

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE
MINISTÈRE DE L'ENSEIGNEMENT SUPÉRIEUR ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE
UNIVERSITÉ 20 AOÛT 1955 SKIKDA
FACULTE DE TECHNOLOGIE
DÉPARTEMENT DE GÉNIE DES PROCÉDÉS



Mémoire

En vue de l'obtention du diplôme de

MASTER

Filière : Génie des procédés

Spécialité : Génie des Polymères

SYNTHÈSE ET CARACTÉRISATION D'UNE CHARGE INORGANIQUE À BASE DE C-S-H POUR POLYMÈRES

Soutenu le 26/06/2023

Réalisé par :

- Mallem Sara
 - Chaoui Boutina

Encadré par :

- Bouatrous Mehieddine

Année Universitaire 2022- 2023

كان الهدف من هذا العمل تصنيع مسحوق سيليكات الكالسيوم (C-S-H) الموجه للتطبيقات الصناعية كمواد مضافة في البوليمرات. حيث قمنا بتصنيع مسحوق C-S-H بطريقة بسيطة للغاية عبر استخدام الترسيب المائي. ومن ثم، تم الحصول على سيليكات الكالسيوم المميّهة (C-S-H) ذات النقاوة العالية. بعد ذلك، تم تحليل مسحوق C-S-H باستعمال SEM EDX ، TEM ، DRX.

Fr L'objectif de ce travail a été la synthèse d'une poudre de silicate de calcium (C-S-H) pour des applications industrielles comme charge dans les polymères. Nous avons synthétisé une poudre C-S-H avec une méthode très simple, en utilisant la précipitation aqueuse. D'où, un silicate de calcium hydraté (C-S-H) de haute pureté a été obtenu dans un premier temps. Par la suite, ce C-S-H a été caractérisé d'un point de vue physicochimique (DRX, TEM, SEM/EDX).

En The aim of this work was the synthesis of a calcium silicate hydrated powder (C-S-H) for industrial applications as polymer's filler. C-S-H powder were synthesized with a very simple method, using aqueous precipitation. Hence, a high purity calcium silicate hydrated (C-S-H) were obtained. Subsequently, this C-S-H were physiochemically characterized (DRX, TEM, SEM/EDX).

Remerciements

Tout d'abord, nous voudrions remercier dieu tout-puissant pour le pouvoir qu'il nous a conféré pour accomplir cette modeste œuvre.

Nous adressons nos sincères remerciements à monsieur BOUATROUS pour son aide précieuse, sa confiance et ses encouragements. Nous tenons remercier les membres du jury pour leur approbation et leur appréciation de notre modeste travail de recherche sans oublier de remercier chaleureusement tous les professeurs de génie des polymères qui y ont contribué par leurs enseignements et leurs encouragements durant toutes nos études à l'université du 20 août 1955 Skikda. Nous remercions tous ceux qui ont contribué de près ou de loin à la réalisation de ce travail.

Dédicace

Je dédie ce modeste travail à la plus tendre personne dans ma vie ; ma très chère maman "Fatima".

La lumière qui m'éclaire la vie et pour leur encouragement et leur soutien mon très cher père "Saad".

A mon cher frère : "Rami" A mes très chères sœurs Chadia et Nesrine

Aux chères puces, mes nièces Iline et Mayar.

A mon fiancé et futur partenaire de vie Ahmed.

Enfin, à tous ceux qui m'ont aidé de loin ou de près à mener à bien cette étude, je demande au seigneur Tout-Puissant de récompenser chacun avec la meilleure récompense dans ce monde et dans l'au-delà.

Boutaina.

Dédicace

Je me consacre tous mes humbles efforts :

À qui a planté en moi l'esprit de lutte et m'a appris à insister sur le succès.

À celui qui était une bougie qui a brûlé pour éclairer ma vie, et qui a donné sa vie pour nous et a eu mon aide et mon soutien pour le mot que je dis "cher père "

À la fontaine d'amour que je porte dans mon cœur et ma poitrine et la prunelle de mes yeux Oh une fleur qui a poussé des fissures de la roche ; ma " tendre mère ".

Peut dieu prolonge leur vie et fais d'eux des modèles dans ma vie.

À ceux qui sont mon soutien, ma consolation et la source de mon cœur, mes frères :

Rida, Yacine, Linda.

À l'âme de mon cœur, ma nièce : sirine.

À tous ceux qui m'ont aidé de près ou de loin à terminer cette étude, je demande au Seigneur Tout-Puissant de récompenser chacun avec la meilleure récompense dans ce monde et dans l'au-delà.

SARRA.

Sommaire

<i>Résumé</i>	I
<i>Remerciements</i>	II
<i>Dédicaces</i>	III
<i>Sommaire</i>	V
<i>Liste de figures</i>	VII
<i>Liste de tableaux</i>	VIII
<i>Introduction générale</i>	1
<u>Chapitre I : Généralités sur les polymères</u>	
<i>I.1 Introduction</i>	2
<i>I.2. Définition des polymères.</i>	2
<i>I.3. Degré de polymérisation</i>	3
<i>I.4. Masse molaire</i>	3
<i>I.5. Classification des polymères</i>	4
<i>I.5.1 Selon l'origine</i>	4
<i>I.5.2 Selon la structure des polymères</i>	4
<i>I.5.3. Selon le comportement thermique</i>	4
<i>I. 6. Mode d'élaboration des polymères</i>	6
<i>I. 6.1. Polymérisation</i>	6
<i>I.7. Mode de transformation des polymères thermoplastiques</i>	7
<i>I.7. 1. Extrusion des thermoplastiques</i>	7
<i>I.7.2. Injection des thermoplastiques</i>	9
<i>I.7.3 Calandrage des thermoplastes</i>	10
<i>I.7.4. Thermoformage des thermoplastiques</i>	11
<i>I.8. Les renforts (charges) des polymères</i>	11
<i>I.8.1 Polymère renforcé en verre</i>	13
<i>I.8.2. Polymère renforcé en carbone</i>	13
<i>I.8.3 Polymères renforcés en carbone de calcium (CaCo3)</i>	14
<i>I.8.4 Polymères renforcés en talc</i>	14
<i>I.8.5. Polymères renforcés en mica</i>	14
<u>Chapitre II : Matériau de l'étude</u>	
<i>II.1. Silicates de calcium hydraté (C-S-H)</i>	19
<i>II.1.1. Généralités</i>	19
<i>II.2. Synthèse des C-S-H</i>	20
<i>II.3. Microstructure des C-S-H</i>	21
<i>II .4. Structure des lamelles de C-S-H</i>	23
<i>II.4.1 Unités structurales de base</i>	23
<i>II. 4.2. Feuillet de tobermorite : un feuillet de C-S-H idéal</i>	24
<i>II.4.3. Trois modèles de feuillets pour les C-S-H réels</i>	26
<i>II.5. Paramètres inconnus dans la structure des C-S-H</i>	30
<u>Chapitre III : Synthèse du C-S-H</u>	
<i>III. 1. Mode opératoire</i>	36
<i>III.2 Inventaire</i>	36

Sommaire

<i>III.3 Déroulement du protocole de la méthode</i>	38
<i>III.3.1 Mise en solution des réactifs</i>	38
<i>III.3.2 Synthèse</i>	39
<i>III.3.3 Maturation du produit</i>	40
<i>III.3.4 Filtration de la poudre synthétisée via le système de Büchner</i>	40
<i>III.3.5 Elimination des sels et résidus par lavage</i>	42
<i>III.3.6 Séchage et stockage des poudres</i>	43
<u>Chapitre IV : Techniques de caractérisations structurales</u>	
<i>IV.1. Diffraction des Rayons X (DRX)</i>	45
<i>IV.1.1. Principe</i>	45
<i>IV.1.2 Mesure et appareillage</i>	46
<i>IV.1.3 Identification structurale</i>	47
<i>IV.1.4 Indexation et détermination des paramètres de maille</i>	48
<i>IV.1.5. Taille des cristallites</i>	48
<i>IV.2. Microscopie Électronique à Balayage (MEB)</i>	49
<i>IV.2.1. Principe du MEB</i>	49
<i>IV.2.2. Appareillage et préparation des échantillons</i>	50
<i>IV.3. Microscopie Électronique en Transmission (TEM)</i>	51
<i>IV.4. Préparation des échantillons</i>	51
<u>Chapitre V : Discussion des résultats</u>	
<i>V.1.1 Diffraction des rayons X DRX</i>	56
<i>V.1.2 Analyses morphologiques : observations microscopiques</i>	58
<i>V.1.3 Observation par Microscope Electronique à Balayage (SEM)</i>	59
<i>V.1.4 Analyse élémentaire semi quantitative par spectroscopie EDS</i>	60

Liste des figures

	Page
Figure I.1 : Produit à base polymères naturels	2
Figure I.2 : Plaque de thermoplastique et Quelques produit	5
Figure I.3 : Quelques objets thermodurcissables	5
Figure I.4 : Quelques objets sont des élastomères	6
Figure I.5 : Ligne d'extrusion (photo internet)	8
Figure I.6 : Procédé de soufflage de gaine	8
Figure I.7 : Machine d'injection(a) schéma de la machine b) photo d'une machine d'injection)	9
Figure I.8 : Pièce finale à partir d'un thermoplastique	10
Figure I.9 : Machine à calandrage : a) Schéma représentant le principe de calandrage, b) Schéma d'une ligne complète de calandrage (photos internet)	10
Figure I.10 : Cycle de thermoformage	11
Figure II.1 : Rapport Ca/Si dans les C-S-H en fonction de la concentration d'équilibre en Ca^{2+} dans la solution.	19
Figure II.2 : Diffractogramme X d'un C-S-H de Ca/Si=0,83 obtenu par réaction pouzzolanique	21
Figure II.3 : Structure des C-S-H sur différentes échelles d'observation	22
Figure II.4 : Modèle de chaîne de tétraèdres de silicium dans les C-S-H	22
Figure II.5 : Modèle d'agencement en double couche des pseudo-octaèdres de calcium dans les C-S-H, l'axe [010] étant normal au plan	23
Figure II.6 : Feuillet et maille idéaux de C-S-H, vue selon l'axe [010] à gauche, et [100] à droite	23
Figure II.7 : Schéma et dénombrement des atomes d'un feuillet tobermoritique, feuillet modèle Pour les C-S-H	24
Figure II.8 : Rotation d'un tétraèdre pontant dans une chaîne de C-S-H. Les sites hydroxylés sont représentés par une sphère	29
Figure III.1 : Les réactifs utilisés lors de ce travail	36
Figure III.2 : Equipements utilisés	37
Figure III.3 : Equipements utilisés	38
Figure III.4 : L'entonnoir Büchner b) pH-mètre c) pâte de C-S-H brute	41
Figure III.5 : a) poudre C-S-H après séchage b) échantillon témoins du milieu réactionnel	42
Figure III.6 : a) procédure de séchage dans l'étuve b) C-S-H après séchage	43
Figure IV.1 : Principe du diffractomètre de poudre dans la géométrie de Bragg-Brentano	45
Figure IV.2 : Photographie du diffractomètre Panalytical X'Pert PRO MPD utilisé pour l'enregistrement des diagrammes RX.	46
Figure IV.3 : Schéma de principe du microscope électronique à balayage	49
Figure IV.4 : Chambre de métallisation sous vide Quorum model Q150T ES	51
Figure IV.5 : Grille Chambre de métallisation sous vide Quorum model Q150T ESs en cuivre pour TEM (a) Grilles en cuivre pour TEM (b) Grille sur les portes échantillons TEM	52
Figure IV.6 : Microscopie électronique en transmission (Tecnai 10 TEM)	52
Figure IV.7 : Microscopie électronique à balayage JEOL JSM 7400F	53
Figure IV.8 : Schéma de la colonne d'un microscope électronique en transmission	53
Figure V.1 : le diffractogramme (XRD) du produit	55
Figure V.2 : Images TEM montrant le C-S-H du départ	58
Figure V.3 : Images SEM montrant le C-S-H du départ	59
Figure V.4 : Spectre EDS d'un point sélectionné (C-S-H de départ)	61
Figure V.5 : Cartographie élémentaire EDS d'une zone (C-S-H du départ)	62

Liste des tableaux

	<i>Page</i>
<i>Tableau I.1 : Classification des charges</i>	<i>12</i>
<i>Tableau I.2 : Charges les plus utilisées</i>	<i>12</i>
<i>Tableau II.1 : Composition moyenne des ciments Portland</i>	<i>18</i>
<i>Tableau II.2 : Evolution de la structure des chaînes de silicium des C-S-H en fonction de leur rapport Ca/Si, d'après Cong et Kirk Patrick</i>	<i>28</i>
<i>Tableau III.1 : Résultat d'analyse du Silicate de sodium liquide</i>	<i>35</i>

L'ajout de particules céramiques peut se faire en mélangeant des poudres céramiques avec la résine polymère avant la polymérisation ou en dispersant les particules dans la matrice polymère fondue lors de la transformation. Cela peut renforcer la résistance à la traction, la rigidité et la résistance à l'usure du matériau.

L'incorporation de fibres céramiques, comme les fibres de carbone ou les fibres de verre, peut également renforcer les polymères. Les fibres céramiques sont souvent utilisées comme renforts dans les composites polymères renforcés de fibres (PRF), offrant une résistance élevée et une rigidité accrue.

Enfin, l'application de revêtements céramiques sur la surface des polymères peut améliorer leur résistance à l'abrasion, à la corrosion et à la chaleur. Les revêtements céramiques peuvent être déposés par des techniques telles que le dépôt chimique en phase vapeur (CVD) ou le dépôt physique en phase vapeur (PVD).

Ces techniques d'ajout de renforts céramiques aux polymères dépendent des propriétés souhaitées du matériau final et des méthodes de fabrication disponibles. Il est recommandé de consulter des spécialistes des matériaux ou de se référer à la littérature technique spécialisée pour des informations plus détaillées sur les méthodes spécifiques appropriées à votre application.

L'ajout de particules céramiques telles que l'alumine, le nitrure de silicium, le carbure de silicium ou le silicate de calcium peut augmenter la résistance à la traction, la rigidité et la résistance à la chaleur des polymères. Ces particules céramiques agissent comme des renforts dispersés dans la matrice polymère, fournissant une résistance supplémentaire et une meilleure résistance à l'usure.

Il existe plusieurs méthodes pour incorporer les particules céramiques dans les polymères. Parmi les techniques courantes, on peut citer le mélange à l'état fondu, l'extrusion, le moulage par injection et l'imprégnation de fibres céramiques dans les polymères. Il convient de noter que les propriétés et le comportement des composites polymère-céramique dépendent de nombreux facteurs, tels que la nature des particules céramiques, leur distribution dans la matrice polymère, ainsi que les conditions de traitement et les proportions utilisées.

Le C-S-H (calcium silicate hydrate) est un additif couramment utilisé dans les polymères pour améliorer certaines propriétés spécifiques. Le C-S-H est un hydrate de silicate de calcium, qui est le principal composant responsable de la force et de la stabilité des ciments hydratés, tels que le ciment Portland.

L'ajout de C-S-H aux polymères peut apporter plusieurs avantages. Tout d'abord, il peut renforcer les propriétés mécaniques des polymères, notamment la résistance à la traction, la rigidité et la dureté. Le C-S-H peut également contribuer à améliorer la résistance à l'usure et à la dégradation thermique des polymères. De plus, le C-S-H peut agir comme un agent de renforcement et d'amélioration des propriétés de barrière. Il peut aider à réduire la perméabilité aux gaz et aux liquides, ce qui peut être bénéfique dans des applications où l'étanchéité ou la résistance aux agents chimiques est importante. L'incorporation du C-S-H dans les polymères peuvent se faire par différentes méthodes, telles que le mélange à l'état fondu, l'extrusion ou l'imprégnation dans une matrice polymère.

Il est important de noter que l'effet et les performances du C-S-H dépendent de plusieurs facteurs, tels que la quantité ajoutée, la distribution et la dispersion des particules de C-S-H dans la matrice polymère, ainsi que les interactions entre le C-S-H et le polymère de base.

Dans ce travail, nous avons élaborés une poudre de C-S-H par la méthode de la précipitation en milieux aqueux. C'est une méthode courante pour obtenir du C-S-H en laboratoire. Elle est basée généralement sur la réaction entre une source de silice (telle que le dioxyde de silicium ou les silicates de sodium) et une source de calcium (telle que l'hydroxyde de calcium ou le chlorure de calcium) en présence d'eau. En générale une telle précipitation se déroule en cinq étapes :

1. *Préparation des solutions : Dissolvez la source de silice (par exemple, le dioxyde de silicium colloïdal ou le silicate de sodium) et la source de calcium (par exemple, l'hydroxyde de calcium) dans de l'eau pour obtenir des solutions.*
2. *Mélange des solutions : Mélangez les solutions de silice et de calcium dans les proportions appropriées. La réaction entre la silice et le calcium se produira dans le milieu aqueux.*
3. *Agitation et vieillissement : Agitez le mélange pour favoriser la réaction entre les ions silicate et les ions calcium. Ensuite, laissez le mélange vieillir pendant une période spécifique pour permettre la formation du C-S-H. La température et le pH peuvent également influencer le processus de précipitation.*
4. *Filtration et lavage : Une fois que le C-S-H s'est précipité, il peut être récupéré en filtrant la suspension. Assurez-vous de laver soigneusement le C-S-H pour éliminer les impuretés et les ions indésirables.*
5. *Séchage : Après le lavage, le C-S-H peut être séché à basse température pour obtenir la poudre finale.*

Il est important de noter que les conditions spécifiques de la précipitation aqueuse, telles que le rapport Si/Ca, la concentration des solutions, la température et le pH, peuvent influencer les caractéristiques du C-S-H obtenu, telles que la composition chimique, la structure et la surface spécifique. Des ajustements appropriés peuvent être nécessaires en fonction des exigences spécifiques de l'application du C-S-H dans les polymères.

I.1 Introduction

Depuis des siècles, nous utilisons les polymères naturels, tirés des végétaux et des animaux, tels que le bois (*Figure I.1*), le caoutchouc, le coton, la laine, le cuir et la soie ainsi que les protéines, les enzymes, les amidons et la cellulose qui jouent un rôle important dans les processus biologiques et physiologiques des végétaux des animaux. Les outils de la recherche scientifique moderne ont permis de déterminer la structure moléculaire de ce groupe de matériaux et de mettre au point de nombreux polymères synthétisés à partir de petites molécules organiques.

Les polymères représentent une classe de matériaux de plus en plus importante. Ils concurrencent les matériaux traditionnels, métaux et matériaux minéraux, grâce à :

- Leur faible densité alliée à des propriétés thermomécaniques de plus en plus élaborées ;
- Leur faible coût de production ;
- Leurs propriétés très spécifiques (cas des polymères fonctionnels) ;
- Leur possibilité de recyclage, au moins en ce qui concerne les matières thermoplastiques [1].



Figure I.1 : Produit à base polymères naturels [1].

I. 2. Définition d'un polymère :

Le mot « polymère » vient du grec « poly » signifiant plusieurs et « meros » parties ou unités. En effet, un matériau macromoléculaire ou polymère est constitué de longues chaînes d'unités de répétition toutes les mêmes (homopolymère) ou de nature différente (copolymère). La cohésion des atomes sur une même chaîne est assurée par une liaison chimique forte, tandis que les liaisons inter chaîne sont plus faibles. La présence de liaisons faibles et fortes apporte aux matériaux polymères des propriétés physicochimiques particulières [2].

I.3. Degré de polymérisation :

C'est le nombre de motif ou répétition présent dans la macromolécule. Le degré de polymérisation a pour formule :

$$n = \frac{M}{M_0}$$

Avec :

- n : Degré de polymérisation ;
- M : masse molaire du polymère ;
- M_0 : masse molaire du monomère.

Remarque :

n dépend de plusieurs facteurs tel que : température, pression, nature de catalyseur (Acide ou base), quantité des catalyseurs, la pureté des monomères.

Un polymère ne présente jamais un seul degré de polymérisation (un mélange) :

- ✓ Si son degré de polymérisation est peu dispersé autour de n : c'est un polymère homogène, si son degré de polymérisation est très dispersé autour de n : c'est un polymère hétérogène.

Les caractéristiques du polymère dépendent de n . [3]

I.4. Masse molaire :

Les polymères à très longues chaînes ont une masse molaire extrêmement élevée (de l'ordre de 10^5 à 10^7 g/mole). Durant la polymérisation, les macromolécules synthétisées à partir de molécules plus petites forment des chaînes dont la longueur et la masse molaire sont variables. C'est pourquoi on donne généralement la masse molaire moyenne, que l'on détermine en mesurant diverses propriétés physiques telles que la viscosité.

On définit la masse molaire moyenne de plusieurs façons.

Pour obtenir la masse molaire moyenne en nombre = \bar{M}_n , on répartit les chaînes une série de plages de masse molaire, puis on détermine la proportion numérique des chaînes faisant partie de chaque plage.

L'expression mathématique de la masse molaire moyenne en nombre est donnée par la formule : $\bar{M}_n = \sum X_i M_i$ (I.1) [4].

Avec :

\bar{M}_n : Masse molaire en nombre.

M_i : Masse molaire moyenne de la plage de masse molaire.

X_i : Proportion des chaînes faisant partie de cette plage.

La masse molaire moyenne en masse \bar{M}_m repose sur la proportion massique des molécules faisant partie de diverses plages de masse molaire. On calcule à l'aide de l'équation suivante :

$$\bar{M}_m = \sum f_i M_i \quad [4] \quad \text{(I.2)}$$

M_i : Masse molaire moyenne d'une plage de masse molaire.

f_i : Représente la proportion massique des molécules faisant partie de cette plage.

I. 5. Classification des polymères :

I.5.1 Selon l'origine

On peut classer les polymères en trois groupes :

A. Polymères naturels

Issus des règnes végétal, animal ou minéral, leur rôle économique et le rôle qu'ils jouent dans les mécanismes vitaux leur a assuré une place de premier choix depuis une trentaine d'années [5].

A cette catégorie, appartiennent toutes les familles de polysaccharides par exemple : cellulose, amidon...etc. et des protéines (laine, soie, etc.), le caoutchouc naturel...etc.

B. Polymères artificiels (ou régénérés)

Sont obtenues par modification chimique de polymères naturels, de façon à transformer certaines de leurs propriétés. Par exemple [5] :

- Les esters cellulosiques (nitrocellulose, acétate de cellulose...etc.)
- Les ébonites (caoutchouc fortement réticulé par le soufre).

C. Polymères synthétique

Les molécules monomères qui permettent de les obtenir n'existent pas dans la nature. Cependant, on peut remarquer que les structures réalisées par la synthèse sont souvent proches de celles des polymères naturels [5].

I.5.2 Selon la structure des polymères :

➤ Les polymères linéaires (ou monodimensionnels)

Pour lesquels chaque chaîne macromoléculaire est constituée d'un nombre élevé mais fini d'unités monomères. [6].

➤ Les polymères bidimensionnels

Ils se présentent sous la forme de feuillets bidimensionnels d'épaisseur comparable à celle des molécules simples [6].

➤ Les polymères tridimensionnels

Qui résultent de la polymérisation de monomère dont la valence moyenne est supérieure à deux ou de la réticulation de chaînes de polymères. Leur dimension peut être considérée comme infinie. [6].

I.5.3. Selon le comportement thermique :

A. Les thermoplastiques :

Ramollissent sous l'effet de la chaleur, ils deviennent souples, malléables et durcissent à nouveau quand on les refroidit, ces matériaux conservent leurs propriétés, et ils sont facilement recyclables.

Leurs **polymères** de base constitués par macromolécules linéaires reliées par des liaisons faibles qui peuvent être rompues par la chaleur ou de fortes contraintes, et quand la matière refroidit, les liaisons se reforment et les thermoplastes gardent leurs nouvelles formes [7].

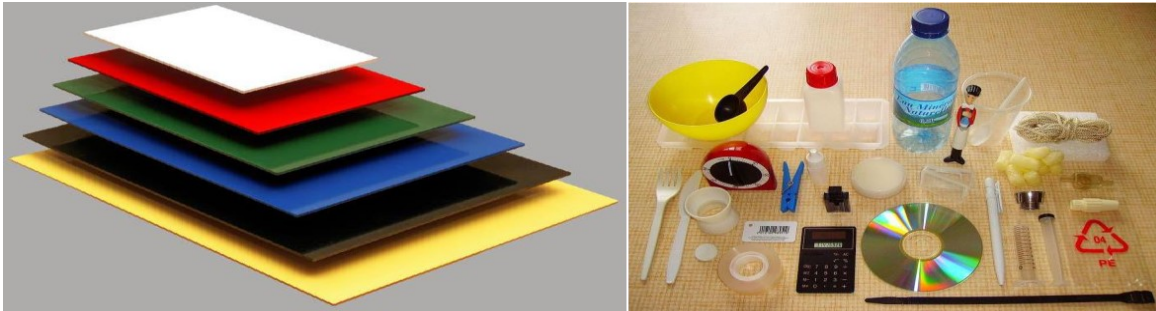


Figure.I.2 : Plaque de thermoplastique et Quelque produit [10]

B. Les thermodurcissables :

Un thermodurcissable est un produit transformé irréversiblement par polymérisation en un réseau tridimensionnel infusible et insoluble.

La réticulation peut être à base d'un monomère ou d'un mélange de monomères (résines aminoplastes et phénoplastes, silicone.) ou plus fréquemment d'un mélange de polymère linéaire de faible masse molaire et de monomère (résines polyesters insaturés...). Ces polymères amorphes ont une température de transition vitreuse élevée (80 °C à + de 150°C) mais, du fait de la réticulation, ne présentent pas d'état caoutchoutière ni d'état liquide [8].



Figure I. 3 : Quelques objets thermodurcissables [10]

C. Les élastomères :

Un élastomère est un polymère linéaire ou ramifié transformé par Vulcanisation en un réseau tridimensionnel faiblement réticulé infusible et insoluble. Les élastomères se différencient des thermodurcissables par leurs propriétés d'élasticité caoutchoutière, c'est-à-dire la capacité à subir de très grandes déformations réversibles sous l'action de contraintes mécaniques. [9]



Figures.I.4 : Quelques objets sont des élastomères [10].

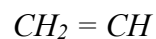
I. 6. Mode d'élaboration des polymères

I. 6.1. Polymérisation.

I. 6.1.1. Polymérisation par addition :

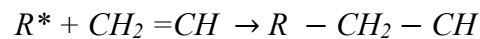
La polymérisation en chaîne nécessite la présence de centres actifs. Ceux-ci peuvent être créés soit sous l'influence d'une forme d'énergie externe (chaleur, radiations lumineuses ou ultraviolettes, rayonnements α , β , γ , neutrons), soit le plus souvent à partir d'un composé réactif ou amorceur, que l'on ajoute au milieu réactionnel, et qui donne naissance à une substance amorçant R^* possédant un centre actif. Les centres actifs peuvent être des radicaux, des anions et des cations. Ils sont capables de réagir avec des molécules monomères insaturées, puis d'assurer la croissance rapide du polymère par addition successive de monomères dans une réaction en chaîne. La croissance de la macromolécule ne s'arrête que lorsque le centre actif a disparu. Ainsi, une réaction de polymérisation comporte trois phases : amorçage, propagation, interruption. [11]

L'exemple le plus courant de polymérisation en chaîne est fourni par les monomères vinyliques, de formule générale :



|

X



||

XX

I.6.1.2. Polycondensation

La polycondensation est la réaction entre corps à plusieurs fonctions tendant à former des macromolécules avec élimination d'un sous-produit, l'eau en général. Les réactions de polycondensation ou de polymérisation par étapes consistent en l'union de molécules polyfonctionnelles (c'est-à-dire portant plusieurs fonctions chimiques : acide, alcool, amine, etc.) par les réactions chimiques habituelles d'estérification, d'amidification, d'anhydrification... etc. Ces réactions peuvent se faire avec élimination (polycondensation proprement dite) ou sans élimination (polyaddition) de petites molécules. [11]

I.7. Mode de transformation des polymères thermoplastiques :

Les matières plastiques thermoplastiques se ramollissent au chauffage : elles sont utilisées sous forme de poudre ou de granulés que l'on fond. On ajoute souvent des agents de moulage, des stabilisants, des colorants, des plastifiants... La répartition homogène de ces additifs se fait par des mélangeurs (à cylindre par exemple). La mise en œuvre pour obtenir les formes désirées est réalisée par extrusion en suite en injection.

I.7. 1. Extrusion des thermoplastiques :

C'est une technique de transformation continue, rapide et peu coûteuse ; elle est très répandue. Elle permet à partir de granulés ou de poudre de polymère, la fabrication de tubes et autres profilés, de feuilles, de rubans, de tiges, de plaques, de gaines ...etc.

Des granulés de polymère sont chauffés et comprimés par une vis sans fin qui tourne dans un fût chauffé et qui pousse le plastique vers un outillage appelé filière. La visse tasse et mélange le polymère qui se fluidifie à l'approche de l'extrémité chaude du fût. Là, il est poussé à travers la filière puis refroidi pour garder la forme transformée. Il existe différents types d'extrudeuses, dont les double vis ou bi-vis qui permettent d'augmenter les contraintes de cisaillement exercées sur le matériau. Elles sont équipées de deux vis à filets interpénétrant tournant dans un fourreau bi cylindrique. Les deux vis peuvent tourner dans le même sens (vis corotatives), ou en sens contraire (vis contrarotatives) [12].

- L'extrémité de la ligne d'extrusion comporte une filière qui peut être de différentes formes selon le produit finale extrudé :



Figure I. 5. Ligne d'extrusion (photo internet) [14]

a) Extrusion de tubes, de profilés creux, de profilés pleins, de joncs...

La filière est adaptée à la forme de l'extrudât, la technique permet la fabrication de produits semi-ouvrés en continu ayant un profil déterminé. Pour éviter que le profil ne se déforme en sortie de filière, on le soumet au tirage ; il peut être refroidit dans un bac d'eau.

b) Extrusion-gonflage ou soufflage de gaine

Le polymère fondu passe d'abord dans une filière de tube. A la sortie de la filière, il est étiré longitudinalement par un système de rouleaux pinceurs. Une certaine quantité d'air emprisonnée à l'intérieur de la gaine assure son gonflage, c'est-à-dire son étirage transversal. La gaine est refroidie par un jet d'air comprimé appliqué en sortie de filière par un anneau de refroidissement. A partir d'une certaine ligne, appelée ligne de figeage, elle est entièrement solidifiée et ne se déforme plus. [12]

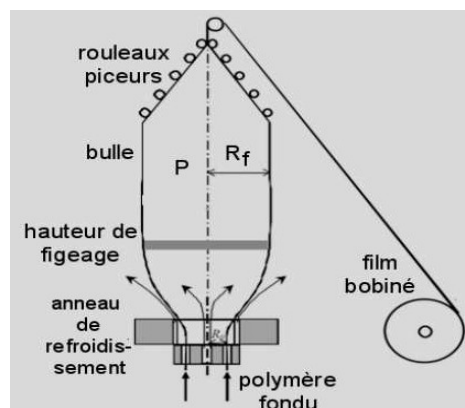


Figure I. 6. Procédé de soufflage de gaine [15]

1.7.2. Injection des thermoplastiques

Le procédé consiste à ramollir la matière plastique pour l'amener en phase plastique, à l'injecter dans un moule pour le mettre en forme et à la refroidir.

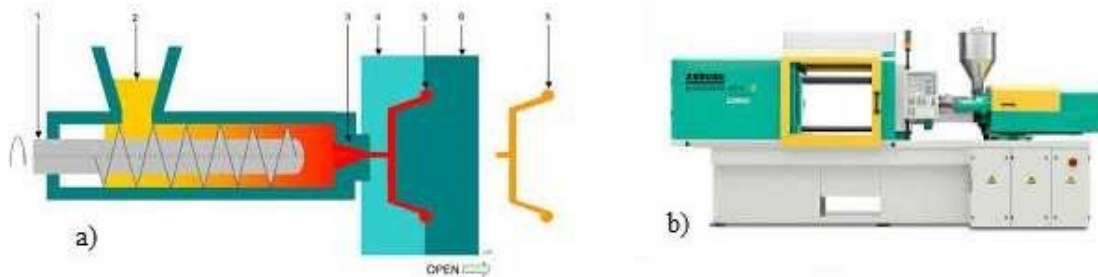


Figure I.7 : Machine d'injection(a) schéma de la machine, [16] b) photo d'une machine d'injection) [17]

On peut distinguer 3 phases pendant l'injection :

- Le remplissage (ou injection) : le polymère remplit l'enceinte et occupe le volume de la Cavité. On se sert de la vis comme un piston
- Le maintien (bourrage ou compactage) : le polymère est compacté dans l'empreinte (caril est compressible) pendant le refroidissement
- Le refroidissement : le polymère est figé et la pièce est éjectée quand sa rigidité est suffisante . On dose une nouvelle quantité de matière pour la pièce suivante pendant le refroidissement de la pièce, par rotation de la vis qui amène de la matière en bout de vis (buse). [12]

➤ *Injection soufflage*

Elle permet de fabriquer des corps creux qui présentent de bonnes propriétés mécaniques. Technique essentiellement réservée aux thermoplastiques. Le cycle de fabrication se compose d'étapes :

- 1) Réalisation d'une préforme par injection.
- 2) Transfert de la préforme dans une station de réchauffage.
- 3) Transfert de la paraison chaude dans un moule et soufflage pour que le polymère entre en contact avec les parois du moule.
- 4) Refroidissement et éjection de la pièce.



Figure I. 8 : Pièce finale à partir d'un thermoplastique

I.7.3 Calandrage des thermoplastes

Équivalent du laminage pour les matières plastiques, est une opération qui consiste à faire passer un matériau entre deux cylindres pour le lisser ou le lustrer (le rendre brillant), ou pour produire un film ou une feuille. Des matériaux de plus faible épaisseur (produits semi-finis, feuilles, plaques, films, crêpes) peuvent être obtenus par calandrage d'un système thermoplastique ou élastomère entre des cylindres éventuellement chauffants.

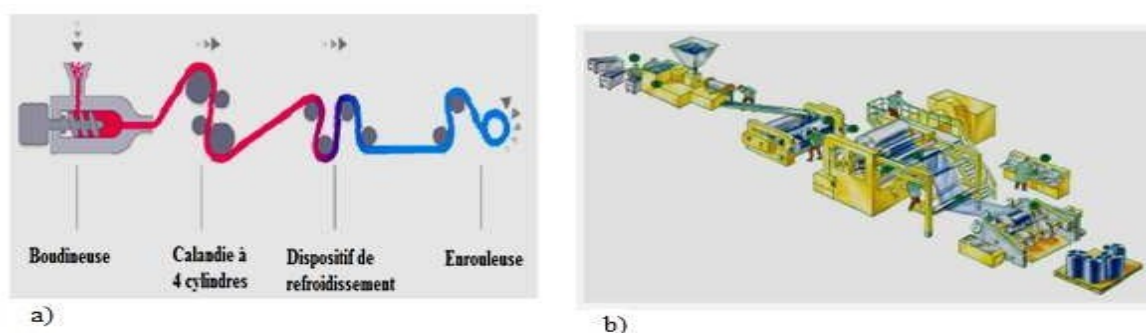


Figure I.9 : Machine à calandrage : a) Schéma représentant le principe de calandrage [18], b) Schéma d'une ligne complète de calandrage (photos internet) [19]

1.7.4. Le thermoformage des thermoplastiques

C'est un procédé de seconde transformation (sous vide le plus souvent, ou sous pression) ; La matière arrive sous forme de plaques, feuilles, tubes ou profilés, puis est ramollie par chauffage avant d'être mise en forme par application sur un moule géométrique simple (à profiter de cette ductilité pour le mettre en forme avec un moule). Cette technique est utilisée pour produire toutes sortes d'objets aux formes creuses, comme les pots de yaourts ou le nez du TGV.

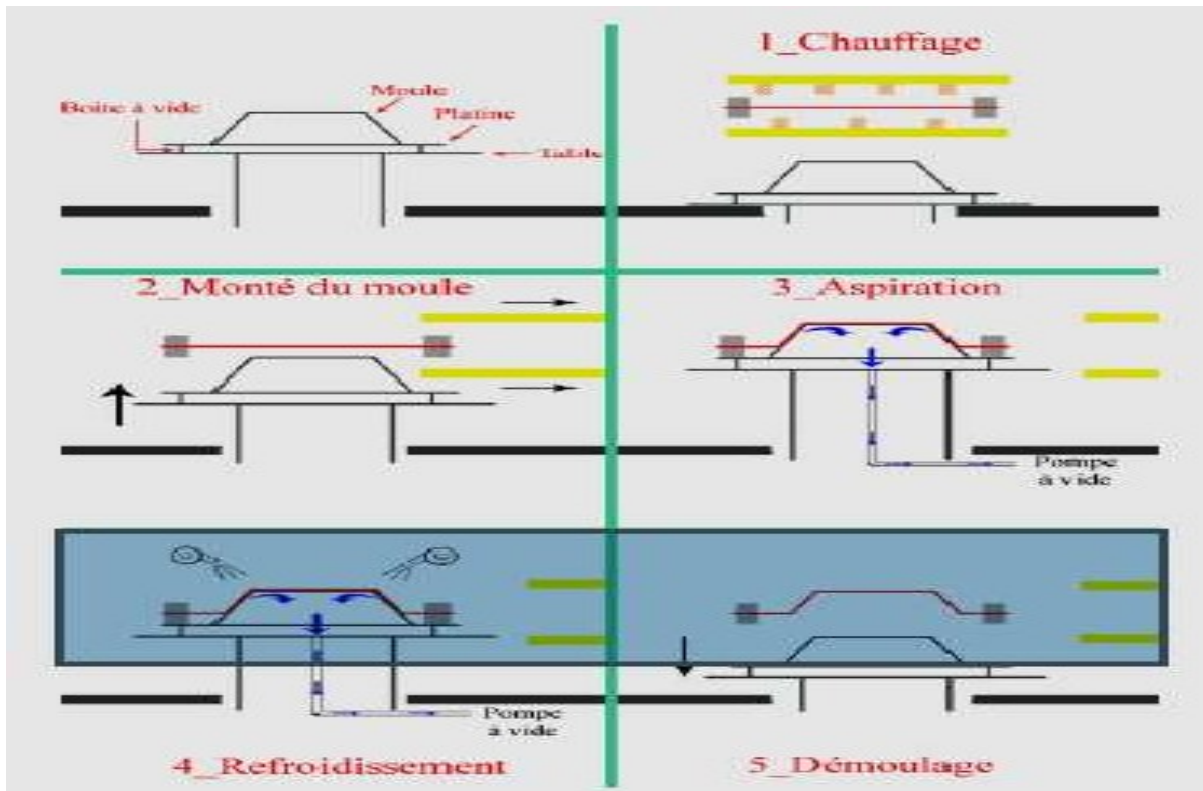


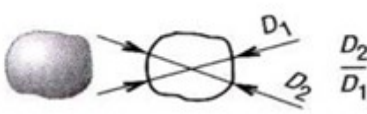
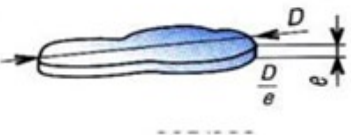
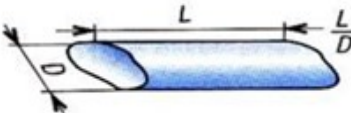

Figure I.10 : Cycle de thermoformage [20]

I.8. Les renforts (charges) des polymères

On distingue par renfort tout produit ni soluble ni miscible qui, mélangé à un polymère, permet d'améliorer une ou plusieurs propriétés ou caractéristiques (propriétés électriques, mécaniques, chimiques, coût de production) du mélange final.

Les renforts sont classés suivant leur nature chimique (organique, minérale) et leur géométrie au travers de leur rapport de forme (quotient de la plus grande et de la petite dimension d'une particule).

Tableau I.1. Classification des charges [13]

nature	géométrie	rapport de forme	exemples
granulaire ou sphérique		1	billes de verre, CaCO ₃ noir de carbone
lamellaire		10 30-40	talc mica
aciculaire (aiguilles)		10-20 10-100	wollastonite fibres courtes (L < 2mm)
fibrillaires		100-infini	fibres longues (L ≥ 2mm) verre, carbone, Kevlar

Le tableau I.2 Nous donnons quelques propriétés des charges les plus couramment utilisées

Tableau I.2 : Charges les plus utilisées [13]

Renforts	Masse volumique g/cm ³	Résistance traction N/mm ²	Allongement traction A%	Module traction N/mm ²	Indice de couts en Masse
-Kevlar 29	1,44	2 700	4	60 000	-
-Kevlar 49	1,45	2 700	2,1	130 000	12
-Verre E	2,60	3 400	2,6	73 000	1
-Verre R	2,53	4 400	4	96 000	4
-Carbone haut module	1,95	2 200	0,6	400 000	100
-Carbone Haut Résistance	1,90	2 900	1,2	250 000	65
-Bore	2,6	3 200	0,9	400 000	500
-Acier	7,9	2 900	1,9	200 000	
-Mica (paillettes)	2,9	300	-	172 000	-

Les différentes charges utilisées sont données dans ce qui suit :

1.8.1 Polymère renforcé en verre

Le verre sous forme filée présente une excellente résistance mécanique ainsi qu'une remarquable inertie chimique, tenue thermique et isolation électrique. Les fils de verre sont désignés comme suit (NF ISO 6355). Généralement le verre se représente sous forme de :

- ✓ Billes améliorant la coulabilité de résines et la résistance en compression ;
 - ✓ Fibres broyées sous forme de nodules ou poudres fines pour le renforcement de polymère injectable, de résine de coulée, de prémix (longueur inférieure à 300 μm) ;
- Mat : produit constitué de filaments, de fibre discontinue ou de file de base, coupée ou non, l'épaisseur est toujours faible, à la mise en œuvre de libérer les fibres pour une mise en forme. Ces mats permettent un renforcement multidirectionnel et un bon aspect de surface[13].

1.8.2. Polymère renforcé en carbone

Le carbone est utilisé dans les polymères sous **trois** formes très différentes :

- ✓ Les fibres de carbone ;
- ✓ La noire de carbone (carbone black) ;
- ✓ Le graphite.

a) Les fibres de carbone

Les fibres sont obtenues par pyrolyse en atmosphère non oxydant de matière organique (orienté et réticulée) :

➤ Fibres cellulosiques qui ont constitué la matière pour la première génération de fibres De carbone.

➤ Fibres poly acrylonitrile réticulée. Les remarquables propriétés de ces fibres font qu'elles trouvent des applications dans des pièces qui seront hautement sollicitées. la densité est de 1.75 à 1.95. le module d'élasticité et la résistance en traction sont voisines de ceux de l'acier pour une densité 4 fois inférieure, c'est-à-dire l'intérêt de ce renfort le fluage est réduit et les propriétés en fatigue excellent.

Les fibres de carbone s'utiliseront en :

- Fibres broyées (longueur de 30 μm à 3mm)
- Fibres courtes (longueur 5 mm)
- Fibres longues (longueur de 5 à 20 mm) pour préimprégnés.
- Tissue pour moulage de haute qualité.
- Tissage tridimensionnel, fabrication récente. Le tissage à la forme de la pièce, il est rempli en suite de résine (pour une pièce haute performance). [13]

b) La noire de carbone

Historiquement utilisé dans les caoutchoucs naturels pour leur apporter une résistance au vieillissement ultraviolet, les « *carbon black* » sont aujourd'hui les stabilisants d'usage courant dans un bon nombre de polymères. La noire de carbone sert aussi de colorant noir et plus récemment, des charges conductrices dans la fabrication des plastiques conducteurs. [13]

c) Le graphite

Pour des applications réclamant un bon frottement et une usure limitée (palier, coussinet...), on utilise le graphite comme renfort des polymères possédant déjà de bonnes propriétés (polyamide, polyoxyméthylène) NF T 51-143. On a ainsi réalisé des pièces autolubrifiantes.

1.8.3 Les polymères renforcés en carbonate de calcium ($CaCO_3$)

Le carbonate de calcium (craie) est le plus utilisé (en tonnage) des minéraux dans l'industrie plastique. Il permet de réduire les coûts en réduisant le contenu en polymère par pièce. De forme granulaire il permet aussi de réduire les retraits et le vieillissement UV ; par contre, la sensibilité à la rayure des pièces est visiblement accentuée. On l'utilise dans les polyoléfiniques pour la fabrication de mobilier de jardin [13].

1.8.4 Les polymères renforcés en talc

De forme lamellaire, le talc représente un renfort très populaire dans les plastiques. Il permet de réduire les anisotropies de retraits, d'augmenter la résistance thermique, la rigidité et d'obtenir une coloration en blanc. Sa faible dureté, sur l'échelle des minéraux, n'entraîne pas d'usure des outillages [13].

1.8.5. Les polymères renforcés en mica

Les propriétés du mica en font aujourd'hui un agent de renforcement très économiques ;

- Structure lamellaire (renforcement bidirectionnel) ;
- Excellente isolation électrique ;
- Grande rigidité mécanique ;
- Excellente tenue thermique ;
- Propriétés anti ultraviolets.

Déjà utilisé dans des résines thermodurcissables pour assurer une tenue en température et une meilleure stabilité dimensionnelle, les micas (granulométrie de 20 à 450 μm) trouvent des applications dans les thermoplastiques injectés :

- ✓ Polypropylène (pièces automobiles, électroménager) ;
- ✓ Polyamides ;
- ✓ Polyesters thermoplastiques.

Le mica muscovite français présente l'avantage d'être blanc et de permettre des tons pastel pour les pièces, alors que la suthorite brune (Amérique du nord) ne permet que les teintes foncées. [13]

Les polymères renforcés en silicate de calcium sont des composites où des particules /fibres de silicate de calcium sont incorporées dans une matrice polymère pour améliorer leurs propriétés mécaniques, thermiques et/ou ignifuges.

L'ajout de silicate de calcium peut renforcer la résistance à la traction, la rigidité et la résistance à la chaleur des polymères en question. Alors les particules de silicate de calcium agissent comme des renforts dispersés dans la matrice polymère, augmentant ainsi la résistance et la stabilité du matériau.

Les composites polymère/silicate de calcium peuvent être préparés par différentes méthodes, notamment le mélange à l'état fondu, l'extrusion, le moulage par injection ou l'imprégnation de fibres de silicate de calcium dans la matrice polymère.

Les avantages des polymères renforcés en silicate de calcium peuvent inclure :

- Résistance mécanique améliorée : Les particules de silicate de calcium renforcent la matrice polymère, augmentant ainsi la résistance à la traction, la dureté et la résistance à l'usure du matériau.
- Stabilité thermique accrue : Le silicate de calcium possède une bonne résistance thermique, ce qui peut augmenter la stabilité dimensionnelle et la résistance à la chaleur des polymères.
- Propriétés ignifuges améliorées : Le silicate de calcium peut agir comme un agent de retardement de flamme, aidant à réduire la combustion et la propagation du feu dans les polymères.

Il est important de noter que les performances des polymères renforcés en silicate de calcium dépendent de plusieurs facteurs, tels que la quantité de silicate de calcium ajoutée, la dispersion des particules dans la matrice polymère et les interactions entre le silicate de calcium et le polymère de base. Des essais et des ajustements appropriés sont nécessaires pour optimiser les propriétés du composite en fonction des exigences spécifiques de l'application.

Références du chapitre I

- [1] William D .Callister, Jr. science et génie des matériaux, John Wiley et Sons, Inc (2007).
- [2] Bouguedad, Djaffar. Influence du vieillissement thermique sur les propriétés de l'éthylène propylène diène monomère (EPDM). Diss. Université Mouloud Mammeri, 2010.
- [3] Koller, Emilian. Dictionnaire encyclopédique des sciences des matériaux. Dunod, 2008.
- [4] Kal, Naima. Etude expérimentale de comportement mécanique de PMMA à l'état vierge et après vieillissement par UV. Diss. Université Mouloud Mammeri Tizi-Ouzou, 2014.
- [5] Sellami Yousri, « Contribution à l'étude d'impact des effets néfastes de la résine époxy et de son durcisseur sur la santé des travailleurs », Mémoire de Master en génie mécanique, Université d'Annaba, 2016/2017.
- [6] Ghorzi, Wissam. Etude de la diffusion des molécules de bas poids moléculaire dans des réseaux de polymères acrylique. Diss. 2012.
- [7] A.METHIA, M.A.Rezzoug, Etude de la diffusion de l'irganox 1076 dans un polymère recyclé à Base de PEHD, mémoire de Master, université Abderhmane Mira Bejaia(2017).
- [8] A.Atmani, Comportement mécanique en traction monotone d'un polymère associé au carbonate de calcium(PEHD) 5502/CACO₃, mémoire de Master, université Badji Mokhtar Annaba(2017).
- [9] N.Gumez, préparation et étude de la stabilité thermique des polyuréthanes, université Ferhat Abas Sétif(2012).
- [10] : S.Ithri, L.Teklal, « caractérisation d'une géomembrane soudée utilisée pour l'étanchéité d'une station d'épuration des eaux usées », mémoire de master, Université Mouloud Mammeri De Tizi- Ouzou, Algérie (2016)
- [11] Verdu, Jacques. Vieillissement chimique des plastiques : aspects généraux. Ed. Techniques Ingénieur, 2002
- [12] : IMP - Ingénierie des Matériaux Polymères - Site INSA Lyon
- [13] Feid, Youghourta. Influence de la charge sur le comportement mécanique du polypropylène. Diss. Université Mouloud Mammeri Tizi-Ouzou, 2016.
- [14] Site internet : adresse : www.directindustry.fr/prod/masfen-makina/product-158182-1629914.html

Consulter le 15 mai 2023

[15] Site internet : adresse : www.semanticscholar.org/paper/Évaluation-de-la-biréfringence-en-ligne-et-du-de-de-Gamache. Consulter le 15 mai 2023

[16] Site internet : wikipedia adresse : a) https://fr.wikipedia.org/wiki/Fichier:Injection_moulding_process.png.

[17] b) www.injection-plastique.fr/plasturgie-le-procede-de-linjection-plastique.html :consulter le 15 mai 2023

[18] : a) Agassant, Jean-François, and J. M. Haudin. "Mise en forme des polymères." *Matériaux Polymères* (2007).

[19] b):www.pinterest.com/pin/324681454356445023 Consulter le 15 mai 2023.

[20] Site internet : wikipedia adresse : <http://www.polymere.wikibis.com/thermoformage.php>- Consulter le 15 mai 2023.

II.1. Silicates de calcium hydratés (C-S-H)

II.1.1. Généralités

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

Les ciments ont été utilisés dans l'Antiquité pour l'édification d'ouvrages monumentaux, leur conférant une durabilité exceptionnelle [4], (mélangés avec du sable pour faire du mortier, ou avec du gravier pour donner du béton). Mais ce n'est que tardivement que les ciments réapparaissent dans l'époque moderne. En effet, ce n'est qu'en 1756 que Smeaton redécouvre les propriétés hydrauliques de mélanges de calcaire et d'argile. Mais la production industrielle de ciment ne débute que sous l'impulsion d'Apsdin vers le milieu du XIX^{ème} siècle [5], offrant ainsi à l'Angleterre en début d'industrialisation, un matériau de construction économique permettant de s'affranchir de la taille de la pierre. Il baptisa son ciment "Portland" en raison de sa ressemblance avec la pierre de la presqu'île de Portland (au Sud de l'Angleterre), appellation qui devait être conservée jusqu'à nos jours. [6],

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

Le CPA est composé de phases anhydres dont les teneurs massiques moyennes sont [7] :

Tableau II.1 : Composition moyenne des ciments Portland.

Silicate tricalcique	Ca_3SiO_5	50 à 70%
Silicate di calcique	Ca_2SiO_4	15 à 30%
Aluminate tricalcique	$\text{Ca}_3\text{Al}_2\text{O}_6$	5 à 10%
Alumino-ferrite tétra calcique	$\text{Ca}_4\text{Al}_2\text{Fe}_2\text{O}_{10}$	5 à 10%

Le CPA est un liant hydraulique, c'est à dire qu'il acquiert ses propriétés de cohésion et de durcissement par ajout d'eau. Ces propriétés sont dues principalement aux silicates de calcium hydratés, résultants de l'hydratation des principaux composants anhydres : le silicate tricalcique (Ca_3SiO_5) et le silicate dicalcique (Ca_2SiO_4).

II.2. Synthèse des C-S-H

Il existe différentes méthodes de synthèse des C-S-H. La première étant bien sûr d'obtenir des C-S-H par hydratation des silicates de calcium présents dans le CPA. Cependant, la composition des C-S-H est très variable dans un ciment [7]. En effet, leur composition dépend à la fois des conditions d'hydratation du ciment (rapport eau/ciment) ainsi que du mode d'arrangement local des phases anhydres au moment de l'hydratation. De sorte que les C-S-H obtenus par hydratation du ciment ont une composition variable, pouvant s'écrire : $(\text{CaO})_x(\text{SiO}_2)_y(\text{H}_2\text{O})_z$ avec: $0,6 < x/y < 2$ et $1 < z < 4$ (noté $\text{C}_x\text{S}_y\text{H}_z$ en abrégé). Leur composition moyenne est cependant proche de $(\text{CaO})_{1,7}(\text{SiO}_2)_1(\text{H}_2\text{O})_4$ [7], et peuvent également inclure quelques impuretés comme des aluminates et des sulfates.

Un autre mode d'obtention de C-S-H est la méthode de synthèse par réaction dite pouzzolanique (nom donné par analogie avec la méthode de fabrication des ciments des Romains, réalisés à partir de chaux et de cendres volcaniques (riches en silice) de la région de Pouzzole). Cette méthode consiste à laisser mûrir une solution de chaux (CaO) et de silice vitreuse (SiO_2), à partir de laquelle les C-S-H vont se former par mécanisme de dissolution/précipitation. Les C-S-H obtenus, voient leur composition varier en fonction de la concentration d'équilibre des ions Ca^{2+} en solution. L'évolution du rapport x/y -ou Ca/Si- du solide a été étudiée par de nombreux auteurs [7-11]. Leurs études montrent clairement l'existence de trois domaines distincts comme le montre la Figure II. 1.

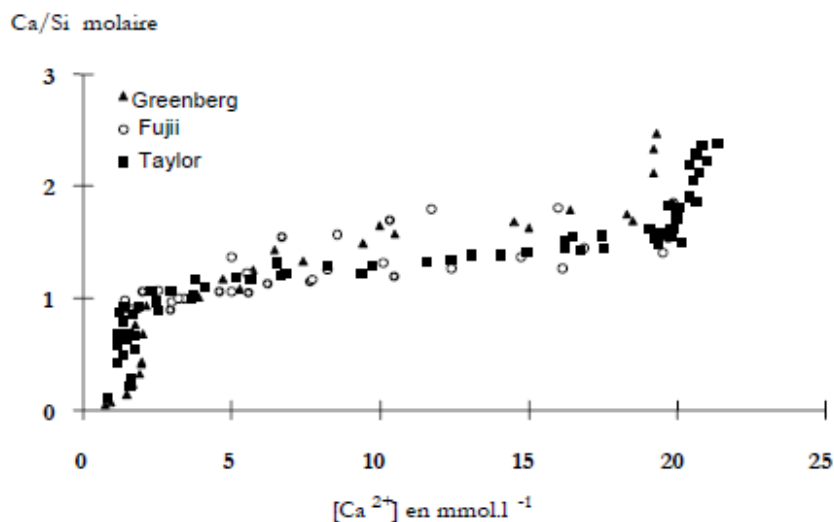


Figure II.1. : Rapport Ca/Si dans les C-S-H en fonction de la concentration d'équilibre en Ca^{2+} dans la solution. [45]

- $[\text{Ca}^{2+}] < 2.10^{-3}\text{M}$: domaine de coexistence du gel de silice et des C-S-H de $\text{Ca/Si}=0,66$
- $2.10^{-3}\text{M} < [\text{Ca}^{2+}] < 22.10^{-3}\text{M}$: domaine d'existence des C-S-H de rapport $0,66 < \text{Ca/Si} < 1,7$

- $[Ca^{2+}] > 22.10^{-3} M$: domaine de coexistence des CSH de Ca/Si=1,7 et de la portlandite



Une autre méthode de synthèse des C-S-H est la précipitation. Elle consiste à faire précipiter le solide à partir de sels dissous servant à la fois de source de calcium et de silicium (chlorure de calcium, nitrate de calcium, méta silicate de sodium, etc.). En augmentant le pH au-delà de 10, l'espèce $[SiO(OH)_3]^-$ devient majoritaire en solution [12] et provoque la condensation des C-S-H, selon la réaction $xCa^{2+} + ySiO(OH)_3^- + 2(x - y)OH^- + zH_2O \rightarrow C_x S_y H_z$.

Cette méthode permet, comme celle précédente, contrôler la composition des C-S-H

De (rapport Ca/Si) à partir de la teneur des ions calcium en solution (**voir Figure II.1**).

II.3. Microstructure des C-S-H

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

En effet, en plus de présenter des variations très importantes de composition, les C-S-H présentent un diffractogramme des rayons X atypique, caractéristique d'un mode d'organisation intermédiaire entre celui d'un cristal tridimensionnel et d'un solide amorphe (**voir Figure II.2**). En particulier, si l'on détermine la taille du domaine de cohérence des C-S-H en utilisant la loi de « Scherrer » $D = \frac{K\lambda}{H \cos\theta}$ [13].

Avec K le facteur de forme, pris égal à 0.9 dans le cadre de l'approximation de cristallites isotropes. H est l'élargissement de raie dû à la taille, θ le demi-angle de diffraction de la raie considérée et λ la longueur d'onde du faisceau X utilisé pour la mesure.

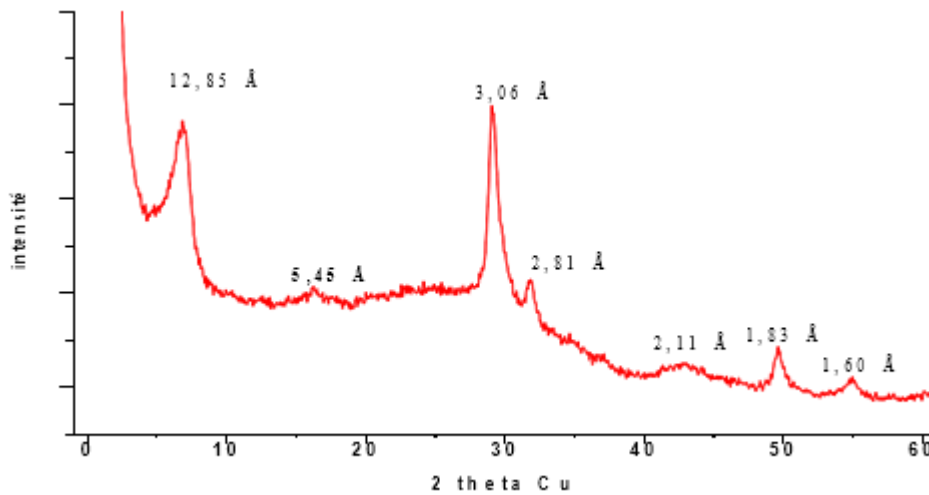


Figure II.2 : Diffractogramme X d'un C-S-H de Ca/Si=0,83 obtenu par réaction pouzzolanique. [45]

La taille extrêmement restreinte du domaine de cohérence des C-S-H est un obstacle à une résolution structurale directe. De sorte que la diffraction des rayons X s'est montrée insuffisante pour résoudre leur structure (a contrario des phyllosilicates qui ont des domaines de cohérence bien supérieurs [3]). Elle rend en outre l'établissement de modèles structuraux difficile. Malgré cela, de nombreux modèles tentant de décrire leur structure se sont succédés et complétés, parmi lesquels nous pouvons citer ceux de : Taylor 1950 [14], Powers 1964 [15], Feldman 1968 [16], Ramachandran 1981 [17], Fujii 1983 [18], Taylor 1986 [19], Richardson 1992 [20], Cong et Kirk Patrick 1996 [21].

L'évolution de ces modèles, reflètent bien la gageure que représente la description d'un solide de composition variable, ordonné localement, et pouvant accommoder de nombreux défauts structuraux. Cependant, l'intégration progressive de données expérimentales acquises avec des méthodes de caractérisation de plus en plus performantes (MET [1, 22], FTIR [23], RAMAN [24], RMN du ^{29}Si [21, 25 -29], RMN de ^{17}O [27, 30], EXAFS [31-33], SANS [34],

Relaxation RMN [35-37]) permet aujourd'hui de présenter une structure moyenne cohérente, susceptible de représenter l'ensemble des conformations adoptées par les C-S-H.

Les C-S-H ont un mode d'organisation structurel multi-échelle (**voir Figure II.3**) [1, 21-37] :

- Au niveau macroscopique, les C-S-H sont formés d'agglomérats.
- Les agglomérats sont composés de particules.

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

- Une particule est composée d'un empilement d'un nombre restreint de lamelles (une dizaine de feuillets dans les conditions de synthèse les plus favorables).
- Chaque lamelle est composée de deux couches de chaînes de silicium en coordination tétraédrique encadrant une double couche de calcium en coordination pseudo-octaédrique, notée Te Oc Oc Te.

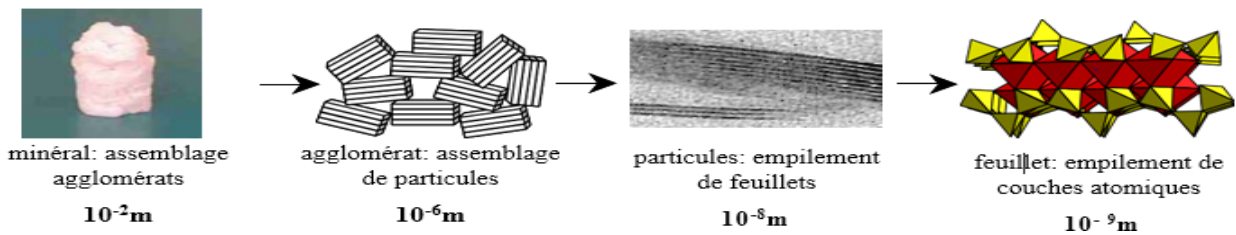


Figure II.3 : Structure des C-S-H sur différentes échelles d'observation. [45]

II.4. Structure des lamelles de C-S-H

II.4.1 Unités structurales de base

Un modèle d'arrangement structural pour les couches de silicium est la wollastonite β - CaSiO_3 [2, 38]. Dans cet inosilicate, chacun des tétraèdres est lié par les sommets à deux voisins, décrivant ainsi des rangées de chaînes infinies de tétraèdres parallèles entre elles (configuration de type $Q^2 L^1$ [2]).

Les chaînes ont un motif de trois unités (dit "dreierketten"), dans lequel on peut distinguer deux types de silicium distincts (voir **Figure II. 4**) : ceux constituant un dimère (Q^2), et celui reliant deux dimères entre eux, dit "pontant" (noté Q^2_p).

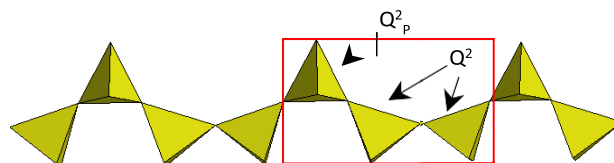


Figure II.4 : Modèle de chaîne de tétraèdres de silicium dans les C-S-H. [45]

Les atomes de calcium adoptent quant à eux le type de conformation structural commun à la tobermorite et la jennite [39, 40].

Dans ces minéraux, les couches d'atomes de calcium sont en coordinence pseudo- octaédrique (heptaédrique). Les octaèdres sont non réguliers et forment une structure planaire en deux niveaux. Les octaèdres de niveaux différents sont liés entre eux par les sommets, tandis que ceux d'un même niveau sont liés entre eux par les arêtes (**voir Figure II. 5**). La double couche est infinie selon son plan, c'est à dire sur **la Figure II. 5** selon les axes de **la figure [100]** et normale au plan de **la figure [010]**.

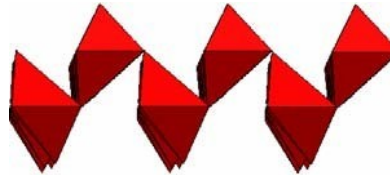


Figure II. 5 : Modèle d'agencement en double couche des pseudo-octaèdres de calcium dans les C-S-H, l'axe [010] étant normal au plan [45]

II. 4.2. Feuillet de tobermorite : un feuillet de C-S-H idéal

Les feuillets de C-S-H ont pour modèle ceux de tobermorite 11 et 14 Å [39, 41], de composition $\text{Ca}_4 [\text{Si}_6\text{O}_{16}(\text{OH})_2]_n \cdot n\text{H}_2\text{O}$ (avec $2 \leq n \leq 5$).

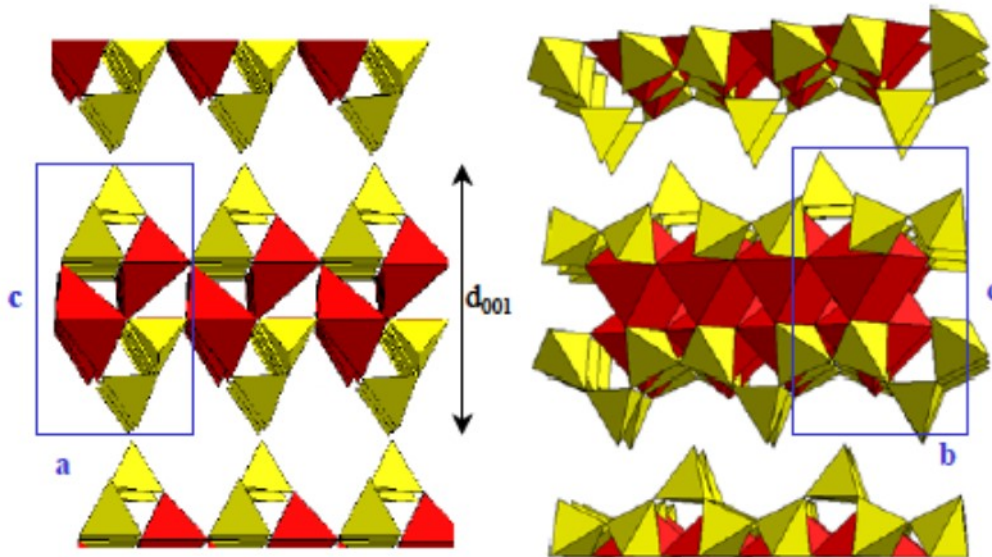


Figure II. 6 : Feuillet et maille idéaux de C-S-H, vue selon l'axe [010] à gauche, et [100] à droite. [45]

De tels feuillets (de rapport Ca/Si=0,66) sont composés d'une double couche d'octaèdres de calcium sur laquelle sont liées des rangées infinies de tétraèdres de silicium (**voir Figure II. 6**).

Dans ce mode d'organisation tous les octaèdres de calcium sont liés à des polyèdres voisins (de calcium, ou de silicium). Les tétraèdres de silicium sont liés aux octaèdres de calcium de façon différente en fonction de leur nature : les tétraèdres du dimère du dreierketten engagent leurs deux liaisons restantes avec des octaèdres voisins, tandis que les tétraèdres pontants n'engagent qu'une seule liaison avec un octaèdre, la dernière liaison étant hydroxylée pour maintenir la neutralité électrique de l'édifice cristallin. Une maille orthorhombique primitive rendant compte de cette structure idéale est représentée sur la **Figure II. 6**

Cette maille peut aussi être décrite simplement par le schéma représenté **Figure II.7**. Ce schéma, communément utilisé, met en relief la structure Te Oc Te des C-S-H, et permet en outre de dénombrer facilement les atomes de la maille.

Remarquons que la distance basale d_{001} peut varier de 11 ou 14 Å en fonction de l'hydratation de l'espace inter foliaire (qui dépend du mode de synthèse de la tobermorite).

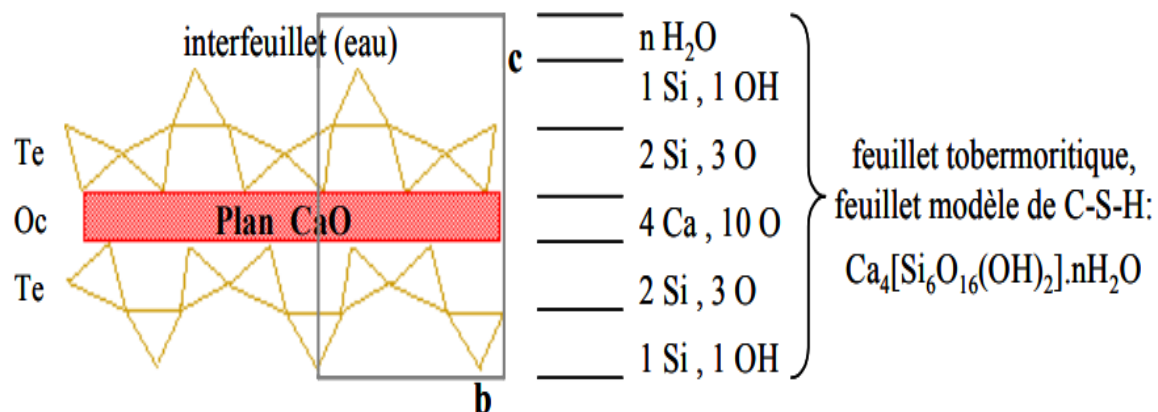


Figure II .7: Schéma et dénombrement des atomes d'un feuillet tobermoritique, feuillet modèle

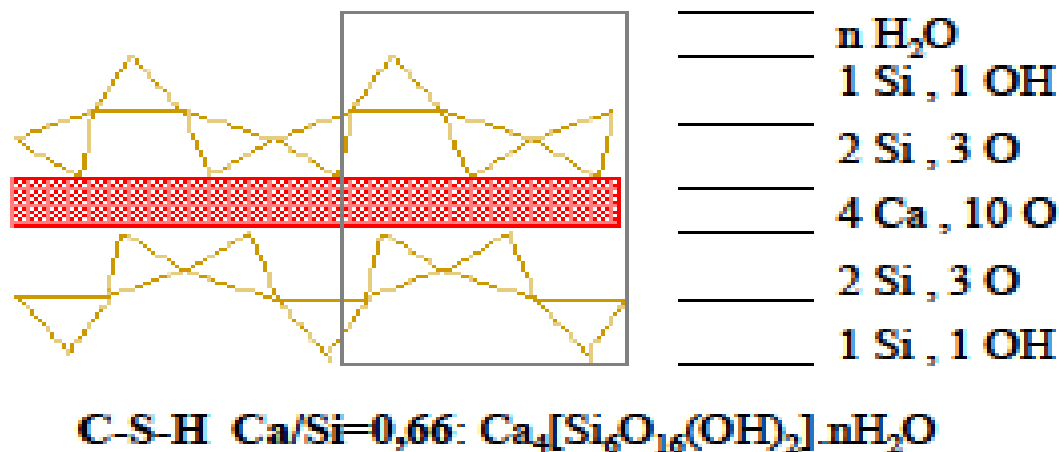
Pour les C-S-H. [45]

II.4.3. Trois modèles de feuillets pour les C-S-H réels

Il est à présent possible de proposer des modèles de feuillets de C-S-H en se basant sur la description du feuillet de tobermorite. Néanmoins, pour rendre compte de la structure pouvant être adoptée par un matériau de composition très variable (rapports Ca/Si allant de 0,66 à 1,7), il est nécessaire d'utiliser des sous-modèles.

Pour décrire complètement les C-S-H, nous utiliserons donc trois sous-modèles de rapports Ca/Si respectifs de : 0,66 ; 1,0 ; et 1,5 (chacun des sous-modèles pouvant être amené à évoluer de façon à mieux décrire la structure du matériau).

Modèle pour les C-S-H de faible Ca/Si ($0,66 \leq \text{Ca/Si} < 1$) :

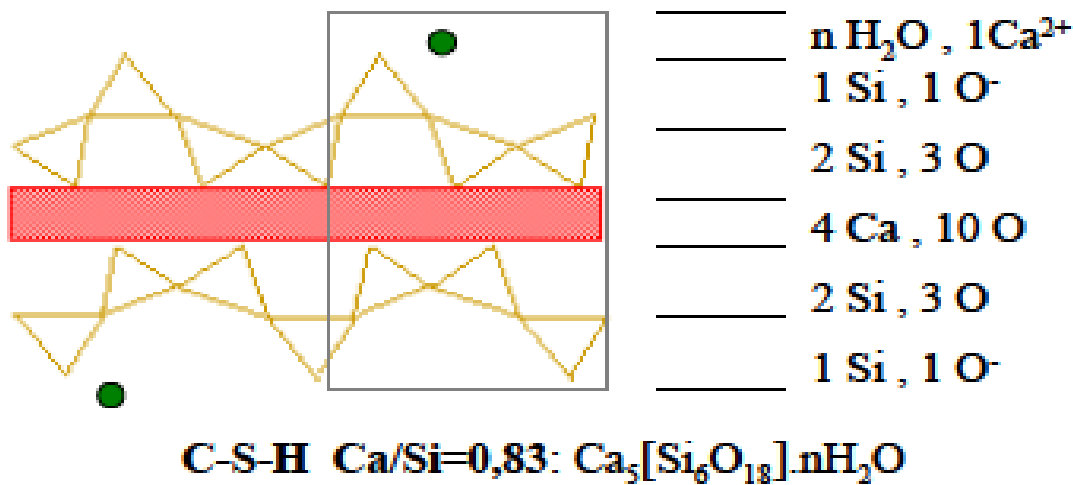


Le modèle de feuillet pour les C-S-H de faible Ca/Si est conforme à celui de tobermorite, et a pour composition moyenne : $\text{Ca}_4 [\text{Si}_6\text{O}_{16}(\text{OH})_2] \cdot n\text{H}_2\text{O}$.

Les chaînes de silicium n'y sont cependant pas infinies comme dans le modèle tobermoritique, mais leur longueur diminue progressivement avec l'augmentation du rapport Ca/Si (typiquement plusieurs dizaines de tétraèdres pour Ca/Si=0,66).

La continuité des chaînes s'interrompt par lacunes de tétraèdres pontants $\text{Q}^{2\text{P}}$, ce qui fait apparaître dans la structure (pour chaque lacune) deux tétraèdres de bout de chaînes, ainsi qu'une liaison Ca OH. Les tétraèdres de bout de chaînes ne sont plus liés qu'à un seul tétraèdre de silicium, ils sont alors notés Q^1 [2] (leur liaison pendante étant hydroxylée).

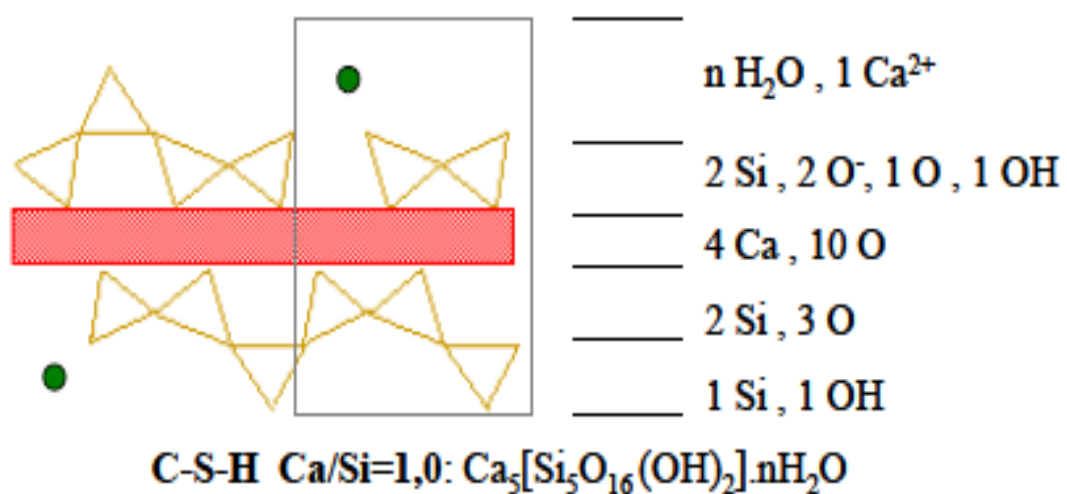
Pour les faibles rapports Ca/Si, le pH de l'eau de l'espace inter foliaire est élevé (pH~10 [10]), mais insuffisamment basique pour déprotoner la liaison hydroxylée des sites Si OH.



Toutefois, à partir de rapports Ca/Si de 0,8 le pH augmente au-delà de 11,5 [10], ce qui a pour conséquence de déprotoner une partie des liaisons hydroxylées des tétraèdres pontants et des tétraèdres de bout de chaînes. Pour maintenir la neutralité électrique de l'édifice cristallin, la charge négative du feuillet est compensée par la présence d'ions calcium dans l'espace inter foliaire (ce qui augmente légèrement le rapport Ca/Si).

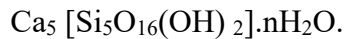
Ci-dessus, un exemple de compensation de charge par ajout d'un cation Ca^{2+} dans une maille de C-S-H dans laquelle les deux tétraèdres pontants sont déprotonés. Cette maille, a une composition de $\text{Ca}_5 [\text{Si}_6\text{O}_{18}].n\text{H}_2\text{O}$ et a un de rapport de Ca/Si=0,83.

Modèle pour les C-S-H de Ca/Si intermédiaire ($1 < \text{Ca/Si} < 1,5$) :

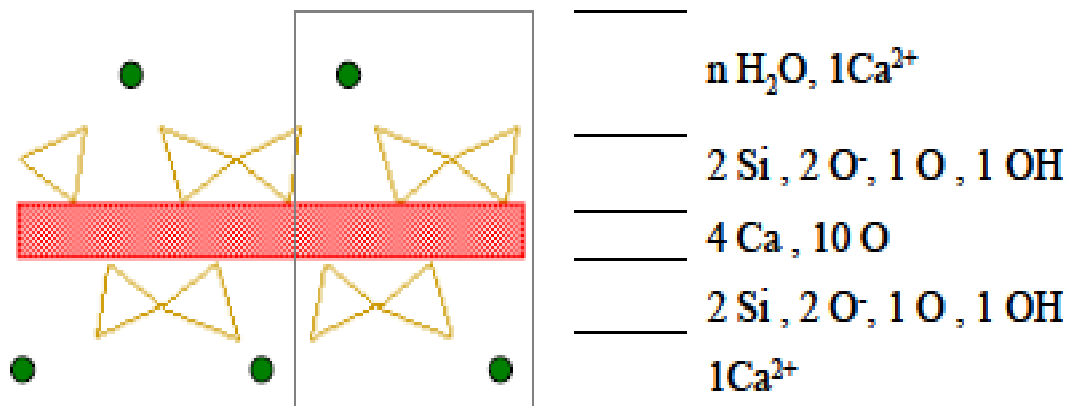


Le modèle de feuillet des C-S-H de rapports Ca/Si intermédiaires peut être considéré comme un feuillet de type tobermoritique, dans lequel environ la moitié des tétraèdres pontants sont manquants (soit un par maille). Ce qui a pour incidence de réduire la longueur moyenne des chaînes de silicium à environ cinq unités.

Les liaisons pendantes des tétraèdres de fin de chaînes sont majoritairement déprotonées, l'excès de charge négative étant compensé par la présence d'ions calcium dans l'espace inter foliaire. Le schéma ci-dessus représente un C-S-H de Ca/Si=1 de composition moyenne



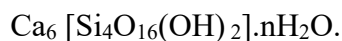
Modèle pour les C-S-H de fort Ca/Si (Ca/Si ≥ 1,5) :



Les feuillets de C-S-H de forts rapports Ca/Si ne contiennent plus de tétraèdres pontants.

Les "chaînes" de silicium sont réduites à un ensemble discontinu de dimères, dont la charge est compensée par la présence d'un ion calcium 2ZSX par dimère (soit deux par maille).

Le schéma ci-dessus représente un C-S-H de rapport Ca/Si=1,5 et de composition moyenne



Toutefois, il est aussi possible d'observer des C-S-H de rapports Ca/Si supérieurs à 1,5. La structure de ces feuillets de C-S-H est similaire à celle des feuillets de Ca/Si=1,5 mais présente en outre des lacunes de dimères entiers (ce qui augmente le rapport Ca/Si du feuillet). Ces feuillets ont donc localement une structure de type jennite [7, 40].

Nous nous proposons d'illustrer ces modèles par les travaux de Cong et Kirk Patrick, qui ont mené de larges investigations sur un ensemble de C-S-H obtenus par différentes méthodes de synthèses [21,24, 26, 27, 30, 31]. Nous nous intéresserons en particulier aux résultats qu'ils ont obtenus pour

des C-S-H de différents rapports Ca/Si, synthétisés par réaction pouzzolanique pendant six mois à 40°C [21].

Le Tableau II.2. Reporte l'évolution de la longueur moyenne des chaînes de silicium $\langle L \rangle$ (avec $L=2(1+Q^2/Q^1)$), de la proportion de sites Q^1 dans les chaînes de silicium (rapport Q^1/Q^1+Q^2), ainsi que la charge moyenne du feuillet, en fonction du rapport Ca/Si des feuillets de C-S-H.

Notons que la composition moyenne de la maille des feuillets de C-S-H, ainsi que leur charge moyenne ne proviennent pas de données expérimentales, mais sont proposées à partir des modèles structuraux de feuillets venant d'être présentés.

On peut en outre remarquer que les auteurs n'ont pas reporté dans leur étude l'évolution de la distance basale d_{001} des C-S-H en fonction de leur rapport Ca/Si. Ils constatent même, que quel que soit l'échantillon, l'évolution de la distance basale est indépendante du rapport Ca/Si du matériau, et se situe toujours entre 10 et 14 Å. Ils suggèrent ainsi que la distance basale, donc le degré d'hydratation de l'espace inter foliaire, est plus sensible au mode de synthèse du matériau qu'à la structure du feuillet lui-même.

Tableau II. 2 : Evolution de la structure des chaînes de silicium des C-S-H en fonction de leur rapport Ca/Si, d'après Cong et Kirk Patrick [21].

Ca	Composition	« L »	$Q^1/Q^1 + Q^2$	« Charge » (e-/maille)
0,66	$Ca_4[Si_6O_{16}(OH)_2].nH_2O$	39	0,1	0
0,83	$Ca_5[Si_6O_{16}(OH)_2].nH_2O$	14,5	0,25	1
1,0	$Ca_5[Si_5O_{16}(OH)_2].nH_2O$	6,2	0,35	2
1,2	$Ca_6[Si_5O_{16}(OH)_2].nH_2O$	3	0,55	3
1,5	$Ca_6[Si_4O_{16}(OH)_2].nH_2O$	2,7	0,7	4

II.5. Paramètres inconnus dans la structure des C-S-H

Il est nécessaire de rappeler ici que la structure réelle des C-S-H n'a pas été résolue. Les modèles structuraux présentés précédemment sont certes cohérents avec les données expérimentales acquises sur le matériau et rendent compte de sa composition variable, mais ils restent incomplets.

En effet, des incertitudes sur l'organisation structurales des C-S-H demeurent sur trois domaines :
- la structure du feuillet

- La nature de l'espace inter foliaire
- Le mode d'empilement des feuillets au sein d'une particule

La structure du feuillet est le domaine sur lequel on bénéficie du plus grand nombre de données expérimentales, et est donc relativement bien appréhendé. Cependant la proportion réelle de sites Si OH déprotonés en fonction du pH n'est pas clairement établie. Cette proportion influe à la fois sur la charge portée par le feuillet et sur le nombre moyen d'atomes de calcium compensateur dans l'inter feuillet.

En outre, aucun défaut structurel (autre que les lacunes de tétraèdres pontants), n'a été considéré à ce jour, que ce soit pour les chaînes de silicium ou pour la double couche de calcium.

En particulier, on peut tout à fait considérer que certains tétraèdres pontants des C-S-H peuvent effectuer une rotation autour de leur axe ("tilt"). Cette rotation fait apparaître deux sites Si OH et un site CaOH (voir *Figure II.8*). En fonction des conditions de pH de l'eau inter foliaire [10], tout ou partie des sites Si OH peuvent alors être déprotonés, modifiant ainsi la répartition des charges du feuillet.

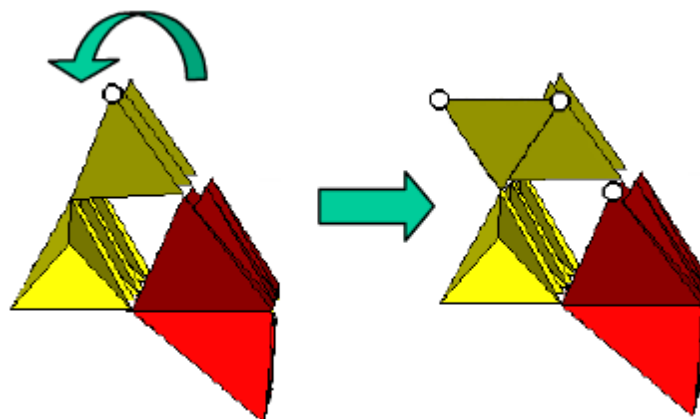


Figure.II.8 : Rotation d'un tétraèdre pontant dans une chaîne de C-S-H.

Les sites hydroxylés sont représentés par une sphère [45].

- La nature de l'espace inter foliaire est relativement mal appréhendée car il est très difficile de contrôler précisément son degré d'hydratation. En effet, comme il l'a été présenté au chapitre 1.3.3, les agglomérats forment un agencement désordonné et non compact de particules. Cet agencement présente différents niveaux de porosité saturés d'eau (la surface spécifique des C-S-H étant de l'ordre $500 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$). Dès lors, il est très difficile de déterminer le degré d'hydratation de l'espace inter foliaire seul.

De plus, des incertitudes sur la position et nature des cations compensateurs Ca^{2+} demeurent. En particulier, des études tendent à montrer que, contrairement aux cations compensateurs des phyllosilicates 2:1 hydratés, ils ne sont que partiellement échangeables [42-44]. Ce qui soulève des interrogations quant à leur caractère labile dans la structure.

- Enfin, si le nombre moyen de feuillet constituant un empilement peut être déterminé (typiquement de 3 à 10 feuillets), les modes d'orientation des feuillets les uns par rapport aux autres au sein d'un empilement (polytypie) n'ont jamais été étudiés.

En l'absence d'études, nous considérerons que les C-S-H adoptent les configurations orientationnelles les plus désordonnées (c'est à dire forment des empilements turbostratiques).

Références du chapitre II

- [1] Merlin, Fabrice, et al. "Cement-polymer and clay-polymer nano-and meso-composites: spotting the difference." *Journal of Materials Chemistry* 12.11 (2002): 3308-3315.
- [2] Cesbron, F. "F. Liebau. Structural Chemistry of Silicates: Structure, Bonding, and Classification. Berlin, Heidelberg and New York (Springer-Verlag), 1985. Xiii+ 347 pp., 136 figs. Price DM 163.00." *Mineralogical Magazine* 51.361 (1987) : 471-472.
- [3] Caillère, Simonne, Stéphane Hénin, and Michel Rautureau. "Minéralogie des argiles." (1982).
- [4] Moore, David. *The roman pantheon: The triumph of concrete*. MARC/CCEOP, University of Guam Station. 1995
- [5] Darbois and Rothlauf, *Ciment*, Encyclopaedia Universalis, 1990.
- [6] Baroghel-Bouny, Véronique. *Caractérisation microstructurale et hydrique des pâtes de ciment et des bétons ordinaires et à très hautes performances*. Diss. Ecole Nationale des Ponts ET Chaussées, 1994
- [7] H. F. W. Taylor, *Cement Chemistry*, Academic Press: London, 1990
- [8] Snell, D. S. "Review of Synthesis and Properties of Tobermorite, C-S-H (I), and C-S-H Gel." *Journal of the American Ceramic Society* 58.7-8 (1975): 292-295
- [9] Greenberg, Sidney A. "Calcium silicate hydrate.(i)." *The Journal of Physical Chemistry* 58.4 (1954): 362-367
- [10] Atkinson, Alan, John A. Hearne, and Clive F. Knights. "Aqueous chemistry and thermodynamic modelling of CaO–SiO₂–H₂O gels." *Journal of the Chemical Society, Dalton Transactions* 12 (1989): 2371-2379.
- [11] Fujii, Kinjiro, and Wakichi Kondo. "Heterogeneous equilibrium of calcium silicate hydrate in water at 30 C." *Journal of the Chemical Society, Dalton Transactions* 2 (1981): 645-651
- [12] Brinker, J., and G. W. Scherer. *The Physics and Chemistry of Sol–Gel Processing* Academic Press." *Sol–Gel Science*. New York (1990).

- [13] Guinier, André. Théorie et technique de la radiocristallographie. No. 548.83. Dunod, 1964.
- [14] Taylor, HF Wo. "726. Hydrated calcium silicates. Part I. Compound formation at ordinary temperatures." *Journal of the Chemical Society (Resumed)* (1950): 3682-3690
- [15] Powers, T. C. "The chemistry of cements, vol. 1." (1964).
- [16] Feldman, R. F., and P. J. Sereda. "Un modèle pour pâte de ciment Portland hydratées." *Matériaux et constructions* 6 (1968) : 509-520.
- [17] Ramachandran, V. S., R. F. Feldman, and J. J. Beaudoin. "Cement Science-Treatise on Current Research." London: Heyden & Son Ltd (1981): 40.
- [18] Fujii, Kinjiro, and Wakichi Kondo. "Communications of the American Ceramic Society Estimation of Thermochemical Data for Calcium Silicate Hydrate (C-S-H)." *Journal of the American Ceramic Society* 66.12 (1983): C-220.
- [19] Taylor, Harry FW. "Proposed structure for calcium silicate hydrate gel." *Journal of the American Ceramic Society* 69.6 (1986): 464-467.
- [20] Richardson, I. G., and G. W. Groves. "Models for the composition and structure of calcium silicate hydrate (C S H) gel in hardened tricalcium silicate pastes." *cement and concrete research* 22.6 (1992): 1001-1010.
- [21] Cong, Xiandong, and R. James Kirkpatrick. "²⁹Si MAS NMR study of the structure of calcium silicate hydrate." *Advanced Cement Based Materials* 3.3-4 (1996): 144-156.
- And microanalytical studies of ion-beam-thinned sections of tricalcium silicate paste." *Journal of the American Ceramic Society* 69.4 (1986): 353-356.
- [23] Yu, Ping, et al. "Structure of calcium silicate hydrate (C-S-H): Near-, Mid-, and Far-infrared spectroscopy." *Journal of the American Ceramic Society* 82.3 (1999): 742-748.
- [24] Kirkpatrick, R. James, et al. "Raman spectroscopy of CSH, tobermorite, and jennite." *Advanced Cement Based Materials* 5.3-4 (1997) : 93-99.
- [25] Klur, Ivan. Etude par RMN de la structure des silicates de calcium hydratés. Diss. Paris 6, 1996.

- [26] Cong, X., and R. J. Kirkpatrick. "1H—29Si CPMAS NMR study of the structure of calcium silicate hydrate." *Advances in Cement Research* 7.27 (1995): 103-111.
- [27] Cong, Xiandong, and R. James Kirkpatrick. "29Si and 17O NMR investigation of the structure of some crystalline calcium silicate hydrates." *Advanced Cement Based Materials* 3.3-4 (1996): 133-143.
- [28]. Grutzeck, Michael, Alan Benesi, and Barry Fanning. "Silicon-29 magic angle spinning nuclear magnetic resonance study of calcium silicate hydrates." *Journal of the American Ceramic Society* 72.4 (1989): 665-668.
- [29]. Francis Young, J. "Investigations of Calcium Silicate Hydrate Structure Using Silicon-29 Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy." *Journal of the American Ceramic Society* 71.3 (1988): C-118.
- [30] Cong, Xiandong, and R. James Kirkpatrick. "17O MAS NMR investigation of the structure of calcium silicate hydrate gel." *Journal of the American Ceramic Society* 79.6 (1996): 1585-1592.
- [31] Kirkpatrick, R. J., et al. "Ca X-ray absorption spectroscopy of C—S—H and some model compounds." *Advances in Cement Research* 9.33 (1997): 31-36.
- [32] Lequeux, Nicolas, et al. "Extended x-ray absorption fine structure investigation of calcium silicate hydrates." *Journal of the American Ceramic Society* 82.5 (1999): 1299-1306.
- [33] Lequeux, Nicolas, and Nathalie Richard. "Structural investigation of calcium silicate hydrates by X-ray absorption spectroscopy." *Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy of cement-based materials*. Springer Berlin Heidelberg, 1998.
- [34] Popova, Alla. *Etude de l'interaction des hydrosilicates de calcium csh avec les superplastifiants*. Diss. Palaiseau, Ecole polytechnique, 2000.
- [35] Plassais, Arnaud. *Nanoporosité, texture et propriétés mécaniques de pâtes de ciments*. Diss. Université Pierre et Marie Curie-Paris VI, 2003.
- [36] Plassais, A. "Nature of NMR relaxation in cement pastes: determination of calcium silicate hydrate texture." *Journal of physical chemistry* (2003).

- [37] Plassais, Arnaud, et al. "Micropore size analysis by NMR in hydrated cement." *Magnetic resonance imaging* 21.3-4 (2003): 369-371.
- [38] Tolliday, Joan. "Crystal structure of β -wollastonite." *Nature* 182.4641 (1958): 1012-1013.
- [39] Hamid, S. A. "The crystal structure of the 11 Å natural tobermorite $\text{Ca}_{2.25}[\text{Si}_3\text{O}_7.5(\text{OH})_{1.5}] \cdot \text{H}_2\text{O}$." *Zeitschrift für Kristallographie-Crystalline Materials* 154.3-4 (1981): 189-198.
- [40] Viehland, Dwight, et al. "Structural studies of jennite and 1.4 nm tobermorite: disordered layering along the [100] of jennite." *Journal of the American Ceramic Society* 80.12 (1997): 3021-3028.
- [41] Hamid and Beyrau, Die bestimmung der kristallstruktur von einem natürlichen 14 Å tobermorit mit hilfe von röntgen und elektronenbeugung, Diskussionstagung der Arbeitsgemeinschaft Kristallographie, 198?, Vol. 27, p 114.
- [42] Viallis-Terrisse, Helene. "Interaction des Silicates de Calcium Hydratés, principaux constituants du ciment, avec les chlorures d'alcalins. Analogie avec les argiles." These, Université de Bourgogne (2000).
- [43] Viallis, H., et al. "Interaction between salts (NaCl, CsCl) and calcium silicate hydrates (C-S-H)." *The Journal of Physical Chemistry B* 103.25 (1999): 5212-5219.
- [44] Viallis-Terrisse, Hélène, et al. "Specific interaction of cesium with the surface of calcium silicate hydrates." *Radiochimica Acta* 90.9-11 (2002) : 699-704.
- [45] Minet, Jérôme. Synthèse et caractérisation de silicates de calcium hydratés hybrides. Diss. Université Paris

III. 1. Mode opératoire

Nous avons utilisé la méthode de précipitation conventionnelle qui consiste à ajouter spontanément une solution bien stabilisée d'un sel de calcium (CaCl_2) - comme source de calcium- et une deuxième solution d'hydroxyde de sodium (NaOH)- comme régulateur de pH- en goutte à goutte, à une solution homogène (déjà pré-stabilisée) de disilicate de sodium ($\text{Na}_2\text{O}_2\text{SiO}_2$). La synthèse déroulera sous une agitation vigoureuse et sous une température constante ($30 \pm 2^\circ\text{C}$) comme il est indiqué sur la formule suivante :

$$\text{CaCl}_2 + \text{Na}_2\text{O}(x) \text{SiO}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CaO}(x) \text{SiO}_2 + 2\text{NaCl} + \text{H}_2\text{O}$$

III.2 Inventaire

Nous avons accordé une importance particulière à la nature des préparations des réactifs chimiques entrant dans la synthèse du matériau de départ conformément aux exigences du cahier des charges des biomatériaux de substitution osseuse chez les humains, de ce fait on a utilisé que des produits de haute pureté.

A. En termes en produits chimiques

• Silicate de sodium

Nous avons dû rechercher le silicate de sodium ou autrement dit « le verre liquide » avec certaines spécifications en rapport $\text{SiO}_2 : \text{Na}_2\text{O} = 2$. Pour cette raison nous avons contacté la Société Africaine du Verre, (AFRICAVER), sise à la wilaya de Jijel en Algérie, D'où, nous avons approvisionné de ce composé, avec les spécifications requises. A cet égard, nous remercions le directeur de la société pour sa coopération.

Tableau III 0.1 : Résultat d'analyse du Silicate de sodium liquide (a) AFRICAVER (b) D© PQ® corporation

N°		
01	Na_2O (% en poids)	14.45
02	SiO_2 (% en poids)	29.01
03	Densité en g/cm^3	1.52
04	Fraction solide totale	43.4%
05	$R = \text{SiO}_2 / \text{Na}_2\text{O}$	2.00

- ✓ **Sels de calcium** : Le chlorure de calcium anhydre (CaCl_2 , 99.9%, 10 Mesh, Sigma Aldrich, Allemagne) dans lequel les éléments traces ne dépassent pas les 100 ppm d'après le Certificat d'analyse.
- ✓ **Base forte** : Hydroxyde de sodium anhydre de grade réactif (NaOH, 98%, pellets, Sigma Aldrich, USA) comme base forte, dans lequel les impuretés (Na_2CO_3 par exemple) ne dépassent pas les 1% d'après le Certificat d'analyse fournis.
- ✓ **Alcool Absolut**: Ethanol pure sans additives ($\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH} \geq 99.8\%$, Sigma Aldrich, USA).
- ✓ **Eau distillée**

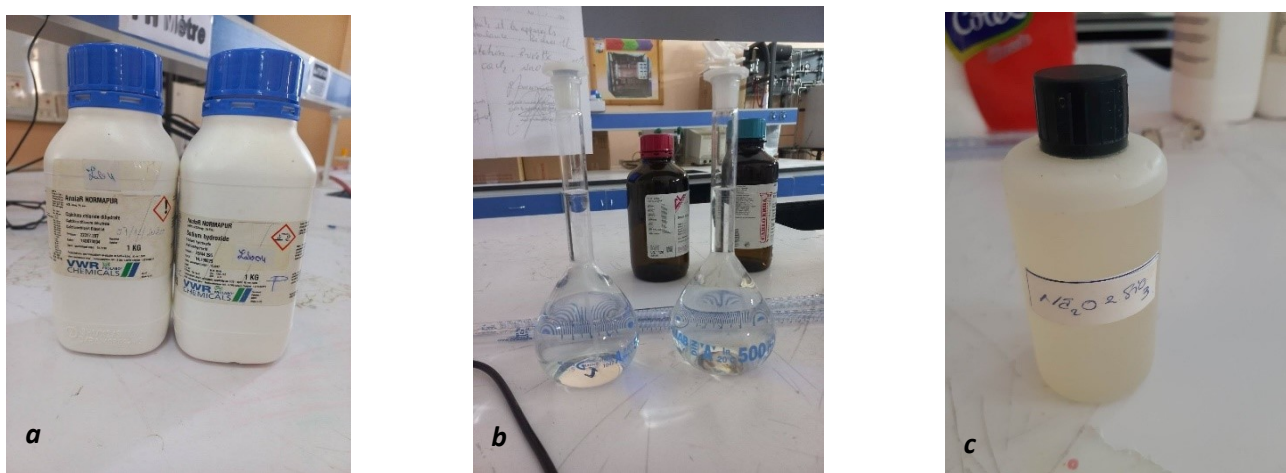


Figure III.1 : Les réactifs utilisés lors de ce travail

a) Sodium hydroxyde et chlorure de calcium b) solution de NaOH c) disilicate de calcium

En termes d'équipement de laboratoire

- ✓ Bicher 2000 ml
- ✓ Cristalloir
- ✓ Plaque chauffante/agitateur de laboratoire
- ✓ Thermomètre
- ✓ Un barreau magnétique elliptique
- ✓ Un pH-mètre
- ✓ Ampoules à décanter
- ✓ Jeu de joints et bouchons coniques en caoutchouc
- ✓ Ballon Schlenk
- ✓ Entonnoir *Büchner*
- ✓ Une pompe à membrane

- ✓ Papier filtre en cellulose
- ✓ Bécher en verre Borosilicate
- ✓ Etuve.
- ✓ Four électrique à moufle 100°C~1100°C
- ✓ Mortier en porcelaine
- ✓ Tubes d'échantillon étanche en PET

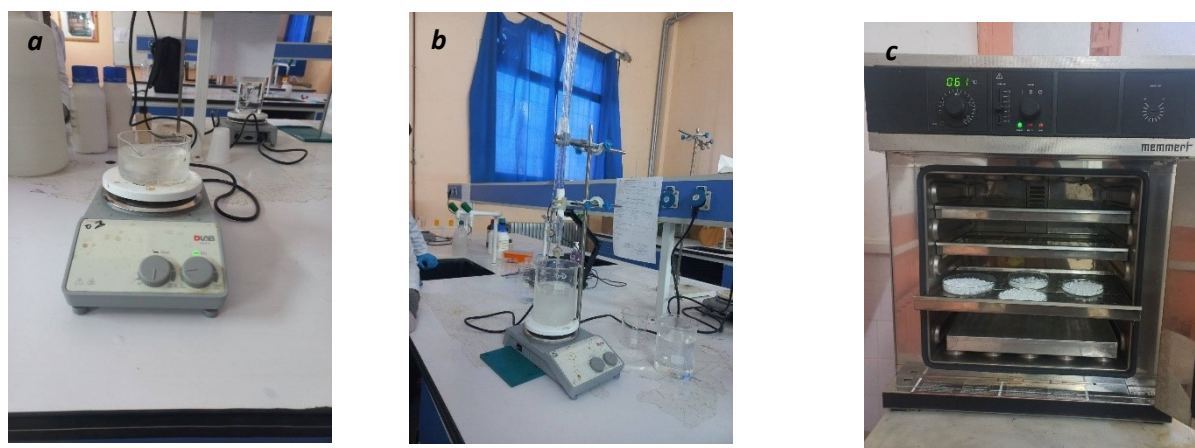


Figure III.2 : Equipements utilisés

a) Agitateur/plaque chauffante b) Dispositif de synthèse c) Etuve électrique

III.3 Déroulement du protocole de la méthode

Afin de réaliser la synthèse, nous avons réalisés le montage exposé sur les **figures (figIII.1, figIII.2, fig.III.3, figIII.4, figIII.5 et figIII.6)** dont l'objectif principal est de synthétiser un C-S-H, puis le l'élaver (dessalement), le sécher et finalement l'analyser par la diffraction de rayons X (XRD) afin de comparer ce dernier avec les références

III.3.1 Mise en solution des réactifs

Pour la préparation des solutions homogènes et stable de NaOH et CaCl₂, ça ne pose pas un grand problème, car ses deux réactifs se dissous facilement dans l'eau distillée (1090 g·l⁻¹ et 745 g·l⁻¹ à 20°C respectivement). Ces deux solutions ont été préparées 24 heures d'avance, d'où les deux réactifs anhydres ont été rapidement pesés avec une balance d'analyse (± 0.0001 g) puis directement versées dans les fioles erlenmeyer rodés (équipés de robinets rodés), puis remplir avec un volume souhaité d'eau bidistillée déjà dégazée. Cela permet effectivement de conserver le rapport stœchiométrique au cours de la synthèse tout en facilitant leur introduction dans la réaction. Par contre le disilicate

de sodium se dissout lentement, généralement ces solutions contiennent des agrégats complexes, des micelles et de la silice colloïdale. Alors pour la préparation d'une solution homogène avec une taille colloïdale minimal et stable avec le temps. Il faut recourir à la dilution d'une quantité bien déterminée de verre liquide ($\text{Na}_2\text{O}2\text{SiO}_2$) dans une quantité réduite (1/4 de volume) d'eau distillée chaude tout en maintenant une forte agitation à une température constante (50°C).



Figure III.3 : Equipements utilisés

a) Balance analytique b) Plaque chauffante/Agitateur

III.3.2 Synthèse

Comme décrite précédemment, la méthode de précipitation en voie aqueuse consiste à ajouter spontanément une solution de sel de calcium (CaCl_2) comme source de calcium et une solution d'hydroxyde de sodium (NaOH) comme régulateur de pH en goutte à goutte, à une troisième solution homogène pré-stabilisée de disilicate de sodium ($\text{Na}_2\text{O}2\text{SiO}_2$), sous une agitation vigoureuse sous une température constante ($30 \pm 2^\circ\text{C}$). La vitesse d'introduction des réactifs, la valeur du pH, la température, sont contrôlés durant le procédé.

Dans un premier temps, les trois solutions ; de chlorure de calcium (CaCl_2), d'hydroxyde de sodium (NaOH) et la solution homogène pré-stabilisée du disilicate de sodium ($\text{Na}_2\text{O}2\text{SiO}_2$), sont portées à la température du réaction choisie ($50 \pm 2^\circ\text{C}$) dans un bain de marie sous une agitation forte.

Puis la solution de disilicate de sodium ($\text{Na}_2\text{O}2\text{SiO}_2$) est versée en premier dans un bicher puis porter à une température de $50 \pm 2^\circ\text{C}$; à l'aide d'une plaque chauffante

/agitateur de laboratoire reliée à un thermostat ; ce qui permet une régulation dynamique de la température ($50^{\circ}\text{C} \pm 2^{\circ}\text{C}$). Le contenu du bicher est soumis en agitation magnétique (vigoureusement) via un barreau magnétique elliptique (revêtu de PTFE. Ensuite, une sonde d'un pH-mètre et un thermomètre sont est introduit dans le milieu réactionnel. Puis, les deux solutions (chlorure de calcium et l'hydroxyde de sodium) respectivement, sont introduites (titrées) en goutte à goutte avec une vitesse contrôlée. Alors que le pH est ajusté puis maintenu à sa valeur de consigne manuellement par l'ajout/ou non d'une solution concentrée d'hydroxyde de sodium (NaOH) au moyen du contrôle de la vitesse des gouttes.

III.3.3 La maturation du produit

Une fois l'ajout des réactifs terminé, le précipité en suspension est transféré ensuite dans un ballon Schlenk (500 ml), puis laissé mûrir pour un temps donné (12 :00^h).

III.3.4 Filtration de la poudre synthétisée via le système de Büchner

La filtration a été réalisée via le système dit « l'entonnoir *Büchner* » qui est un équipement de laboratoire couramment utilisé pour la filtration sous vide. Il est habituellement utilisé pour la filtration des suspensions fortement chargées en matières solides, car il permet le séchage partiel des solides. Traditionnellement il est fait en porcelaine ou en verre fritté, mais de nos jours les entonnoirs en plastique sont également utilisés. La partie supérieure de l'entonnoir est constituée d'un cylindre avec un fond plat perforé menant à la partie inférieure (entonnoir classique).

Le support filtrant est constitué d'un support en papier (papier filtre watman) qui est une surface filtrante poreuse comportant de très nombreux pores et sur laquelle les particules solides vont se déposer sous la forme d'un lit filtrant ou un gâteau d'épaisseur croissante. Le papier filtre maintenu par la partie inférieure perforée (entonnoir classique). Cette technique représente la filtration en surface, sur membrane ou à gâteau. On l'emploie habituellement pour les suspensions fortement chargées en matières solides.

Le support de filtration, souvent du papier filtre(wattman), avec une surface poreuse (divers grade) sur laquelle les particules solides vont se déposer sous la forme d'un lit filtrant ou un gâteau d'épaisseur croissante placé sur ce fond plat (perforé) de la partie supérieure de l'entonnoir toute en menant le papier filtre soumis sous la pression du

vide. Le produit formé est versé dans le cylindre et est aspiré par un vide partiel créé dans une fiole (partie inférieure) placée sous l'entonnoir. Sous l'influence d'une différence de pression, la filtration s'effectue par la création d'une dépression sur la face aval du milieu poreux, tandis que l'autre face restant à la pression atmosphérique. Généralement le vide est le plus souvent créé par une pompe à palettes. Le filtrat est recueilli dans la fiole à vide (liquide clair) tandis que la phase solide (C-S-H) demeure dans l'entonnoir. Cette méthode permet une filtration plus rapide et plus efficace que la simple filtration par gravité. On croit souvent qu'il porte le nom du prix Nobel de chimie Eduard Buchner mais c'est en réalité du chimiste industriel Ernst **Büchner**, son inventeur, qu'il s'agit.

Cette technique employée habituellement pour les suspensions fortement chargées en matières solides. Mais parfois les particules de matière solide sont retenues par la surface filtrante (papier filtre), et les canaux disponibles pour le passage du liquide se réduisent en nombre et en dimension. Il se produit ce que l'on appelle un « colmatage » du filtre. Du fait que les suspensions avec un contenu important en particules fines ou colloïdales vont colmater rapidement la couche filtrante, aboutissant à une pâte compacte et peu perméable ; ainsi la vitesse de filtration diminuera fortement. C'est pour cette raison on a utilisé un entonnoir en plastique avec un grand diamètre afin d'augmenter la surface de contact (filtre/suspension) et de réduire l'épaisseur de la pâte et augmenter les canaux pour le passage du liquide au filtre.



Figure III.4 : a) L'entonnoir Büchner b) pH-mètre c) pâte de C-S-H brute

III.3.5 Elimination des sels et résidus par lavage

Après la filtration primaire la pâte formée est ensuite transférée dans un bécher (2000 ml) contenant 1000 ml un mélange (50%,50%) d'éthanol absolu et d'eau distillée chaude (70°C) ; puis le mixé à une haute vitesse via un agitateur mécanique et sous le balayage d'un flux d'argon et à l'aide d'un agitateur mécanique (marque vitesse) afin de laver l'éventuel sel (NaCl) silicates, acide silicique résidus...etc.

La suspension homogène formée est transférée à son tour une autre fois à l'entonnoir de **Büchner** pour filtration. Puis la pâte obtenue est dispersée à nouveau comme décrit précédemment mais dans 1000 ml d'eau distillée chaude (80°C) seulement (qui a une viscosité à 70°C de 0.535 mPa.s) puis filtrée comme décrit précédemment. Car l'accroissement de la température influence favorablement la filtration, et diminue la viscosité (une élévation de température de 10 à 70°C permet de tripler la vitesse de filtration), et modifie la granulométrie de la suspension par coagulation.

Après cette étape et afin d'évaluer l'efficacité du processus de lavage et l'élimination finale des sels, il était nécessaire d'effectuer un test avec une solution de nitrate d'argent (AgNO_3) pour confirmer l'absence ou la présence des chlorures. Car en présence d'une solution de nitrate d'argent, l'ion chlorure Cl^- forme un précipité blanc de chlorure d'argent (AgCl) a comme caractéristique de noircir lorsqu'il est laissé à l'air libre et exposé

à la lumière. En répétant le processus de lavage comme nous l'avons mentionné ci-dessus jusqu'à l'obtention d'un résultat négatif du détecteur.

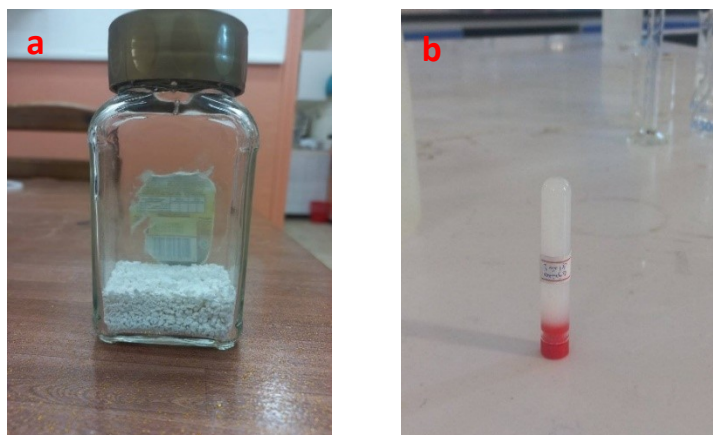


Figure III.5 : a) Poudre C-S-H après séchage b) Echantillon témoins du milieu réactionnel

III.3.6 Séchage et stockage des poudres

L'avant dernière étape de la synthèse est le séchage, immédiatement après le dernier lavage et l'élimination totale du chlorure de sodium, résidus, et les éventuels polluants, la pâte obtenue est versée dans un cristalliseur (100 mL) en verre borosilicate est placé dans une étuve à 80°C pendant 12 heures. La phase solide est récupérée par la suite est broyée manuellement dans est mortier /pilon en agate. Une poudre fine, blanche est obtenue après broyage (5 min), puis cette dernière est stockée dans des tubes droits en polypropylène (200 ml) avec capuchon à vis étanche placés dans un dessiccateur de laboratoire (Ø100 x 174 mm) en verre (à joint rodé et graissé) mis sous vide (0.2 bar), contenant du gel de silice jusqu'à analyse. Les poudres ainsi préparées sont appelées par la suite « poudres C-S-H ».



Figure III.6 : a) Procédure de séchage dans l'étuve b) C-S-H après séchage

Techniques de caractérisations structurales

IV.1. Diffraction des Rayons X (DRX)

IV.1.1. Principe

Le phénomène de diffraction résulte de l'interaction d'une onde électromagnétique, telle que les Rayons X, avec le milieu périodique de la matière cristallisée. La diffraction des Rayons X d'échantillons pulvérulents (dite "diffraction X sur poudre") est utilisée couramment pour la caractérisation des solides. Le terme poudre signifie simplement que le faisceau X incident est envoyé sur un ensemble de cristallites, orientés aléatoirement, suffisamment nombreux pour que toutes les orientations soient réalisées.

Lorsqu'un rayon X monochromatique de longueur d'onde λ est envoyé sur un échantillon avec un angle d'incidence Θ , les plans réticulaires (hkl) du cristal, équidistants de d_{hkl} (distance inter réticulaire), vont se comporter comme des miroirs parallèles et réfléchir l'onde électromagnétique, induisant un phénomène de diffraction. L'intensité diffractée sera non nulle seulement si les contributions des plans successifs sont en phase (interférences constructives), c'est à-dire si la loi de Bragg est respectée :

$$2 d_{hkl} \sin\Theta = n \lambda \text{ (avec } n \text{ entier) Eq. II-1}$$

Lorsque l'angle d'incidence Θ correspond à un angle de Bragg pour la longueur d'onde fixée, on enregistre un pic de diffraction dont on mesure l'intensité. La méthode des poudres fournit une liste des couples (Θ, I) et, la longueur d'onde étant connue, on peut convertir directement l'angle Θ en distance inter réticulaire :

$$D_{hkl} = \lambda / 2 \sin\Theta \text{ Eq. II-2}$$

La Figure II-1 présente le schéma du principe le plus courant, qui est un montage en réflexion dit de Bragg-Brentano. Le rayonnement incident est monochromatique. La source S est linéaire et perpendiculaire au plan d'incidence. Elle est placée sur le cercle (C) du diffractomètre. L'échantillon (E) est tel que son plan de référence passe par l'axe du diffractomètre C et tourne autour de cet axe avec une vitesse ω réglable. La fenêtre F du compteur se déplace également sur le cercle (C), à une vitesse angulaire double, 2ω . Pour un angle d'incidence nul, S, F et C sont alignés. On réalise ainsi un balayage $(\theta, 2\theta)$.

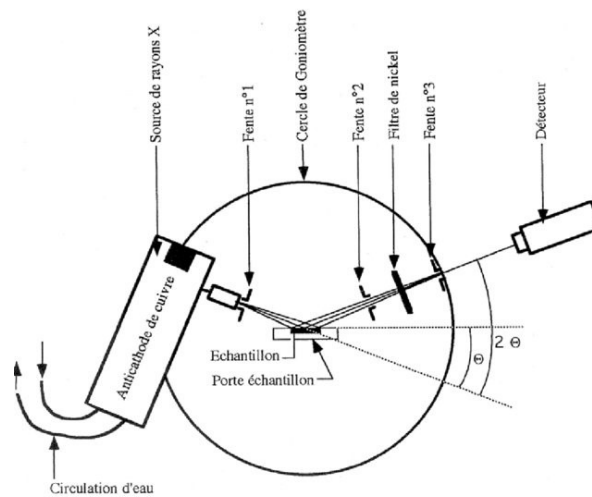


Figure IV.1 : Principe du diffractomètre de poudre dans la géométrie de Bragg-Brentano [5]

À tout moment, le plan de référence de l'échantillon (E) est tangent au cercle S C F. On obtient ainsi une focalisation approchée de Bragg-Brentano, dans la mesure où des rayons, de même longueur d'onde, mais légèrement divergents, issus de S, qui sont diffractés avec le même angle de Bragg par des cristallites légèrement désorientés (pour tenir compte de la variation d'incidence), atteignent simultanément le compteur.

IV.1.2 Mesure et appareillage

Les diffractogrammes des échantillons de poudres ont été enregistrés sur un diffractomètre « PANalytical X'Pert Pro MPD » (**Figure IV.2**) équipé d'un système goniométrique X'PERT et muni d'un monochromateur arrière permettant d'éliminer la raie K_{β} de l'anticathode de cuivre. La radiation émise correspond à la raie $K\alpha_1$ du cuivre ($\lambda = 1.54056 \text{ \AA}$). Les tubes sont alimentés par une tension de 40 kV et un courant de 30 mA. Les logiciels X'PERT - Data Collector et HighScore (Plus) – sont utilisés respectivement pour l'enregistrement et l'analyse des diagrammes de diffraction. Les enregistrements des diffractogrammes ont été effectués dans les conditions suivantes :

Balayage compris entre 10° et 80° en 2θ par pas de $0,02^{\circ}$ avec un temps de comptage de 0,5 seconde.

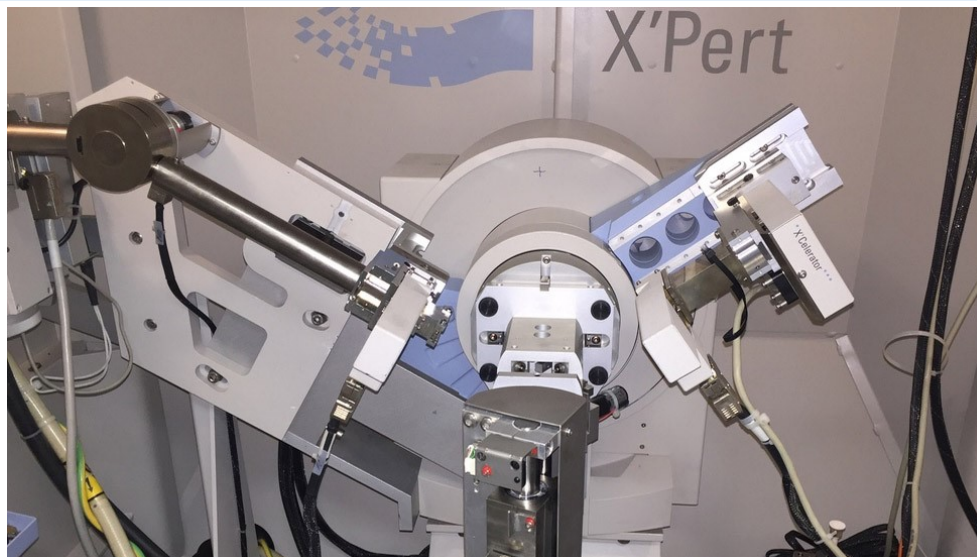


Figure IV.2 : Photographie du diffractomètre Panalytical X'Pert PRO MPD utilisé pour l'enregistrement des diagrammes RX.

IV.1.3 Identification structurale

L'application la plus fréquente de la méthode des poudres est l'identification de l'espèce cristalline étudiée, voire l'analyse qualitative des espèces cristallines présentes dans le matériau. Pour cela, il suffit de disposer des positions précises des pics et d'une estimation de leurs intensités relatives, fondée sur leur hauteur. La recherche des pics est effectuée automatiquement à partir des données mises en mémoire dans le ordinateur connecté au diffractomètre, par un logiciel (HighScore Plus) qui lisse le spectre, soustrait le fond continu, soustrait également la contribution de la radiation $K\alpha_2$ ($\lambda = 1,544390 \text{ \AA}$), quand celle-ci n'est pas éliminée par le monochromateur, et détermine, par dérivation du signal ainsi corrigé, la position des maxima d'intensité. Pour un matériau monophasé, la liste des couples (d_{hkl} , I) est caractéristique d'un composé cristallin donné. Plus précisément, la suite des distances inter réticulaires est spécifique du réseau et la suite des intensités dépend de la structure, c'est-à-dire aussi de la nature et de l'arrangement des atomes dans la maille.

Par comparaison avec une base de données (fichiers ASTM ou JCPDS-ICDD dans lesquels sont répertoriés tous les composés connus avec leurs caractéristiques), en utilisant pour un premier tri les raies les plus intenses, le logiciel identifie le composé concerné. En général, la composition chimique de l'échantillon n'est pas totalement inconnue, parfois on connaît le réseau cristallin, et on peut guider le ordinateur en lui indiquant les éléments identifiés ou les renseignements structuraux déjà connus.

Dans le cas d'un matériau multi phase, les diffractogrammes des différentes phases sont superposés, avec des intensités respectives qui dépendent des concentrations de chaque phase.

La superposition des diagrammes complique bien sûr l'indexation des pics et l'identification des composés. La connaissance d'une des phases en présence permet, après indexation de ses pics de diffraction, de les soustraire du diagramme global pour déterminer plus facilement les autres phases.

IV.1.4 Indexation et détermination des paramètres de maille

L'indexation consiste à attribuer à chaque pic de diffraction les indices de Miller hkl correspondants. Ceci implique la connaissance de la maille cristallographique (e.g. cubique, hexagonale, quadratique...). En conséquence, il faut d'abord déterminer le système cristallin et ensuite définir les indices hkl . Cette recherche est réalisée, le plus souvent, à l'aide de programmes de calcul et d'algorithmes adaptés. Il est toutefois important de connaître le principe et la procédure expérimentale de la méthode. Nous envisagerons, ici, le cas le plus simple d'un composé cristallisant dans une structure cubique.

Les plans inters réticulaires d'indices (h, k, l) diffractent les rayons X si la loi de Bragg (équation II.1-1) est vérifiée. Dans le cas d'un système cubique, la distance inter réticulaire s'écrit en fonction des indices (h, k, l) et du paramètre de maille a , selon l'expression :

$$d_{hkl} = \frac{a}{\sqrt{h^2 + k^2 + l^2}}$$

Le paramètre de maille « a » peut donc être déduit de la position de chaque raie de diffraction par la relation :

$$a = (\sqrt{h^2 + k^2 + l^2}) \left(\frac{\lambda}{2 \sin \theta} \right)$$

Pour le système cubique, où l'ordre des pics ne dépend pas du paramètre, il est possible de construire la suite des valeurs croissantes de $N = h^2 + k^2 + l^2$. Il n'y a pas de pic de diffraction pour toutes les combinaisons de nombres entiers h, k, l car certaines correspondent à un facteur de structure nul. Ces extinctions systématiques vont précisément permettre de déterminer les différents réseaux cubiques possibles (cubique simple, cubique centré, cubique à faces centrées et la structure diamant).

IV.1.5. Taille des cristallites

Il est possible d'approximer la taille des cristallites à partir du diagramme de diffraction, à condition qu'elle soit suffisamment petite, typiquement inférieure à 100nm. On utilisera la formule de Scherrer qui relie la largeur des pics de diffraction à la taille des cristallites selon :

$$D = \frac{K\lambda}{\Delta(2\theta)\cos\theta}$$

Où $\Delta(2\theta)$ est la largeur à mi-hauteur des pics de Bragg (en radian)

D est la taille des cristallites

K est une constante voisine de l'unit.

IV.2. Microscopie Électronique à Balayage (MEB)

IV.2.1. Principe du MEB

Le microscope électronique à balayage est un outil d'observation qualitatif de la morphologie d'une poudre. Il apporte des informations sur la structure et la texture d'une poudre mais aussi sur la taille et la forme des grains élémentaires ou agglomérats selon le grossissement choisi. Un faisceau très fin d'électrons, monocinétique, balaie la surface de l'échantillon où se produisent des interactions détectées par un capteur qui contrôle la brillance d'un oscilloscope cathodique dont le balayage est synchronisé avec celui du faisceau d'électrons ; on peut ainsi comparer le MEB à un système de télévision en circuit fermé.

La figure IV.3 représente le schéma de principe du microscope électronique à balayage qui compte quatre parties distinctes : un dispositif électronique qui produit un faisceau focalisé sur l'échantillon, un système porte-échantillon, un ensemble de détection de divers signaux qui seront utilisés pour faire l'image et une électronique de visualisation de l'image. Les signaux produits par les principales interactions électron-matière sont les suivants : - Les électrons rétrodiffusés, d'énergie comparable à celle des électrons incidents – les électrons secondaires, arrachés à la matière par les électrons incidents ou rétrodiffusés, d'énergie beaucoup plus faible. - Les électrons Auger, de très faible énergie, ne pouvant être étudiés que dans des conditions d'ultravide – les photons visibles (cathodoluminescence) spécifiques de certains matériaux ou impuretés. - Les photons X, donnant accès à l'analyse. Les clichés obtenus à partir des électrons secondaires sont plus sensibles à l'état de surface (topographie) de l'échantillon, tandis que ceux obtenus à partir des électrons rétrodiffusés sont plus sensibles aux contrastes chimiques (plus une région est claire, plus son numéro atomique moyen est élevé).

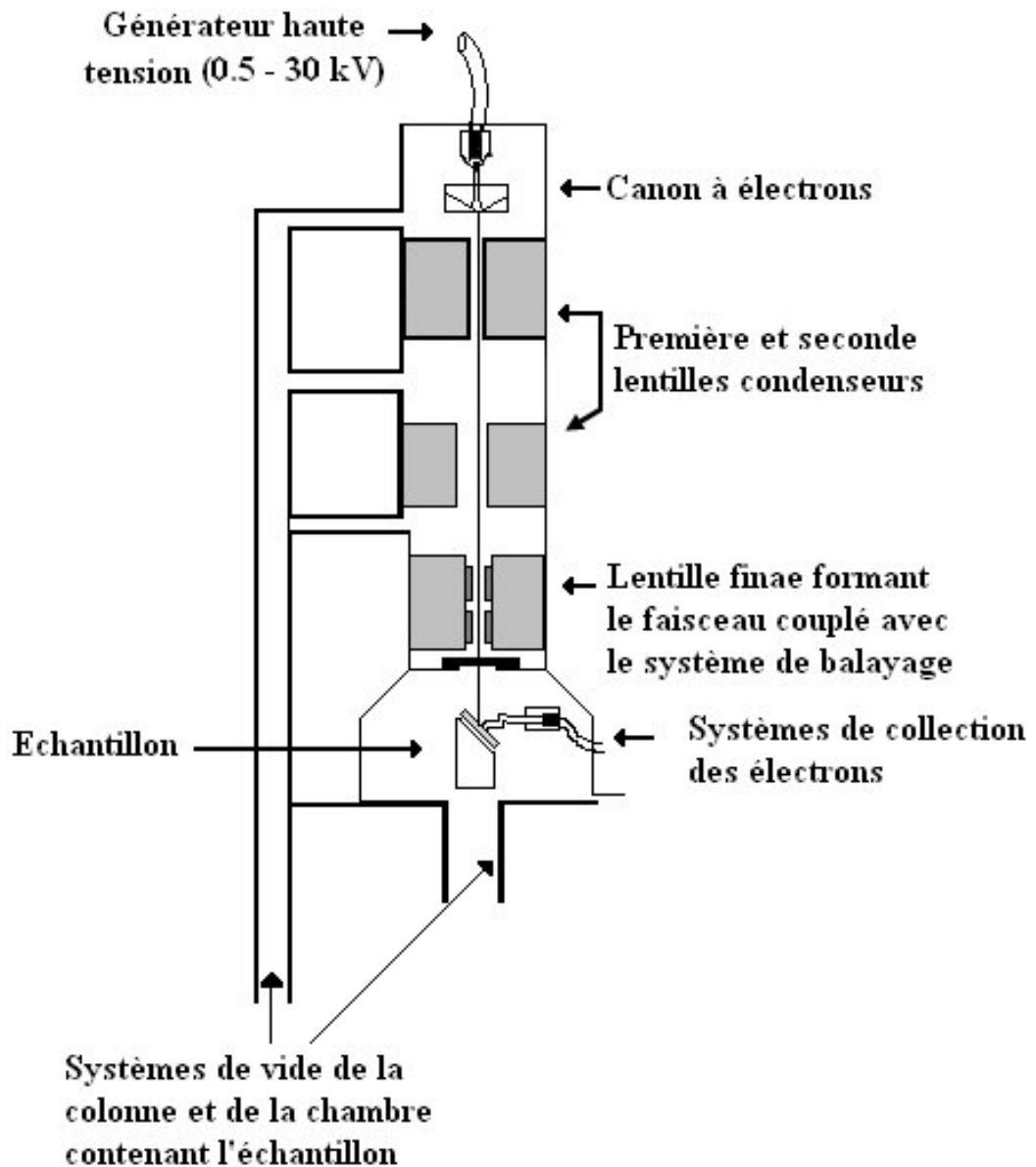


Figure IV.3 : Schéma de principe du microscope électronique à balayage [4]

IV.2.2. Appareillage et préparation des échantillons

Les observations par microscopie électronique à balayage (SEM) ont été réalisées par un microscope muni d'une source à émission de champ JEOL JSM 7400F (**Figure IV .7**), qui peut réaliser des grossissements de $\times 25$ à $\times 1000000$. D'où l'acquisition de trois modes différents d'image est possible (image d'électrons secondaires (SEI), image d'électrons rétrodiffusés (LBE) et image en transmission d'électrons (TED). Il peut fonctionner avec des voltages en mode SEM de 0.5 à 30 kV (par pas de 10V de 0.5 à 2.9kV et par pas de 100V de 2.9 à 30kV). En mode GB : de 0.1 à 4 kV (par pas de 100V). D'où il peut atteindre des résolutions de 1 nm à un voltage de 15kV et 1.4 nm à 1kV et finalement 2.0 nm à 1kV (mode SEM).

IV.3. Microscopie Électronique en Transmission (TEM)

Si l'on veut obtenir de meilleures résolutions que celles données par la microscopie à balayage, il faut utiliser les électrons transmis, ou la microscopie électronique en transmission (MET ou TEM pour les Anglo-Saxons). Les conditions expérimentales sont alors nettement différentes : les tensions sont beaucoup plus importantes qu'en MEB (> 100 kV, couramment jusqu'à 300 kV, de 500 kV jusqu'à 3 MV), les courants beaucoup plus faibles, ce qui se traduit par une sonde beaucoup plus fine (quelques nm en mode nano sonde) [1]. La résolution devient alors de l'ordre de grandeur des dimensions des atomes (0,2 nm point par point et même un peu moins pour les meilleurs microscopes), ce qui correspond à un grossissement maximal de plus d'un million. Le MET donne d'un objet mince, traversé par des électrons rapides, une image globale [2]. La colonne (**Figure IV .8**) est constituée d'un canon à électrons, d'un accélérateur, de lentilles magnétiques (2 ou 3) qui forment l'ensemble condenseur, d'une lentille objective, d'une ou deux lentilles intermédiaires, d'une lentille de projection (projecteur) et d'une chambre d'observation et d'enregistrement de l'image ou du diagramme de diffraction. L'intérieur de la colonne est sous un vide d'environ 10^{-3} à 10^{-5} Pa. Un vide plus propre et poussé est nécessaire autour du canon et aux alentours de l'échantillon, qui s'insère au milieu de la colonne, entre les pièces polaires de la lentille objectif.

L'appareil qui a été utilisé pour les mesures de nos échantillons est un TEM microscopie électronique en transmission (**Figure IV .6**) de marque « Tecnai 10 TEM », sous une tension de 40 kV à 100 kV. Cet appareil peut atteindre de grossissement jusqu'à X465000. En raison de la forte tendance à l'agglomération des cristaux de poudre de départ et leur relative métastabilité (caractères hydraté et nanocristallin), il est difficile de trouver des conditions de dispersion satisfaisantes. Le protocole retenu dans cette étude consiste à disperser une faible quantité de poudre dans de l'éthanol sous ultrasons pendant une trentaine de secondes avant dépôt sur une grille d'analyse en cuivre traitée au carbone puis séchage à l'air.

IV.4. Préparation des échantillons

En raison de la forte tendance à l'agglomération des cristaux C-S-H nanocristallines et leurs relatives métastabilités (caractères hydraté et nanocristallin), il est avéré difficile de trouver des conditions de dispersion satisfaisantes de telle poudre pour des observations microscopiques sans altérer leurs qualités. Le protocole retenu dans cette étude consiste à disperser une faible quantité de poudre (0.2g) dans un volume (10 ml) d'éthanol absolu (90%) puis agiter sous ultrasons pendant une trentaine de secondes.

Pour les observations SEM, une goutte la suspension obtenue précédemment est ensuite déposée sur un porte échantillon en aluminium (Al), puis séchage. Une fois le solvant est évaporé, l'échantillon subira une métallisation sous vide. C'est une technique qui consiste à déposer sur l'échantillon, en une fine couche de quelques nanomètres, des atomes arrachés à un morceau de métal (cible de platine ou d'or/palladium) dans une enceinte à vide. La métallisation assure que tout spécimen introduit dans un microscope électronique à balayage soit conducteur afin de contrer les effets de charge qui sont à l'origine de nombreux

artefacts en imagerie pouvant même aller jusqu'à rendre l'observation impossible. Durant ce travail tous les échantillons envisagés pour l'observation microscope électronique à balayage (SEM) ont été métallisés avec une station Quorum (model Q150T ES), cette dernière est présentée sur **la Figure IV.4**. D'où une couche d'or d'épaisseur de quelque nanomètres (entre 15 et 25 nm est appliquée).

Pour les analyses semi-quantitatives EDS ; et afin de limiter les effets de relief « Artéfacts », les analyses EDS ont été réalisées sur des échantillons en poudre dispersées, puis aplatit soigneusement avec une spatule sur un filme adhésif double face en carbone, collés sur des plaques en aluminium (Al), afin d'obtenir une surface compacte et plane. Ce qui garantit le minimum des déformations sur le signal des électrons incidents et qui provoque généralement un signal (rayons X) émergent plus représentatif des atomes constituant l'échantillon.

Étant donné la poudre de départ est isolante, et afin de limiter l'accumulation d'électrons à la surface de l'échantillon (effet de charge) et d'assurer la bonne conductibilité électronique, une métallisation par dépôt (sous vide) d'une couche d'or (Au) sur la surface est effectuée (15 nm). L'or est choisi de manière à ce que ses raies caractéristiques ne gênent pas la lecture du spectre et son épaisseur suffisamment faible pour ne pas absorber de manière significative le signal X de l'échantillon. Quant aux densités de courant utilisées nous avons choisis le travail avec des densités plus importantes en EDS qu'en imagerie car les risques de modifications chimiques locales ne sont pas abordables dans notre cas (stabilité des échantillons). Quant aux préparatifs relatifs aux observations TEM, une goutte de la suspension (pré dissolue) est déposée à l'aide d'une pipette sur une grille en cuivre recouverte d'une membrane carbone (**Figure IV .5**), puis la grille est laissée sécher pour 1 heure de temps.



Figure 0.4 : Chambre de métallisation sous vide Quorum model Q150T ES

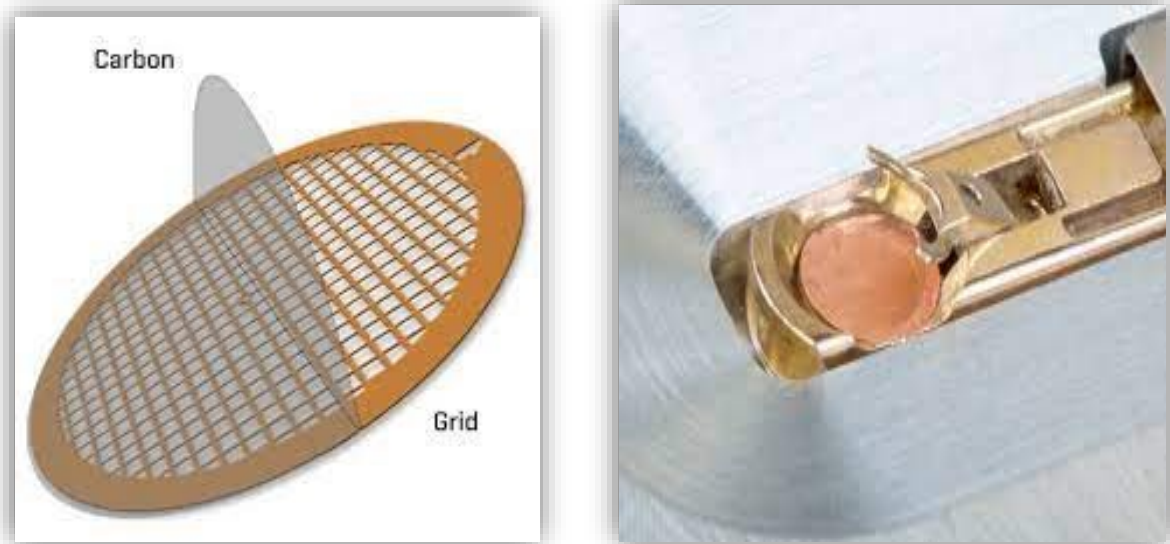


Figure 0.5 : Grilles en cuivre pour TEM

(a) Grilles en cuivre pour TEM (b) Grille sur les portes échantillons TEM

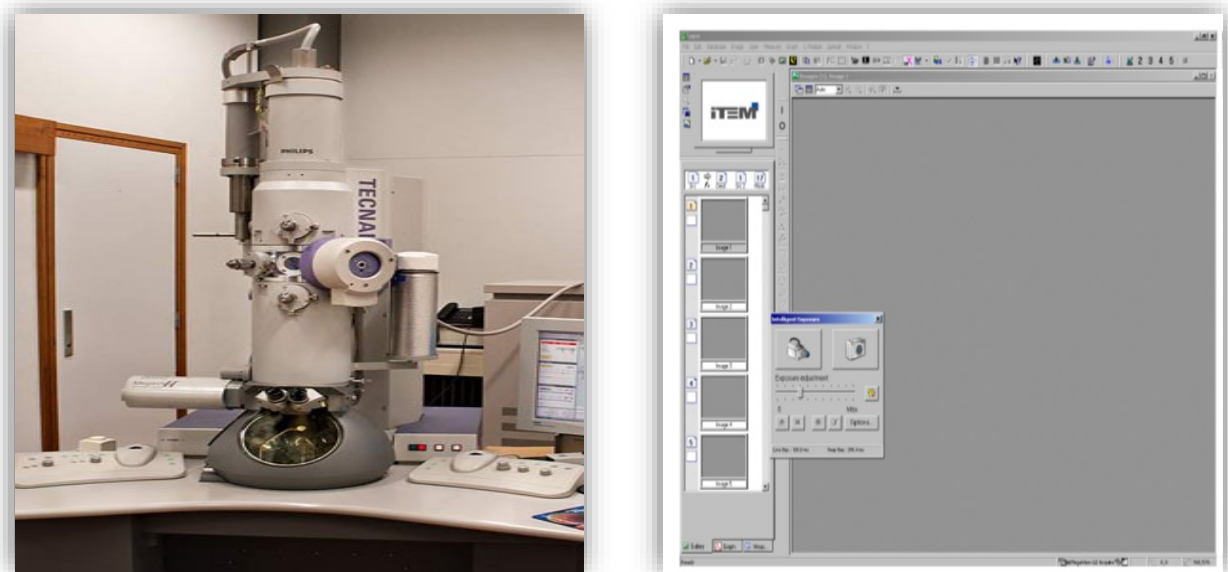


Figure 0.6 : Microscopie électronique en transmission (Tecnai 10 TEM)



Figure 0.7 : Microscopie électronique à balayage JEOL JSM 7400F

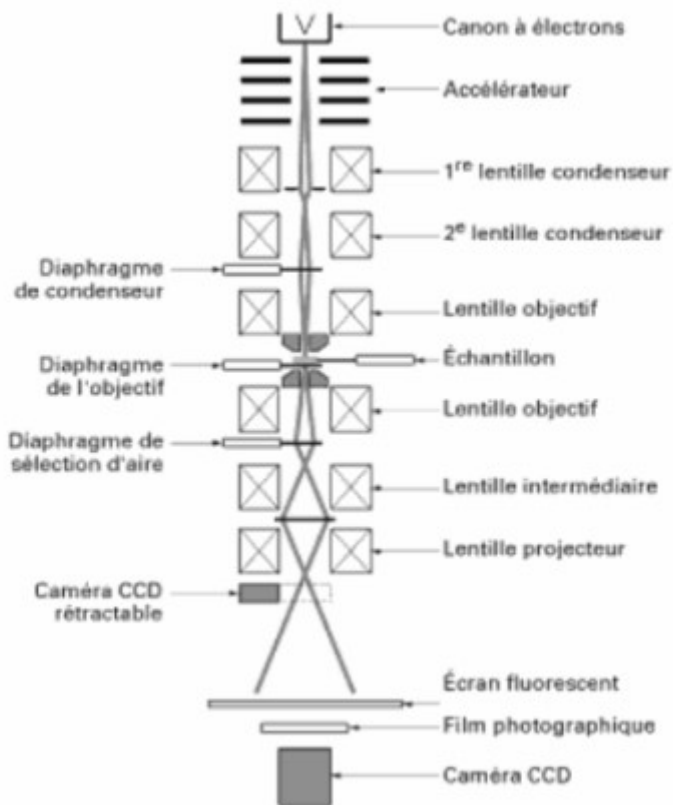


Figure IV .8 : Schéma de la colonne d'un microscope électronique en transmission [3]

Références du chapitre IV

- [1] MONCEL, Michel. Méthodes physiques d'analyse en métallurgie. Techniques de l'ingénieur. Matériaux métalliques, 1991, M260 : M260. 1-M360. 24.
- [2] KARLÍK, Miroslav, and Bernard Jouffrey. "Étude des métaux par microscopie électronique en transmission (MET)-Microscope, échantillons et diffraction." (2008).
- [3] Ouzaouit, Khalid. Matériaux bi-fonctionnels pour applications catalytiques et piézoélectriques, à base d'oxydes de cérium, de lanthane et de langasite. Diss. Université du Sud Toulon Var, 2007.
- [4] Ouzaouit, Khalid. Matériaux bi-fonctionnels pour applications catalytiques et piézoélectriques, à base d'oxydes de cérium, de lanthane et de langasite. Diss. Université du Sud Toulon Var, 2007.
- [5] Boudjelthia, Kouadri, and El Amin. Piégeage des impuretés métalliques présentes dans le silicium destiné au photovoltaïque par plasma immersion ion implantation (PIII). Diss. Orléans, 2012.

V.1.1 Diffraction des rayons X (DRX)

Sur la **figure V.1**, le diffractogramme (XRD) relatif au matériau de départ obtenu est présenté. A travers lesquels, il est très clair que les pics principaux, les plus intenses observés coïncident parfaitement avec ceux qui caractérisent la carte **JCPDS** standard n° : 00-034-0002. D'où ; cette référence est relative à un composé de formule chimique générale $\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2\cdot\text{H}_2\text{O}$, appelé à la fois C-S-H (I), ce dernier est décrit dans la plupart des ouvrages scientifiques autant une phase semi cristalline, caractérisée par une réflexion basale (première réflexion à faible angle : $2\theta\sim 7^\circ$).

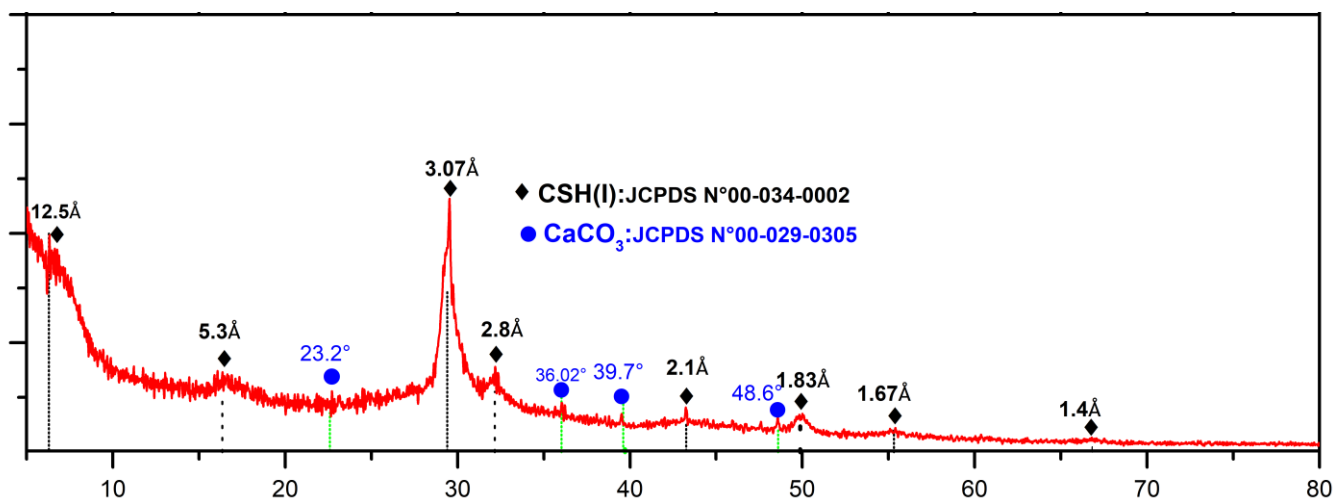
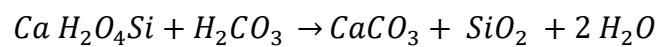
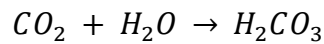


Figure V.1 : diffractogramme (XRD) du produit

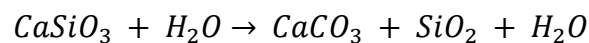
Cette phase C-S-H (I) est décrite dans plusieurs études comme une phase imparfaite de tobermorite de 1.4nm [1], suite à la comparaison avec les diffractogrammes obtenues et ceux reportés dans la littérature, les résultats obtenus collent très bien avec ceux reportés [1].

Les pics sont relativement larges et non résolus, indiquant un ordre à courte distance seulement. D'où, la taille du domaine de cohérence est de l'ordre de la centaine d'Angströms (raies larges). Cette taille (réduite) et extrêmement restreinte est devenue un obstacle majeur pour la résolution structurale directe par XRD, car la diffraction des rayons X s'est montrée insuffisante pour résoudre la structure. Tandis que l'élargissement des pics principaux est un signe qui reflète soit le désordre dans le réseau ; ou peut-être il reflète la nano-cristallinité de la poudre ou par fois il interprète la présence des micro-défauts [2]. Cependant, certains pics (faible intensité) sont très larges, de sorte que la détermination de leurs position exacte est difficile. Comme mentionné sur la **figure V.1**, le diffractogramme est composé principalement d'une raie intense (située vers 12 Å), ainsi que trois d'autre (les plus résolues) à 3.06Å, 2.81Å et 1.82Å respectivement. De plus, il est clair que le composé est monophasique, pure et

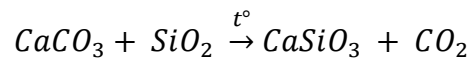
exempt d'impuretés (sels, chlorures...etc.), à l'exception de l'apparition d'une faible phase de calcite (CaCO_3) d'après la carte JCPDS n° 00-029-0305, formée probablement lors de l'exposition du C-S-H au dioxyde de carbone atmosphérique (CO_2), que ce soit lors de la synthèse ou lors d'échantillonnage. Cette pureté traduit l'efficacité de la méthode de synthèse et le procédé de lavage. Cette (CaCO_3) est généralement accompagnée par l'apparition d'un gel amorphe de silice (SiO_2) en libérant de l'eau à la fois une molécule d'eau (H_2O) d'après la formule suivante. Ce qui traduit par conséquence l'apparition une pseudo-bosse ($\sim 25^\circ\text{-}35^\circ$) sur le diffractogramme, comme il est déjà reporté dans des travaux antérieurs [3].



Ou plus générale :



Préalablement on ne peut pas considérer ces deux phases (CaO_3 , SiO_2) comme impureté, car finalement après le traitement thermique ($800\text{-}1200^\circ\text{C}$) elles entrent en réaction (réaction à l'état solide) pour former à nouveau de la wollastonite (CaSiO_3) selon l'équation n°.



Il est fortement de noter que cet aspect XRD correspondant au C-S-H de départ, a déjà été rapporté dans plusieurs études antérieures [4]. D'où l'aspect du diffractogramme XRD obtenu dans cette étude colle parfaitement avec le diffractogramme de *Rodriguez* [3] et *Haas* [4] par exemple, et en particulier celui qui a été obtenu par *Courault* [5] avec un rapport Ca:Si = 0.85. Dans la littérature, de nombreux modèles tentant de décrire leur structure se sont succédés et complémentés, parmi lesquels nous pouvons citer ceux de : *Taylor* [6], *Cong* [7]. D'où, la raie aux petits angles, indexée (002), correspond à des réflexions sur des plans (a,b) distants de $c/2$. Cette distance peut être attribuée à l'espace entre deux plans de calcium dans la structure des C-S-H. La position de la raie (002) indique donc la taille totale des feuillets. En supposant que l'empilement des plans de calcium et des chaînes de silicates est incompressible, cette raie donne donc une information sur la taille de l'interfeuille. Lorsque le rapport Ca:Si augmente dans le solide, il a été observé que la distance entre deux feuillets diminue brutalement au passage de Ca:Si = 1, ce qui est caractéristique d'une transition entre deux phases

distinctes. Cependant, dans les conditions d'analyse des C-S-H synthétisés ici (encor humide), la raie (002) est difficilement détectable.

V.1.2 Analyses morphologiques : observations microscopiques

La figure V.2, montre les micrographes obtenus depuis la poudre de référence. Alors que la microscopie électronique en transmission confirme le caractère nanométrique des cristaux C-S-H nanocristalline obtenus. Cependant, il n'est pas possible d'évaluer précisément leurs dimensions à partir de ces clichés MET car il est très difficile d'observer des cristaux individuels à cause d'une importante agglomération et du fait que les particules se dénaturent rapidement sous le faisceau d'électrons. Il est clair que le produit de départ (C-S-H) se compose d'un réseau poreux de nano feuilles de C-S-H entrelacées avec des épaisseurs nanométriques (quelques nm) et des longueurs de l'ordre approximativement de 500 nm. Ces feuilles sont orientées les unes par rapport aux autres puis s'empilent pour former des blocs à une microstructure hautement agglomérée, généralement cette structure semble à un nid d'oiseau sous forme de microsphères mésoporeuses (1 μ m) et d'une rugosité de surface très élevée. Cette structure est formée par autoassemblage de nanofeuilles lors de la synthèse (20-50 nm). Il est à noter que cette morphologie est en accord avec celle observée pour le silicate de calcium hydraté synthétisés dans des approches similaires [8]. Quant aux pores, ils sont caractérisés par une structure hétérogène et tailles allant de quelques nanomètres à une dizaine de nanomètres.

Les microsphères -notamment sur les bordures- semblent avoir une densité très faible à cause de la quantité très élevée de pores (20 à 50 nm). Ces pores se touchent et se croisent pour produire un réseau complexe semblable à une éponge. Généralement, dans des agrandissements plus poussés, des petits pores sont visibles dans des pores plus grands (comme le montre la figure V.2-a) peuvent apparaître. Ces petits pores <5 nm ne semblent pas être isolés mais relient plutôt des canaux de conduits possibles. Ceux-ci, relient des pores plus grands les uns aux autres. La microscopie électronique en transmission confirme le caractère nanométrique de la poudre obtenue. Cependant, il n'est pas possible d'évaluer précisément leurs dimensions à partir de ces clichés car il est très difficile d'observer des cristaux individuels à cause d'une importante agglomération. Finalement en revanche ; on peut attester une morphologie relativement homogène, semblable à celle qui a été reporté pour les C.S.H [9].

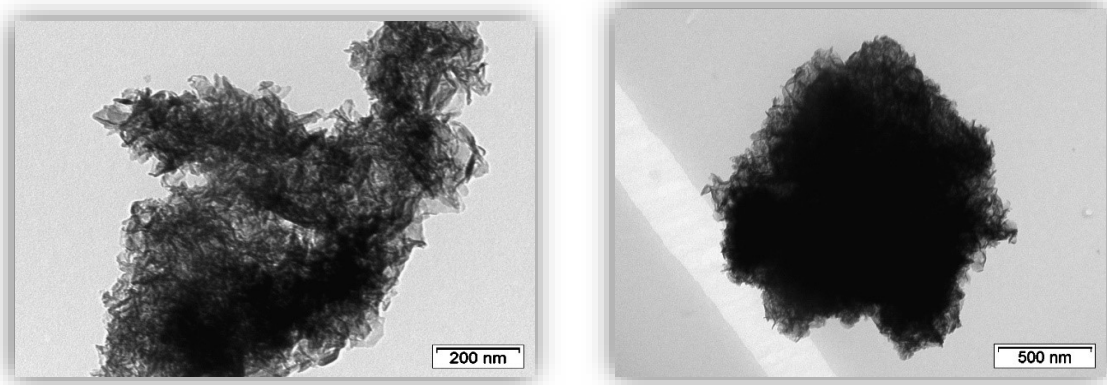


Figure V.2 : Images TEM montrant le C-S-H du départ

V.1.3 Observation par Microscope Electronique à Balayage

(SEM)

Au début, la morphologie du produit de départ C-S-H (I) n'était pas d'abord bien comprise, elle est difficile à décrire mais facile à reconnaître après l'avoir vue. Généralement la plupart des échantillons ont la caractéristique commune de se présenter sous la forme de feuilles ou de films ridés très minces d'épaisseur presque négligeable. Les images SEM (**figureV.3**) montrent une plus grande population d'agrégats plus épais, irréguliers, caractérisée par une surface rugueuse « en écailles de poisson », dont les bords sont dentés comme s'ils étaient composés par empilement de feuille mince pour former des particules plus grossières semblent être plus platy. Mais aucune feuille individuelle ne peut être observée par microscopie. En revanche l'assemblage des particules conduit à une structure lamellaire sous forme de blocs très agglomérés formant des agrégats plutôt grands caractérisés des fois par une « morphologie en feuille froissée ».

Une morphologie générale similaire à celle de C-S-H(I) sauf qu'une plus grande partie du matériau est à l'état de feuille mince et que les particules plus grossières semblent être plus platy. On peut rappeler ainsi que d'après la revue de la littérature, la plupart des chercheurs sont d'accord sur le fait que la morphologie du C-S-H (I) ressemble à une feuille plutôt qu'à une fibre ; le présent travail confirme cette interprétation [10]. Certaines des feuilles froissées ont semblé enrouler partiellement dans de formes de fibres ou de tubes.

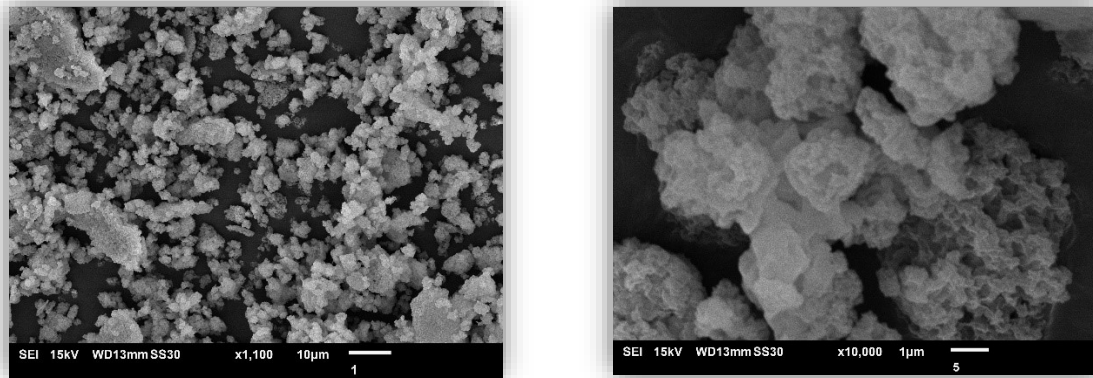


Figure V.3 : Images SEM montrant le C-S-H du départ

V.1.4 Analyse élémentaire semi quantitative par spectroscopie EDS

En addition aux modes d'imagerie en électrons secondaires, électrons rétrodiffusés et imagerie en transmission, le Microscope Electronique à Balayage (JEOL JSM 7400F) est équipé d'une sonde d'analyse de rayons X. Lorsque la surface d'un échantillon est 'illuminée' par un faisceau d'électrons, plusieurs signaux sont générés tels que : électrons secondaires, électrons rétrodiffusés, électrons Auger, ainsi qu'un rayonnement X. Ces rayonnements X sont détectés par un semi-conducteur Si(Li). Le signal est alors amplifié et identifié par un analyseur multiple-canaux, permettant ainsi l'obtention d'un spectre de rayons X. Les éléments présents dans l'échantillon sont identifiés via leur pic énergétique et l'analyse quantitative via le nombre de pics. Cette méthode d'analyse est appelée spectrométrie à dispersion d'énergie.

En pratique, l'EDS est l'un des outils analytiques les plus polyvalents disponibles pour une analyse semi-quantitative. C'est une technique spectroscopique élémentaire, qui va de pair avec la microscopie électronique à balayage (SEM). Elle permet également une analyse rapide, efficace et précise pour déterminer la composition. Quant à la cartographie élémentaire, elle est basée sur la compilation de données de composition élémentaire extrêmement spécifiques sur toute une zone. D'où, une image haute résolution de la zone sondée est collectée. Pour chaque pixel de cette image, un spectre élémentaire est enregistré. En traitant ces spectres, dans lesquels les caractéristiques spectrales associées à un certain nombre d'éléments sondés peut être interpréter en couches de colorisation calculées, qui codent la couleur de la photomicrographie électronique signifiant les couches et les sites d'informations de composition élémentaires dans l'échantillon. A cette lumière, il n'est pas recommandé d'appliquer l'EDS à des échantillons poreux ou rugueux, en raison de la distorsion possible des résultats.

Alors que des résultats fiables peuvent être obtenus en préparant une surface d'échantillon plate et lisse qui est perpendiculaire au faisceau d'électrons primaires au moyen. Une condition importante pour la réalisation de cette analyse est le maintien (durant quelques heures) de la stabilité du courant du faisceau. D'où ; le système nécessite le refroidissement (via l'azote liquide). De plus, il faut un réglage fiable des paramètres (voltage d'accélération, courant du faisceau, grossissement distance de travail). Le système est équipé d'un logiciel facile pour identifier automatiquement ou manuel d'éléments (à l'exception H, He, Li et Be). Ce logiciel est équipé d'algorithmes analytiques non standards, où les concentrations d'éléments sont normalisées à 100%. D'où ; les composants de ZAF fournissent une correction d'intensité due à l'impact de l'émission de rayons X sur l'excitation des matériaux de l'échantillon (Z), la probabilité d'absorption (A) et fluorescence secondaire (F) à un ensemble angulaire constant du détecteur par rapport à l'échantillon. En revanche ; l'analyse ponctuelle de la composition élémentaire est effectuée en focalisant le faisceau d'électrons sur une position ponctuelle fixe (un point deux point ou plus).

La figureV.4 montre le spectre EDS à partir d'un point sélectionné (micro-zone) de l'échantillon. Alors que des pics EDS caractéristiques des séries Ka et L pour le calcium chaque élément est indiqué clairement aux spécialistes que le matériau étudié est un silicate calcique (coexistence des éléments Ca, Si, O. Cependant, la précision de l'analyse quantitative dépend fortement aux erreurs systématiques de la modélisation spectrale. Le pourcentage atomique élémentaire de Ca, Si et O sont respectivement de 14%,14% et60% et 18.27%. Quant au carbone (C=12% atomique) il provient probablement du film adhésif conducteur double faces de carbone utilisé pour la fixation de la poudre sur le substrat d'aluminium (Al). Car, en fonction de l'énergie des électrons, le rayon X peut des fois parcourir quelques micromètres dans la poudre en finissant sur le support adhésif. Il est à noter aussi que les C-S-H généralement sont des composés mésoporeux, d'où cette porosité absorbe le dioxyde de carbone atmosphérique qui sera par la suite détecté lors de l'analyse EDS. Ainsi lors de la métallisation par le dépôt d'une couche d'or (Au), la température augmente d'une façon que le carbone peut être évaporé et puis diffuser dans la structure poreuse de C-S-H. La dernière cause probable est celle relative à la carbonatation, d'où lors du contacte directe entre le dioxyde de carbone atmosphérique (CO₂), l'humidité et la surface de la poudre durant la préparation et l'échantillonnage de la poudre provoque la formation d'une fine couche de carbonate (CaCO₃) [11]. Depuis les données relatives au spectre ponctuel (EDS), il est très clair d'observer que le pourcentage atomique d'éléments obtenu est bien en accord avec les valeurs stœchiométriques théorique (si on néglige la présence du carbone comme polluant). L'analyse EDS montre aussi

que les rapports Ca:Si calculés sont légèrement supérieurs à ceux attendus lors de la synthèse (Ca:Si=1). Cette différence provient de l'incertitude des mesures de EDS, réalisées sur des échantillons (surface rugueuse) présente une morphologie mésoporeuse. On peut constater que la proportion d'impuretés dans le solide (sodium, chlorure,) est très faible et ne devrait pas perturber les études.

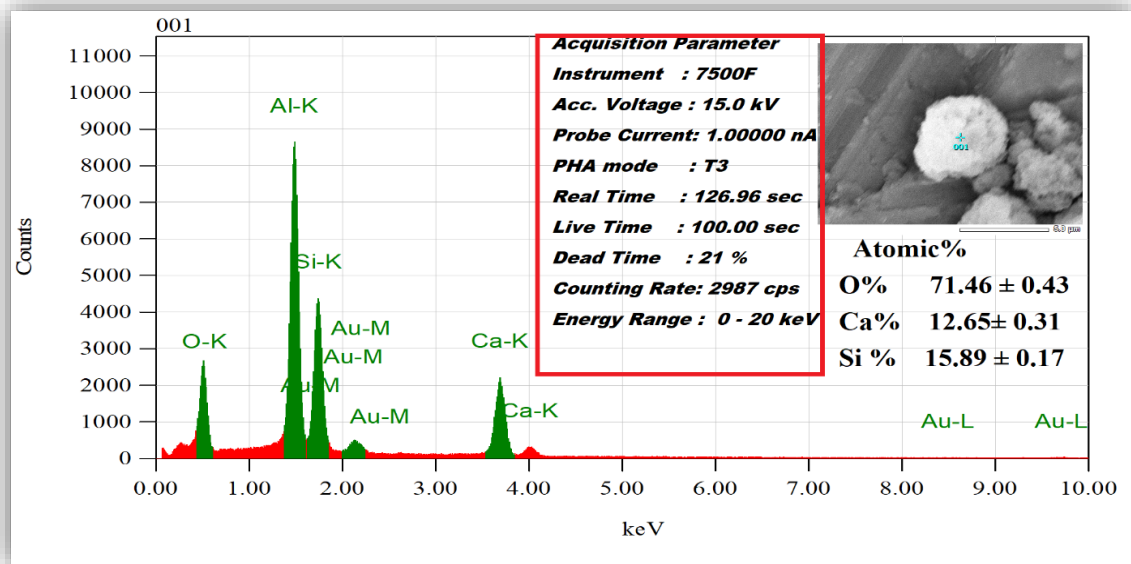


Figure V.4 : Spectre EDS d'un point sélectionné (C-S-H de départ)

Tout comme l'imagerie SEM, il est possible d'acquérir des images de la distribution relative à une concentration d'un nombre d'éléments chimiques à la surface des échantillons en utilisant la technique EDS (cartographie élémentaire). D'où, les spectres acquis, construits une carte élémentaire, représentant la distribution spatiale d'éléments, avec une luminosité des pixels la plus élevée correspondant au cites de forte concentration d'éléments (> 1%) [12].

La figureV.5 présente une image d'une zone de la surface échantillon de départ ainsi que sa cartographie élémentaire correspondante. L'analyse a été effectuée sur une surface d'environ 60 μm^2 , sous une tension d'accélération de 15 kV. Des simulations de Monte Carlo ont montré que pour une énergie de faisceau primaire de 15 kV, la profondeur de diffusion des électrons dans un tel échantillon atteint approximativement 1 mm [13]. Comme on a déjà évoqué, cette surface peut facilement se carbonatée à l'air (avant que l'échantillon ne soit placé dans le vide), d'où les signaux de « bruit » provenant d'une fine couche de carbonate (CaCO_3). D'où la présence de carbone est devenue une causalité d'une carbonatation probable. La carte de silicium (Si-K) montre elle aussi l'uniformité de ce dernier dans la poudre. De la même allure, la carte du calcium (Ca-K) peut traduire une distribution homogène en grande quantité

(voir carte Ca-K). À travers ces couleurs, il s'agit d'une distribution homogène des éléments essentiels (Si, Ca et O) ; il est à noter que la couche d'oxygène présente la quasi-totalité de la surface (voir carte O-K).

En revanche cette analyse n'est pas vraiment précise à cause de la faible résolution spatiale des rayons X (zone d'émission d'environ 2 à 5 mm). Alors que la cartographie élémentaire ne fournit pas suffisamment d'informations quantitatives, telles que celles obtenues via l'analyse EDS ponctuelle **figureV.5**. Cependant, chaque carte peut être représentée dans une couleur différente, ce qui est utile lors de l'extraction de l'emplacement des éléments. D'où cette technique demeure semi quantitative ; de tel sort qu'elle ne peut être considérée que comme une estimation, car les erreurs dans la correction ZAF pour tout échantillon de C-S-H [14].

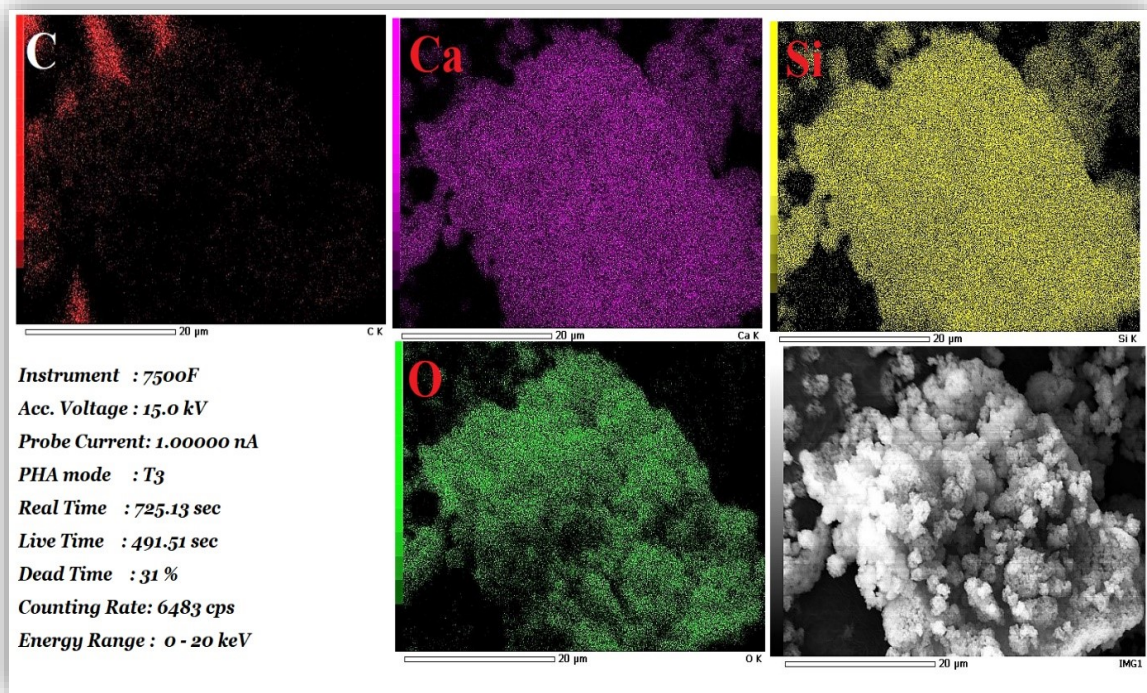


Figure V.5 : Cartographie élémentaire EDS d'une zone (C-S-H du départ

Reference du chapitre V

- [1] Deer, William Alexander, Robert Andrew Howie, and Jack Zussman, eds. "Rock-forming minerals: single-chain silicates, Volume 2A." Geological Society of London, 1997.
- [2] Rodriguez, Elena Tajuelo, et al. "Thermal stability of CSH phases and applicability of Richardson and Groves' and Richardson C-(A)-SH (I) models to synthetic CSH." *Cement and Concrete research* 93 (2017): 45-56.
- [3] Demidenko, N. I., et al. "Wollastonite as a new kind of natural material (a review)." *Glass and ceramics* 58 (2001): 308-311.
- [4] Virta, Robert L., and Bradley S. Van Gosen. Wollastonite: A Versatile Industrial Mineral. US Geological Survey, 2001.
- [5] Milani, Sula, et al. "Crystal Structure Evolution of CaSiO₃ Polymorphs at Earth's Mantle Pressures." *Minerals* 11.6 (2021): 652.
- [6] Jefferson, D. A., et al. "Individual silicate chains in wollastonite by high resolution electron microscopy." *Nature* 281.5726 (1979): 51-52.
- [7] Trojer, Felix J. "The crystal structure of parawollastonite." *Zeitschrift für Kristallographie-Crystalline Materials* 127.1-6 (1968): 291-308.
- [8] Mottana, Annibale. "Giuseppe Schiavinato: Una Vita Per L'università."
- [9] Courault, anne-christine, andré nonat, and simulation experimentale des csh. Simulation experimentale des c-s-h dans les betons modernes : étude de la composition et des propriétés à l'équilibre dans des milieux complexes. diss.
- [10] Tajuelo Rodriguez, Elena. *Relation between composition, structure and morphology in CSH*. Disse. University of Leeds, 2015.
- [11] Haas, Jérémy. *Etude expérimentale et modélisation thermodynamique du système CaO-SiO₂-(Al₂O₃)-H₂O*. Diss. Dijon, 2012.
- [12] Guo, Xiaoxuan, et al. "Imaging of drug loading distributions in individual microspheres of calcium silicate hydrate—an X-ray spectromicroscopy study." *Nanoscale* 7.15 (2015): 6767-6773.

[13] Viseshchitra, Panod. *Characterization of the 3D nanostructure of Calcium Silicate Hydrates by using Transmission Electron Microscope (TEM)*. University of California, Berkeley, 2021.

[14] Meducin, Fabienne, et al. "Calcium silicate hydrates investigated by solid-state high resolution ^1H and ^{29}Si nuclear magnetic resonance." *Cement and Concrete Research* 37.5 (2007): 631-638.

Le but de cette étude a été la synthèse des C-S-H (calcium silicate hydrate) par précipitation aqueuse. Pour l'obtention d'une charge minérale (céramique) envisagé comme renfort de polymères (Ajout). Cette méthode est basée sur la précipitation aqueuse en présence d'eau. C'est une méthode couramment utilisée en laboratoire pour obtenir des silicates de calcium hydratés.

En premier temps, une source de silicium (di silicate de sodium) et une autre source de calcium (chlorure de calcium) puis une base forte ont été dissolues dans l'eau pour obtenir des solutions stables. Puis Les deux solutions (source de calcium et base forte) avec des proportions appropriées, sont titrées dans la troisième solution (source de silicium) afin d'assurer une réaction de précipitation (sous une forte agitation et une température de 50°C).

La maturation est assurée durant un intervalle donné de vieillissement pour permettre une maturation plus complète du C-S-H. Par la suite un procédé de filtration et de lavage a été exécuté afin de purifier puis, filtrez le précipité de C-S-H obtenu pour le séparer des restes de la réaction (sels et les impuretés). Et finalement un protocole de séchage a été appliqué. D'où le C-S-H obtenu a été séché à basse température (80°C) dans une étuve électrique. Finalement, des analyses physico-chimiques (XRD, SEM/EDS, TEM) ont été menées pour évaluer la qualité du C-s-H obtenu.

Il est important de noter que les conditions spécifiques de la précipitation aqueuse, telles que les ratios de mélange, la concentration des solutions, le pH et la température, peuvent influencer les caractéristiques du C-S-H obtenu, notamment sa composition chimique, sa structure et sa surface spécifique. Les ajustements des paramètres de réaction peuvent être nécessaires pour optimiser les propriétés du C-S-H en fonction des besoins spécifiques.