

N° d'ordre :
REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE
MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE LA RECHERCHE
SCIENTIFIQUE

UNIVERSITE MOULOUD MAMMARI DE TIZI-OUZOU

FACULTE DES SCIENCES
DEPARTEMENT DE CHIMIE



DOMAINE : SCIENCES DE LA MATIERE
FILIERE : CHIMIE
MEMOIRE DE MASTER

SPECIALITE : CHIMIE PHYSIQUE

THEME

SYNTHESE D'ADJUVANT LOCAL POUR LE BÉTON

Présenté par : **ZAUCHE SORAYA**

HAMMI ALI

Soutenu publiquement, le 14/12 / 2023, devant le Jury composé de :

<i>Nom et Prénom</i>	<i>Grade</i>	<i>Affiliation</i>	<i>Qualité</i>
CHAOUCHI Ahcene	Professeur	UMMTO	Président
LAMRANI AMAOUZ Nouara	Professeure	UMMTO	Encadrante
KHELOUI TAOUICHE Fatma	Professeure	UMMTO	Co- encadrant
AKMOUSSIFEDAUI Ourdia	MCA	UMMTO	Examinatrice
AMIROU AHMED	MCA	UMMTO	RESPONSABLE INCUBATEUR
SAHAOUI HAMZA	INGENIEUR EXPERT	BET PRIVE	EXPERT

Remerciements

Ce travail a été effectué au laboratoire pédagogique de Cinétique Chimique et le laboratoire de recherche Appliquée et Génie Chimique (LCAGC) de la faculté des Sciences et le laboratoire de Béton de la faculté de Génie de la Construction de l'Université Mouloud MAMMERI de Tizi-Ouzou.

Nous tenons à témoigner toute notre reconnaissance aux professeures M^{me} LAMRANI AMAOUZ Nouara du département de chimie et Mme KHELOUI TAOUCHE Fatma du département de Génie Civil, de l'Université Mouloud MAMMERI de Tizi-Ouzou, pour leur encadrement et leur accompagnement durant notre travail. Leurs conseils et leurs critiques objectives nous ont permis de nous remettre continuellement en question pour aller de l'avant.

Nous remercions le professeur M^r CHAOUCHI Ahcène, Directeur du Laboratoire LCAGC, de nous avoir offert l'opportunité de réaliser les traitements thermiques et les caractérisations IR au sein de laboratoire de recherche. Nous le remercions aussi pour nous avoir honoré de sa présence en acceptant de présider le jury de notre soutenance.

Nous remercions chaleureusement M^{me} AKMOUSSI Ourdia, Maître de conférences A du département de génie civil, faculté de Génie de la Construction à l'UMMTO, d'avoir accepté de juger notre travail.

Nous tenons à témoigner toute notre reconnaissance le personnel des laboratoires pédagogiques des départements de Chimie et de Génie Civil, Mme BOUABDELAH Saliha coordinatrice, Mme AMRANI Fariza, Mr FATMOUCHE Aziz et Mr BOUHRAOUA Rachid. Mr MERZOUK Tahar et Mme IDRIS Imene du laboratoire de recherche LPCM. Leur aide était précieuse dans la réalisation de ce travail.

Enfin nous tenons à remercier toutes les personnes qui nous ont aidés de près ou de loin et toutes nos amies et tous nos amis qui nous ont soutenus.

.

Dédicaces

À nos familles

Sommaire

[Remerciements](#)

[Dédicaces](#)

[Liste des abréviations](#)

[Liste des figures](#)

[Liste des tableaux](#)

[Introduction générale..... 1](#)

Chapitre I : synthèse bibliographique

Généralité sur le béton	5
I.1. Historique	5
I.2. Définition	6
I.3. Composition du béton	7
I.3.1. Granulats.....	7
I.3.2. Eau de gâchage.....	8
I.3.3.Ciment.....	9
I.4. Propriétés des bétons.....	11
I.4.1. La prise.....	12
I.4.2. Le durcissement	12
II. CIMENT PORTLAND.....	13
II.1. Composition du ciment	13
II.2. Chimie du Ciment : mécanisme d'hydratation	15
II.3. Réactions d'hydratation II.....	18
3.1. Hydratation des phases aluminates.....	18
II.3.2Hydratation des silicates.....	19
III. ADJUVANTS.....	20

III.1. Généralités sur les adjuvants.....	20
III.1.1 Définition	20
III.1.2. Classification.....	21
III.1.3. Les accélérateurs de prise et de durcissement	21
III.2. Nitrate de calcium.....	23
III.2.1. Généralité.....	23
III.2.2. Aspect chimique	24
III.2.3 : synthèse et fabrication	25
III.2.4. Effet sur le béton.....	26
IV. Conclusion.....	26
Chapitre II : Élaboration des matériaux et techniques de caractérisation	
I.PARTIE A: SYNTHÈSE CHIMIQUE.....	28
I.1. Synthèse Chimique de nitrate de calcium.....	28
I.1.1. Précurseurs utilisés	28
I.1.2. Mode opératoire.....	29
I.2. Techniques De Caractérisation	29
I.2.1. Spectroscopie infrarouge	31
I.2.2. Analyse par diffraction aux rayons X.....	32
I.2.3. Spectrométrie de fluorescence X.....	33
I.2.4. Microscopie électronique à balayage (MEB)	33
II. PARTIE B: ÉLABORATION ET CARACTÉRISATION DES MATÉRIAUX POUR BÉTON.....	34
II.1. Présentation et caractérisation des matériaux.....	34
II.1.1. Ciment	34
II.1.2. Sable.....	36
II.1.3. Granulats	39

II.1.4. Eau de gâchage.....	41
II.1.5. Adjuvant	41
II.2. Formulations et Confection du béton.....	42
II.3. Présentation du matériel	43
II.4. Essai d'affaissement	44
II.5. Conservation des éprouvettes.....	45
II.6. Essai de compression uni-axial à l'état durci	45
II.7. CONCLUSION	46
Chapitre III : Caractérisations Physico-chimiques et Application	
I. CARACTÉRISATION PHYSICO-CHIMIQUES.....	49
I. 1. Caractérisation par diffraction X.....	49
I. 2. Fluorescence X	50
I.3. Caractérisation par FTIR	51
I.4. Caractérisation textural via MEB.....	53
II. CARACTÉRISATIONS DES DIFFERENTS MATERIAUX.....	54
II. 1. Analyse granulométrique	54
II. 2. Module de finesse.....	56
II. 3. Essai équivalent de sable.....	57
II. 4. Masse volumique apparente et absolue.....	58
II. 5. Essai d'affaissement	58
II. 6. Test de prise	59
III. CONFECTON DU BETON.....	60
IV. CHARGEMENT ET ACQUISITION DES VALEURS.....	62
V. RESULTATS ET INTERPRETATIONS	62
VI. CONCLUSION.....	65

Chapitre IV : Élaboration du Projet Startup

I. PRÉSENTATION DU PROJET	67
II. IDÉE DU PROJET	67
III. solutions proposés.....	68
III.1. Synthèse des nitrates de calcium.....	70
III.2. Formulation d'adjuvants pour béton.....	70
III.2.1 Contrôle du processus de fabrication.....	70
III.2.2 Tests et validation	70
III.2.3 Unité de production.....	70
III.2.4 Equipe de travail.....	71
IV. OBJECTIFS ET ESTIMATION.....	72
IV.1. Objectif du projet	72
IV.2. Estimation du projet.....	73
V. DOMAINE DE L'INNOVATION.....	74
V.1.adaptabilité au besoin du marché	74
V.2. Mis en place de partenariats ciblés	74
V.3. Innovation technique	74
VI. Analyse stratégique du marché	75
VII. politique de vente et d'achat.....	76
VII.1. Sélectionner les fournisseurs importants.....	76
VII.2. Optimisation des couts.....	76
VII.3. Qualité des matières premières.....	76
VII.4. Plan de positionnement	76
VIII. principaux partenaires	77

IX. plan financier.....	78
X. plan marketing.....	78
Conclusion générale	81
Perspectives	82
Annexes	
Résumé	

Listes des figures

Figure I.1. composition du béton

Figure I.2. Différents aspects du granulat

Figure I.3. poudre de ciment

Figure I.4. processus de prise de béton

Figure I.5. Photo prise par un microscope optique du clinker

Figure I.6. Cliché MEB d'aiguille d'ettringite dans une porosité de pate de ciment

Figure I.7. Portlandite

Figure I.8. Cristaux de C-S-H

Figure I.9. Évolution de la microstructure d'un grain de ciment au cours de l'hydratation

Figure I.10. Schéma représentant les réactions d'hydratation et leur produit

Figure I.11. Comparaison des résistances entre des bétons avec accélérateur

Figure I.12. Cristaux de nitrate de calcium tétra hydraté

Figure I.13. Nitrocalcite roche naturelle

Figure I.14. Structure chimique du nitrate de calcium

Figure II.1. Différentes étapes de synthèse

Figure II.2. Cycle de calcination

Figure II.3. Spectromètre Infra Rouge « *FTIR IRAffinity-1S* »

Figure II.4. Schéma de principe de la diffraction des rayons X par réseau cristallin

Figure II.5. Spectrométrie de fluorescence des rayons X

Figure II.6. Microscope électronique à balayage

Figure II.7. Le ciment

Figure II.8. Aiguille de Vicat

Figure II.9. : sable utilisé

Figure II.10. Essai d'équivalent du sable

Figure II.11. Éprouvette après agitation

Figure II.12. Gravier 8/15

Figure II.13. Gravier 3/8

Figure II.14. Essai de la masse volumique apparente

Figure II.15. Élaboration de masse volumique absolue de sable

Figure II.16. Nitrate de calcium synthétisé

Figure II.17. Tamiseuse électrique

Figure II.18. Malaxeur

Figure II.19. Table vibrante

Figure II.20. Détermination d'affaissement du béton à l'état frais

Figure II.21. Éprouvettes après démoulage et mise en cure d'hydratation

Figure II.22. Presse hydraulique AUTOTEST

Figure III.1. Diagramme de diffraction de la poudre de $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ synthétisée

Figure III.2. FTIR des nitrates de calcium

Figure III.3. Micrographies MEB de la poudre $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ calcinée à 450C°

Figure III.4 : Courbe granulométrique

Figure III.5 : Détermination d'affaissement du béton l'état frais

Figure III.6 : Essai mécanique de compression

Figure III.7 : Histogrammes des résistances en compression des bétons

Figure III.8 : Evolutions des contraintes de compression des bétons en fonction du temps

Figure IV 1 : Atalus en béton préfabriqué

Figure IV 2 : poteaux en béton préfabriqué

Liste des tableaux

- Tableau I.1.** Tolérance en gramme par litre et nature du béton
- Tableau I.2.** Liste des différents types de ciments courants normalisés
- Tableau I.3.** Classe de résistance des différents types de ciments
- Tableau I.4.** Composition minéralogique du clinker
- Tableau I.5.** Caractéristiques physiques du nitrate de calcium
- Tableau II.1.** Propriétés physicochimiques des précurseurs
- Tableau III.1.** Taille moyenne des particules et paramètres de maille de $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ calcinées à 450°C
- Tableau III.2.** Composition chimique de la poudre de $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ par fluorescence X
- Tableau III.3.** Analyse granulométrique du sable (0/3)
- Tableau III.4.** Analyse granulométrique du gravier (3/8)
- Tableau III.5.** Analyse granulométrique du gravier (8/15)
- Tableau III.6 :** Valeur d'équivalent du sable
- Tableau III.7 :** Equivalent du sable (0/3)
- Tableau III.8:** Masses volumiques absolue et apparente des granulats
- Tableau.III.9:** Évaluation de l'ouvrabilité par référence à l'affaissement NF-EN-206/CN
- Tableau.III.10:** Évaluation de la prise de ciment
- Tableau.III.11:** Dosage des constituants pour 1m^3 de béton
- Tableau.III.12:** Nomenclature des mélanges
- Tableau.III.13:** Résistances du béton à 7,14 et 28 jours de cure.

INTRODUCTION GENERALE

INTRODUCTION GÉNÉRAL

Le béton, un matériau composite constitué de ciment, d'agrégats et d'eau, représente la substance la plus produite par l'homme en termes de quantité [1]. Les adjuvants, des additions en faible proportion, confèrent divers avantages au béton en améliorant ses propriétés pour répondre aux exigences croissantes en termes de performances mécaniques et de durabilité. Cela inclut une résistance accrue au gel et aux sulfates, un réglage et un durcissement contrôlés, une meilleure maniabilité, une résistance améliorée, etc. [2].

Aux États-Unis, on estime que 80 % des ouvrages en béton utilisent un ou plusieurs adjuvants [3]. En Algérie, la croissance du secteur immobilier, axée sur l'amélioration des techniques de construction, conduit les professionnels du secteur du BTP à adopter de plus en plus l'ajout d'adjuvants dans leurs spécifications. La plupart des offres répondant à cette demande croissante proviennent de groupes internationaux spécialisés dans la science des adjuvants, tels que le groupe Sika avec sa filiale Sika Algérie [4], ou de quelques entreprises locales ayant établi des partenariats avec des groupes étrangers pour leur approvisionnement en matières premières destinées à la production d'adjuvants.

Les bétons hydrauliques traditionnels nécessitent des délais pour atteindre leurs résistances finales par durcissement naturel, ce qui constitue l'un de leurs inconvénients majeurs. Le concept « d'économie » s'étend non seulement aux économies de matériaux, mais aussi aux délais d'exécution. Les délais de durcissement naturel des bétons deviennent de plus en plus incompatibles avec les exigences des chantiers et des usines de préfabrication, en raison de l'accélération des cadences de travail imposée par les producteurs. Il est donc nécessaire de rechercher des moyens et des techniques pour améliorer rapidement les temps de prise, de durcissement et la résistance mécanique à la compression précoce du béton [2].

Actuellement, aucune offre sur le marché national ne propose des adjuvants synthétisés principalement à partir de matériaux locaux. Notre recherche vise à combiner la chimie et le génie civil pour fusionner l'expertise et la recherche des deux domaines scientifiques, afin de comprendre et d'exploiter les effets souhaités des adjuvants sur le béton. À terme, l'objectif est de synthétiser ces adjuvants à partir de matières premières locales pour répondre à la demande

actuelle. Face aux défis de rapprocher rapidité d'exécution et préservation des propriétés mécaniques du matériau, de nombreuses combinaisons et formulations émergent.

Dans ce contexte, le nitrate de calcium est souvent utilisé comme accélérateur de prise dans le béton, notamment par temps froid. Son action consiste à accélérer les réactions chimiques responsables de la prise et du durcissement du béton, une solution particulièrement utile lorsque les températures sont basses et que le processus de durcissement du béton pourrait être ralenti.

L'objectif de cette étude est concentré sur la synthèse chimique du nitrate de calcium, comme accélérateurs de prise et de durcissement, et vers son impact sur les propriétés du béton. Ainsi, ce mémoire s'articule autour de quatre chapitres :

- **Le chapitre I** présentera une synthèse bibliographique sur le béton, ces propriétés les plus importantes, sa composition et les différentes classes d'adjuvants existants. Un accent particulier sur le nitrate de calcium comme adjuvant accélérateur de prise et de durcissement.
- **Le chapitre II** sera divisé en deux parties distinctes. La première partie, axée sur la chimie, détaillera le travail expérimental, y compris la synthèse chimique du nitrate de calcium à partir des précurseurs, ainsi que les diverses techniques de caractérisation physico-chimique utilisées. La deuxième partie se concentrera sur l'élaboration et la caractérisation des matériaux destinés au béton. Une analyse approfondie sera effectuée sur l'origine, les analyses préliminaires et les formulations appliquées aux composants (ciment, granulats, adjuvants) utilisés pour produire des éprouvettes cylindriques de béton selon la méthode de Dreux-Gorisse. De plus, les équipements de laboratoire tels que la presse et la machine d'essai, ainsi que les procédures standardisées employées pour les différents tests sur les éprouvettes de béton durci (résistance en compression, temps de prise) seront détaillés.
- **Le chapitre III** englobe l'ensemble des résultats obtenus. La première partie se focalisera sur les caractérisations des poudres synthétisées, exposant les résultats des caractérisations structurales par DRX, FTIR, et fluorescence X et texturales par microscopie électronique à balayage (MEB). La deuxième partie du chapitre III, présentera les résultats détaillés des mesures sur les différents bétons confectionnés (mesure d'affaissement au cône, essais de prise au Vicat, résistance en compression à 7, 14 et 28 jours). Ces tests ont été réalisés sur des éprouvettes de béton témoin et de bétons avec divers dosages de nitrate de

calcium, dans le but de quantifier précisément l'effet sur la rhéologie, la cinétique de prise et l'évolution temporelle des performances mécaniques du matériau cimentaire.

- **Le chapitre IV** propose une analyse technico-économique complète, incluant une étude de marché et l'évaluation d'indicateurs clés en vue d'un potentiel lancement industriel de cet adjuvant en Algérie. L'objectif principal est de promouvoir des solutions innovantes, compétitives et durables pour la commercialisation de produits locaux.

Ce mémoire se termine par une conclusion générale, suivie de perspectives.

CHAPITRE I
SYNTHESE BIBLIOGRAPHIQUE

INTRODUCTION

L'objectif assigné dans cette synthèse bibliographique est d'aborder, dans un premier temps, un aperçu général sur le matériau béton (composition, propriétés,...) et la présentation des différents adjuvants qui associés à la matrice béton améliorent ses propriétés (mécanique, physico-chimique,...). Par la suite, on s'est focalisé sur le nitrate de calcium, ses propriétés et ses principales applications en particulier son application comme adjuvant, sont présentés. Quelques méthodes de synthèse chimiques sont aussi reportées sur ce chapitre.

I. GENERALITE SUR LE BETON

I.1.Historique

Le matériau béton, depuis son invention, a toujours été considéré comme un matériau noble par excellence dans les constructions de Génie-Civil, aujourd'hui il est plus maîtrisé qu'il ne l'était il y a des années. Son utilisation à l'antiquité, plus précisément au premier siècle avant J.C. Les romains utilisaient l'opus caementicium ; du latin caementum (moellon, pierre brute). Cet ancien aspect du béton était formé de mortier et diverses pierres ou de la chaux (un liant) issus de la calcination du calcaire mélangé avec de la pouzzolane, une roche volcanique. Cette combinaison produisait une poudre constituant l'un des premiers liants hydrauliques. Un liant hydraulique capable de durcir tant bien qu'à l'air ou sous l'eau, donnant ainsi naissance à l'un des premiers ciments synthétisés. Cette technique a été utilisée pour la construction de nombreux édifices, parmi lesquels le colisée et les (aqueduc), sont encore debout et bien visible aujourd'hui, témoignant de l'efficacité et de la résistance du matériau formé.

Au XIXe siècle, le béton a connu d'énorme progrès. En 1756, John Smeaton découvrit que l'ajout d'argile améliore la prise des chaux. Plus tard, en 1817, Louis Vicat développa la théorie de « l'hydraulicité », déterminant les proportions de calcaire et de silice nécessaires à la fabrication du ciment artificiel. En 1824, Joseph Aspdin, un Anglais, déposa un brevet et nomma sa chaux hydraulique « ciment portland » pour profiter de la renommée des pierres du même nom [1]. Ces avancées marquent une étape importante dans l'évolution du béton au cours du XIXe siècle.

Pendant près de cinquante ans, des essais parfois confus ont été nécessaires pour établir la solidité des bétons de ciments, qui ont ensuite été concurrencés et dépassés par les bétons

armés munis d'armatures composées de ciments artificiels dits portlands. À partir de la commercialisation de ces derniers vers 1850, la recherche s'est tournée vers l'incorporation de produits visant à améliorer diverses propriétés du béton. Des études, comme celle d'Edouard Candlot en 1881 sur les accélérateurs et les retardateurs de prise, ont porté sur les temps de prise, les caractéristiques mécaniques, la mise en œuvre et la porosité. Entre 1910 et 1920, la commercialisation d'hydrofuges et d'accélérateurs à base de chlorure de calcium a débuté, suivie de l'utilisation fréquente des entraîneurs d'air. Depuis les années 1960, avec le développement du béton préfabriqué et prêt à l'emploi, les adjuvants ont gagné en importance grâce à une expérimentation progressive [5]. Le développement important des adjuvants nécessite la création de nombreuses organisations et commissions dans le but de développer et faire connaître les adjuvants. Parmi ces organisations, on cite la COLPA en 1964, ou le SYNAD (Syndicat National des Adjuvants) en France en 1968.

I.2.Définition

Le terme "béton", dérivé du latin bitumen (signifiant bitume), se définit comme une pierre artificielle résultant du processus de prise et de durcissement d'un mélange constitué (Figure. I.1), de ciment, de granulats (sable + gravier) et d'eau. La combinaison de ciment et d'eau forme la pâte de ciment, tandis que le mortier est composé de coulis de ciment hydraté et de sable. Son rôle est de s'associer avec des agrégats volumineux (granulats) pour former une masse solide [6].

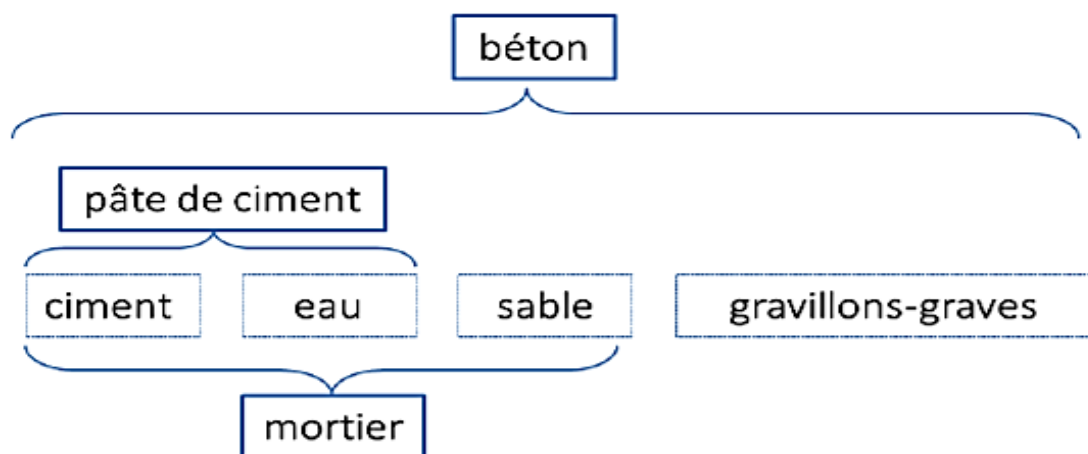


Figure I.1 : Composition du béton[6].

Le béton se manifeste sous deux états physiques successifs : l'état liquide, correspondant au béton frais et l'état solide c'est le béton durci.

- Le premier état physique, permet la mise en place du béton dans son contenant (coffrage, moule). Cette faculté d'ouvrabilité est caractérisée par la consistance du béton et son temps de prise.
- Le deuxième état physique constitue le produit fini, présenté selon la forme et l'aspect souhaités. Il doit notamment répondre aux exigences de résistance mécanique tout en assurant une durabilité adéquate.

On estime qu'un béton est durable lorsqu'il maintient, pendant la durée nécessaire d'utilisation du projet, à la fois son intégrité structurelle et les qualités requises [7].

I.3. Composition du béton

I.3.1. Granulats

Les granulats sont des matériaux inertes issus de l'érosion ou le concassage mécanique (concassage) des roches. Ils entrent dans la composition du béton et du mortier, constituant le squelette qui représente environ 80% du poids total du béton. Composés de sable (gros et fin) et de gravier [8], les granulats doivent toutefois répondre à des normes de qualité avant d'être utilisés. Leur utilisation présente deux avantages :

- Sur le plan économique : ils permettent une réduction de la quantité de liant, comprenant le ciment et les additifs,
- D'un point de vue technique : limitation des changements dimensionnels du béton, car les granulats sont plus durs que la pâte de ciment.



Figure I.2 : Différents aspects du granulat.[8]

Conformément à la norme européenne NF EN 933-2, différents types de granulats tels que le sable, le gravier, les galets et les gravats peuvent être distingués en fonction de leur granulométrie. L'analyse granulométrique est la première technique à utiliser pour déterminer la masse de chaque constituant dans une préparation de béton (Voir chapitre 2).

I.3.2. Eau de gâchage

L'eau de gâchage est l'eau utilisée pour humidifier les différents constituants du béton. Elle joue un rôle essentiel dans le processus de formation du béton en assurant la fluidité du mélange et en favorisant les propriétés physiques requises pour son utilisation. Le rôle de l'eau dans ce contexte est [9]:

- ✓ De faciliter le mélange des matériaux,
- ✓ D'initier les réactions chimiques nécessaires à la prise et au durcissement du ciment,
- ✓ De conférer à la pâte de ciment la consistance adéquate pour la mise en œuvre,
- ✓ D'améliorer la maniabilité du béton en comblant les vides entre ses.
 - *Propriété de l'eau à utiliser*

Les eaux naturelles ne sont pratiquement jamais pures, mais la présence de différents minéraux et sels dans l'eau n'altérera pas les propriétés du béton tant que ces éléments ne dépassent pas des seuils spécifiques.

Cependant, l'utilisation d'eaux usées, voire d'eau de mer, n'est généralement pas recommandée. En particulier, les eaux contenant des sulfates (SO_4^{2-}) posent des problèmes significatifs. En réagissant avec certains composés du ciment comme le C3A et la chaux, les sulfates forment des sels expansifs tels que l'Ettringite, pouvant provoquer des fissures et des éclatements du béton [10].

Il est important de respecter des tolérances spécifiques en ce qui concerne les matières en suspension et les sels dissous lors de la fabrication de différents types de béton. Ces tolérances peuvent varier en fonction du type de béton à réaliser tableau I.1.

Tableau I.1 : Tolérance en gramme par litre et nature du béton [11].

Nature du béton	Tolérances, en gramme par litre	
	Matières en suspension (g/l)	Sels dissous (g/l)
A : Résistances mécanique élevée (ouvrage en B.A)	2	15
B : Faible perméabilité (Barrages, réservoir)	2	15
C : Résistance mécanique faible (fondation, blocages)	5	30

- **Le rapport E/C:**

Le dosage en eau est exprimé par le rapport « eau / ciment » noté E/C. E représente la quantité d'eau totale dans le mélange (en kg/m^3) et C la quantité de ciment dans le mélange (en kg/m^3). C'est un paramètre à prendre avec beaucoup de précautions, il influe sur :

- La maniabilité et l'ouvrabilité du béton frais,
- La porosité et la compacité du béton durci,
- Les résistances mécaniques obtenues,

De manière générale, plus ce rapport est faible, plus le béton sera résistant. Mais un rapport trop faible affectera la facilité de mise en œuvre [12].

I.3.3. Ciment

- **Définition et composition**

Conformément à la norme algérienne [NA 442] établie en 2013, le ciment est défini comme un liant hydraulique, un matériau minéral finement moulu qui, lorsqu'il est mélangé avec de l'eau, forme une pâte ayant des propriétés de prise et de durcissement résultant de réactions d'hydratation. Après durcissement, le ciment conserve sa résistance et stabilité, même sous l'eau.

Le ciment, également appelé CEM, mélangé avec des granulats et de l'eau de manière appropriée, doit produire un mortier ou un béton conservant son ouvrabilité pendant un temps suffisamment long. Après des périodes déterminées, il doit atteindre des niveaux de résistance prescrits et présenter une stabilité de volume à long terme.

Le ciment est une poudre minérale très fine, majoritairement constituée de grains de dimensions inférieures à 60 μm . Elle est composée, principalement de calcaire et d'argile, obtenue par cuisson à haute température et broyage. Elle peut parfois contenir des ajouts minéraux.

La surface Blaine, exprimée en mètres carrés par kilogramme (m^2/kg), mesure la finesse du ciment. Cette mesure, déterminée par la méthode de perméabilité de Blaine, évalue la surface spécifique du ciment en fonction de sa finesse. Une plus grande surface Blaine indique un ciment plus fin, associé généralement à une meilleure réactivité et à des performances améliorées. La surface Blaine optimale du ciment varie selon l'application, mais en général, une plage de 3000 à 6000 cm^2/g est souvent considérée comme optimale en fonction des exigences de résistance et de durabilité du béton. [13]



Figure I.3 : Poudre de ciment. [13]

- *Les différents types de ciments courants*

Les ciments usuels ont comme composant principal le clinker, conforme à la norme ENV. 197-1. Différents types d'additions minérales sont incorporés au clinker en fonction du type de ciment recherché, comprenant notamment:

- Laitier granulé de haut fourneau (S)

- Pouzzolanes naturelles (Z)
- Cendres volantes (V et W)
- Fumées de silice (D)
- Calcaire (L)
- Schistes calcinés (T)

Les ciments courants normalisés sont notés CEM et numérotés de 1 à 5 en chiffres romains selon la notation européenne, avec l'ancienne appellation précisée entre parenthèses (Tableau. I.2). Pour chaque type de ciment, les dénominations spécifiques ainsi que les pourcentages respectifs de leurs composants sont spécifiés.

Tableau I.2. Liste des différents types de ciments courants normalisés [14]

Désignations	Types de Ciment	Teneur en clinker	Teneur en % de l'un des constituants (laitier, cendres, fumées de silice, pouzzolanes, calcaire, schistes)	Teneur en constituants secondaires
CEM I(CPA)	Ciment portland	95 à 100%	/	0 à 5%
CEM II/A (CPJ)	Ciment portland	80 à 94%	De 6 à 20 % de l'un des constituants, sauf dans les cas où le constituant est de la fumées de silice car la proportion est limitée à 10 % de 21 à 35 % avec les mêmes restrictions que ci-dessus.	0 à 5%
CEM II/B (CPJ)	CP composé	65 à 79%		
CEM III/A (CHF) CEM III/B (CHF) CEM III/C (CLK)	Ciment de haut-fourneau	35 à 64 % 20 à 34 % 5 à 19 %	36 à 65 % de laitier de haut-fourneau 66 à 80 % de laitier de haut-fourneau 81 à 95 % de laitier de haut-fourneau	/
CEM IV/A (CPZ)	Ciment pouzzolanique	65 à 90 %	10 à 35 % de pouzzolanes, cendres siliceuses ou fumées de silice, ces dernières étant limitées à 10 %.	0 à 5 %
CEM IV/B (CPZ)		45 à 64 %	36 à 55 % comme si dessus	
CEM V/A (CLC)	Ciment au laitier et aux cendres	40 à 64 %	18 à 30 % de laitier de haut-fourneau et 18 à 30 % de cendres siliceuses ou de pouzzolanes.	0 à 5 %
CEM V/A (CLC)		20 à 39 %	31 à 50 % de chacun des constituants comme ci-dessus	

I.4. Propriétés des bétons

Le béton présente une grande diversité de propriétés en fonction des composants utilisés pour sa fabrication, créant ainsi une gamme étendue de propriétés qui fluctuent en fonction des

besoins spécifiques. Cependant, certaines propriétés sont communes à tous les types de béton, parmi lesquelles figurent la prise, le durcissement, le retrait, le gonflement et l'expansion.

I.4.1. La prise

La prise du béton ou du ciment n'est pas un séchage de la pâte après ajout de l'eau ; il s'agit d'un ensemble de réactions chimiques d'hydratation permettant le passage de la pâte de ciment (ciment additionné d'eau) de l'état liquide à l'état solide. Ce phénomène, accompagné d'un dégagement de chaleur variable, dépend de plusieurs paramètres tels que le type de ciment, la finesse de la mouture, la température ambiante, etc.

En général, le temps de prise se situe entre 2 h 30 min et 3 h 30 min pour la plupart des bétons, ces valeurs étant considérées pour une température ambiante de 20°C

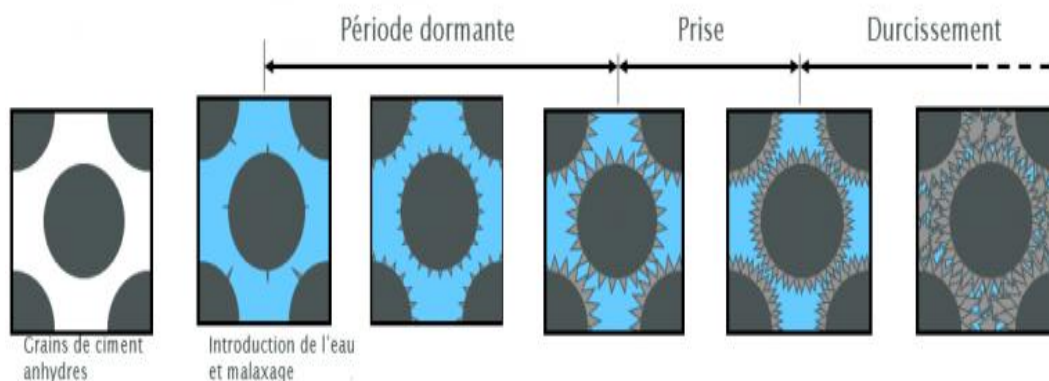


Figure I.4 : Processus de prise du béton [15]

I.4.2. Le durcissement

C'est la période qui suit la prise et pendant laquelle se poursuit l'hydratation du ciment. Sa durée se prolonge pendant des mois au cours desquels les résistances mécaniques continuent à augmenter, tel que montrée dans le tableau suivant [16]:

Tableau I.3 : Classe de résistance des différents types de ciments [16]

<i>Résistance à la compression (en MPA)</i>				
<i>Désignation de la Classe de résistance</i>	<i>Résistance à court terme</i>		<i>Résistance courante à 28jours</i>	
	<i>À 2jours</i>	<i>À 7jours</i>		
32,5N	–	≥ 16	$\geq 32,5$	$\leq 52,5$
32,5R	≥ 10	–		
42,5 N	≥ 10	–	$\geq 42,5$	$\leq 62,5$
42,5R	≥ 20	–		
52,5N	≥ 20	–	$\geq 52,5$	–
52,5R	≥ 30	–		

II. CIMENT PORTLAND

Le ciment Portland jouit d'une utilisation répandue dans divers secteurs de la construction en raison de sa polyvalence et de sa qualité. Il est largement employé dans la construction de bâtiments, la fabrication de bétons prêts à l'emploi, ainsi que dans les travaux publics, ce qui en fait le ciment le plus largement adopté à l'échelle mondiale.

II.1. Composition

Le **ciment Portland** est le résultat d'un processus de cuisson jusqu'à une fusion partielle à 1450°C, également appelée clinkerisation, d'un mélange dosé et homogénéisé de calcaire et d'argile. Ces deux matériaux sont principalement composés de chaux (80% de CaCO_3), et 20% de silice (SiO_2) et d'alumine (Al_2O_3). En général, ce mélange est constitué à partir de produits naturels extraites de carrières telles que le calcaire, l'argile, la marne, etc. Le clinker ainsi obtenu, par broyage en présence d'un peu de sulfate de chaux (CaSO_4), connu sous le nom de gypse, et agissant comme régulateur, donne naissance aux ciments Portland et confère à ce groupe leurs propriétés caractéristiques [17]. Le clinker contient quatre principaux constituants :

- Le silicate bicalcique (Bélite): $2\text{CaO}(\text{SiO}_2)$ ou par abréviation C2S,
- Le silicate tricalcique (Alite) : 3CaO SiO_2 ou par abréviation C3S,
- L'aluminate tricalcique (Célite): $3\text{CaO Al}_2\text{O}_3$ ou par abréviation C3A,
- L'alumino-férrite tétracalcique (Célite) : $4\text{CaO Al}_2\text{O}_3$ ou par abréviation C4AF.

La composition minéralogique moyenne du clinker est comprise dans les limites données dans le tableau I-3 [13]. Pour simplifier les formules chimiques et éviter des notations longues, les cimentiers ont développé un système de notation particulier permettant de décrire rapidement les principaux éléments du clinker. Les désignations adoptées incluent **C** pour CaO, **S** pour SiO₂, **A** pour Al₂O₃, **F** pour Fe₂O₃, **H** pour H₂O, etc.

Tableau I.4 : Composition minéralogique du clinker [17].

Constituant	Formule chimique	Notation cimentière	Pourcentage pondéral (%)
Silicate tricalcique	Ca ₃ SiO ₅	C ₃ S	50 à 65
Silicate dicalcique	Ca ₂ SiO ₄	C ₂ S	15 à 20
Aluminate tricalcique	Ca ₃ Al ₂ O ₆	C ₃ A	5 à 10
Alumino ferrite de calcium	Ca ₂ AlFeO ₅	C ₄ AF	5 à 15

L'observation au microscope optique du clinker permet de distinguer les cristaux de C₃S de qui présentent une forme polygonale de ceux de C₂S qui adoptent une forme arrondie. Les aluminates C₃A et C₄AF, quant à eux, constituent la phase interstitielle [18].

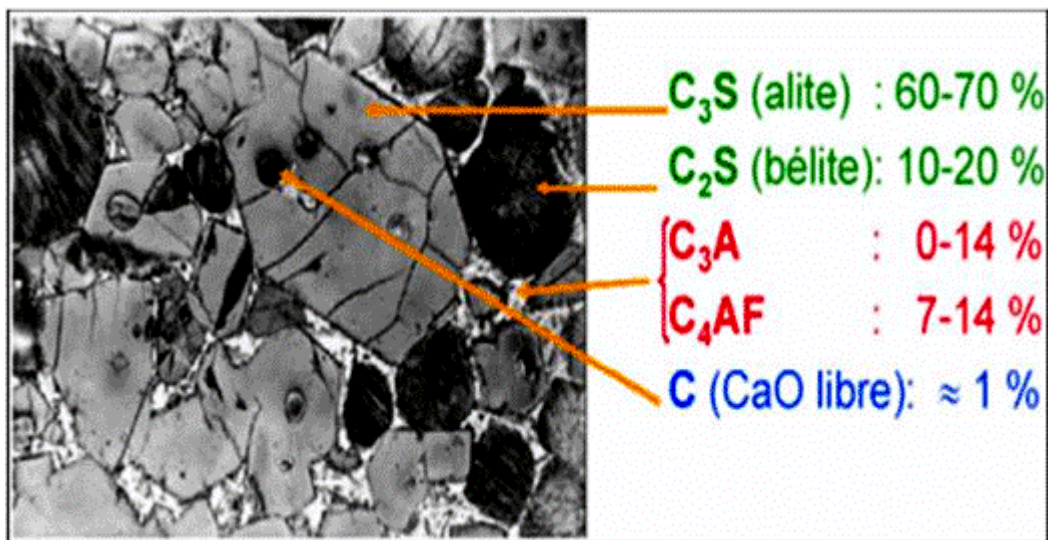


Figure I.5 : Photo prise par un microscope optique du clinker [18]

II.2. Chimie du Ciment : mécanisme d'hydratation

En chimie du ciment, le terme « hydratation » englobe l'ensemble des transformations qui surviennent lorsqu'un ciment anhydre ou l'un de ses composants entre en contact avec l'eau. Ces réactions sont souvent plus complexes qu'une simple conversion en hydrates. La prise du ciment représente le processus d'évolution du système vers un mélange cohérent et le développement de propriétés mécaniques remarquables.

En raison de la complexité du système à étudier, les recherches sur la chimie de l'hydratation du ciment Portland se sont concentrées sur les phases les plus cruciales à savoir les phases *aluminates* (*C3A et C4AF*) et les phases *silicates* (*C3S et C2S*). L'ordre de réactivité des phases dans le ciment, du plus réactif au moins réactif, est généralement établi comme suit : **C3A > C3S > C2S > C4AF**.

1. **C3A (Aluminate tricalcique)** : contient de l'aluminium, ce qui rend cette phase très réactive. L'aluminium favorise une réactivité accrue avec l'eau, conduisant à des réactions plus rapides de formation d'hydrates, notamment l'Ettringite.

2. **C3S (Silicate tricalcique)** : est riche en silice. La présence de silice dans sa composition favorise des réactions plus rapides avec l'eau, formant du gel d'hydrates de silicate de calcium (C-S-H) et de la chaux (Ca(OH)₂),

3. **C2S (Silicate dicalcique)** : est également riche en silice mais dans une proportion moindre par rapport au C3S. Sa réactivité est légèrement plus lente que celle du C3S, contribuant aux réactions d'hydratation à des stades ultérieurs du durcissement,

4. **C4AF (Alumino-férrite tétracalcique)** : contient à la fois de l'aluminium et du fer. Bien qu'il participe aux réactions d'hydratation, sa réactivité est généralement plus lente que celle du C3A en raison de sa composition.

Cet ordre de réactivité des phases dans le ciment est généralement imposé par la vitesse à laquelle elles réagissent avec l'eau pour former des produits d'hydratation. La présence d'aluminium et de silice (**C3A et C3S**) favorise généralement une réactivité plus élevée, tandis que la présence d'éléments tels que le fer dans le C4AF peut entraîner une réactivité légèrement plus lente. Le processus d'hydratation du ciment implique la dissolution des différents anhydres, conduisant à la formation d'ions spécifiques. Voici une liste des ions formés pendant l'hydratation sont :

- ✓ Ions calcium : Ca^{2+} ,
- ✓ Ions hydroxyle : OH^- ,
- ✓ Ions silicates : $\text{SiO}_4\text{H}_2^{2-}$, SiO_4H_3^- , $\text{SiO}_7\text{H}_4^{2-}$,
- ✓ Ions aluminates : $\text{Al}(\text{OH})_4^-$, AlO_2^- ,
- ✓ Ions sulfates : SO_4^{2-} .

Les principaux hydrates qui se forment lors de ce processus sont les suivants [19] :

1. **Protlandite** : Un hydroxyde de calcium $2\text{Ca}(\text{OH})_2$ qui contribue à la résistance et à la durabilité du ciment
2. **Silicates de calcium hydratés (C-S-H)** : Ces hydrates sont formés à partir de la réaction des silicates de calcium avec l'eau. Ils constituent la principale phase liante dans le ciment, fournissant la résistance mécanique,
3. **Ettringite** : Un hydrate de sulfate d'aluminium et de calcium $\text{Ca}_6\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3(\text{OH})_{12}, 26\text{H}_2\text{O}$, qui peut se former en réaction avec les aluminates présents dans le ciment.

Ces hydrates, représentés dans les figures I.6 à I.8), contribuent à la formation d'une structure solide et durable dans le béton, assurant ses propriétés mécaniques et chimiques.

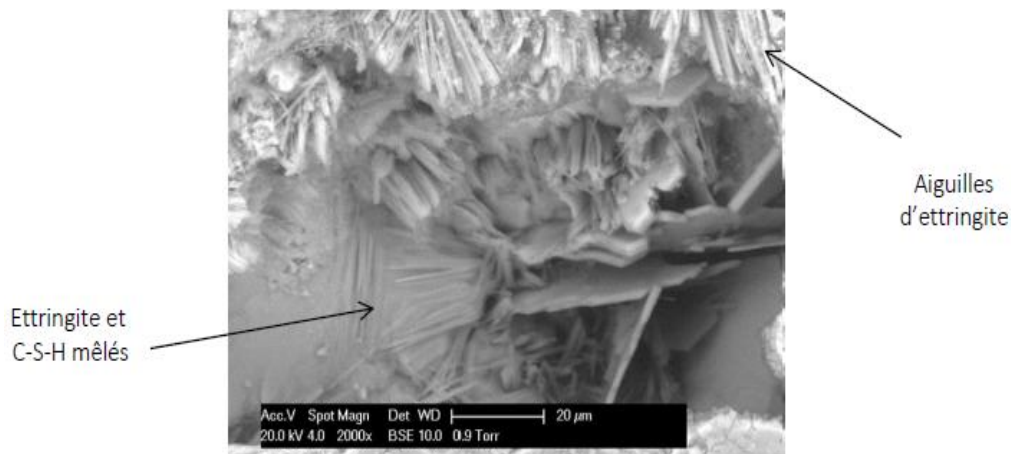
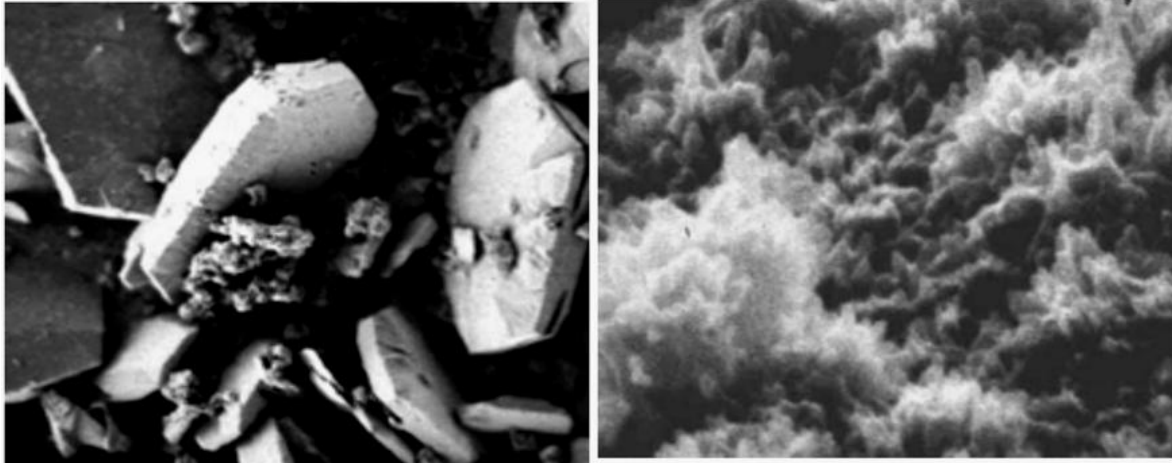


Figure I.6. Cliché MEB d'aiguille d'ettringite dans une porosité de pâte de ciment [19]

**Figure I.7** :Portlandite**Figure I.8** : Cristaux de C-S-H

Figures I.7 et I.8 : D'après Taylor 1997[20].

Le phénomène d'hydratation du ciment a été étudié à travers divers mécanismes, et celui proposé par Le Chatelier en 1904 reste le plus pertinent, soutenu par des observations expérimentales [21]. Ce mécanisme est décrit comme une séquence de dissolution-précipitation, où l'ajout d'eau au ciment entraîne progressivement les réactifs anhydres vers la dissolution. Ces réactifs anhydres, plus solubles que les produits d'hydratation finaux, induisent une sursaturation de la solution, provoquant ainsi la précipitation d'hydrates. Cette précipitation réduit la concentration des espèces en solution, favorisant à nouveau la dissolution des constituants anhydres. Ce cycle se répète jusqu'à l'achèvement de l'hydratation totale.

Lors du mélange du ciment avec de l'eau, la pâte de ciment fraîchement formée se présente comme un système dispersé, composé d'un réseau de particules dans une phase aqueuse. Les principaux mécanismes d'action de l'eau sur la pâte de ciment sont les suivants :

- **L'adsorption** : fixation physique ou chimique des molécules d'eau en surface.
- **L'hydrolyse** : transformation du solide avec décomposition de l'eau.
- **Dissolution/Solvation** : rupture des liaisons ioniques dans le cristal et dispersion des ions dans le liquide, suivie d'une hydratation rapide.

- **Cristallisation** : Ce processus comprend en deux parties : la germination (ou nucléation), où des assemblages (germes) se forment de manière aléatoire, suivi de la croissance des germes par l'accumulation d'atomes ou de molécules en couches successives au niveau de l'interface liquide/solide.

Ces mécanismes contribuent à la formation d'une matrice solide durable dans le béton, avec des propriétés mécaniques et chimiques adéquates, figure I.9.

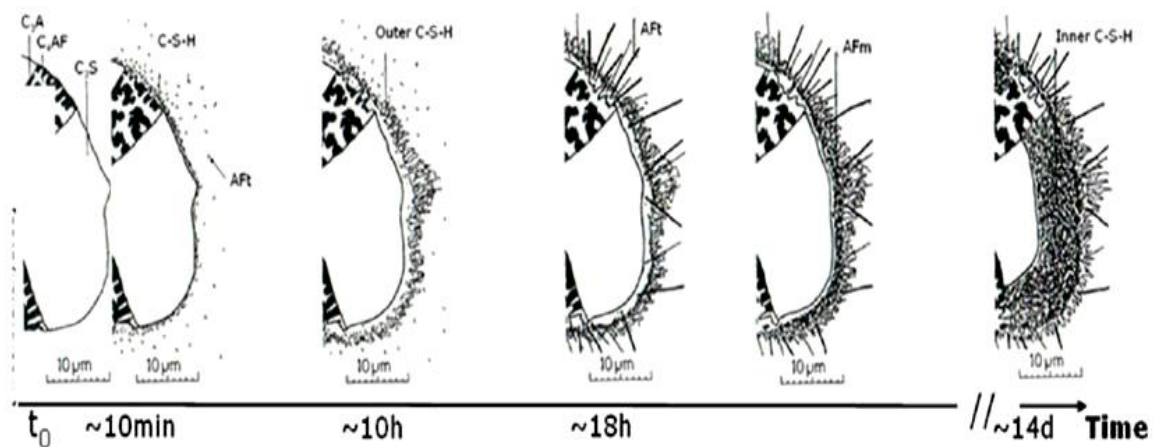


Figure 1.9 : -Évolution de la microstructure d'un grain de ciment au cours de l'hydratation [20]

II.3. Réactions d'hydratation

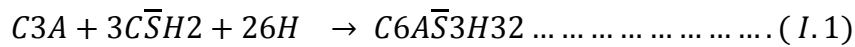
II.3.1. Hydratation des phases aluminates

L'aluminate tricalcique C3A est le composé le plus réactif du clinker. En son absence, sans ajout pour ralentir sa réactivité, une prise très rapide se produit, entraînant un phénomène appelé « prise flash » où le ciment durci mais présente des propriétés mécaniques très faibles. Afin d'éviter ce phénomène, du gypse est ajouté durant le processus de fabrication du ciment, généralement Co-broyé avec le clinker. Le gypse en tant que régulateur de prise réagit avec l'aluminate tricalcique C3A et l'eau pour former des hydrates de sulfoaluminate de calcium, qui sont insolubles dans l'eau.

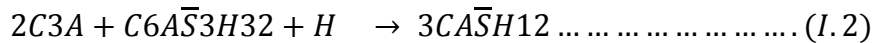
L'étringite, notée AFt, est le principal sulfoaluminate de calcium hydraté formé, adoptant une structure en aiguilles. Lorsque tout le gypse est consommé, l'Étringite devient instable et réagit avec l'éventuel aluminate tricalcique restant pour former du monosulfoaluminate de

calcium hydraté, noté C4AS□H12. Ce processus permet de réguler la prise du ciment et d'assurer des propriétés mécaniques appropriées.

1ère étape : Formation de l'Ettringite [22]



2ème étape : Formation du monosulfoaluminate [22]

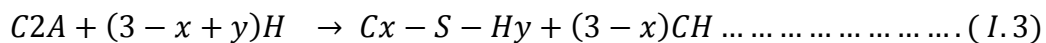
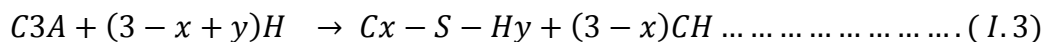


L'alumino-ferrite tétracalcique C4AF a une réactivité similaire à celle du C3A et forme des hydrate d'alumino-ferrite ce calcium notés C4(AF)S□H12 [22].

II.3.2 Hydratation des silicates

L'hydratation des phases silicates de calcium se déroule simultanément à celle des phases aluminates de calcium. L'alite C₃S et la bélite C₂S réagissent avec l'eau pour former des silicates de calcium hydratés C-S-H sous forme de gel et de l'hydroxyde de calcium CH (ou Ca(OH)₂) appelé portlandite. La réaction (pour une stœchiométrie de C-S-H donnée) est décrite ci-dessous [23].:

L'hydratation des phases silicates de calcium se produit simultanément avec celle des phases aluminates de calcium. L'alite (C₃S) et la bélite (C₂S) réagissent avec l'eau pour former des silicates de calcium hydratés (C-S-H) sous forme de gel, et de l'hydroxyde de calcium (CH ou Ca(OH)₂), appelé portlandite. La réaction, pour une stœchiométrie donnée de C-S-H, est décrite ci-dessous :



Les C-S-H, agissant comme un gel, jouent un rôle essentiel dans le processus de prise et de durcissement du ciment. Ils se forment autour des particules de ciment (ou de sable et

granulats) et, en enveloppant les particules de ciment anhydre, ils retardent la diffusion et la solubilisation des phases anhydres. Bien que cette action ralentisse la cinétique d'hydratation au fil du temps, le système cimentaire continue de réagir sur une période prolongée, présentant une cinétique très lente qui peut s'étendre sur plusieurs années.

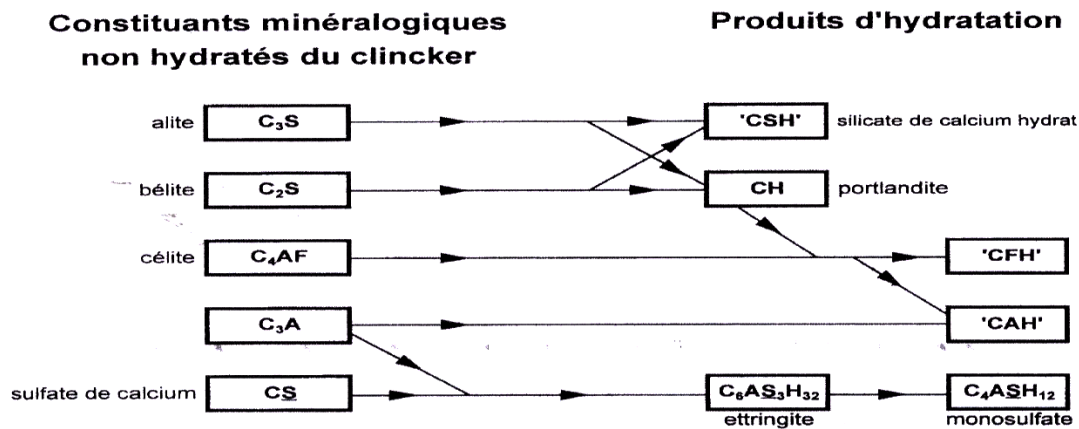


Figure I.10 : Schéma représentant les réactions d'hydratation et leur produit [23]

III. ADJUVANTS

III.1. Généralités sur les adjuvants

III.1.1 Définition

Les adjuvants sont des produits chimiques ajoutés lors du malaxage du béton et faiblement dosés lors de la préparation (moins de 5% de la masse du ciment). Ils provoquent les modifications recherchées des propriétés du béton, qu'il soit à l'état frais ou durci. La norme exclu les produits ajoutés lors du broyage du clinker ou dont le dosage dépasse 5% du ciment.

Les adjuvants ont pour objectif, selon le cas:

- D'améliorer les conditions de mise en œuvre du béton
- D'améliorer les performances mécaniques
- D'augmenter la durabilité du béton

L'emploi d'un adjuvant ne doit pas entraîner une diminution des caractéristiques du béton au-delà des limites précisées par la norme, ni altérer les caractéristiques des armatures du béton

ou des aciers de précontrainte. Chaque adjuvant est défini par une fonction principale unique, caractérisée par les modifications majeures qu'il apporte aux propriétés des bétons, mortiers ou coulis, à l'état frais ou durci.

L'efficacité de chaque adjuvant dépend du dosage et des composants spécifiques du béton. En général, un adjuvant peut avoir une ou plusieurs fonctions secondaires, souvent distinctes de sa fonction principale. Il est important de noter que l'emploi d'un adjuvant peut également entraîner des effets secondaires inattendus, par exemple, un adjuvant réducteur d'eau pouvant agir comme retardateur de prise. L'utilisation des adjuvants dans la production de béton destiné aux structures doit être conforme aux exigences des normes en vigueur

III.1.2. Classification

La norme [N.774.1] classe ces adjuvants suivant en trois catégories, leur fonction principale :

1. Ceux qui altèrent l'ouvrabilité du béton: plastifiants-réducteurs d'eau, superplastifiants.
2. Ceux qui influent sur la prise et le durcissement : accélérateurs de prise, accélérateurs de durcissement et retardateurs de prise.
3. Ceux qui modifient certaines propriétés particulières: entraîneurs d'air, générateurs de gaz, hydrofuges de masse.

III.1.3. Les accélérateurs de prise et de durcissement

D'après la norme [N.12], la fonction principale de l'accélérateur de prise est de réduire les temps de début et de fin de prise du ciment dans les bétons, mortiers ou coulis. Toutefois, cette accélération souhaitée peut conduire à une résistance mécanique moins élevée par rapport au témoin, figure I.11, comparaison des résistances entre des bétons témoin et avec accélérateur [24].

Les accélérateurs de prise trouvent leur application dans divers domaines, notamment :

- Recommander pour les bétonnages par temps froid
- Utilisés dans les décoffrages rapides
- Adaptés aux scellements
- Employés dans les travaux en galerie
- Utiles pour les travaux sous l'eau

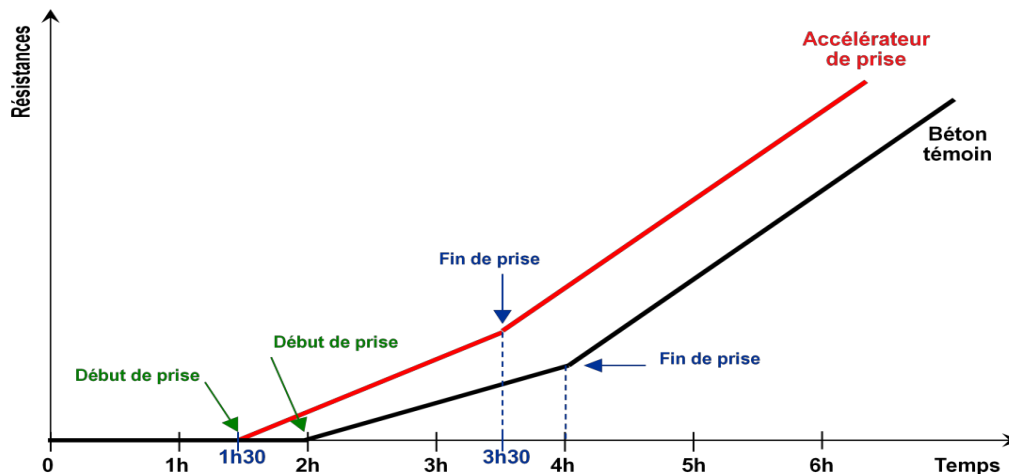


Figure I.11: Comparaison des résistances entre des bétons avec accélérateur [24].

Les accélérateurs de durcissement sont des adjuvants utilisés dans la confection du béton pour accélérer le développement des résistances initiales du béton, avec ou sans modification du temps de prise. Incorporés lors de la formulation du béton, ils favorisent le durcissement précoce, améliorant ainsi les propriétés mécaniques à un stade précoce. Ces adjuvants sont particulièrement utiles pour le bétonnage par temps froid, le décoffrage rapide, l'accélération de la production en préfabrication, et la réduction du temps d'étuvage des éléments en béton. Bien que ces adjuvants sont différents dans leur impact, il est possible de trouver des adjuvants liants qui accélèrent la prise et le durcissement, offrant ainsi une prise rapide tout en préservant ou même en améliorant les résistances du béton au jeune âge.

Un exemple d'adjuvant combinant ces caractéristiques est le formiate de sodium associé à de la microsilice, tel que décrit dans le brevet **EP 0895970 A1** [25]. Ce type d'adjuvant, dosé avec au moins 0,4 % de microsilice et au moins 0,9 % de formiate de sodium par rapport au poids total du ciment, a montré des gains de résistance à 16 heures variant de 25 à 40 %, selon la composition du béton

Le chlorure de calcium (CaCl_2) et le nitrate de calcium ($\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$) sont deux types d'adjuvants couramment utilisés dans l'industrie du ciment et du béton, en particulier comme accélérateurs de prise. Cependant, le choix entre eux dépend des exigences spécifiques du projet, de l'environnement dans lequel le béton sera utilisé et des préoccupations liées à la corrosion. Dans des applications où la corrosion est un problème, le nitrate de calcium peut

être privilégié malgré son coût potentiellement plus élevé. Dans cette étude nous nous intéressons plus particulièrement aux adjuvants accélérateurs de prise à base de nitrates de calcium

III.2. Nitrate de calcium

III.2.1. Généralité

Le nitrate de calcium aussi appelé salpêtre norvégien est une forme cristalline d'un sel d'alcalinoterreux de formule chimique $(\text{Ca}(\text{NO}_3)_2)$. Il s'agit d'une substance inorganique qui se présente sous forme d'un solide granulaire blanc à gris clair dans sa forme anhydre. Cependant cette forme anhydre est difficile à trouver en raison de son caractère hygroscopique, absorbant l'humidité de l'air ambiant.

Sa variante tétrahydraté $(\text{Ca}(\text{NO}_3)_2)4\text{H}_2\text{O}$ se présente sous forme de cristaux incolore ; c'est la forme la plus répandu [26].



Figure I.12: Cristaux de nitrate de calcium tétra hydraté [26]

Le nitrate de calcium peut être trouvé naturellement sous forme de nitrocalcite, qui est un minéral hydraté de nitrate de calcium. La formation de nitrocalcite se produit lorsque le jus (liviât) provenant du fumier ou du lisier, riche en nitrates, entre en contact avec du béton ou du calcaire dans un environnement sec. Ce processus naturel se produit couramment dans des endroits tels que les écuries ou les grottes.



Figure I.13.: Nitrocalcite roche naturelle.

Le $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ est utilisé dans divers domaines :

✓ **Agriculture** : Il est utilisé comme composé principal dans les engrais en raison de sa teneur en calcium et en azote. Il est particulièrement adapté aux sols arides et les soles acides, bénéfique pour les cultures en verger et en hydroponie. De plus, il est utilisé pour contrôler certaines maladies végétales, telles que le picot et le point noir dans les arbres à pommes.

✓ **Médecine** : Le nitrate de calcium est utilisé dans la fabrication de certains médicaments, notamment les médicaments contre l'angine de poitrine.

✓ **Application thermique** : La dissolution du nitrate de calcium tétrahydraté est fortement endothermique, provoquant un refroidissement. C'est pourquoi il est parfois utilisé pour les compresses froides régénérables. De plus, le nitrate de calcium est employé dans les mélanges de sels fondus tels que les mélanges binaires avec le nitrate de potassium ou les mélanges ternaires comprenant également le nitrate de sodium. Ces sels fondus peuvent remplacer l'huile thermique dans les centrales solaires à concentration pour le transfert de chaleur et sont principalement utilisés dans le stockage de la chaleur. Ces sels fondus peuvent remplacer l'huile thermique dans les centrales solaires

III.2.2. Aspect chimique

Le nitrate de calcium est donc composé d'un cation calcium Ca^{2+} et de deux anion (NO_3) lié entre eux par des liaisons ioniques

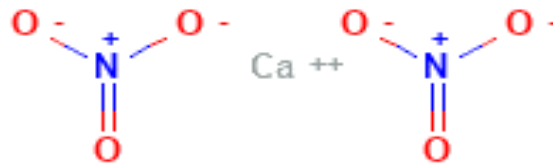


Figure I.14. Structure chimique du nitrate de calcium.

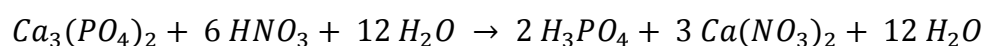
Il existe plusieurs formes du nitrate de calcium quoiqu'il y ait les formes anhydres et tétrahydraté sont les plus courantes, d'autres structures hydratées ont été étudiées par Leclaire, A. en 1976 [27]. Le tableau ci-dessous représente quelques-unes des caractéristiques physiques du nitrate de calcium.

Tableau I.5. Caractéristiques physiques du nitrate de calcium

Formule:	Ca(NO ₃) ₂
Masse moléculaire :	164.10 g/mol
Point de fusion:	560°C
Densité:	2.50 g/cm ³
Solubilité dans l'eau,	121.2 kg/l

III.2.3 : synthèse et fabrication

De nombreuses méthodes de synthèse du nitrate de calcium existent, mais la majeure partie de la production mondiale provient de Norvège, où le procédé d'Odda est largement utilisé. Ce procédé a été développé vers 1927 par Erling B. Johnson à Odda, en Norvège. Il implique l'acidification du phosphate de calcium avec de l'acide nitrique pour produire un mélange d'acide phosphorique et de nitrate de calcium, comme suit [28]:



Ce mélange est refroidi à une température inférieure à 0 °C, à laquelle le nitrate de calcium se cristallise et peut être séparé de l'acide phosphorique.

III.2.4. Effet sur le béton : Accélération de la prise.

Les nitrates de calcium, contenant les mêmes cations que C3S et C2S, accélèrent l'hydratation par l'action nucléante de ces ions, intensifiant les processus de cristallisation de l'hydrate. Au cours de l'hydratation de C3S, l'hydroxyde de calcium se forme, capable de réagir avec la plupart des adjuvants antigels pour produire des hydroxysels. Ces sels hydrolysants modifient non seulement la force ionique de la solution, mais aussi le pH, favorisant ainsi la densification de la phase cimentaire et modifiant sa microstructure ainsi que les caractéristiques physiques du béton.

L'hydroxynitrate de calcium, composé de nitrate de calcium, d'eau et d'hydroxyde de calcium, représente une forme de sel double et basique qui joue un rôle crucial dans la formation du squelette structural initial. Il agit comme un micro-renforcement de la matrice hydrosilicate de la phase cimentaire. La résistance accrue observée chez les spécimens traités avec des adjuvants au nitrate de calcium s'explique principalement par la formation de ce squelette structural initial, enveloppé par des hydrosilicates de calcium. Les observations mettent en évidence une quantité significative d'hydratation pendant la formation de la structure initiale du squelette, et même de petites quantités ultérieures d'hydrates formés sur le squelette confèrent des forces relativement plus importantes [29].

Outre son rôle d'accélérateur de la prise, des études démontrent que le nitrate de calcium augmente également les résistances à la compression [30]. De plus, le nitrate de calcium est parfois utilisé comme adjuvant antigel, permettant la réalisation d'ouvrages à des températures négatives [31].

IV. CONCLUSION

Dans cette partie nous avons présenté une synthèse théorique sur le béton, le ciment et les adjuvants, en particulier les accélérateurs de prise. Nous avons également donné un aperçu sur le nitrate de calcium et ses propriétés.

CHAPITRE II :

ÉLABORATION DES MATÉRIAUX ET TECHNIQUES DE CARACTÉRISATION

INTRODUCTION

Ce chapitre est totalement consacré à la présentation des techniques d'élaboration et de caractérisation des différents matériaux utilisés dans le protocole expérimental. Pour ce faire, nous avons scindé ce chapitre en deux parties essentielles. La première partie, notée Partie A, est la synthèse chimique dans laquelle est présenté tout le processus chimique adopté dans la synthèse et les techniques de caractérisation physico-chimique du nitrate de calcium comme adjuvant. La deuxième partie, notée Partie B, concerne la présentation et la caractérisation des matériaux nécessaires pour la confection de la matrice béton.

I. PARTIE A: SYNTHÈSE CHIMIQUE

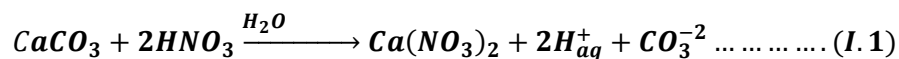
I.1. Synthèse Chimique de nitrate de calcium

La synthèse chimique a été réalisée au laboratoire de cinétique chimique du département de chimie et la calcination a été réalisée au laboratoire de Chimie Appliquée et Génie Chimique de la faculté des Sciences, UMMTO.

I.1.1. Précurseurs utilisés

Dans la synthèse du nitrate de calcium, nous avons procédé au mélange intime des réactifs en solution aqueuse selon la réaction stœchiométrique ci-dessous :

La réaction chimique



Les différents précurseurs utilisés ainsi que leurs propriétés sont regroupés dans le **tableau**

II.1

Tableau II.1 : Propriétés physicochimiques des précurseurs.

Matières premières	Formule chimique	État physique	Masse molaire (g/mol)	Pureté (%)	Provenances
Carbonate de calcium	CaCO ₃	Poudre blanche	100.08	98	Riedel de Haen
Acide nitrique	HNO ₃	Liquide transparent	63.01	65	Riedel de Haen
Triéthanolamine	C ₆ H ₁₅ NO ₃	Liquide jaunâtre visqueux	1.13	98	Riedel de Haen

La quantité de poudre de carbonate de calcium utilisée est pesée soigneusement à l'aide d'une balance analytique de précision de type **Denver Instrument** et la solution d'acide nitrique est préparée à partir de la solution mère en utilisant la loi de dilution.

I.1.2. Mode opératoire

Pour synthétiser le nitrate de calcium, nous avons mélangé 5,68 g de carbonate de calcium CaCO₃ avec 50 ml d'acide nitrique (65%) à 2M. Les quantités sont choisies selon la réaction stœchiométrique (II.1). L'acide nitrique est ajouté goutte à goutte afin d'éviter l'effet agressif de la réaction exothermique de l'acide sur le carbonate de calcium. Le mélange est maintenu sous agitation constante à 70°C pendant 2h jusqu'à l'obtention solution pâteuse. La barbotine obtenue est séchée à l'étuve pendant 48 h à 100°C afin d'éliminer les molécules d'eau superficiellement liées. Les différentes étapes de la synthèse sont schématisées représentées dans la **figure II. 1**.

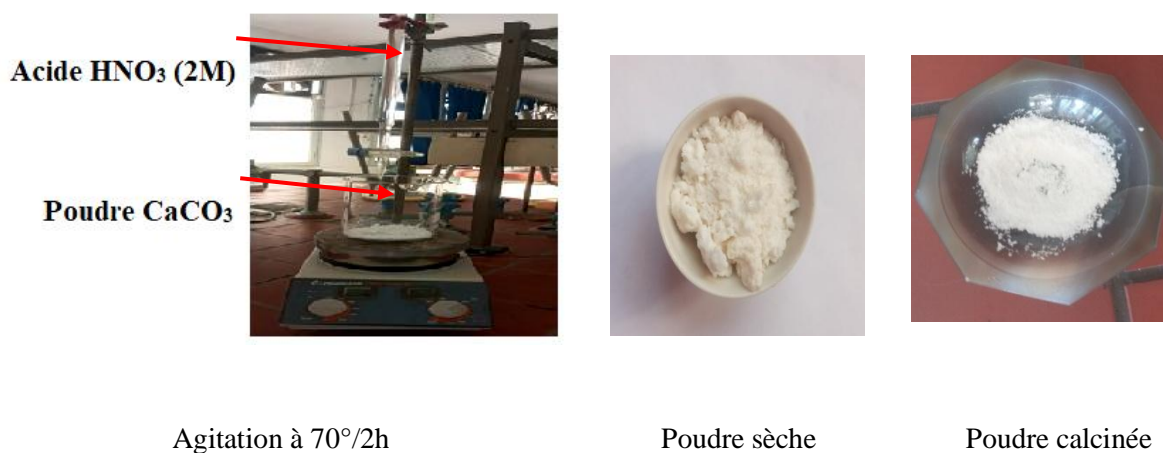
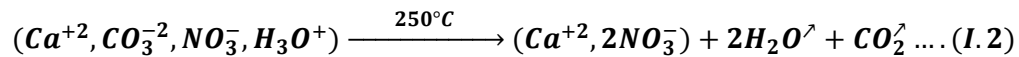


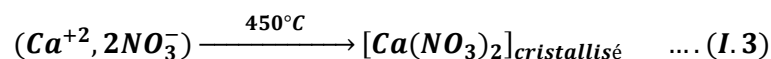
Figure II.1. Différentes étapes de synthèse

La poudre récupérée est désagglomérée manuellement dans un mortier en agate puis calcinée à 450°C pendant 3h10min selon un cycle de calcination composé de 5 étapes schématisé sur la **figure II.2**.

- La première étape du cycle thermique consiste en une montée en température rapide avec une vitesse de 10°/min jusqu'à 250°C, suivie d'un palier de 50 min pour une dégradation complète des carbonates et la déshydratation totale.



- Dans cette étape, une montée en température avec une vitesse de 3°/min suivie d'un palier d'une heure afin de permettre une cristallisation complète de la poudre $Ca(NO_3)_2$.



- Un refroidissement est ressenti dans cette étape et un retour à la température ambiante.

La chamotte est récupérée le lendemain afin d'éviter tout choc thermique ou autre réaction susceptible de se produire lors du processus de refroidissement. Elle est désagglomérée manuellement dans un mortier en agate et rangée dans des flacons hermétiques afin d'éviter l'hydratation et la contamination des poudres.

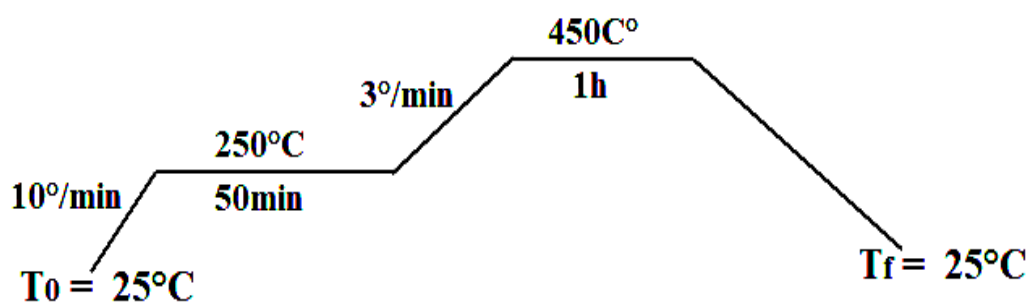


Figure II.2 : Cycle de calcination

I.2. Techniques De Caractérisation

L'utilisation de différentes méthodes de caractérisation physico-chimique est importante pour la caractérisation des matériaux synthétisés. Toutes ces méthodes sont largement développées dans la littérature. Nous donnons un bref rappel de ces méthodes.

I.2.1. Spectroscopie infrarouge

L'analyse spectroscopique IR est une technique d'analyse qualitative non destructive. Elle permet d'identifier certains groupements caractéristiques du matériau et donner des informations structurales basées sur leurs propriétés vibrationnelles. Elle repose sur l'interaction rayonnement-matière où le rayonnement infrarouge incident est absorbé par le matériau à analyser. Elle tire parti du fait que les molécules possèdent des fréquences caractéristiques, induisant des rotations ou des vibrations correspondant à des niveaux d'énergie discrets (modes vibratoires).

En spectroscopie infrarouge, l'échantillon étudié est exposé à un rayonnement compris entre 4000 et 400 cm^{-1} . Lorsque la fréquence de ce rayonnement concorde avec la fréquence de résonance de l'oscillateur harmonique de la liaison, il se produit une absorption d'énergie lumineuse, entraînant une amplification des vibrations. Cela se manifeste par l'apparition d'un spectre d'absorption ou de transmittance.

Dans notre étude, nous avons caractérisé les matériaux étudiés à savoir les poudres de nitrate de calcium qu'elles soient commerciale ou synthétiques. Cette caractérisation a été réalisée au moyen d'un Spectromètre de type *FTIR IRAffinity-1S*. (figure II.3).



Figure II.3 : Spectromètre Infra Rouge « *FTIR IRAffinity-1S* ».

I.2.2. Analyse par diffraction aux rayons X

La diffraction des rayons X est une technique de caractérisation spécifique aux matériaux cristallisés, qu'ils soient monocristallins ou polycristallins. Elle se classe parmi les techniques d'analyse physique les plus répandues, offrant des informations détaillées sur la structure cristalline d'un matériau. De plus, elle permet d'identifier les diverses phases constitutives du matériau étudié, grâce à sa grande sensibilité aux modifications impactant la maille élémentaire, et d'évaluer leur degré de cristallinité et de mettre en évidence la taille des cristallites.

Le principe de cette méthode repose sur l'interaction entre un faisceau de rayons X, d'une longueur d'onde spécifique λ , et les atomes ou groupes d'atomes répartis de manière périodique dans l'espace tridimensionnel du réseau cristallin. Dans un tube où règne un vide très poussé (10^{-6} à 10^{-8} mm Hg), on bombarde l'analyte par un faisceau d'électrons. Les radiations émises, en phase par les plans atomiques, génèrent un faisceau cohérent détectable. La distance entre les plans atomiques « d_{hkl} » est représentée par la relation de Bragg :

$$2 d_{hkl} \sin\theta = n \lambda$$

Avec :

d: distance inter-réticulaire entre deux plans successifs ; **n**: nombre entier ; **θ** : angle de diffraction et **λ** : longueur d'onde du faisceau des RX ;

La relation de Bragg permet de comprendre l'organisation des atomes dans la matière. Le diffractomètre utilisé dans cette étude est de type **Diffractometer system=XPERT-PRO MPD of Panalytical**. Le logiciel de dépouillement est X'PertHighScore Plus.

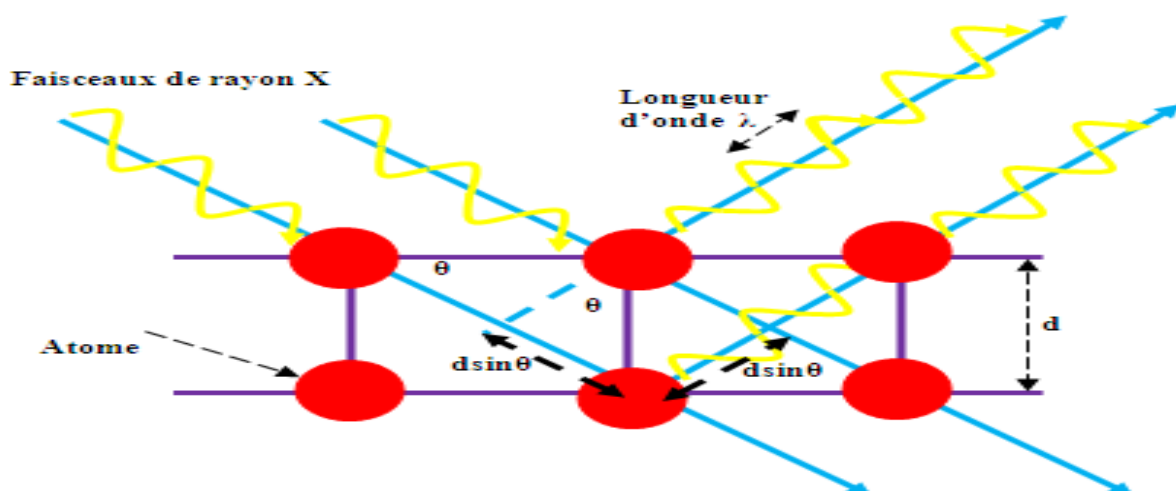


Figure II.4 : Schéma de principe de la diffraction des rayons X par réseau cristallin.

I.2.3. Spectrométrie de fluorescence X

La spectroscopie de fluorescence X permet d'identifier et de déterminer les éléments chimiques qui composent l'échantillon. Son principe consiste à placer l'échantillon à analyser sous un faisceau de rayons X. Sous l'effet de ces rayons X les atomes passent à un état excité qui est instable et pour revenir à l'état fondamentale, les atomes tendent à libérer de l'énergie sous forme de photons X. Chaque atome caractérisé par une configuration électronique propre, va émettre des photons d'énergie et de longueur d'onde propres. L'analyse de ce rayonnement X permet de connaître les éléments chimiques présents dans l'échantillon ainsi que leurs concentrations massiques.

L'appareil utilisé est un spectromètre portable **XRF Assing LITHOS 3000**, équipé d'une anode en Mo et d'un tube à rayons X Si-PIN refroidi par effet Peltier.

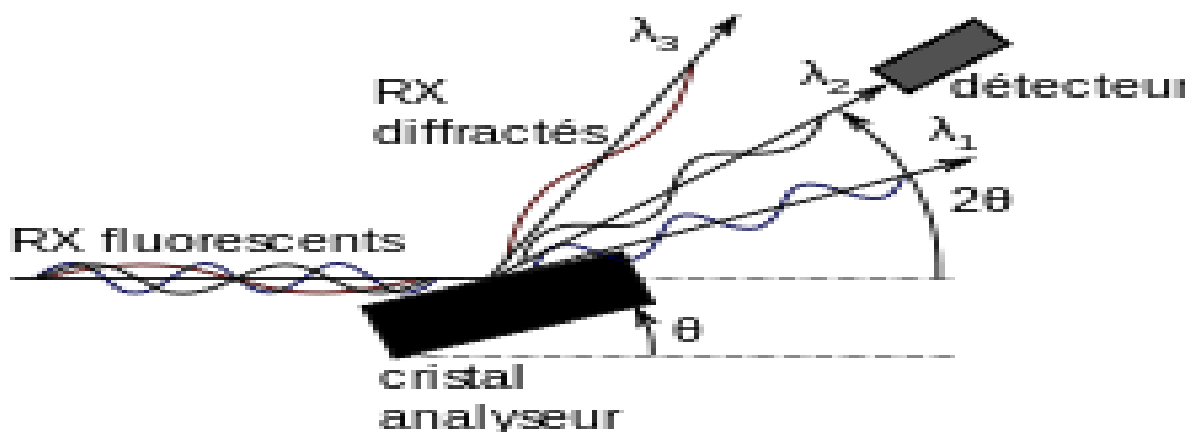


Figure II.5 : spectrométrie de fluorescence des rayons X

I.2.4. Microscopie électronique à balayage (MEB)

La microscopie électronique à balayage est une technique d'observation de la topographie et la morphologie (la porosité, la taille et la forme des grains élémentaires ou agglomérats selon le grossissement choisi) des surfaces des matériaux avec une importante résolution. Cette technique est basée sur l'interaction électron-matière dans une enceinte maintenue sous vide.

La cathode (canon à électrons de 10- 40 keV) émet un faisceau d'électron très fin qui balaye point par point et ligne par ligne la surface de l'échantillon. Cette interaction provoque un ensemble de phénomènes dans l'échantillon, tel que l'émission d'électrons secondaires, la rétrodiffusion du faisceau d'électrons, l'émission des rayons X...etc. Le microscope électronique à balayage qu'on a utilisé pour caractériser nos échantillons est **Philips XL30 ESEM** (figure II.6).



Figure II.6 : microscope électronique à balayage

II. PARTIE B: ÉLABORATION ET CARACTÉRISATION DES MATÉRIAUX POUR BÉTON

Cette partie présente la démarche utilisée lors de l'élaboration et caractérisation des matériaux nécessaires pour la confection de notre béton. Tous les essais ont été réalisés au sein du laboratoire de Génie-Civil de la Faculté du Génie de la Construction à l'Université Mouloud MAMMARI de Tizi-Ouzou. Les proportions des constituants du béton sont basées sur la méthode de confection des bétons « **Dreux Gorisse** ». Tous les réglages concernant les essais de compression (machine, paramètres et configuration) et les moyens de mesure sont présentés dans cette section. Une étude préliminaire sur les matériaux a été menée avant la confection des bétons. Ces derniers ainsi formulés sont comparés au béton témoin. Le critère de comparaison choisi pour ces bétons étant la résistance mécanique en compression.

II.1. Présentation et caractérisation des matériaux

Par définition, le béton est un matériau composite obtenu par le mélange d'un liant, généralement du ciment, d'eau, de granulats (sable et graviers), et éventuellement d'adjuvant. Le choix des matériaux dépend de la destination d'usage du béton. Pour les besoins de notre étude, nous avons utilisés des matériaux de proximités tels que :

- Deux types de graviers de classes granulométriques (3/8) et (8/15)
- Un sable concassé
- Un ciment portland de classe 42.5 N
- Eau potable du robinet comme eau de gâchage
- Adjuvants

➤ **Essai de prise**

L'essai de prise du ciment est un essai en laboratoire qui consiste à déterminer le temps disponible pour la mise en œuvre in situ des bétons et des mortiers. La présence de régulateur de prise dans la masse des liants hydrauliques offre à ces derniers, après gâchage, une prise qui commence après une période bien déterminée. Il est donc nécessaire de connaître la phase de début de prise en vue de déterminer le temps disponible pour la mise en œuvre des mortiers et des bétons. Les essais se font à l'aide de l'appareil **de Vicat** qui donne: le début et la fin de prise.

On dispose une aiguille verticale coulissante de 1 mm² de section et pesant 300 grammes au-dessus d'un moule, contenant une pâte préparée. On appelle durée du début de prise le temps qui s'écoule entre l'instant du contact de l'eau avec le liant et celui où l'aiguille, descendue normalement.

Les essais de début et de fin de prise ont été réalisés à l'aide de l'appareille de Vicat pour 500 gramme de ciment mélangés avec 29 % en masse d'eau, à l'aide d'un malaxeur. Un mortier témoin a été réalisé en vue de la comparaison avec le mortier avec adjuvant. Nous avons réalisé une série de tests visant à définir le temps de début et de fin de prise en espaçant de 10 min entre chaque manipulation.

Le temps de début de prise est constaté lorsque la distance séparant l'aiguille de la plaque de base atteint 5 mm. Le temps de fin de prise est constaté lorsque l'aiguille ne parvient plus à s'enfoncé à travers la pâte.



Figure II.9 : Aiguille de Vicat.

II.1.2. Sable

Le sable est constitué de minéraux, provient de fragments de roche, de minéraux pouvant contenir des débris d'origine organique ou synthétique. Dans notre cas nous avons utilisé un sable provient d'une sablière, stocké à l'université. Ce dernier est lavé pour réduire les impuretés, passé à l'étuve à 105° pour séchage puis conservé dans des bacs secs et propres. Sa classe granulaire varie de 0 à 3 mm.



Figure II.10: sable utilisé.

➤ Équivalent de sable (ES) NFP 18-598.

L'essai d'équivalent de sable permet de mesurer le degré de propreté d'un sable, par la mise en évidence de la proportion d'impuretés argileuses ou ultrafines contenues dans le sable. La

présence de poussières et des éléments argileux diminuent la qualité du béton. Il rend compte globalement, de la quantité et de la qualité des éléments fins contenus dans le sable.

Le principe de l'essai consiste à faire flocculer les éléments fins d'un sable mis en suspension dans une solution puis, après un temps de mise au repos donné, on mesure la hauteur des éléments sédimentés. Il est effectué sur la fraction du sable passant au tamis à mailles carrées de 2 mm. L'équivalent de sable (ES) est le rapport multiplié par 100 de la hauteur de la partie sableuse sédimentée, à la hauteur totale de matériaux appelé floculats.

Un échantillon de sable de 120g est introduit dans une éprouvette graduée remplie au préalable d'eau jusqu'au trait de jauge inférieur » figurant sur l'éprouvette. Après quelques minutes, l'éprouvette est fermée avec un bouchon, fixée sur la machine d'agitation de façon horizontale puis agitée, par le biais d'une manivelle, en théorie 90 fois en 1min. L'éprouvette est ensuite remplie d'eau jusqu'au trait de jauge supérieur puis on laisse reposer pendant 20 min sans perturbation. À l'issue de l'essai, on mesure la hauteur totale (sable + fines) notée h_1 et la hauteur du sable seul sans fine notée h_2 .



Figure II.11: Essai d'équivalent du sable.

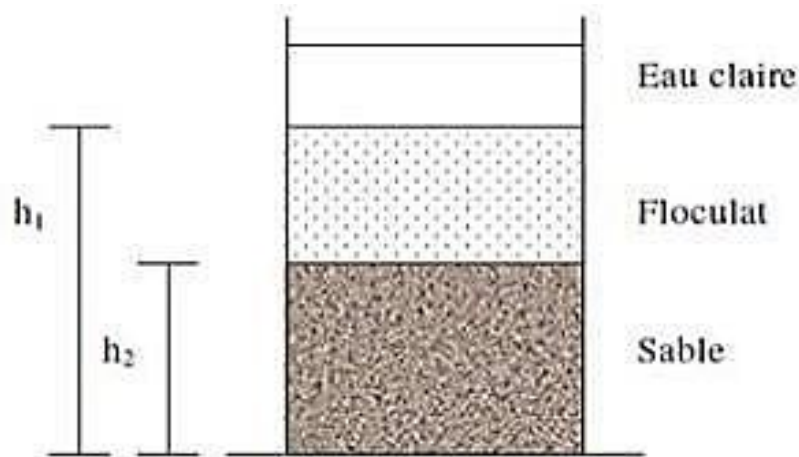


Figure II.12: Éprouvette après agitation.

L'équivalent de sable est calculé par la formule suivante:

$$E_S = \frac{h_2}{h_1} \times 100$$

Avec :

h_1 : Sable propre +éléments fins (Floculats)

h_2 : Sable propre seulement

➤ **Module de finesse (FM) NF P18-540**

Le module de finesse représente le centième de la somme des pourcentages en poids ramenés à l'unité des refus cumulés sur la série de tamis d'ouvertures suivantes: 0.16, 0.315, 0.63, 1.25, 2.5, 5 mm. Ce paramètre est en particulier utilisé pour caractériser la finesse des sables dans le béton. La valeur du module de finesse dépend de la teneur en grains fins du sable. La granulométrie du sable est telle que la présence des éléments fins en excès ou en trop faible proportion génère un changement dans le dosage en eau dans le béton. Le caractère plus ou moins fin d'un sable peut être quantifié par le calcul du module de finesse (MF).

$$Mf = \frac{\sum \text{refus cumulés}\%}{100}$$

II.1.3. Granulats

Les granulats sont de natures concassées à (3/8, 8/15). Leur diamètre varie de 3 à 15mm. Ils ont été lavés puis séchés à l'étuve à température 105°C pendant 24 heures et conservés dans des bacs à l'intérieur du laboratoire (granulats sec et propres).



Figure II.13: Gravier 8/15



Figure II.14: Gravier 3/8

➤ **Masse volumique absolue et apparente des agrégats**

Par définition la masse volumique d'un corps est la masse de l'unité de volume de ce corps. On distingue la masse volumique absolue **NF P 18-555** et la masse volumique apparente **NF P 18-554**. La masse volumique absolue ne prend pas en considération les vides inclus contrairement à la masse volumique apparente qui fait intervenir les vides intra et inter-granulaires.

La masse volumique apparente : mesure la masse d'un matériau par unité de volume, y compris la masse des particules constitutives du matériau et les pores contenus. La formule pour calculer la masse volumique apparente est la suivante :

$$\rho_{\text{app}} = \frac{M_2 - M_1}{V} \quad (\text{exprimé en g/cm}^3)$$

Avec :

M_1 : Masse du récipient, M_2 : Masse du récipient rempli et V : Volume du récipient.



Figure II .15: Essai de la masse volumique apparente.

La masse volumique absolue : mesure la masse d'un matériau par unité de volume, sans les vides et les pores contenus dans le matériau. La formule pour calculer la masse volumique absolue est la suivante :

$$\rho_{\text{abs}} = \frac{M_s}{V_2 - V_1}$$

Le principe de l'essai consiste à remplir une éprouvette graduée d'un volume d'eau, noté V_1 . Ensuite on introduit environ 300g de l'échantillon testé, notée M_s dans l'éprouvette. Après l'élimination de toutes les bulles d'air par une légère agitation, on fait une lecture du nouveau volume en bas du ménisque, noté V_2 . La masse est alors calculée par la formule ci-dessus.



Figure II.16: Élaboration de masse volumique absolue de sable.

II.1.4. Eau de gâchage

L'eau de gâchage joue un rôle primordial au cours de l'hydratation du ciment, aussi bien que dans le béton frais pour faciliter sa mise en œuvre. Nous avons utilisé l'eau de robinet de l'Université de Tizi-Ouzou, à température de 20°. Nous supposons que sa qualité répond à toutes les prescriptions réglementaires en matière de béton.

II.1.5. Adjuvant

Les adjuvants accélérateurs de prise sont des substances ajoutées au mélange de béton pour diminuer le temps de prise du béton. Ils sont principalement utilisés pour les travaux de bétonnage par temps froid permettant l'atteinte d'une vitesse d'utilisation des coffrage nettement plus rapide par un décoffrage accéléré des planchers, branches et poteaux



Figure II.17: Nitrate de calcium synthétisé

➤ Analyse granulométrique NF P18-560

Avant toute confection il est nécessaire de définir les quantités des différents constituants. Le but est d'assurer une bonne ouvrabilité et compacité de notre béton. Les propriétés intrinsèques assurent à ce matériau, après durcissement, les meilleures caractéristiques possibles (bonne étanchéité, bonne résistance mécanique, faible retrait, bonne durabilité...). Des méthodes de composition sont à disposition dans la littérature tels que : méthode de Bolomey, Faury, Vallette, Dreux-Gorisse, Joisel... etc.

Le recours à ces méthodes nécessite, de prime abord, la réalisation de l'analyse

granulométrie. Cette dernière permet de déterminer les proportions des constituants.

Le principe de l'essai consiste à classer les différents grains constituant l'échantillon, préalablement lavé puis séché, en utilisant une série de tamis, emboîtés les uns sur les autres, dont les dimensions des ouvertures sont décroissantes du haut vers le bas. Le matériau étudié est placé en partie supérieure des tamis et le classement des grains s'obtient par vibration de la colonne de tamis. On appellera tamisât le poids du matériau passant à travers un tamis donné et refus le poids de matériau retenu par ce même tamis.



Figure II.18: Tamiseuse électrique

II.2. Formulations et Confection du béton

Dans ce programme expérimental, un mélange de béton a été utilisé pour la fabrication des différents spécimens cylindriques. La formulation de ce béton a été déterminée à partir de la méthode de « Dreux-Gorisse » (**Voir en Annexe 2**). Tous les mélanges ont été gâchés en suivant le même protocole ; le béton a été réalisé dans un malaxeur à axe verticale. Pour chaque gâchée, 09 éprouvettes cylindriques (Norme NF P 18-400, NA 2600) sont utilisées pour la détermination des résistances à la compression.

Pour assurer une bonne distribution des particules de sable, gravier et ciment, nous avons réalisé de petites gâchées, suivant les étapes suivantes ci-dessous:

- Déversement du sable, gravier et ciment dans le malaxeur et mise en marche pendant

1 min jusqu'à homogénéisation des matériaux,

- Introduction de l'eau de gâchage et adjuvant progressivement puis malaxage pendant 2min,
- Les moules, préalablement huilée pour faciliter le décoffrage, sont remplis en deux couches d'égale épaisseur. Chaque couche étant compactée par la mise en marche de la table vibrante pendant 20 secondes,
- Démoulage après 24 heures,
- Mise en cure des échantillons dans l'eau pour une durée de 28 jours.

Dans ce programme expérimental, nous avons utilisé :

- Des éprouvettes de forme cylindriques normalisées de dimensions (10×20) cm², la norme NF P 18-400, NA 2600 utilisée pour la détermination des résistances à la compression.

II.3. Présentation du matériel

Le malaxeur: Le béton a été réalisé dans un malaxeur à axe vertical avec des mouvements planétaires. Un temps minimum est recommandé pour assurer l'homogénéité du mélange.



Figure II.19: Malaxeur.

La table vibrante: L'usage d'une table vibrante est indispensable pour éliminer les bulles d'air contenu dans le béton qui pourraient par leur présence affecté les propriétés mécaniques des bétons réalisés.



Figure II.20: Table vibrante.

II.4. Essai d'affaissement

Le contrôle de la plasticité au cône d'Abrams permet de déterminer le temps de vibration nécessaire ainsi que la classe de maniabilité de notre béton. C'est une propriété essentielle du béton frais. Elle caractérise son aptitude à remplir les coffrages et à enrober convenablement les armatures. Cet essai est réalisé à l'aide d'un tronc de cône en acier galvanisé de 10 et 20 cm de diamètres intérieurs sur une hauteur de 30 cm muni d'une plaque en acier à la surface dure et nonabsorbante et d'une tige d'acier de 16mm de diamètre dont l'extrémité est arrondie.



Figure II.21: Détermination d'affaissement du béton à l'état frais.

II.5. Conservation des éprouvettes

Après confection des échantillons, ces derniers sont recouverts d'un sac en plastique afin d'éviter toute évaporation d'eau. Après 24 heures, les éprouvettes ont été démoulées et conservées dans des bacs remplis d'eau à 20 degrés pendant 28 jours. Après cette cure toutes les éprouvettes ainsi préparées seront soumises aux essais de compression afin d'évaluer les résistances.



Figure II.22: Éprouvettes après démoulage et mise en cure d'hydratation

II.6. Essai de compression uni-axial à l'état durci

La résistance mécanique en compression d'un béton correspond à la charge de rupture (charge maximale enregistrée) au cours de l'essai d'écrasement sous une contrainte normale axiale. La mise en charge doit se faire d'une manière continue jusqu'à la rupture de l'éprouvette (Chargement statique).

Les cylindres de diamètre 100mm et de hauteur 120 mm ont été réalisés afin de caractériser le béton utilisé. Pour des raisons de stabilité, c'est-à-dire pour éviter le "flambement" de l'éprouvette, le cylindre est nécessairement court. Cet essai est réalisé, avec une presse, par écrasement des éprouvettes cylindriques de béton placées verticalement et dont les faces de chaque cylindre, en contact avec la presse, ont été surfacées pour garantir un chargement uniforme.

Les essais sont réalisés sur trois éprouvettes cylindriques ($\phi 10 \times 20$) cm². L'éprouvette est placée et centrée sur une presse hydraulique **AUTO TEST** avec une étendue de capacité 2000 kN. Cette presse comporte deux plateaux. Un taux de chargement quasi-statique est appliqué avec une vitesse de 0,5 kN/s. La charge maximale atteinte est enregistrée et la

contrainte de rupture en compression est obtenue par la formule suivante :

$$\sigma_c = \frac{4 \times F_{\max}}{\pi D^2}$$

Avec: F_{\max} désigne la charge à la rupture en compression et D le diamètre de l'éprouvette considérée.

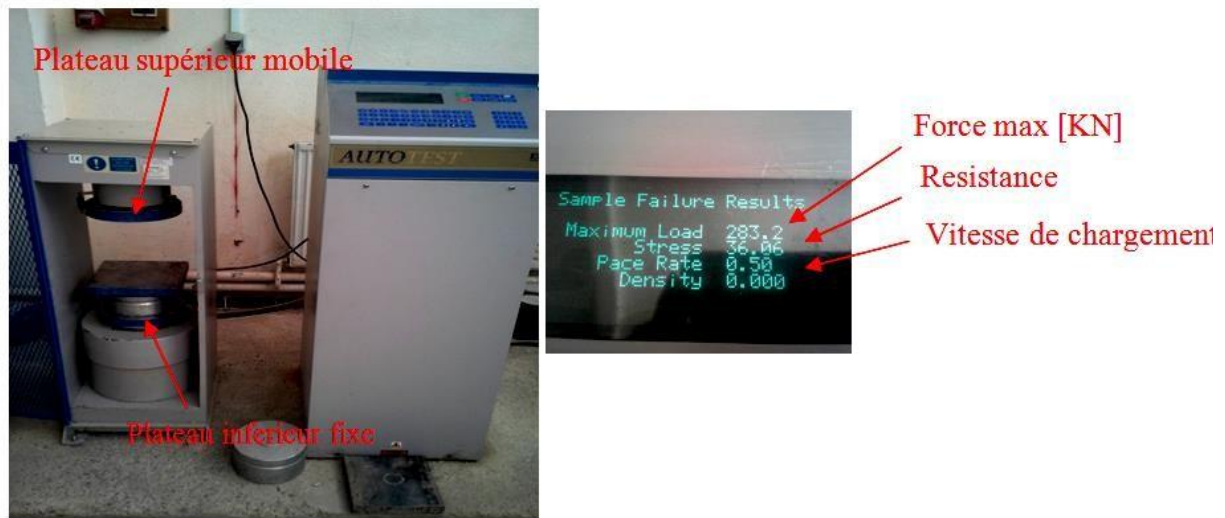


Figure II.23: Presse hydraulique AUTOTEST

II.3. CONCLUSION

Dans ce chapitre, nous avons présenté la démarche suivie pour la confection des différents spécimens de la provenance à la caractérisation des différents matériaux et enfin au coulage et murissement des bétons témoins et bétons avec adjuvant. Les détails des essais de caractérisation de tous les matériaux des essais de compression sur les différents spécimens ainsi que les différents appareillages sont aussi présentés.

Chapitre III :

CARACTÉRISATIONS PHYSICO-CHIMIQUES ET APPLICATION

INTRODUCTION

Nous présentons dans ce chapitre l'ensemble des résultats des caractérisations effectuées sur les poudres étudiées de ce mémoire. Dans la première partie, nous exposons les résultats des caractérisations structurales par DRX, FTIR, et fluorescence X et texturale par microscopie électronique à balayage (MEB), spectroscopie infrarouge (IR). Dans la deuxième partie, on présente les résultats de la caractérisation des différents matériaux utilisés dans la matrice béton, par la suite, tous les résultats des essais de compression effectués sur des éprouvettes cylindriques, sont répertoriés sous forme d'histogrammes et des tableaux. Ces résultats permettent d'évaluer l'influence de l'adjuvant associé à la matrice cimentaire. Pour une bonne appréciation de l'apport de l'adjuvant proposé, une comparaison du comportement en compression à ceux d'un béton témoin (sans adjuvant) est présentée.

I. CARACTÉRISATION PHYSICO-CHIMIQUES DE $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$

I. 1. Caractérisation par diffraction X

Le diffractogramme des rayons X de la poudre $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ calcinée à 450 °C est présenté dans la figure. III.1. Le profil de diffraction permet d'identifier les phases présentes et d'estimer la taille des particules. Le logiciel utilisé pour le dépouillement est le *X'Pert HighScore*.

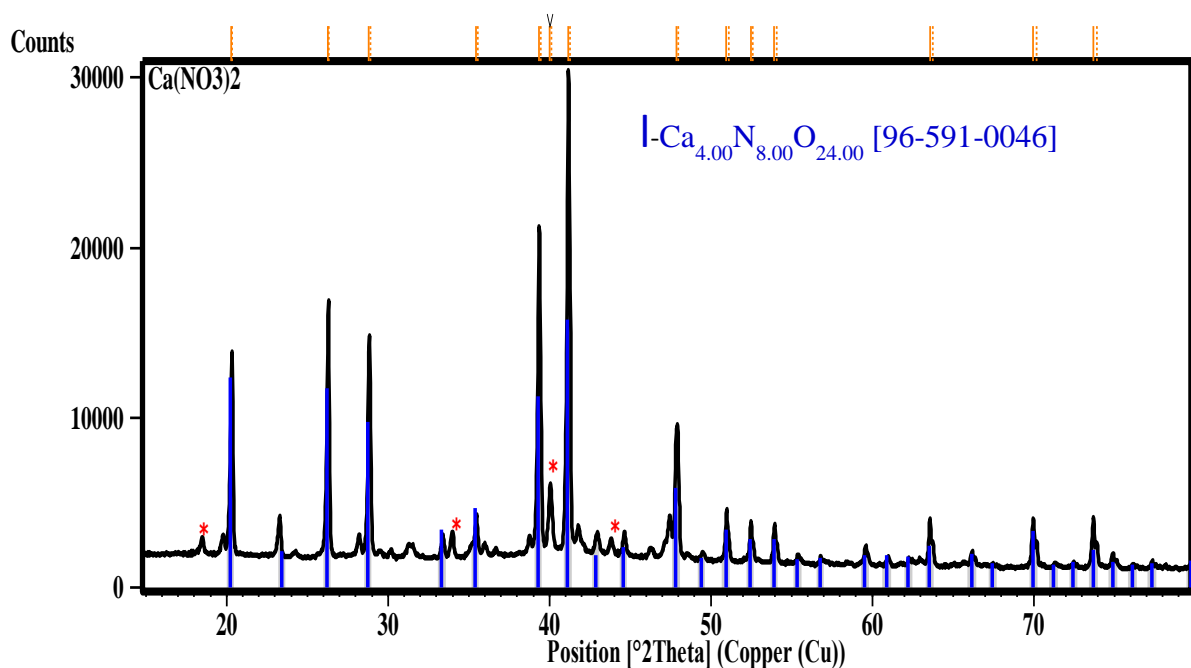


Figure III.1 :Diagramme de diffraction de la poudre de $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ synthétisée.

Le cliché DRX obtenu présente des pics fin et intenses, ce qui montre que la poudre de nitrate de calcium est bien cristallisée. Le dépouillement de ce diffractogramme permet d'attribuer la majorité des raies à la structure cubique de groupe d'espace **Pa-3**, proche de $\text{Ca}_{4.00}\text{N}_{8.00}\text{O}_{24.00}$ [fiche JCPDS 96-591-0046] dont le pic principal $\langle 222 \rangle$ apparaît à $2\theta = 41,1508^\circ$. Toutefois il est important de signaler la présence de quelques pics de faible intensité non identifiés. L'apparition de ces pics dans le profil de diffraction permet de supposer qu'une température de calcination de 450°C est insuffisante pour l'obtention de $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ pure bien cristallisée.

La taille des particules est calculée à partir de la méthode de Debby Scherrer. Les paramètres de la maille $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ formée sont calculés à partir de l'affinement de Rietveld et sont comparés aux paramètres de maille de $\text{Ca}_{4.00}\text{N}_{8.00}\text{O}_{24.00}$ [96-591-0046]. Les résultats sont regroupés dans le tableau III. 1

Tableau III-1 : Taille moyenne des particules et paramètres de maille de $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ calcinées à 450°C .

Composition	$\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$	$\text{Ca}_{4.00}\text{N}_{8.00}\text{O}_{24.00}$ [96-591-0046]
Paramètres		
a =b=c(A°)	7,47992	7,6000
Volume de la maille (A°³)	418,50	438,98
Taille des particules (A°)	450	-----

I. 2. Fluorescence X

L'analyse par fluorescence X (désignée par le sigle FX ou par le sigle anglais XRF) est une méthode de caractérisation chimique permettant de déterminer la composition élémentaire qualitative d'un échantillon. Elle ne permet de caractériser les éléments qu'à partir du sodium $Z=11$. La tableau III.2 regroupe les résultats obtenus. La présence des éléments Mg, Al, P, Sr, Nb, Mo, Ag et Cd ne peut être que des impuretés présentes dans l'enceinte de mesure.

Tableau III-2 : Composition chimique de la poudre de $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ par fluorescence X.

Element	Content	Detection limit	Error
Magnesium (%)	0,0057	0,0000	0,0019
Aluminum (%)	0,0025	0,0000	0,0008
Phosphorus (%)	0,0037	0,0000	0,0024
Calcium (%)	47,2749	0,0000	0,3022
Strontium (%)	0,0035	0,0000	0,0005
Niobium (%)	0,0015	0,0000	0,0001
Molybdenum (%)	0,0049	0,0000	0,0001
Silver (%)	0,0020	0,0000	0,0001
Cadmium (%)	0,0074	0,0000	0,0006

I.3. Caractérisation par FTIR

L'analyse par spectroscopie infrarouge a été réalisée sur les poudres au laboratoire de recherche LCAGC de l'UMMTO. Les spectres FTIR des poudres de nitrate de calcium synthétisé avant et après calcination sont comparés à celui de nitrate de calcium tétrahydraté commercial. Ils ont été enregistrés en phase solide dans la région allant de 4000 à 400 cm^{-1} . Ils sont rapportés sur la figure III.2. Les trois spectres résultants présentent les mêmes bandes d'absorption.

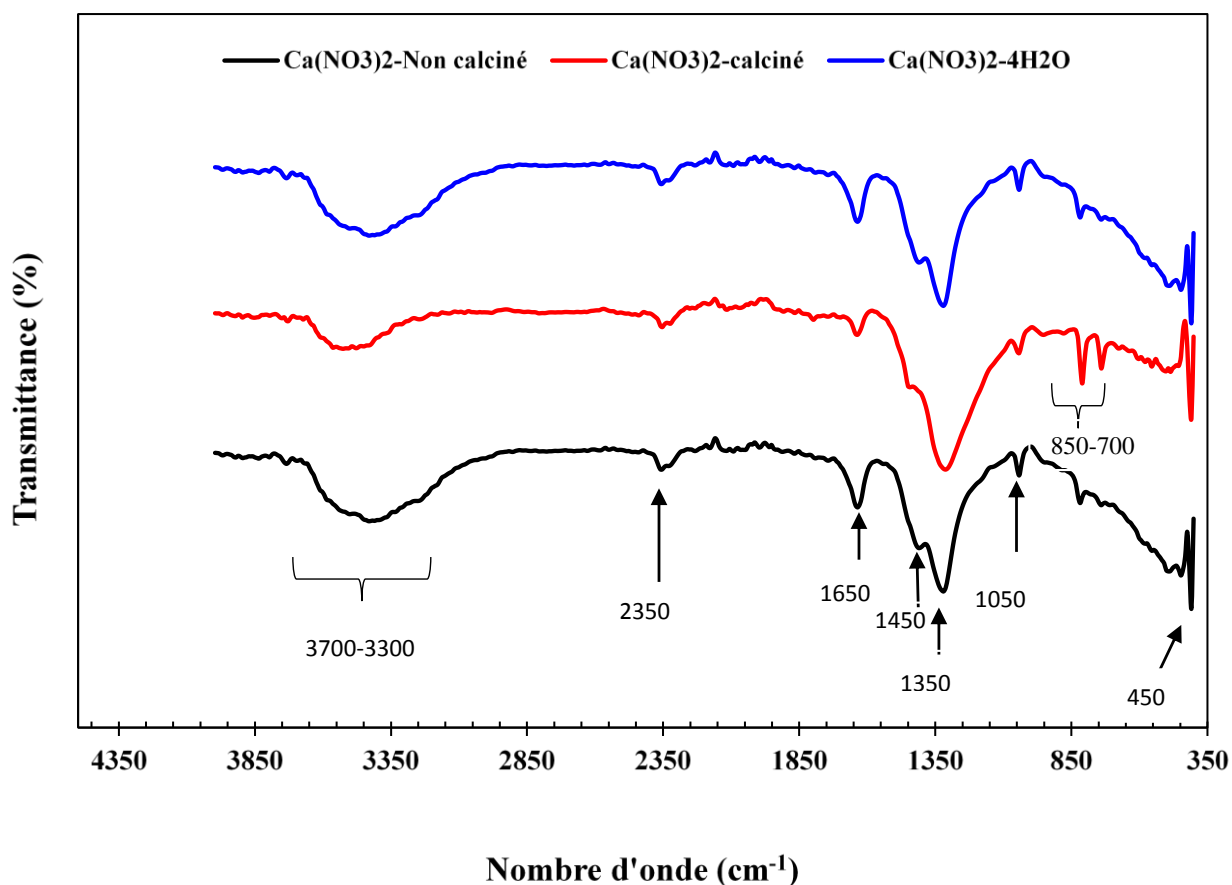


Figure III.2 : FTIR des nitrates de calcium

- Les larges bandes enregistrées au voisinage de $(3700 - 3300) \text{ cm}^{-1}$, 1450 et 1350 cm^{-1} sont attribuées, respectivement, aux vibrations d'élongation des liaisons O-H liés [32] et à la vibration d'élongation du groupement OH des molécules d'eau adsorbées à la surface des particules [33]. L'intensité de ces bandes diminue considérablement dans le spectre de la poudre $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ calcinée. La présence de ces bandes dans la poudre calcinée peut s'expliquer par le caractère hygroscopique de nitrate de calcium, et à la température de calcination insuffisante. Ce résultat est bien remarqué dans l'analyse par diffraction X.
- Les pics enregistrés aux environs 2300 et 2400 cm^{-1} observés sur tous les spectres correspondent à l'absorption du CO_2 , probablement due aux conditions de préparation des poudres ou de mesure [34].
- Le groupement nitrates est un complexe de bandes. Il est caractérisé par une première bande d'absorption à 1650 cm^{-1} correspondante aux vibrations d'élongation fortes du groupe $\text{O}-\text{NO}_2$. Une bande faible à 1050 cm^{-1} et enfin des bandes fortes étroites et pointues enregistrées entre $850-750 \text{ cm}^{-1}$ [35]. Ces dernières sont nettement plus visibles dans le spectre FTIR de la poudre de nitrate de calcium calciné.

- La bande d'étirement métal-oxygène caractéristique de la liaison Ca-O est observée 450 cm^{-1} [36].

Les résultats obtenus par spectroscopie infra-rouge sont en parfait accord avec ceux de la diffraction X.

I.4. Caractérisation textural via MEB

L'analyse texturale par MEB du nitrate de calcium synthétisé puis calcinée à 450 °C a permis d'avoir un aperçu sur la textures et la morphologie des particules. La figure III.3 montrent la distribution granulométrique non uniforme où on peut distinguer des agglomérats, associée à la croissance cristalline; la liaison entre particules primaires est consolidée par la formation d'un col cristallin et de grains de forme polyédrique donnant une structure avec des grains de taille varié allant de $4\mu\text{m}$ jusqu'à des grains de taille de $20\mu\text{m}$.

Les limites des particules sont toutefois bien marquées, il y'a une répartition plus au moins homogène de l'ensemble des grains probablement en raison de la forte tendance à former des agrégats partiellement frittés induit lors du traitement thermique, ou de la dissolution partielle de certains grains ayant une affinité avec l'humidité de l'air. Certaines particules mieux définies permettent une estimation approximative de la taille des d'agglomérats. Allant d'agglomérat de quelque centaine de nanomètre pendant que sur d'autre partie on remarque des agglomérats plus importants de taille d'environ 20 micron figure III.3. Cela pourrait être dû à un traitement thermique insuffisant.

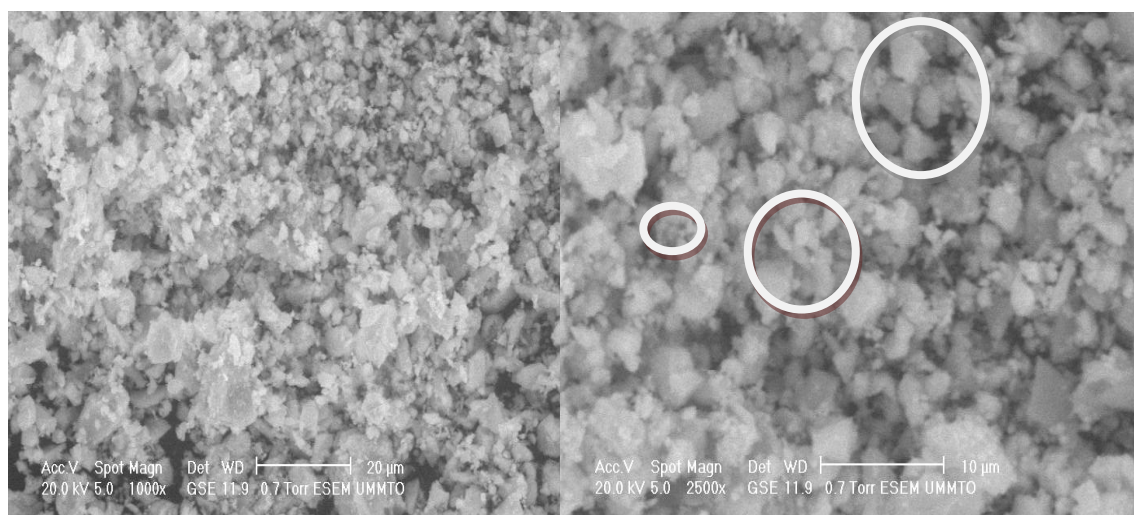


Figure III.3 : Micrographies MEB de la poudre $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ calcinée à 450 °C

II. CARACTÉRISATIONS DES DIFFERENTS MATERIAUX

II. 1. Analyse granulométrique

On rappelle que l'analyse granulométrique consiste à déterminer la distribution dimensionnelle des grains de différents diamètres constituant un échantillon de granulats.

➤ **Analyse granulométrique du sable (0/3)**

Tableau III.3 : Analyse granulométrique du sable (0/3)

Dimension des tamis [mm]	Refus [g]	Refus cumules [g]	Refus cumules [%]	Tamisât [%]
5	0	0	0	100
3.15	160	160	6.4	93.6
2	295	455	18.2	81.8
1.25	750	1205	48.2	51.8
0.5	490	1995	67.8	35.2
0.315	270	1965	78.6	21.4
0.16	300	2265	90.6	9.4
0.125	65	2330	93.2	6.8
Fond de tamis	170	2500	100	0

➤ Analyse granulométrique du gravier (3/8)

Tableau III.4: Analyse granulométrique du gravier (3/8)

Dimension des tamis [mm]	Refus [g]	Refus cumulés [g]	Refus cumulés [%]	Tamisât [%]
10	0	0	0	100
8	50	50	2	98
6.3	555	605	24.4	75.8
5	800	1405	56.2	43.8
3.15	790	2195	87.8	12.2
2	150	2345	93.8	6.2
Fond de tamis	155	2500	100	0

➤ Analyse granulométrique du gravier (8 /15)

Tableau III.5: Analyse granulométrique du gravier (8/15)

Dimension des Tamis [mm]	Refus [g]	Refus Cumulés [g]	Refus Cumulés [%]	Tamisât [%]
20	0	0	0	100
16	90	90	3.6	96.4
12.5	765	855	34.2	65.8
10	750	1605	64.2	35.8
8	635	2240	89.6	10.4
6.3	230	1470	98.8	1.2
Fond de tamis	30	2500	100	0

➤ Courbe granulométrique

Sur la base des tableaux illustrés précédemment on trace la courbe granulométrique. Le but de cette courbe granulométrique est de déterminer, en s'appuyant sur la méthode de « Dreux Gorisse », les quantités des agrégats pour la formulation de notre béton.

On constate que les courbes sont régulières et continues donc le squelette du béton formulé va être compact (meilleure compacité du squelette du béton); ce qui permet aussi d'avoir un béton à meilleure fluidité donc sans problèmes de ségrégation.

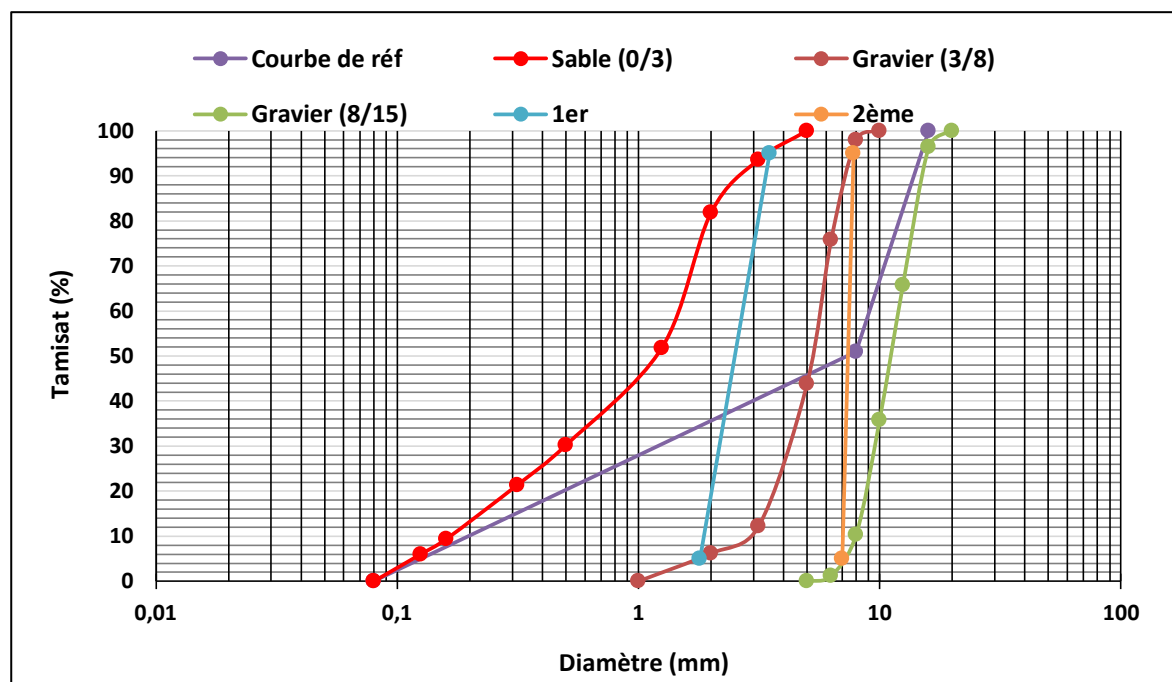


Figure III.4 : Courbe granulométrique.

II. 2. Module de finesse

Ce paramètre est utilisé dans le calcul de la composition du béton. Il permet d'évaluer la grosseur du sable utilisé lors de la confection des spécimens d'étude. Selon la norme, suivant la valeur du module de finesse, le sable est classé comme suit :

- Sable peu grossier donc béton résistant mais moins maniable : $2,8 < MF < 3,2$
- Sable préférentiel $2,2 < MF < 2,8$
- Sable à majorité de grains fins $1,8 < MF < 2,2$

Dans notre cas, d'après les résultats obtenus, notre sable est classé :

$$M_f = \frac{\sum \text{refus cumulés}\%}{100}$$

$$M_f = \frac{90.6 + 78.6 + 61 + 48.2 + 12 + 0}{100}$$

MF= 2.9 on déduit que notre sable est un sable peu grossier

II. 3. Essai équivalent de sable

Cet essai permet de mettre en évidence la proportion d'impuretés argileuses ou ultra fines contenues dans le sable, le pourcentage de poussières nuisibles qui diminuent la qualité du béton. Le tableau ci-dessous permet de classer et de définir la nature de notre sable, selon la valeur de l'équivalent du sable.

Tableau III.6 : Valeur d'équivalent du sable **NFP 18-598**

ES Visuel	ES au piston	Nature et qualité du sable
ES<6 0	ES<60	Sable argileux : risque de retrait ou de gonflement. Sable à rejeter pour des bétons de qualité ou vérification plus précise de la nature des fines par un essai au bleu de Méthylène.
65 ≤ ES<70	60 ≤ ES<70	Sable légèrement argileux de propreté admissible pour béton de qualité courante quand le retrait n'a pas de conséquence notable sur la qualité du béton.
75 ≤ ES<80	70 ≤ ES < 80	Sable propre à faible pourcentage de fines argileuses convenant parfaitement pour les bétons de haute qualité.
ES >85	ES >80	Sable très propre: l'absence presque totale de fines argileuses risque d'entraîner un défaut de plasticité du béton qu'il faudra compenser par une augmentation du dosage en eau.

L'essai a donné les résultats suivants présentés dans le tableau suivant :

Tableau III.7 : Équivalent du sable (0/3).

Granulats	Sable (0/3)
Équivalent du sable visuel (ESV) %	86.14
Équivalent du sable sous le poids d'un piston (ES) %	85.15

D'après les résultats obtenus ($E_s = 85\% > 80\%$), on constate que le sable utilisé est très propre.

II. 4. Masse volumique apparente et absolue

Pour rappel, la masse volumique apparente, par définition est la masse d'un corps par unité de volume apparent à l'état naturel, après passage à l'étuve à 105°C , elle est exprimée en (gr/cm^3). La masse volumique absolue définit la masse d'un corps par unité de volume absolu de matière pleine (volume de matière seule, pores à l'intérieure des grains exclus), après passage à l'étuve à 105°C , exprimée en (gr/cm^3).

Les résultats de caractérisation des masses volumiques des différents granulats sont récapitulés dans les tableaux ci-dessous :

Tableau III.8: Masses volumiques absolue et apparente des granulats.

Granulats	Sable (0/3)	Gravier (3/8)	Gravier (8/15)
Masse volumique absolue (g/cm^3)	2.66	2.72	2.72
Masse volumique apparente (g/cm^3)	1.86	1.54	1.50

II. 5. Essai d'affaissement

La consistance des bétons est mesurée à l'aide de l'essai d'affaissement au cône d'Abrams.



Figure III.5 : Détermination d'affaissement du béton l'état frais.

L'affaissement du béton au cône d'Abrams a donné un affaissement de 3.5 cm sur l'ensemble des bétons formulés. Connaissant sa classe, son ouvrabilité est évaluée à partir ci-dessous. Selon la valeur de l'affaissement trouvé dans l'essai, on constate que c'est un béton ferme, donc il lui faut une bonne vibration.

Tableau.III.9: Évaluation de l'ouvrabilité par référence à l'affaissement NF-EN-206/CN.

Plasticité	Serrage	Affaissement [cm]
Béton très ferme	Vibration puissante	0 à 2
Béton ferme	Bonne vibration	3 à 5
Béton plastique	Vibration courante	6 à 9
Béton mou	Piquage	10 à 13
Béton liquide	Léger piquage	≥ 14

II. 6. Test de prise

Il est nécessaire de connaître la phase de début de prise des liants hydrauliques en vue de déterminer le temps disponible pour la mise en œuvre des mortiers et des bétons dont ils sont confectionnés. Les accélérateurs de prise et de durcissement sont incorporés à la formulation du béton lors de sa fabrication. Ils accélèrent la prise et le durcissement des bétons et améliorent les résistances mécaniques au jeune âge. Les accélérateurs de prise pour béton sont régis par la norme NF EN 934-2, publiée par l'AFNOR en 1998. Ce sont des produits qui permettent de raccourcir les

opérations, pour un rendement plus élevé au cours des travaux. Plus intéressant encore, les accélérateurs de durcissement peuvent être réalisés quel que soit le temps qu'il fait. Par temps trop chaud, l'apport d'accélérateur permet une prise du béton plus rapide. Par voie de conséquence, l'hydratation est également plus rapide et la perte d'humidité est évitée.

Il est nécessaire de connaître les début et fin de prise des pâtes de ciment (liants hydrauliques) afin de pouvoir évaluer le temps disponible pour la mise en place correcte des mortiers et des bétons qui seront ensuite confectionnés. Les essais se font à l'aide de l'aiguille de Vicat qui donne deux repères pratiques: Le début de prise et la fin de prise

Deux pâtes de ciments ont été soumises au test via l'appareil de Vicat

- Une pâte témoin sans adjuvant
- Une pâte avec un ajout de 1 % de nitrate de calcium synthétisé

Les résultats obtenus sont présentés dans le tableau suivant :

Tableau.III.10: Évaluation de la prise de ciment

Pate de ciment	Temps de début de prise (min)	Temps de fin de prise (min)
Témoin	120	235
Pâte + adjuvant 1% de Ca(NO ₃)	90	175

Les résultats obtenus dénotent que le nitrate de calcium agit efficacement sur le temps de prise de la pâte cimentaire, avec ajout de 1% par rapport à la masse de ciment. En effet, les temps de début de prise et de fin de prise ont diminué de 30 min et de 60 min respectivement.

III. CONFECTION DU BETON

Après caractérisation des différents matériaux nécessaires pour la réalisation du squelette des spécimens d'étude, nous avons, à l'aide de la méthode de « Dreux Gorisse » (**Annexe 2**) défini une formulation de notre béton. Les proportions ainsi calculés sont illustrés sur le tableau ci-dessous.

Tableau.III.11: Dosage des constituants pour 1m³ de béton.

Composant	Masse en Kg
Ciment	400
Sable	677.6
Gravier 3/8	225.86
Gravier 8/15	903.49
Eau	200

Tous les mélanges ont été gâchés en suivant le même protocole, le béton a été réalisé dans un malaxeur à axe verticale. Pour chaque gâchée, 09 éprouvettes cylindriques (Norme NF P 18-400) utilisées pour la détermination des résistances à la compression. Une nomenclature des différentes compositions des bétons testés a été adoptée pour une bonne organisation des essais mécaniques. La nomenclature des différents mélanges réalisés sont représentés sur le tableau suivant :

Tableau.III.12: Nomenclature des mélanges.

Nomenclature	Nitrate de calcium commercial (%)	Nitrate de calcium synthétisé (%)	Triéthanolamine (%)
B.T	0	0	0
M1	1	0	0
M2	0	1	0
M3	1	0	0.1
M4	0	1	0.1
M5	0	3	0

IV. CHARGEMENT ET ACQUISITION DES VALEURS

La résistance à la compression du béton est l'un des paramètres le plus fiable pour déterminer la qualité du béton et la capacité d'un matériau à supporter les charges. C'est une valeur clé pour la conception des structures, elle se mesure sur des matériaux ainsi que sur des composants ou des structures. La résistance à la compression d'un matériau est l'effort de compression uniaxial atteint à la rupture complète du matériau.

L'essai de compression consiste en l'application d'une charge F progressivement jusqu'à la rupture du corps d'épreuve. Si « S » est la section orthogonale de l'éprouvette, la résistance à la compression σ_c est donnée par la relation : $\sigma_c = F/S$.



Figure III.6 : Essai mécanique de compression.

V. RESULTATS ET INTERPRETATIONS

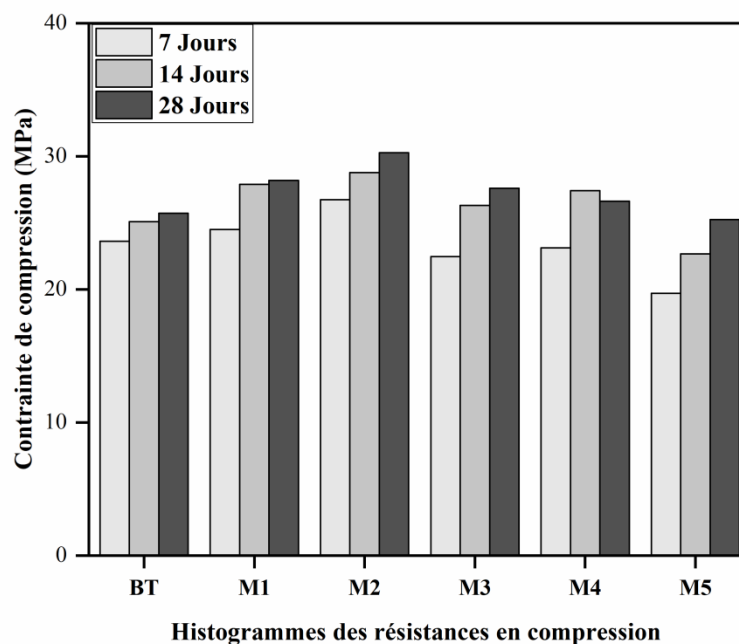
Les résultats des essais de laboratoire sont présentés sous forme de courbes et d'histogrammes. Sur ces figures, les contraintes de compression sont représentées en fonction de l'âge du béton et du pourcentage d'incorporation des adjuvants.

Les résultats obtenus mettent en évidence l'influence de l'utilisation de ce type d'adjuvant sur le comportement du béton en compression. Les résultats préliminaires confirment l'intérêt de l'association de l'adjuvant « Nitrate de calcium » en termes de gains en résistances, mais également en économie vu que le processus de sa fabrication est moins coûteux. Dans le tableau III.13 sont reportées les valeurs des résistances obtenus pour les âges 7,14 et 28 jours.

Tableau.III.13: Résistances du béton à 7,14 et 28 jours de cure.

Échantillon	Résistance moyenne (MPa) en fonction de la temps		
	7 jours	14 jours	28 jours
Béton témoin	23.625	25.08	25.715
M1	24.505	27.88	28.18
M2	26.73	28.78	30.27
M3	22.46	26.31	27.59
M4	23.11	27.41	26.63
M5	19.7	22.66	25.25

Dans la littérature, il est mentionné qu'à 7 jours d'âge du béton, il atteint près de 50 % de sa résistance finale. A 28 jours, le béton atteint près de 85 % de sa résistance finale. A partir de 28 jours l'évolution de la résistance du béton continue d'évoluer lentement et d'une façon asymptotique.

**Figure III.7 :** Histogrammes des résistances en compression des bétons.

L'analyse des résultats nous renseigne sur l'évolution des résistances des différents bétons testés. Pour toutes les configurations, on constate une augmentation des résistances au fur et à mesure dans le temps. À noter que toutes ces valeurs de résistances sont supérieures à celle du béton de référence, mise pour le cas M5 qui présente à tous les âges des résistances inférieures à celle du béton témoin. Au fait l'incorporation du nitrate de calcium tétra hydratée à 3% présente un effet inverse étant donné que la résistance chute. Un dosage élevé présente une chute de résistance elle est de l'ordre de 19.7, 22.66 et 25.25 [Mpa] à 7, 14 et 28 jours respectivement contre celles du béton de référence de l'ordre de 23.625, 25.08 et 25.715 [Mpa]. Ces résultats montrent aussi que l'association des deux composés chimiques dans la variante M3 et M4 présentent des résistances moindres que quand ils sont utilisés séparément. On constate même une légère chute de résistance dans le cas du mélange entre le nitrate de calcium synthétisée 1% et Triéthanolamine à 0.1%, elle est de l'ordre de 26.63 [Mpa]

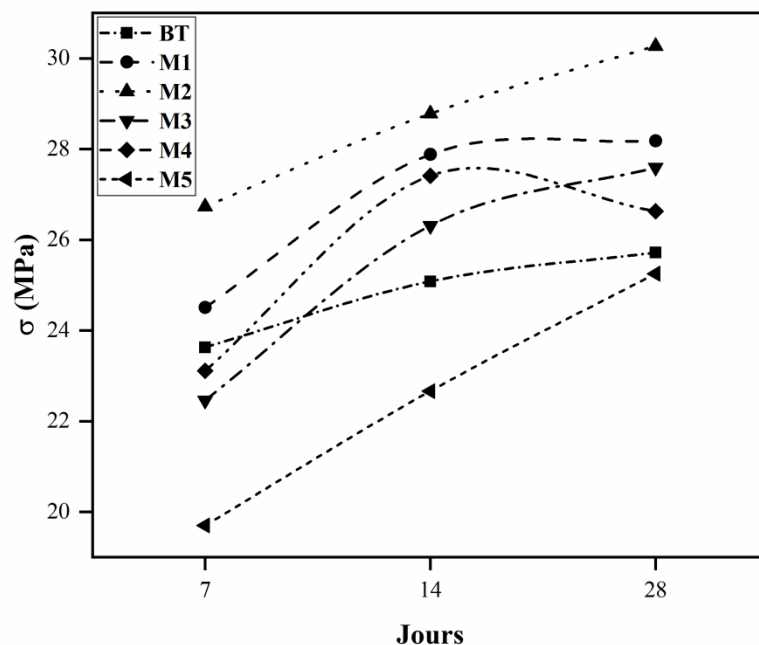


Figure III.8 : Evolutions des contraintes de compression des bétons en fonction du temps.

La meilleure résistance est ressentie pour la variante M2, on note une résistance à 28 jours de l'ordre de 30.27 [MPa] soit une augmentation de l'ordre de 15.05% contre une augmentation pour la variante M1 de l'ordre de 8.75%. Le nitrate de calcium synthétisé présente un gain de résistance par rapport au nitrate de calcium tétra hydratée de l'ordre de 6.03% pour un moindre coût de fabrication.

L'effet de la combinaison nitrate de calcium-triéthanolamine montre que la combinaison des deux composés chimiques provoque des résistances moindres, elles sont de l'ordre 27.59 et 26.63 pour le M3 et M4 respectivement. Ces valeurs restent toujours supérieures à celles du béton sans adjuvants. Ce qui est fort satisfaisants.

VI. CONCLUSION

Dans ce chapitre avons présenté toutes les caractérisations physico-chimiques et mécaniques des différents matériaux et spécimens d'étude. D'après les résultats des différents essais, on constate que le nitrate de calcium présente un effet d'accélérateur de prise, avec un gain de temps de 30 minute pour le début de prise et de 60 minute en ce qui concerne le temps de fin de prise. Les résistances sont aussi augmentées dans le temps pour un dosage de 1%, ce qui fort satisfaisant. L'ajout de 3 % de nitrate de calcium réduit les résistances du béton au bout des 14 premiers jours mais atteint des résistances légèrement plus élevée que le béton témoins au bout du 28^{eme} jour.

Chapitre IV :

ÉLABORATION DU PROJET STARTUP

Dans ce chapitre, nous exposons les éléments fondamentaux de notre projet, en mettant en lumière les approches essentielles pour concevoir, développer et commercialiser nos adjuvants. Nous examinerons les avantages distinctifs, le public cible, ainsi que les ressources nécessaires pour introduire l'entreprise sur le marché.

I. PRÉSENTATION DU PROJET

Le béton est l'épine dorsale de la construction moderne. Au cours des dernières décennies, l'industrie de la construction a enregistré des progrès dans l'activité d'infrastructure, avec certains types de béton devenant indispensables pour répondre aux exigences changeantes. En conséquence, la demande d'adjuvants est en constante augmentation, car ils peuvent améliorer diverses propriétés du béton telles que la durabilité, la résistance initiale et finale, ainsi que les délais d'exécution des projets.

Selon une analyse de Mordor Intelligence [37] la dimension du marché mondial des adjuvants pour béton est estimée à 75,93 millions USD en 2023 et devrait atteindre 98,49 millions USD d'ici 2028, avec un **Taux de Croissance Annuel Composé (TCAC)** de 5,34% au cours de la période de prévision (2023-2028). Cette demande croissante notamment en Afrique est due à l'investissement des pays émergents dans divers secteurs de la construction tels que le commercial, le résidentiel, l'infrastructure, l'industriel et l'institutionnel.

En Algérie les principaux fournisseur d'adjuvant répondant à la demande du marché sont des entreprises étrangères principalement européennes. Les produits sont importés, et la production locale est inexistante. Néanmoins la taille du marché est suffisamment importante pour permettre l'émergence de nouveaux produits capables de fournir des solutions convenables et plus adaptées et conformes aux besoins locaux.

L'objectif du projet consistera à satisfaire la demande du marché, en produisant des adjuvants efficaces à coût réduit, en utilisant des matières premières locales. Cela permettra de réduire la dépendance aux produits d'importation.

II. IDÉE DU PROJET

L'idée fondatrice de notre projet startup est née d'une analyse approfondie du marché algérien. Premièrement, le marché affiche une demande continue en adjuvants pour béton, essentiels pour améliorer les propriétés physico-chimiques du matériau dans divers projets de construction ou de manufacture. Cependant, cette demande est confrontée à un défi

majeur qui est la nécessité d'importer massivement ces adjuvants, engendrant des coûts élevés qui affectent la rentabilité des projets et conduisent souvent à une dévalorisation de ces produits par les utilisateurs potentiels.

Notre compréhension des bénéfices économiques de la production locale nous pousse à minimiser cette dépendance aux importations.

Notre projet vise donc à créer et mettre sur pied une entreprise capable de fabriquer des adjuvants synthétisés à partir des éléments présents localement. De ce fait nous pourrions éliminer des coûts liés à l'importation nous permettant ainsi de proposer des produits capables de concurrencer ceux déjà existants.

Dans cette optique, nous avons opté pour un travail menant à la recherche et à la synthèse d'un premier adjuvant, **le nitrate de calcium** couvrant la gamme (**des adjuvants accélérateurs de prise, des adjuvants antigels, et accélérateur de durcissement**) comme premier produit.

Nous visons ainsi à répondre à une demande bien précise, un segment de part de marché, afin de valoriser le nom de la marque, puis à long terme de diversifier notre catalogue.

Le processus de fabrication implique la synthèse des nitrates de calcium, et les tests rigoureux effectués sur le béton pour garantir leur qualité conforme aux normes du marché.

La concrétisation de ce projet repose sur la mise en place d'une unité de production équipée pour toutes les étapes de fabrication et de tests. Ainsi qu'une revalorisation des adjuvants via une campagne marketing, nous permettant non seulement de prendre des parts de marchés déjà existantes mais d'en créer de nouvelles.

Il est à noter que le majeur parti de la production des nitrates de calcium se situe en Norvège. Et que ce dernier, peut se voir utilisé autrement que sous l'aspect d'un adjuvant, ce qui pourrait ouvrir d'autres parts de marchés éventuelles.

III. SOLUTIONS PROPOSÉES

Le béton est un matériau avec lequel on réalise des structures solides, que ce soit des bétons préfabriqués (**figure IV.1, figure IV.2**) ou des structures où l'on coule le béton sur place. Les temps de réalisation et de décoffrage peuvent être parfois contraignants, impliquant des

attentes, menant à une productivité réduite, par soucis d'efficacité ainsi que pour réduire les échéances la solution proposée est le nitrate de calcium.

Le nitrate de calcium agit en réduisant les temps de prise du béton ou des mortiers, ce caractère permet :

- De réduire les temps de décoffrage lors des travaux de BTP apportant une augmentation de la vitesse de réalisation.
- D'augmenter la productivité dans les manufactures dédiées au béton près a l'emploi (hourdis, atalus,) les moules étant limitée, l'utilisation d'un accélérateur de prise permettra un démoulage plus rapide et donc une accélération de la production.
- Une augmentation de la capacité d'empilement des constructions avec mortier de ciment, en effet certaine construction de brique peuvent être limité à cause du temps de prise des mortiers servant de liants, notamment les constructions dans des environnements humides tel que les puits et les forages.



Figure IV 1 Atalus en béton préfabriqué



Figure IV 2 Poteaux en béton préfabriqué

Le nitrate de calcium agit aussi comme agent anti gel et anti corrosion permettant :

- La réalisation de bétons dans des conditions de température basse inferieur a 5°C, un ajout primordial afin d'avoir des bétons résistant et durable.
- La protection des armatures en fer contre des risque d'agression dans des milieux corrosifs.

Le nitrate de calcium servira de première proposition de solution, ça synthèse et ça commercialisation, nous permettra d'aborder le marché.

III.1. Synthèse des nitrates de calcium

Notre projet vise la mise en place d'une unité de production équipée pour synthétiser les nitrates de calcium. Cette synthèse sera réalisée en utilisant des procédés chimiques contrôlés et des technologies adaptées garantissant la qualité et la pureté des nitrates de calcium obtenus. La recherche et le développement des moyens de synthèse ainsi que l'essai de nouveau précurseur de synthèse seras un moyen de développement dans le but de réduire les couts de production, et d'augmentée la rentabilité.

III.2. Formulation d'adjuvants pour béton

Une fois les nitrate de calcium obtenus, notre équipe de spécialiste en chimie et en génie civil travaillera sur la formulation des pourcentages et dose spécifiques pour chaque type de béton. Ces adjuvants seront conçus pour répondre aux besoins spécifique du marché algérien.

III.2.1. Contrôle du processus de fabrication

Chaque étape du processus de fabrication sera minutieusement contrôlée pour assurer la qualité constante des produits. Des tests rigoureux seront effectués pour vérifier la performance des adjuvants selon divers critères, notamment leur efficacité, leur compatibilité avec différents types de béton, et leur impact sur l'environnement.

III.2.2. Tests et validation

Avant leur mise sur le marché, les adjuvants seront soumis à des tests approfondis pour s'assurer de leur conformité aux normes de l'industrie de la construction. Ces tests comprendront des analyses chimiques et des essais de performance dans des conditions réelles pour garantir leur efficacité et leur fiabilité. Afin d'avoir l'accréditation de vente par les services gouvernementaux

III.2.3 Unité de production

La réussite de ce projet nécessitera la mise en place d'une unité de production parfaitement équipée dotée d'infrastructures nécessaire pour chaque étape du processus de fabrication. Cette installation sera conçue pour optimiser l'efficacité de la production.

III.2.4. Equipe de travail

Pour mener à bien ce projet qui combine le domaine de la chimie et génie civile, une équipe multidisciplinaire variée est indispensable. Notre collaboration vise à atteindre une production optimale et à satisfaire pleinement nos clients. Cette équipe est composée essentiellement de :

- **Ingénieurs en chimie**

Des ingénieurs en chimie sont indispensables pour valider les étapes de fabrication, de l'évaluation et l'analyse de la qualité des matériaux, ainsi que de la recherche et du développement.

- **Ingénieurs en génie civil**

Des ingénieurs spécialisés en génie civil sont importants pour intégrer les adjuvants dans le processus de conception et de construction. Ils seront chargés de la confection des bétons pour évaluer l'effet des adjuvants sur les propriétés physiques et structurelles de ce dernier ainsi que de garantir leurs compatibilités avec les normes de construction.

- **Agents de marketing**

Ils seront chargés de promouvoir les adjuvants sur le marché et d'élaborer des stratégies de marketing.

- **Spécialistes en sécurité et environnement**

Ils seront responsables de l'évaluation et de la mise en œuvre des mesures de sécurité sur le site de production. Ils superviseront aussi les aspects environnementaux du processus de fabrication.

- **Spécialistes en gestion**

Ils seront responsables de la tâche administrative, de la gestion des approvisionnements en équipements et fournitures ainsi que le support aux ressources humaines.

IV. OBJECTIFS ET ESTIMATION

IV.1. Objectif du projet

À Court Terme (0-12 mois)

- ☞ **Pénétration du marché :** Établir une présence en ciblant un segment de clientèle bien définie, avec un premier produit, efficace et une production constante. Les productions de béton près à l'emploi, sont un moyen sûr de débiter, l'acquisition d'un tel marché permettra de commencer avec un revenu constant, cela passera par la fidélisation de la clientèle, qui va nous servir de levier afin de promouvoir l'efficacité du produit.
- ☞ **Réalisation des ventes initiales :** Atteindre un niveau de ventes suffisant pour couvrir les coûts de production et de distribution.
- ☞ **Acquisition de la clientèle :** Une fois la clientèle fidélisée, attirer de nouveaux clients potentiels parmi les entreprises de construction, les entrepreneurs et les professionnels.

À Moyen Terme (1-3 ans)

- ☞ **S'informer sur le marché :** le plan marketing doit servir à établir une connexion entre de nouveaux clients et l'entreprise, cela aidera à partager les valeurs ajoutées par le produit, aspect qui sera essentielle afin de nous démarquer, d'être visible, et d'accroître les ventes. Et de pouvoir être informé sur la demande et les besoins du marché pour pouvoir y répondre avec efficacité.
- ☞ **Expansion de la gamme de produits :** Développer de nouveaux produits ou variantes pour répondre aux besoins du marché. Cela passera par l'amélioration des produits déjà existants et ou le développement de nouvelles formules.
- ☞ **Pénétration du marché régional :** Élargir la présence sur le marché local et régional.
- ☞ **Établissement des partenariats stratégiques :** Collaborer avec d'autres acteurs de l'industrie pour renforcer la distribution et la notoriété de la marque.
- ☞ **Établir une marque :** une fois les premiers segments de marché atteints, l'entreprise sera capable de miser sur son nom de marque établissant ainsi un nom, qui sera porteur et qui répondra les valeurs de l'entreprise.

Long Terme (3ans et plus)

- ☞ **Expansion internationale** : Si les ressources le permettent, envisager l'expansion sur les marchés internationaux. Notamment celui de l'Afrique.
- ☞ **Diversification des produits** : Explorer de nouvelles opportunités de produits à commercialiser, le marché étant large et diversifiée, la quantité d'offre améliorera l'image de la marque servant ainsi au développement de l'entreprise.
- ☞ **Contribution à la durabilité** : Renforcer la réputation de l'entreprise en tant que championne de la durabilité et de l'économie circulaire.

IV.2. Estimation du projet

L'estimation du projet dépendra de nombreux facteurs, notamment la concurrence, la demande du marché, la qualité des produits, la capacité de production. Voici une estimation générale de la part du marché. En terme de temps et de couts financier :

☞ A court terme (1 an)

Le projet visera à lancer l'unité de production et à garantir des opérations efficaces, en assurant la qualité des premiers adjuvants, d'établir des partenariats stratégiques locaux et d'optimiser le processus de production en réponse au retours des clients pour une entrée réussie sur le marché

☞ A moyen terme (3 ans)

A moyen terme, le projet se concentrera sur la consolidation de sa position sur le marché algérien en élargissant sa clientèle, diversifiant ses produits renforçant la reconnaissance de sa marque. D'un autre côté, il envisagera une expansion géographique régionale.

☞ A long terme (5 ans et plus)

A long termine, le projet visera à maintenir une part de marché stable en Algérie et dans la région, tout en visant à devenir un leader reconnu dans la production d'adjuvants pour béton.il continuera à investir dans la recherche et le développement pour continuer à innover tout en visant l'international en emportant les produits vers d'autres marché internationaux.

V. DOMAINE DE L'INNOVATION

La nature des innovations dans notre projet de production d'adjuvants pour béton sont divers et variés et comprennent plusieurs aspects :

V.1.adaptabilité au besoin du marché

L'innovation concernée ici est bien d'avoir une entreprise algérienne qui suivras de près les recherches faites sur les applications liées au béton. Les géographies et les conditions climatiques étant différentes d'un pays a un autre ou même d'une région a une autre, ça seras un avantage concurrentiel face aux entreprises étrangères d'avoir une certaine proximité avec le milieu dans lequel nous opérant. De ce fait nous innoveront sur notre approche du marché. Cela se traduit par avoir une présence sur le terrain être mieux et plus rapidement informer et de pouvoir crée un lien avec notre clientèles en nous misant sur notre appartenance commune et sur un esprit d'effort national.

V.2. Mis en place de partenariats ciblés

Pour ce faire il faudra comprendre l'actuelle marché des adjuvants en Algérie, des entreprises algériennes commercialise des adjuvants en ayant fait au préalable un partenariat avec une d'autre emprise qui fabrique la matière première destinée à atterrir dans les usine de mis en conditionnement algérienne, ainsi des frais de transport et de taxe lié à l'importation son évitée. Notre innovation concernera de trouver une autre façon de faire du partenariat, à défaut de se positionner comme remplaçant des entreprises européennes qui fournisse les locaux en matière première nous proposeront des partenariat plus avantageux pour tous les partie pris. Un autre aspect de l'innovation est la création de collaborations avec des organismes gouvernementaux, favorisant ainsi le développement et la promotion de ce projet.

V.3. Innovation technique

La recherche autour du béton et des adjuvants aboutira très certainement sur des innovations, que ce soit sur le plan chimique ou dans le génie civil, l'instauration d'un milieu favorable qui saura donner une chance aux futures innovatrices de trouver un emploi est primordiale. L'innovation concernera l'utilisation de matières premières extraite du sol algérien pour la fabrication des adjuvants et une adaptation de ces derniers pour des conditions d'utilisation qui sont propre aux conditions géo-climatique du pays.

VI. Analyse stratégique du marché

Pour pouvoir définir les difficultés à surmonter et les opportunités à saisir, une étude stratégique du marché est nécessaire. Cette étude est basée sur :

- **Analyse de la demande**

L'analyse de la demande pour les adjuvants pour béton en Algérie, consiste à évaluer le taux de construction actuelles et futures, ainsi que la demande actuelle des entreprises de construction en terme de quantité, types et performance de ces adjuvants. Cette analyse examine également les besoins spécifiques en adjuvants pour béton dans les projets d'infrastructures et anticipe la demande future en tenant compte des prévisions de croissance de l'industrie de la construction et des facteurs influents.

- **Identification des clients potentiels**

Identifier les principaux utilisateurs finaux, tel que les entreprises de construction, les entrepreneurs, les organismes gouvernementaux et les fournisseurs de matériaux de construction, pour cibler les partenariats et les ventes.

Les clients potentiels sont :

- Les industries de fabrication de béton près a l'emploi
- Les entreprises de constructions et les entrepreneurs privée
- Les centrales à béton (qui fournissent la major partie des bétons utilisée en zone urbaine ainsi que pour les grand travaux)
- Les entreprises gouvernementales

D'autre segment de part de marché peuvent être visualisée. Le nitrate de calcium est utilisé dans beaucoup d'autre domaine, la production de ce dernier pourras servir à approvisionner d'autre marchée autre que celui du béton. A titre d'exemple :

- Le marché des engrais chimique
- Le marché pharmaceutique

- **Étude de la concurrence**

L'étude de la concurrence dans le marché des adjuvants pour béton en Algérie implique l'identification des entreprises existantes, de leurs stratégies de vente et de leur positionnement dans le marché. L'objectif de cette étude est de déterminer les avantages compétitifs et les possibilités d'innovation ou de différenciation, permettant ainsi de développer un plan commercial efficaces.

Notre plan consistera avant tout à éviter au maximum de faire de la concurrence aux marque qui ont déjà des positions bien stable, mais de crée de nouvelles parts de marchés.

VII. politique de vente et d'achat

Pour une politique de vente et d'achat efficace en Algérie plusieurs éléments doivent être pris en considération on cite quelque uns :

VII.1. Sélectionner les fournisseurs importants

Identifier les fournisseurs potentiels qui nous garantissent un approvisionnement constant des matières premières utilisés dans la production.

VII.2. Optimisation des couts

Après l'identification des fournisseurs, il est important de négocier des prix équitables avec ces derniers tout en maintenant la qualité des matières premières, ainsi que des conditions de paiement qui doivent être à la fois bonnes pour notre activité et équitables pour nos fournisseurs. De plus, on doit définir des délais de réception appropriés pour garantir un flux de production continu qui ne seras pas interrompu par des retards d'approvisionnement.

VII.3. Qualité des matières premières

Définir les normes strictes et spécifiques pour les produits requis pour assurer la qualité des matières premiers. Les critères de qualité doivent être clairement communiqués aux fournisseurs pour garantir la conformité aux exigences de fabrication.

VII.4. Plan de positionnement

Un bon positionnement doit être à la fois :

Simple : l'offre est facilement compréhensible et perceptible par le consommateur, l'acheteur et le prescripteur. Dans notre cas un mode d'emploi doit être fourni avec chaque produit, et cela implique aussi la création d'un service client.

Crédible : l'offre est pertinente quant au positionnement des concurrents et adaptée aux besoins des clients potentiels.

Attractif : ce que propose l'entreprise est réellement différenciant sur un marché. Le marketing jouera un rôle essentiel dans ce cas-là.

VIII. principaux partenaires

Pour mener à bien notre projet, nous aurons besoin de différents partenaires qui seront des facteurs essentiels pour mener à bien notre démarche on cite :

- **Les laboratoires de recherche**

Les laboratoires de recherche universitaire sont des partenaires précieux pour mener à bien notre projet. Ils disposent d'une expertise pointue dans les domaines clés tel que : génie civil, chimie des matériaux, chimie analytique...et. Ils nous permettent une approche scientifique des solutions techniques et peuvent réaliser des tests de qualité sur nos produits.

- **Fournisseurs des matières premières et équipement**

Les fournisseurs nous assurent un approvisionnement constant en équipement et matières premières nécessaire.

- **Entreprise de construction et entrepreneurs**

Les entreprises de construction et entrepreneurs sont les principaux utilisateurs des adjuvants pour béton, en adoptant et en intégrant ces nouveaux produits dans leurs projets de construction va encourager l'acceptation de nos produits dans le marché.

- **Les incubateurs universitaires**

Les incubateurs universitaires jouent un rôle crucial dans le bon déroulement de notre projet. En effet ils offrent un accès à des ressource clés telles que les espaces de travail, les ressources universitaires, et assurent des formations de qualité, en offrant une assistance administrative et ouvrent des opportunités pour les ressources financières.

- **Les organisations de développement durable**

Ces organisations sont souvent liées à un réseau gouvernemental ou non gouvernementale d'entreprise, elles peuvent nous aider en facilitant l'accès à des partenaires ou à des financements.

IX. plan financier

- **Estimation des couts de départs**

L'investissement le plus important est lié à l'achat du matérielle nécessaire pour mettre en place la production ainsi que du cout du local afin de s'installer. Nous estimons que 70% du capital de départ seras dédiée à cela.

Les frais liés à l'approvisionnement en matières premières, aux ressources humaines ainsi qu'au transport sont estimé à une valeur de 10% du capital de départ

Les 10 % restant seront dédiée aux frais liée à la vérification et l'obtention des autorisations nécessaires afin d'avoir le droit de commercialiser le produit, donc frais juridique.

- **Gestions des revenus**

En premier lieu les bénéfices nets apportée par la vente du nitrate de calcium seront réinvestie dans la recherche et dans le développement de nouveaux produits et à l'achat de matérielles destinée à leur production et serviront à financer les stratégies de marketing essentiel au développement de l'entreprise.

X. plan marketing

Le principal plan marketing qui seras adapté seras non seulement de valorisée la qualité des produits et de leur efficacité mais de se distinguée en associant les produits avec des valeurs qui pourront amener plus de part de marché. On peut citer des valeurs comme :

- L'effort national, la Participation à l'économie du pays (produit local).
- La modernité, et donc un gain d'efficacité grâce aux adjuvants
- Définir le produit comme un bien positionnel.
- Un investissement rentable, et donc investir sur un adjuvant permet de faire des économies ailleurs.

Pour ce qui est des techniques de marketing, à court terme nous utiliseront une publicité ciblée, bien mieux efficace pour débiter, et nous continueront à travailler sur l'image de la marque au fur et à mesure du développement de celle ci

CONCLUSION GÉNÉRALE ET PERSPECTIVES

CONCLUSION GÉNÉRALE

Au cours de cette étude, notre objectif consistait à synthétiser des nitrates de calcium à partir de carbonates de calcium et à les utiliser en tant qu'accélérateurs de prise dans le béton. Cette démarche a été entreprise selon trois étapes méthodiques distinctes : synthèse, caractérisation et application.

Les caractérisations physico-chimiques réalisées, telles que la spectroscopie infrarouge, la fluorescence X, la diffraction X et la microscopie électronique à balayage, nous ont permis d'identifier la composition chimique, la structure cristalline et la morphologie du produit final.

➤ L'analyse par spectroscopie infrarouge nous a permis d'identifier les liaisons chimiques présentes et les groupements fonctionnels caractéristiques du nitrate de calcium synthétisé. Les résultats obtenus ont montré la présence des groupements nitrates O-NO₂ et groupement Ca-O caractéristiques du nitrate de calcium. L'analyse par diffraction X a confirmé la formation de la phase Ca(NO₃)₂ cristallisée dans une structure cubique.

➤ L'analyse élémentaire par fluorescence X a permis de quantifier le calcium présent dans la poudre synthétisée. L'azote et oxygène étant éléments très légers, n'ont pu être quantifiés par le spectromètre utilisé.

➤ L'analyse par MEB quant à elle, nous a permis de connaître la structure morphologique et cristalline de notre échantillon. On a pu distinguer une distribution granulométrique non uniforme. On a pu remarquer plusieurs structures morphologiques allant des cristaux de taille croissante au grain de taille varié entre 4 µm à 20µm.

➤ La microscopie électronique à balayage a fourni des informations détaillées sur la structure morphologique et cristalline de la poudre synthétisée. Une distribution granulométrique non uniforme est observée, avec des agglomérats de taille croissante et des grains de taille variée, entre 4 µm et 20 µm.

L'étape suivante a consisté à impliquer l'intégration de l'adjuvant synthétisé à base de nitrates de calcium dans du béton, à différents pourcentages spécifiquement à un adjuvant commercialisé de nitrate de calcium. Les tests d'écrasement fait sur les différents mélanges ont marqué une sensible hausse de résistance au cours du 7, 14, 28ème jour.

Les tests de prise faits avec le test de VICAT, l'incorporation de l'adjuvant à hauteur de 1% dans le mélange de ciment a démontré un impact significatif, notamment le temps de prise initial de 120 min à 90 min, ce qui représente une diminution de 25% du temps de prise du matériau.

En conclusion, les résultats obtenus démontrent la réussite de la synthèse de l'adjuvant à base de nitrate de calcium et son effet favorisant l'accélération de prise de béton, par contre utiliser le même adjuvant comme accélérateur de durcissement doit être évalué.

PERSPECTIVES

1. Optimisation de la synthèse du nitrate de calcium à partir d'une chaux locale

- Utiliser une chaux produite localement comme matière première moins coûteuse pour synthétiser le nitrate de calcium par réaction avec de l'acide nitrique
- Étudier l'influence de la pureté et de la composition de la chaux locale sur le rendement et les propriétés du nitrate obtenu

2. Étude poussée du traitement thermique à des températures $>450^{\circ}\text{C}$

- Traiter le nitrate de calcium synthétisé à des températures plus élevées ($500-600^{\circ}\text{C}$)
- Caractériser l'influence de la température sur les propriétés physico-chimiques et adjuvantes du produit final

3. Valorisation des coquilles d'œufs comme matière première

- Synthétiser le nitrate de calcium à partir de carbonate de calcium provenant de coquilles d'œufs récupérées
- S'inscrire dans une démarche d'économie circulaire et de chimie verte

4. Cristallisation par distillation membranaire (MDC)

- Mettre en œuvre une technique de séparation par membrane moins énergivore que l'évaporation pour cristalliser et purifier le nitrate de calcium
- Comparer les rendements, puretés et facilités de mise en œuvre de cette technique versus évaporation

5. Étude approfondie des propriétés inhibitrices de corrosion

- Évaluer l'efficacité du nitrate de calcium comme inhibiteur de corrosion des armatures métalliques dans le béton
- Déterminer les mécanismes d'action et l'influence de différents paramètres (dosage, pH, $T^{\circ}\text{C}$)

6. Évaluation des propriétés antigél du nitrate de calcium

- Tester l'effet du nitrate de calcium sur l'abaissement du point de congélation de l'eau dans les bétons frais et durcis
- Analyser son action comparée à d'autres adjuvants antigels courants

7. Association à d'autres adjuvants

- Formuler des mélanges contenant du nitrate de calcium en combinaison avec d'autres adjuvants (plastifiants, rétenteurs d'eau, accélérateurs de prise...)
- Caractériser les effets synergiques potentiels de ces associations

8. Validation sur d'autres types de ciment et formulations

- Tester le nitrate de calcium comme adjuvant dans des bétons utilisant différents types de ciments (alumineux, sulfoalumineux...)
- Evaluer son efficacité dans des bétons spécifiques (bétons autoplaçants, à hautes performances...)

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- [1] [Cyrille Simonnet, Le béton, histoire d'un matériau, Marseille, Parenthèse, 2005]
- [2] Ramachandran, V.S., 1995. Concrete Admixtures Handbook: Properties, Science and Technology. Noyes Publications.
- [3] Aïtcin, P.C., 2016. Admixtures in the Global Construction Industry. Admixture Systems for Concrete. In: Aïtcin P.C., Flatt R.J. (eds) Science and Technology of Concrete Admixtures. Woodhead Publishing.
- [4] <https://www.sika-algeria.com>
- [5] [Concrete Admixtures Handbook: Properties, Science and Technology (Building Materials Science Series) first Edition.1985. P 12]
- [6] [Dr. Ir. P. Boeraeve. Cours de Béton armé Chapitre 1. Composition du béton *Technologie du béton, Edition 1994, Groupement Belge du Béton.p.1.]
- [7] [Centre Etudes Techniques Maritimes Et Fluviales : Guide d'utilisation du béton en site maritime-Notice n° PM 08-01, France, (2008).]
- [8] [Cours de MDS, Les granulats. Sétif : université Farhate Abes.p.1.]
- [9] [Holcim. Guide pratique du béton : concevoir et mettre en œuvre des bétons durables. Suisse.2009].
- Disponible sur : www.holcim.ch/fileadmin/templates/CH/doc/.../Guide_pratique_f.pdf.
- [10] [Santhanam, M., Cohen, M.D., Olek, J. Influence of gypsum content in cement and water ratios on sulfate attack of mortars. Materials and Structures, 2013, 46:1793-1803.]
- [11] [R. LANCHON, cours de laboratoire granulats bétons sols,1983, éditions casteilla, p 58]
- [12] [Influence of water/cement ratio on the structure and strength of cement pastes, Construction and Building Materials, Revue, 2012, Vol 35, pages 447-453]

[13] [Characterization data of reference cement CEM I 42.5 R used for Priority Program DFG SPP 2005 “Opus Fluidum Futurum - Rheology of reactive, multiscale, multiphase construction materials”]

[14] [DUPAIN R., SAINT ARROMAN J.C. « granulats, sols, ciments et bétons », 4ème édition.]

[15] [ACKER P., « Prise et durcissement des bétons : Les effets thermomécaniques », Techniques de l'ingénieur. Vol. 3, n° C2235, 1988.]

[16] [COLLECTION TECHNIQUE CIM-BÉTON, « les bétons – constituants, mécanismes, propriétés à l'état frais et durci, comportements mécanique et dimensionnel » chapitre 3; Tome II., Ecole Française du Béton, pp : 13_14]

[17]. [George Dreux. Nouveau guide du béton ,3ème édition. Edition Eyrolles. Paris.1981.]

[18] [SABRI Safia, « *Elaboration et détermination des propriétés d'un nouveau ciment composé à base de pouzzolanes artificielles* », Thèse de Magister, Université SCIENCE TECHNOLOGIE D'ORAN, Algérie, 2010.]

[19] [Charlotte munzer, étude de l'action d'un adjuvants sur les substance extracellulaire sur la microstructure et les caractéristiques des pates cimentaires, article parus en 2016]

[20] [H. F. W. Taylor, *Cement chemistry*, 2nd ed. Thomas Telford, 1997]

[21] [Bogue, R. H., and Kerch, W., Hydration of Portland cement Compounds, *Ind. Eng. Chem.*, 26:837-847 (1934)]

[22] [V. Kocaba, “Documentation CHRYSO interne adaptée de : K. SCRIVENER. The development microstructure during the hydration of Portland cement.” University of London, 1984.]

[23] [A. Quennoz and K. L. Scrivener, “Hydration of C3A-gypsum systems,” *Cem. Concr. Res.*, 2012.]

[24] [Gartner, E. M., and Gaidis, W. R., Hydration Mechanisms in Materials Science of Concrete I, (J. Skalny, ed.), American Ceramic Society, p. 95-125 (1989)]

- [25] European publication server, brevet EP 0895970 A1 disponible sur <https://data.epo.org/publication-server/document?iDocId=1627670&iFormat=2>
- [26] ["Nitrates et Nitrites". *Encyclopédie Ullmann de Chimie Industrielle*. Weinheim: Wiley-VCH. 2002.]
- [27] [Leclaire, A. (1976). *Structure cristalline d'un nouvel hydrate du nitrate de calcium Ca(NO₃)₂·2.21/17H₂O*. *Acta Crystallographica Section B Structural Crystallography and Crystal Chemistry*, 32(7), 1950–1953]
- [28] J. Steen; H. Aasum; T. Heggeboe, *Manual of fertilizer processing*, CRC Press, 1986 (ISBN 0-8247-7522-8), « 15. The Norks Hydro Nitrophosphate Process », p. 393–420
- [29] Abdelrazig, B. E., Banner, D. G., Nowell, D. V., Dransfield, J. M., and Egan, P. J., *Effects of Accelerating Admixtures on Cement Hydration*, *Admixtures for Concrete*, p. 586, (E. Vazquez, ed.), Chapman and Hall, London (1990)
- [30] [Mustapha Cheikh-Zouaoui , Salima Aggoun , Nasr-Eddine Chikh , El-Hadj Kadri & Roger Duval (2006) Effets du nitrate de calcium et de la triéthanolamine sur le temps de prise et les résistances mécaniques des pâtes de ciment, *Revue Européenne de Génie Civil*, 10:4, 475-485]
- [31] Kivekas, L., and Leivo, M., *Research and Use of Antifreeze Admixtures in Finland*, *III Intl. RILEKf Symp. on Winter Concreting, Espoo, Finland, pp. 208-222 (1985)*
- [32] Ahmad Umar, Tubia Almasa, Ahmed A. Ibrahima, Rajesh Kumar, M.S. AlAssiri, S. Baskoutas, M. Shaheer Akhtar. *Journal Electroanalytica Chemistry* 19 March 2020.
- [33] A. M. El-Sayed and S. M. Yakout, *Highly Sensing Properties Sensors Based On Ce-Doped ZnO and SnO₂ Nanoparticles to Ethanol Gas*, Vol. 2016 (2016), Article ID 690025, 14 pages.
- [34] Mawlood Maajal Ali, Hadeel Salih Mahdi, Azra Parveen, and Ameer Azam, *Conference Proceedings 1953*, 030044 (2018); doi: 10.1063/1.5032379.

[35] Caillère Simonne, Pobeguïn Thérèse. Comparaison des propriétés thermiques et du comportement dans l'infrarouge de quelques carbonates, nitrates, sulfates et sélénites simples. In: *Bulletin de la Société française de Minéralogie et de Cristallographie*, volume 85, 1, 1962. pp. 48-57.

DOI : <https://doi.org/10.3406/bulmi.1962.5538>

[36] N. Sanpo, J. Wang, C. Berndt, « Influence of chelating agents on the microstructure and antibacterial property of cobalt ferrite nanopowders ». *J. Aust. Ceram. Soc.* 49 (2013) 84–91.

[37] <https://www.mordorintelligence.com/fr/industry-reports/concrete-admixtures-market/>

ANNEXES

ANNEXE 1

ALGÉRIE



ماتين MATINE

LAFARGE
Construire
des villes meilleures™



Ciment portland au Calcaire

NA442 CEM II/B-L 42,5 N

Matine Ciment gris pour bétons de haute-performance destiné à la construction des Ouvrages d'Art, infrastructure et superstructure pour bâtiments

Matine
NA442 CEM II/B-L 42,5 N

Matine est certifié, conforme à la norme Algérienne (NA442 – 2013) et Européenne (EN 197-1)

AVANTAGES PRODUIT



- Une résistance initiale élevée pour vos ouvrages nécessitant un décoffrage rapide
- Favorise la maniabilité du béton et le maintien de sa rhéologie
- Une Classe Vraie qui offre une haute performance au béton.
- Meilleure durabilité du béton.

APPLICATIONS RECOMMANDÉES











- Construction des Ouvrages d'Art, infrastructure et superstructure pour bâtiments
- Préfabrication légère
- Béton de haute performance



FORMULATION CONSEILLÉE



	Ciment 	Sable (sec) 	Gravillons (sec) 		Eau (litres) 
		0/5	8/15mm	15/25mm	
Dosage pour béton c25/30	X 1 	+ X7 	+ X5 	+ X4 	+ 25 L

Remarque: un bidon = 10 Litres

CARACTÉRISTIQUES TECHNIQUES



• Analyses chimiques

	Valeur
Perte au feu (%) (NA5042)	10.0±2
Teneur en sulfates (SO3) (%)	2.5±0.5
Teneur en oxyde de magnésium MgO (%)	1.7±0.5
Teneur en Chlorures(NA5042) (%)	0.02-0.05

• Temps de prise à 20° (NA 230)

	Valeur
Début de prise (min)	150±30
Fin de prise (min)	230±50

• Composition minéralogique du Clinker (Bogue)

	Valeur
C3S (%)	60±3
C3A (%)	7.5±1

• Résistance à la compression

	Valeur
2 jours (MPa)	≥ 10.0
28 jours (MPa)	≥ 42.5

• Propriétés physiques

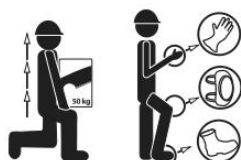
	Valeur
Consistance Normale (%)	26.5±2.0
Finesse suivant la méthode de Blaine (cm ² /g) (NA231)	3 700 - 5 200
Retrait à 28 jours (µm/m)	< 1 000
Expansion (mm)	≤ 3.0

CONSIGNES DE SÉCURITÉ



1- **PROTÉGEZ VOTRE PEAU** : Portez les équipements adaptés dans vos chantiers: casques, lunettes, gants, genouillères, chaussures et vêtements de sécurité.

2- **MANUTENTION** : levez le sac en pliant les genoux et en gardant le dos droit.



Conditionnement: Sac et vrac

ANNEXE 2

METHODE DE COMPOSITION DE « DREUX GORISSE »

Introduction

Une méthode pratique et simplifiée est utilisée pour la formulation des bétons, appelée méthode de « **Dreux Gorisse** ». Elle permet de définir de façon simple et rapide une formule de composition adaptée au béton étudié. Cette méthode est issue de nombreuses formulations testées sur chantier. Elle est basée sur l'analyse granulométrique des différents constituants du béton.

Les quantités sont calculées pour un dosage de 1m^3 de béton.

1. Critère de résistance

Le béton doit être formulé pour qu'à 28 jours sa résistance moyenne en compression atteigne la valeur caractéristique σ'_{28j} . Cette valeur doit, par mesure de sécurité, être supérieure de 15% de la résistance minimale en compression σ_{28j} nécessaire à la stabilité de l'ouvrage.

$$\sigma'_{28j} = 1,15 \sigma_{28j}$$

2. Dosage en ciment et en eau

La formule ci-dessous permet le calcul de la résistance à la compression visée à 28 jours, Le rapport C/E est déterminé par la formule ci-dessous :

$$R'_{28} = G\sigma'_c \left(\frac{C}{E} - 0,5 \right)$$

D'où :

$$\frac{C}{E} = \frac{R'_{28}}{G\sigma'_c} + 0,5$$

Avec:

R'_{28} : Résistance moyenne en compression visée à 28 jours en Mpa.

σ'_c : Classe vraie de ciment à 28 jours exprimée en MPa.

G : Coefficient granulaire fonction de la qualité et de la dimension maximale des granulats.

C : Dosage en ciment (Kg/m^3 de béton).

E : Dosage en eau potable (Kg/m^3 de béton ou litre/ m^3 de béton).

Le choix du type de ciment est fonction de la valeur de sa classe vraie σ'_c .

Tableau 1 : Correspondance entre classe vraie et dénomination normalisée des ciments.

Dénomination normalisée (Mpa)	32.5	42.5	52.5
Classe vraie σ'_c (Mpa)	45	55	> 60

3. Choix du coefficient granulaire G :

G est un coefficient granulaire sans dimension dont la valeur est choisi dans le tableau ci-après :

Tableau 2 : Valeurs approximatives du coefficient granulaire.

Qualité granulats	Dimension D des granulats		
	$D \leq 16\text{mm}$	$25 \leq D \leq 40\text{mm}$	$D \geq 63\text{mm}$
Excellente	0,55	0,60	0,65
Bonne, courante	0,45	0,50	0,55
Passable	0,35	0,40	0,45

4. Dosage en ciment par 1m^3 de béton

La maniabilité du béton est caractérisée, par la valeur de l'affaissement au cône d'Abrams.

Tableau 3 : Valeurs de l'affaissement au cône d'Abrams.

Plasticité	Serrage	Affaissement [cm]
Béton très ferme	Vibration puissante	0 à 2
Béton ferme	Bonne vibration	3 à 5
Béton plastique	Vibration courante	6 à 9
Béton mou	Piquage	10 à 13
Béton liquide	Léger piquage	≥ 14

Connaissant le rapport $\frac{C}{E}$ et l'affaissement au cône d'Abrams souhaité A, on en déduit, grâce à l'abaque $\frac{C}{E}$ en fonction de A, le dosage en ciment C correspondant. L'abaque permet d'évaluer approximativement le dosage en ciment à prévoir.

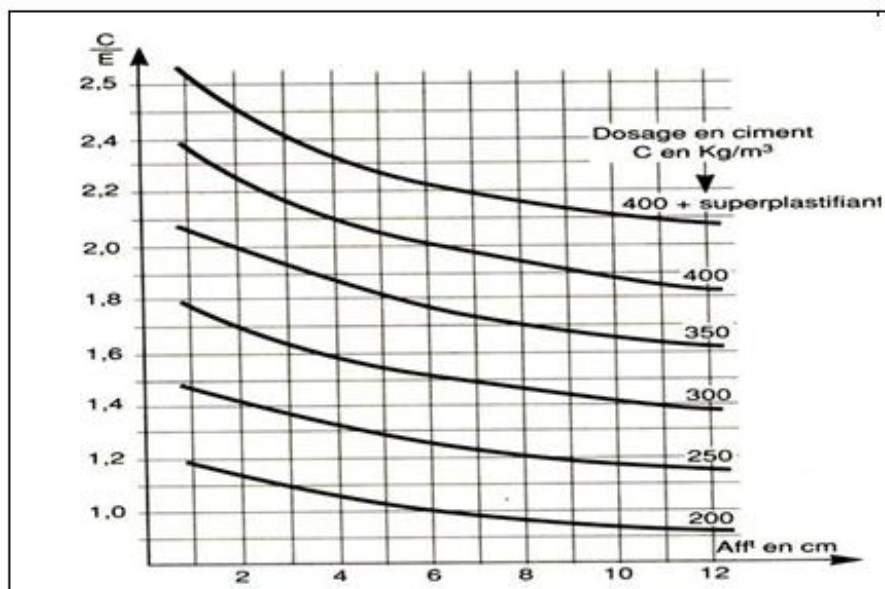


Figure 1: Abaque évaluation approximative du dosage en ciment en fonction du rapport C/E et de l'ouvrabilité désirée.

La quantité d'eau notée E utile pour la confection du béton est calculée connaissant le rapport C/E et le dosage en ciment C.

5. Détermination du mélange optimal des agrégats

Pour pouvoir réaliser le squelette granulaire avec le moins de vides possible; il est nécessaire de déterminer les quantités de chaque classe granulaire. Il s'agit, en effet, de calculer à l'aide de la droite brisée tracée sur la courbe granulométrique des différents constituants, les pourcentages de sable et des graviers de classe différente. La démarche, proposée par l'auteur, pour obtenir le mélange optimum est définie comme suit :

5.1. Tracé de la courbe granulaire de référence

Cette courbe correspondant au mélange des granulats (sable et graviers). Sur le même graphe d'analyse granulométrique (pourcentage des tamisât en fonction du module ou diamètre des tamis), on trace une droite de référence, notée OAB. Cette droite de forme brisée dont le point de brisure est défini par une abscisse et une ordonnée.

En abscisse :

- Si $D \leq 20\text{mm}$ l'abscisse est de $D/2$
- Si $D > 20\text{mm}$ l'abscisse est située au milieu limité par le module 38 (5 mm) et le module correspondant à D.

En ordonnée :

$$Y = 50 - \sqrt{D} + K$$

Avec : $K = K_s + K_p + k$

k : est un terme correcteur qui dépend du dosage en ciment, de l'efficacité du serrage, de la forme des granulats (roulés ou concassés).

Vibration		Faible		Normale		Puissante	
		Roulé	Concassé	Roulé	Concassé	Roulé	Concassé
Forme des granulats (sable en particulier)							
Dosage en Ciment	400+Fluid	-2	0	-4	-2	-6	-4
	400	0	+2	-2	0	-4	-2
	350	+2	+4	0	+2	-2	0
	300	+4	+6	+2	+4	0	+2
	250	+6	+8	+4	+6	+2	+4
	200	+8	+10	+6	+8	+4	+6

K_S : coefficient tenant compte du module de finesse du sable M_f , exprimée par la formule :

$$K_S = 6M_f - 15$$

K_p : coefficient de correction si le béton est pompable, on peut prendre en générale $K_p = +5\%$ à 10% selon le degré de plasticité désiré.

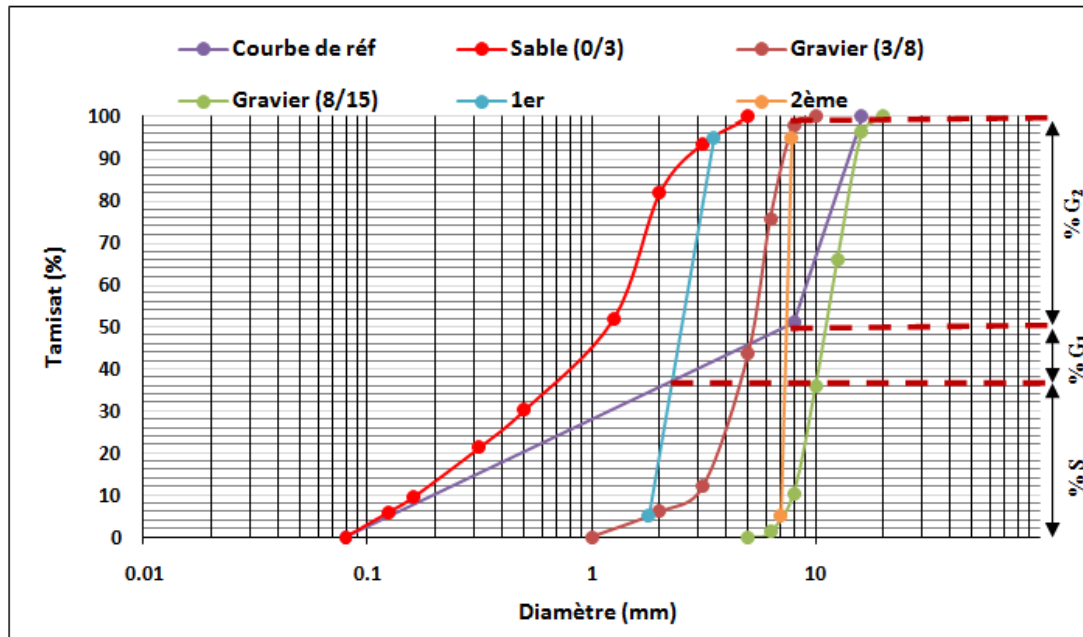
Le point O est repéré par ses coordonnées : [0.080 ; 0].

Le point B est repéré par ses coordonnées : [D ; 100] (D : le diamètre du plus gros tamis).

5.2. Les lignes de partage

La droite de partage relie le point 95% (tamisât) d'un granulats au point 5% du granulats suivant. Les points d'intersection des lignes de partage avec la courbe brise donnent en cumulés les pourcentages correspondant aux différents granulats successifs. Il s'agit de pourcentages en volume absolus. Sur la courbe granulométrique, les points d'intersections

entre les lignes de partage et la courbe de référence OAB donnent les pourcentages des granulats comme mentionné sur la figure ci-dessous :



6. Coefficient de compacité α

C'est le rapport des volumes absolus en litres des matières solides ($V_M = V_g + V_c$) au volume total du béton frais soit un mètre au cube. Les valeurs du coefficient de compacité sont données dans le tableau 10-13 [DREUX (1981)].

$$\alpha = V_M / 1000$$

Avec :

V_g : Volume absolu des granulats.

V_c : Volume absolu du ciment.

7. Dosage des Granulats et ciment

Les dosages en volume de chacun des constituants du béton sont donnés par les relations ci-dessous :

➤ **Volume absolu du ciment :**

$$V_c = \frac{m_c}{\gamma_c}$$

m_c : Dosage (en masse) de ciment.

γ_c : Masse volumique du ciment.

➤ **Volume absolu des granulats (l'ensemble):**

$$V_g = 1000 \times \delta - V_c = V_M - V_c L$$

8. Détermination des masses de granulats

Connaissant le volume total absolu des granulats V_M et les pourcentages en volume absolue de sable (% S), du gravier (% G_1) et du gravier (% G_2), il est possible de déduire les masses et les différents volumes respectivement.

Volume	Masse
$V_S = V_m \times S\%$	$S = V_m \times S\% \times \rho_{s(S)}$
$V_{G1} = V_m \times G_1\%$	$G_1 = V_m \times G_1\% \times \rho_{s(G1)}$
$V_{G2} = V_m \times G_2\%$	$G_2 = V_m \times G_2\% \times \rho_{s(G2)}$

Résumé :

La prévision de la résistance à court terme du béton est essentielle dans le domaine du génie civil. En effet la confection d'un béton ayant la meilleure résistance mécanique possible au jeune âge est nécessaire pour répondre aux impératifs de construction actuels (décoffrage rapide, mise en précontrainte le plus tôt possible, bétonnage par temps froid,). Le développement de tels bétons passe, en général par l'utilisation d'adjuvants dont fait partie le nitrate de calcium. Or ce produit et ces dérivées devient onéreux du fait que sa production est en grande partie située en Norvège.

Dans ce travail de recherche, nous proposons une méthode de synthèse du nitrate de calcium via la réaction du carbonate de calcium et de l'acide nitrique. En parallèle, nous proposons l'introduction de ce produit comme adjuvant accélérateurs de prise-accélérateurs de durcissement sur des bétons fait à base d'un ciment CEM-II/B-L 42.5N afin de répondre aux objectifs d'améliorer les temps de prise et de durcissement du béton ainsi que de sa résistance mécanique au jeune âge.

Nos résultats montrent que la réaction de synthèse à bien donner des nitrates de calcium. L'utilisation du nitrate de calcium dans des mélanges avec le béton apporte une réduction importante des temps de prise. Et conduit à une légère amélioration des résistances mécaniques aux échéances de (7, 14 et 28 jours)

Par conséquent et d'après cette étude, l'exploitation du potentiel que renferme le nitrate de calcium ouvre la voie à de multiples utilisations et ainsi contribue à la croissance de l'économie régional et national.

Mots clés :

adjuvant, nitrate de calcium, synthèse chimique, béton, test de prise, méthode de Dreux Gorisse

Abstract:

Predicting the short-term strength of concrete is crucial in civil engineering. The construction of concrete with optimal mechanical strength at an early age is necessary to meet current construction demands, such as rapid formwork removal, early prestressing, and concrete casting in cold weather. Typically, the development of such concrete involves the use of additives, including calcium nitrate. However, this product and its derivatives become expensive due to the majority of its production being located in Norway.

In this research, we propose a method for synthesizing calcium nitrate through the reaction between calcium carbonate and nitric acid. Concurrently, we suggest introducing this product as an accelerator for setting and hardening in concrete made with CEM-II/B-L 42.5N cement to achieve goals of improving concrete setting and hardening times, as well as its mechanical strength at an early age.

Our results demonstrate that the synthesis reaction successfully produces calcium nitrates. The use of calcium nitrate in concrete mixes significantly reduces setting times and leads to a slight improvement in mechanical strengths at specific time intervals (7, 14, and 28 days). Consequently, based on this study, harnessing the potential of calcium nitrate paves the way for numerous applications and contributes to the growth of the regional and national economy.

Keywords:

admixture, calcium nitrate, chemical synthesis, concrete, setting test, Dreux Gorisse method