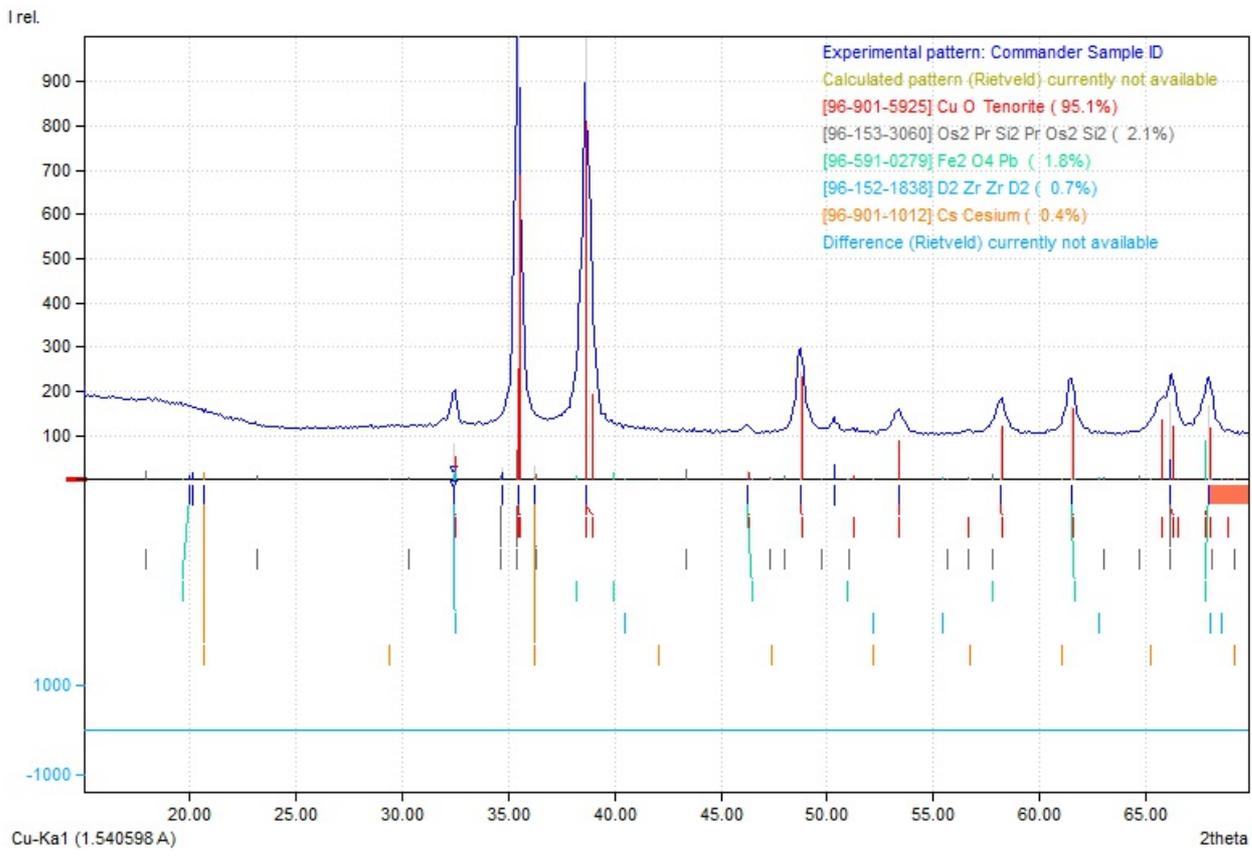
Based on calculated profile

Profile area	Counts	Amount
Overall diffraction profile	5245520	100.00%
Background radiation	4263279	81.27%
Diffraction peaks	982240	18.73%
Peak area belonging to selected phases	689925	13.15%
Peak area of phase A (Tenorite)	606416	11.56%
Peak area of phase B (Pr Os2 Si2)	40609	0.77%
Peak area of phase C (Fe2 O4 Pb)	27304	0.52%
Peak area of phase D (Zr D2)	8142	0.16%
Peak area of phase E (Cesium)	7455	0.14%
Unidentified peak area	337998	6.44%

Peak Residuals

Peak data	Counts	Amount
Overall peak intensity	60842	100.00%
Peak intensity belonging to selected phases	58079	95.46%
Unidentified peak intensity	2763	4.54%

Diffraction Pattern Graphics



Match! Copyright © 2003-2016 CRYSTAL IMPACT, Bonn, Germany

Match! Phase Analysis Report

Sample: Commander Sample ID

Sample Data

File name ZnO.raw
File path C:/Users/AMI PRO/Downloads
Data collected 05/22/18 10:28:02
Data range 14.861° - 69.675°
Number of points 564
Step size 0.097
Rietveld refinement converged No
Alpha2 subtracted Yes
Background subtr. No
Data smoothed No
2theta correction -0.14°
Radiation X-rays
Wavelength 1.540598 Å

Matched Phases

Index	Amount (%)	Name	Formula sum
A	66.0	W2Al28-2W12	Al14 O112.83 W13
B	29.2	Zincite	O Zn
C	3.1	Zirconium Oxide tetragonal	O1.985 Y0.03 Zr0.97
D	0.8	Sr8 Ca Re3 Cu4 O24	Ca Cu4 O24 Re3 Sr8
E	0.6		Ni Si2
F	0.2	calcium_zirconium_tantalum_oxide	Ca7 O36 Ta6 Zr7
G	0.1	Ga2 Pu	Ga2 Pu
	23.9	Unidentified peak area	

A: W2Al28-2W12 (66.0 %)

Formula sum Al14 O112.83 W13
Entry number 96-431-3826
Figure-of-Merit (FoM) 0.795207
Total number of peaks 494
Peaks in range 6
Peaks matched 5
Intensity scale factor 3.55
Space group P 1 21/c 1
Crystal system monoclinic
Unit cell a= 15.9154 Å b= 16.2032 Å c= 44.4910 Å β= 98.019 °
I/lcor 10.60
Calc. density 2.673 g/cm³
Color Colorless
Reference Jung Ho Son, Young-Uk Kwon, Oc Hee Han, "New Ionic Crystals of Oppositely Charged Cluster Ions and Their Characterization", Inorganic Chemistry **42**, 4153-4159 (2003)

B: Zincite (29.2 %)

Formula sum O Zn
Entry number 96-900-4180
Figure-of-Merit (FoM) 0.986149
Total number of peaks 16
Peaks in range 9
Peaks matched 9
Intensity scale factor 1.01
Space group P 63 m c
Crystal system hexagonal
Unit cell a= 3.2533 Å c= 5.2073 Å
I/lcor 6.84
Calc. density 5.663 g/cm³
Reference Kihara K., Donnay G., "Anharmonic thermal vibrations in ZnO Model: 2-c, at T = 473 K", The Canadian Mineralogist **23**, 647-654 (1985)

C: Zirconium Oxide tetragonal (3.1 %)

Formula sum O1.985 Y0.03 Zr0.97
Entry number 96-230-0298
Figure-of-Merit (FoM) 0.597914
Total number of peaks 7
Peaks in range 3
Peaks matched 2
Intensity scale factor 0.02
Space group P 42/n m c
Crystal system tetragonal
Unit cell a= 3.6244 Å c= 5.1560 Å
I/lcor 1.31
Calc. density 3.805 g/cm³
Reference Suzuki-Muresan T., Deniard P., Gautron E., Petr?cek V., Jobic S., Grambow B., "Minimization of absorption contrast for accurate amorphous phase quantification: application to ZrO~2~ nanoparticles", Journal of Applied Crystallography **43(5 Part 1)**, 1092-1099 (2010)

D: Sr8 Ca Re3 Cu4 O24 (0.8 %)

Formula sum Ca Cu4 O24 Re3 Sr8
Entry number 96-153-3521
Figure-of-Merit (FoM) 0.803131
Total number of peaks 53
Peaks in range 23
Peaks matched 4
Intensity scale factor 0.06

Space group P m -3 m
 Crystal system cubic
 Unit cell a= 7.9710 Å
 I/lcor 14.33
 Calc. density 6.352 g/cm³
 Reference Takayama-Muromachi E., Drezon T., Isobe M., Kimoto K., Matsui Y., Zhigadlo N.D., Kita E., "New ferromagnets of Sr₈ ARe₃ Cu₄ O₂₄ (A= Sr, Ca) with an ordered perovskite structure", Journal of Solid State Chemistry **175**, 366-371 (2003)

E: Ni Si₂ (0.6 %)

Formula sum Ni Si₂
 Entry number 96-900-9025
 Figure-of-Merit (FoM) 0.706535
 Total number of peaks 16
 Peaks in range 4
 Peaks matched 2
 Intensity scale factor 0.02
 Space group F m -3 m
 Crystal system cubic
 Unit cell a= 5.3950 Å
 I/lcor 6.74
 Calc. density 4.858 g/cm³
 Reference Wyckoff R. W. G., "Second edition. Interscience Publishers, New York, New York Fluorite structure", Crystal Structures **1**, 239-444 (1963)

F:

calcium_zirconium_tantalum_oxide (0.2 %)

Formula sum Ca₇ O₃₆ Ta₆ Zr₇
 Entry number 96-200-3174
 Figure-of-Merit (FoM) 0.567954
 Total number of peaks 134
 Peaks in range 84
 Peaks matched 8
 Intensity scale factor 0.01
 Space group F d d
 Crystal system orthorhombic
 Unit cell a= 36.3940 Å b= 7.3674 Å c= 31.0060 Å
 I/lcor 7.25
 Calc. density 6.185 g/cm³
 Color white
 Reference Schmid Siegbert, Thompson John G., Withers Ray L., Ling Christopher D., Ishizawa Nobuo, Kishimoto Shunji, "The crystal structure of Ca₇~Zr₇~Ta₆~O₃₆~ refined using synchrotron-radiation data", Acta Crystallographica Section B **55(3)**, 313-320 (1999)

G: Ga₂ Pu (0.1 %)

Formula sum Ga₂ Pu
 Entry number 96-152-3538
 Figure-of-Merit (FoM) 0.648390
 Total number of peaks 25
 Peaks in range 11
 Peaks matched 2
 Intensity scale factor 0.01
 Space group P 6/m m m
 Crystal system hexagonal
 Unit cell a= 4.2480 Å c= 4.1200 Å
 I/lcor 24.93
 Calc. density 9.887 g/cm³
 Reference Ellinger F.H., Land C.C., Struebing V.O., "The plutonium-gallium system", Journal of Nuclear Materials **12**, 226-236 (1964)

Search-Match

Settings

Reference database used COD-Inorg REV173445 2016.01.04
 Automatic zeropoint adaptation Yes
 Minimum figure-of-merit (FoM) 0.60
 2theta window for peak corr. 0.30 deg.
 Minimum rel. int. for peak corr. 1
 Parameter/influence 2theta 0.50
 Parameter/influence intensities 0.50
 Parameter multiple/single phase(s) 0.50

Peak List

No.	2theta [°]	d [Å]	I/I ₀	FWHM	Matched
1	30.93	2.8886	10.29	0.1947	A
2	31.75	2.8163	578.52	0.1947	B,D,F
3	32.61	2.7437	10.97	0.1947	F,G
4	34.39	2.6053	405.13	0.1947	B,F
5	36.23	2.4777	1000.00	0.1947	B,F
6	47.50	1.9125	233.16	0.1947	B,E
7	50.28	1.8131	18.96	0.1947	C
8	56.54	1.6264	370.27	0.1947	B,D,E
9	62.79	1.4787	312.23	0.1947	B,C,D,G
10	66.31	1.4085	49.14	0.1947	B,D
11	67.88	1.3796	261.70	0.1947	B
12	69.02	1.3597	131.14	0.1947	B

Rietveld Refinement using FullProf

Calculation was not run or did not converge.

Integrated Profile Areas

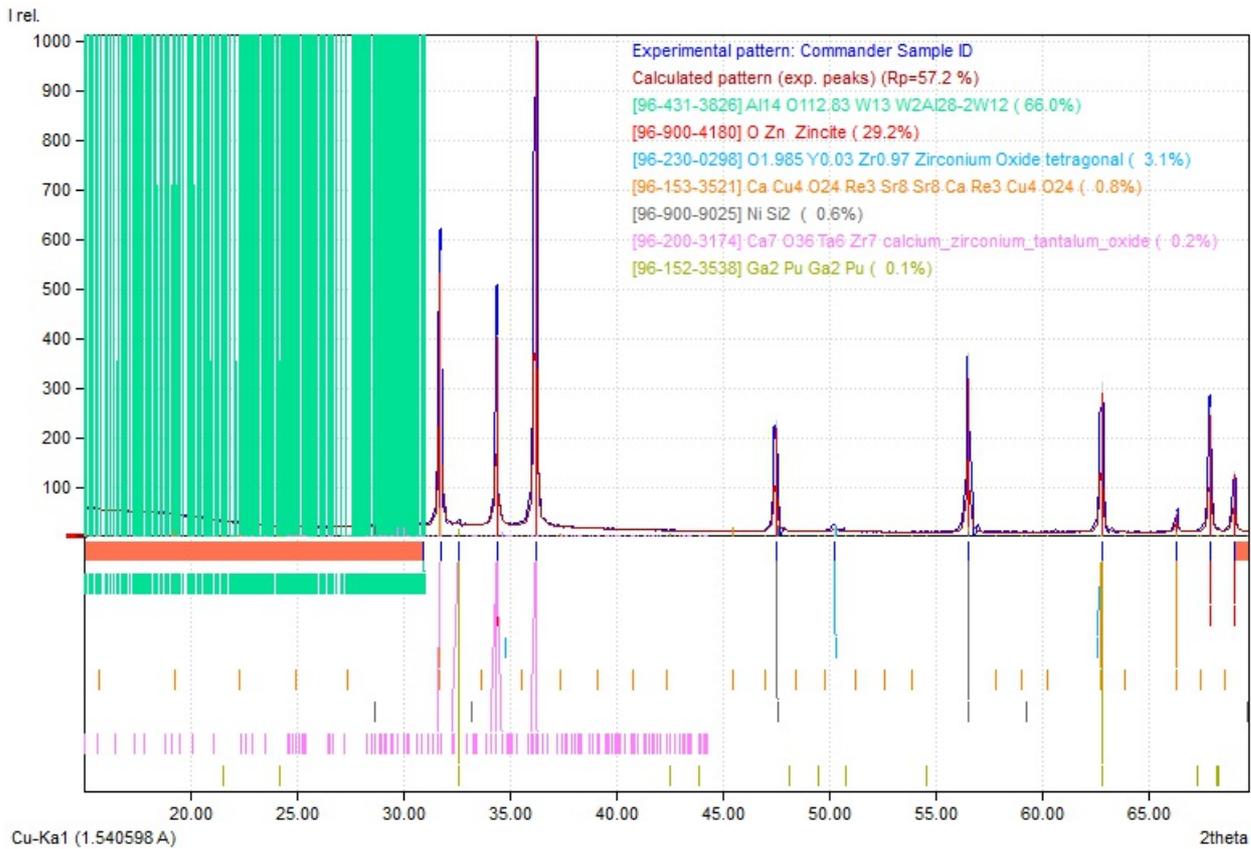
Based on calculated profile

Profile area	Counts	Amount
Overall diffraction profile	2547064	100.00%
Background radiation	1454739	57.11%
Diffraction peaks	1092326	42.89%
Peak area belonging to selected phases	1080398	42.42%
Peak area of phase A (W2Al28-2W12)	579542	22.75%
Peak area of phase B (Zincite)	463750	18.21%
Peak area of phase C (Zirconium Oxide tetragonal)	3635	0.14%
Peak area of phase D (Sr8 Ca Re3 Cu4 O24)	20896	0.82%
Peak area of phase E (Ni Si2)	5413	0.21%
Peak area of phase F (calcium_zirconium_tantalum_oxide)	2439	0.10%
Peak area of phase G (Ga2 Pu)	4723	0.19%
Unidentified peak area	607689	23.86%

Peak Residuals

Peak data	Counts	Amount
Overall peak intensity	48376	100.00%
Peak intensity belonging to selected phases	47420	98.02%
Unidentified peak intensity	956	1.98%

Diffraction Pattern Graphics



4. Le calcul :

4.1. Le calcul du poids de l'adjuvant pour la préparation des mortiers :

Masse ciment = 450g

$$\text{Eau / ciment (E/C)} = 0.5\% \implies E/450 = 0.5\% \implies E = 225\text{ml}$$

- Le rapport A/C est toujours 0.05% par rapport CMC/ZnO/CuO.

$$\text{Adjuvants / ciment (A/C)} = 0.05\% \implies A/450 = 0.05\% \implies A = 0.225\text{g}$$

$$\left\{ \begin{array}{l} \text{Masse CMC} = 0.225\text{g} \\ \text{Masse ZnO} = 0.225\text{g} \\ \text{Masse CuO} = 0.225\text{g} \end{array} \right.$$

- Le rapport A/C est toujours 0.05% par rapport le CMC et 0.1% par rapport le Nanoparticule CuO/Zn

$$\text{Adjuvants / ciment (A/C)} = 0.1\% \implies A/450 = 0.1\% \implies A = 0.45\text{g}$$

$$\left\{ \begin{array}{l} \text{Masse CMC} = 0.225\text{g} \\ \text{Masse ZnO} = 0.45\text{g} \\ \text{Masse CuO} = 0.45\text{g} \end{array} \right.$$

- Le rapport A/C est toujours 0.5% par rapport CMC et 0.1% par rapport la nanoparticule ZnO/CuO.

$$\text{Adjuvants / ciment (A/C)} = 0.5\% \implies A/450 = 0.5\% \implies A = 2.25\text{g}$$

$$\left\{ \begin{array}{l} \text{Masse CMC} = 2.25\text{g} \\ \text{Masse ZnO} = 0.45\text{g} \\ \text{Masse CuO} = 0.45\text{g} \end{array} \right.$$

Pour les mélanges (50%CuO/50%ZnO)

- Le rapport A/C est toujours 0.05% par rapport CMC/ZnO/CuO.

$$\begin{array}{ccc} 450\text{g} & \longrightarrow & 100\% \\ 0.225\text{g} & \longrightarrow & 0.05\% \end{array} \implies \begin{array}{ccc} 0.225\text{g} & \longrightarrow & 100\% \\ X & \longrightarrow & 50\% \end{array}$$

$$X = \text{Masse ZnO} = \text{Masse CuO} = 0.1125\text{g}$$

- Le rapport A/C est toujours 0.05% par rapport le CMC et 0.1% par rapport le Nanoparticule CuO/Zn

$$\begin{array}{l} 450\text{g} \longrightarrow 100\% \\ 0.45\text{g} \longrightarrow 0.1\% \end{array} \quad \rightleftharpoons \quad \begin{array}{l} 0.45\text{g} \longrightarrow 100\% \\ X \longrightarrow 50\% \end{array}$$

$$X = \text{Masse ZnO} = \text{Masse CuO} = 0.225\text{g}$$

- Le rapport A/C est toujours 0.5% par rapport CMC et 0.1% par rapport la nanoparticule ZnO/CuO.

$$\begin{array}{l} 450\text{g} \longrightarrow 100\% \\ 0.45\text{g} \longrightarrow 0.1\% \end{array} \quad \rightleftharpoons \quad \begin{array}{l} 0.45\text{g} \longrightarrow 100\% \\ X \longrightarrow 50\% \end{array}$$

$$X = \text{Masse ZnO} = \text{Masse CuO} = 0.225\text{g}$$

4.2. Le calcul du poids de l'adjuvant pour l'essai de la consistance :

Masse ciment = 500g

Détermination de %H₂O

$$\begin{array}{l} 500\text{g} \longrightarrow 100\% \\ V_{\text{H}_2\text{O}} \longrightarrow \text{H}_2\text{O} \% \end{array} \quad \rightleftharpoons \quad \text{H}_2\text{O}\% = \frac{V_{\text{H}_2\text{O}} \cdot 100\%}{500\text{g}}$$

Exemple :

$$\begin{array}{l} 500\text{g} \longrightarrow 100\% \\ 131.01\text{g} \longrightarrow \text{H}_2\text{O} \% \end{array} \quad \rightleftharpoons \quad \text{H}_2\text{O}\% = \frac{131.01 \cdot 100\%}{500\text{g}}$$

H₂O% = 26.2%

- Le rapport A/C est toujours 0.05% par rapport CMC/ZnO/CuO

	témoin	CMC	CMC+ZnO	CMC+CuO	CMC+ (CuO50%+ZnO50%)
Consistance (mm)	4	6	7	6	7
Vs (ml)	122	131.01	133.20	130	131.98
%H ₂ O	24.4	26.2	26.64	26	26.19

- Le rapport A/C est toujours 0.05% par rapport le CMC et 0.1% par rapport le nanoparticule CuO/ZnO

	témoin	CMC	CMC+ZnO	CMC+CuO	CMC+ (CuO50%+ZnO50%)
Consistance (mm)	4	6	7	6.5	7
Vs (ml)	122	131.01	134	126	130
%H ₂ O	24.4	26.2	26.8	25.2	26

- Le rapport A/C est toujours 0.5% par rapport CMC et 0.1% par rapport la nanoparticule ZnO/CuO.

	témoin	CMC
Consistance (mm)	4	7
Vs (ml)	122	173
%H ₂ O	24.4	34.6

4.3. Le calcul le diamètre moyen :

$$D_m = \frac{\sum xi di}{\sum xi} \quad \Rightarrow \quad x_i = \frac{Ni}{\sum Ni}$$

- **Le diamètre moyen du témoin**

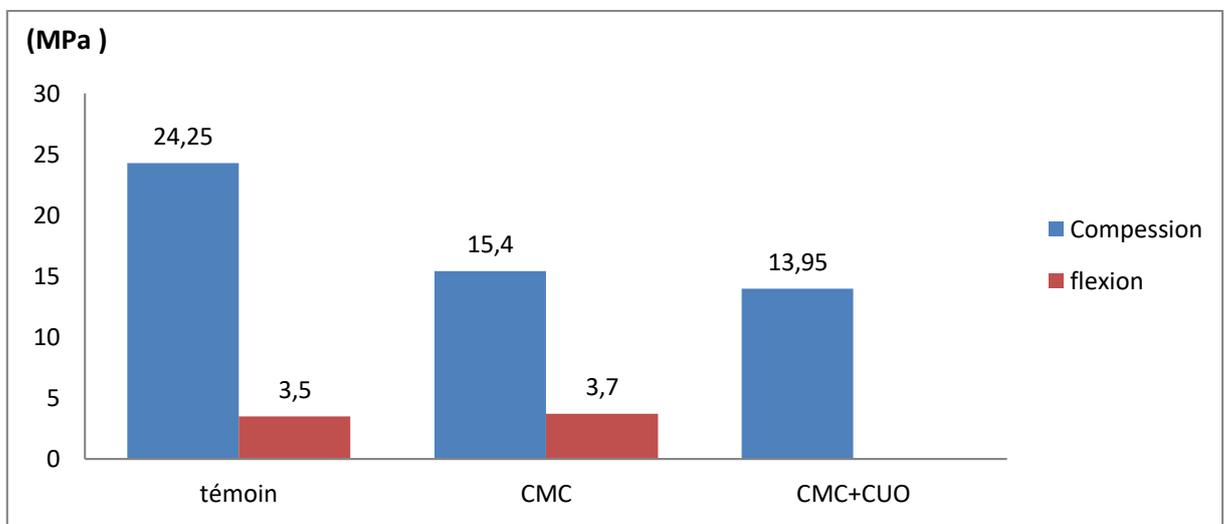
Taille (mm)	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
Nombre d'observation (Ni)	124	142	88	81	65	30	42	28	18	5	7	3

Intervalle de diamètre (mm)	Dimensions (mm) d_i	Fraction (%) x_i	Diamètre moyen (mm) D_m
$d_1 > 12$	12	0.474	0.663
$11 < d_2 < 12$	11.5	1.106	
$10 < d_3 < 11$	10.5	0.79	
$9 < d_4 < 10$	9.5	2.844	
$8 < d_5 < 9$	8.5	4.423	
$7 < d_6 < 8$	7.5	6.635	
$6 < d_7 < 7$	6.5	4.739	
$5 < d_8 < 6$	5.5	10.269	
$4 < d_9 < 5$	4.5	12.796	
$3 < d_{10} < 4$	3.5	13.902	
$2 < d_{11} < 3$	2.5	22.433	
$1 < d_{12} < 2$	1.5	19.589	
$d_{13} < 1$	0	0	

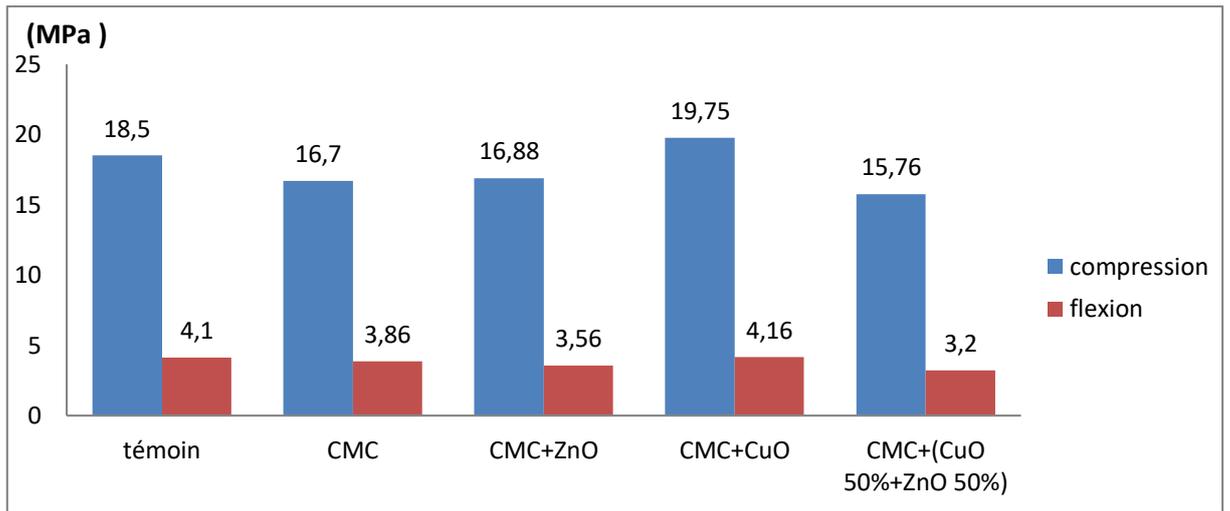
5. les résultats expérimentaux sont présentés dans les graphes ci-dessous :

5.1. Jeune âge :

➤ adjuvant comme poudre :

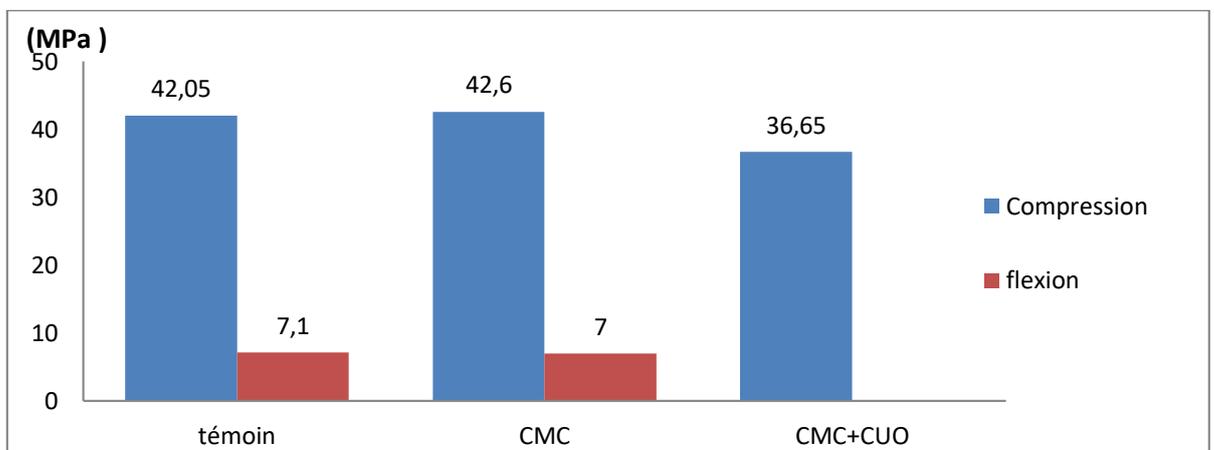


➤ adjuvante comme solution :

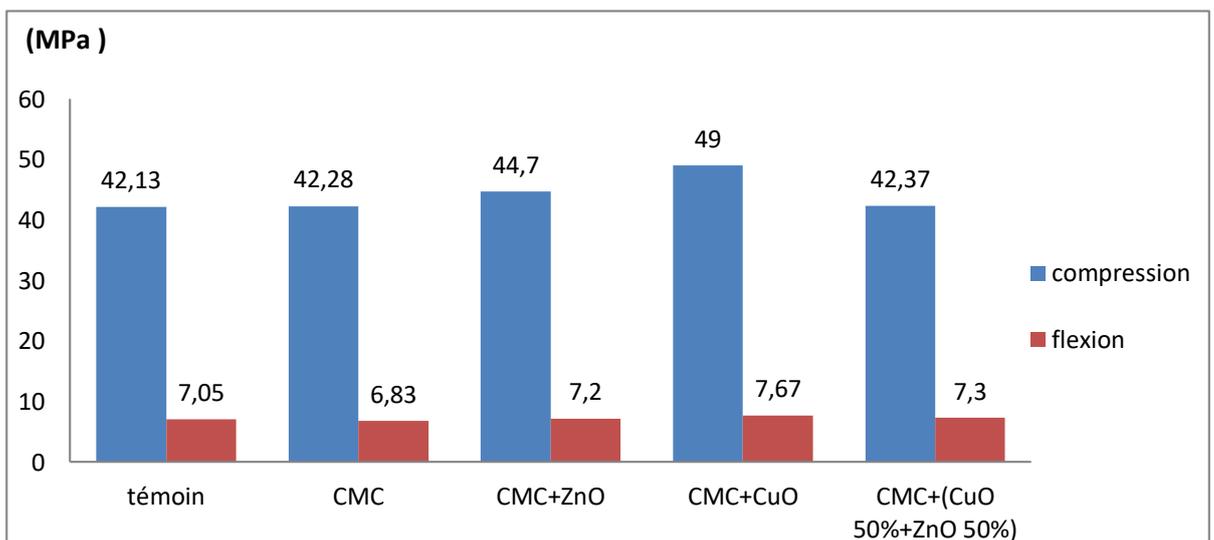


5.2. Long terme :

➤ adjuvant comme poudre :



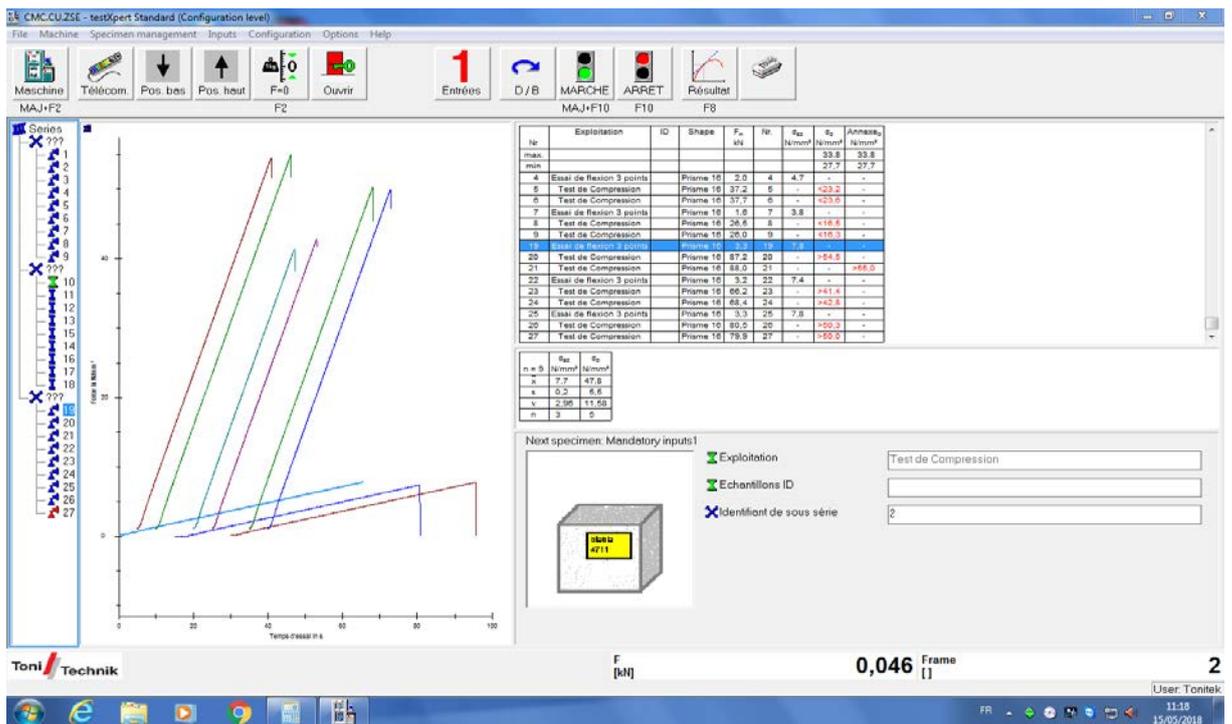
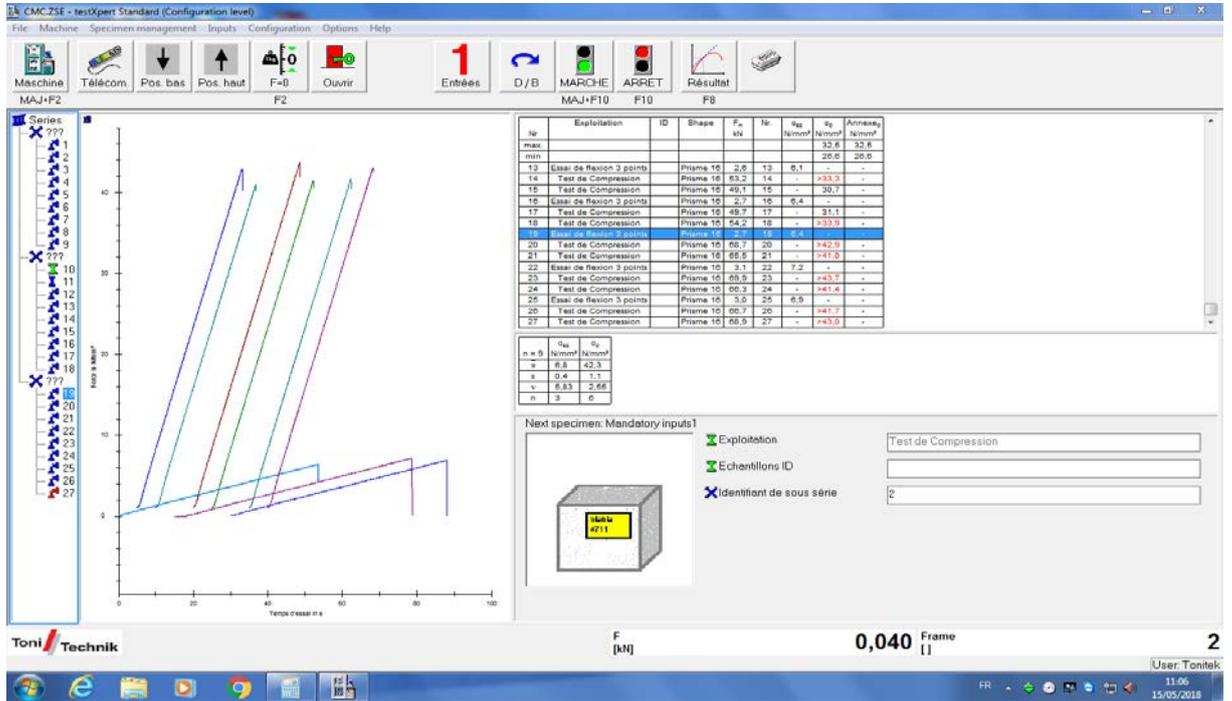
➤ adjuvant comme solution :



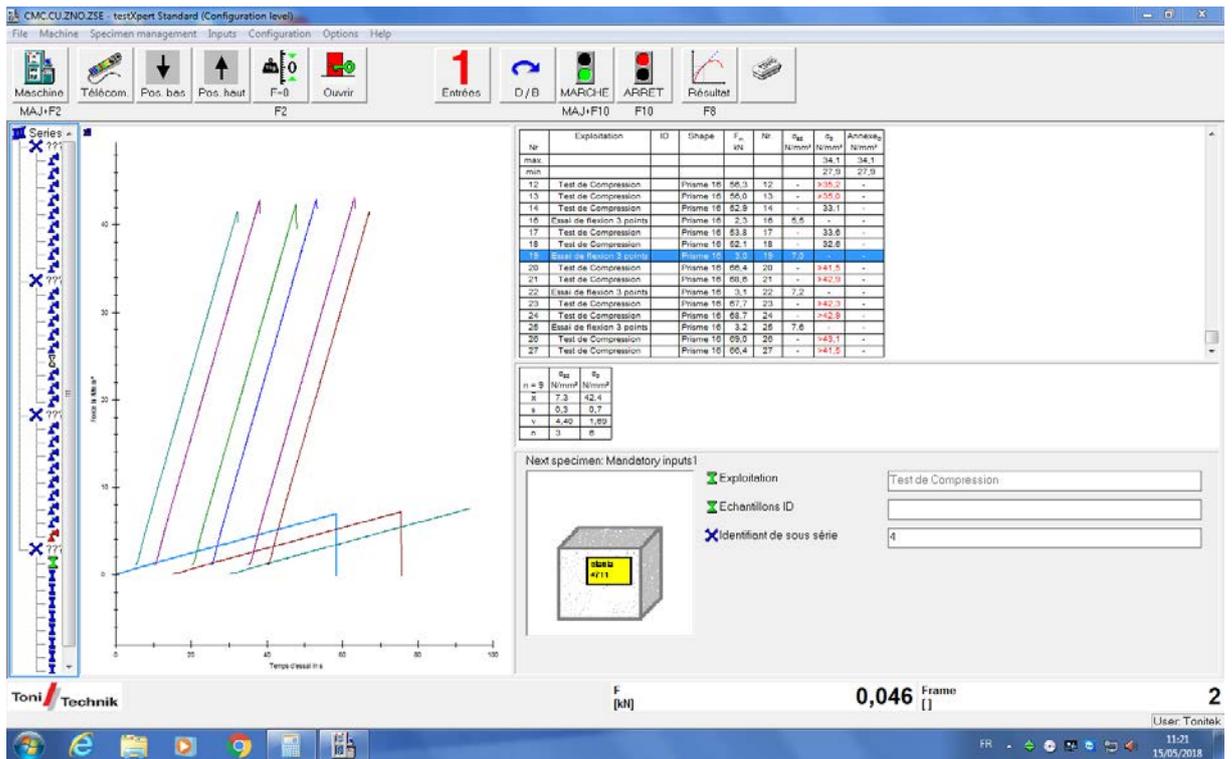
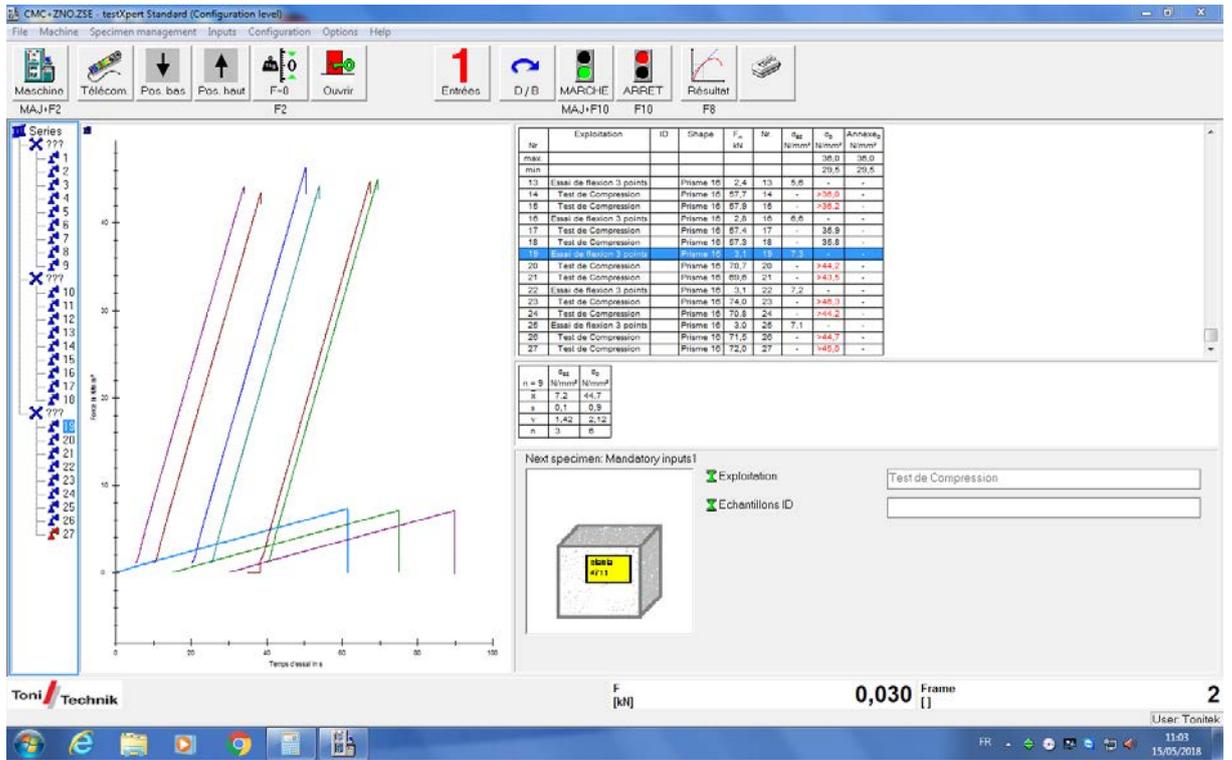
6. Les impressions écran de tous les essais de flexions et compressions :

L'appareil de flexion et de compression est intégré d'un logiciel Text Exert ou on peut archiver ou imprimé les résultats de la casse :

- Le rapport A/C est toujours 0.05% par rapport CMC/ZnO/CuO (Long terme) :

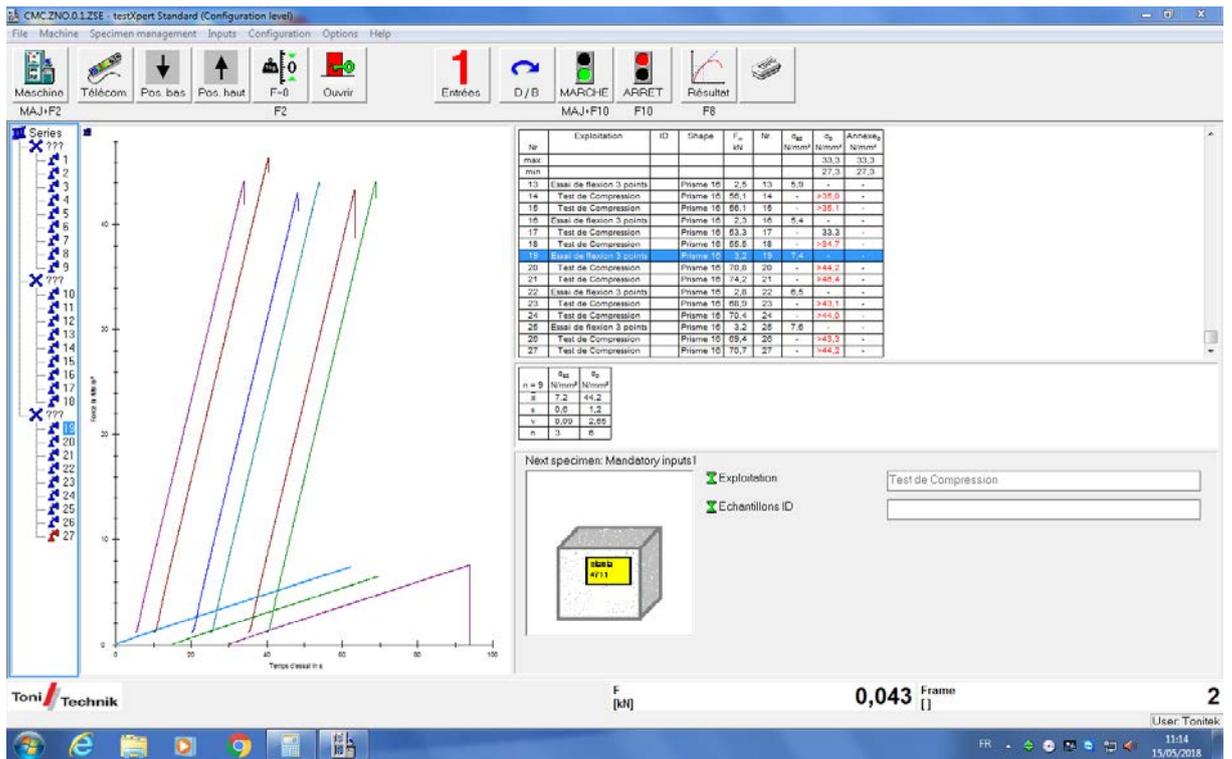
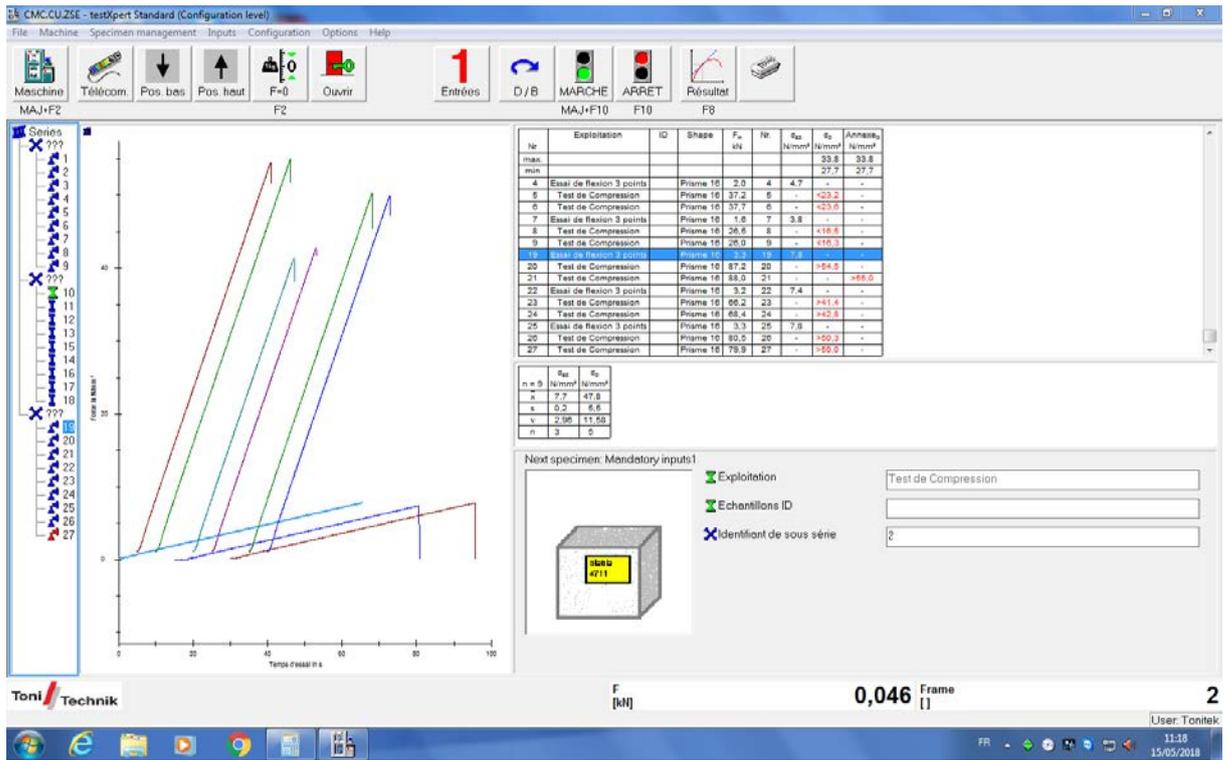


Annexe



Annexe

- Le rapport A/C est toujours 0.05% par rapport le CMC et 0.1% par rapport la nanoparticule CuO/ZnO



Annexe

CMC ZNO.CU.01.ZSE - testExpert Standard (Configuration level)

File Machine Specimen management Inputs Configuration Options Help

Maschine Télécom Pos. bas Pos. haut F=0 Ouvrir Entrées D/B MARCHÉ ARRÊT MAJ/F10 F10

Nr	Exploitation	ID	Shape	F _m kN	nr	R _m N/mm²	R _p N/mm²
19	Essai de flexion 3 points		Prisme 10	3,2	19	7,4	-
20	Test de Compression		Prisme 10	60,9	20	-	43,5
21	Test de Compression		Prisme 10	66,1	21	-	41,6
22	Essai de flexion 3 points		Prisme 10	3,0	22	0,9	-
23	Test de Compression		Prisme 10	65,8	23	-	41,1
24	Test de Compression		Prisme 10	66,0	24	-	40,6
25	Essai de flexion 3 points		Prisme 10	3,0	25	7,1	-
26	Test de Compression		Prisme 10	66,1	26	-	42,6
27	Test de Compression		Prisme 10	60,4	27	-	43,4

n	R _m N/mm²	R _p N/mm²
5	7,1	42,1
5	0,2	1,3
1	0,32	2,04
3	6	

Next specimen: Mandatory inputs

- Exploitation
- Echantillons ID
- Identifiant de sous série

Test de Compression

1

Toni Technik
ToniTROL: DOOR OPEN

-0,002 Frame 2

User: Tontak
10:52
20/05/2018