



PhD-FSTC-12-2010

Faculté des Sciences, de la Technologie et de la Communication
Faculté des Lettres, des Sciences humaines, des Arts et des Sciences de l'Éducation
Faculté de Droit, d'Economie et de Finance

THÈSE

Présentée en vue de l'obtention du grade académique de
DOCTEUR DE L'UNIVERSITÉ DU LUXEMBOURG
EN SCIENCES DE L'INGÉNIEUR
et du grade académique de
DOCTEUR DE L'UNIVERSITÉ HENRI POINCARÉ
EN CHIMIE DU SOLIDE
par
Edwige Nicolas
né le 13 mars 1980 à Laxou

COMPATIBILITÉS ET INCOMPATIBILITÉS LIANTS CIMENTAIRES/SUPERPLASTIFIANTS

Soutenue le 21 juin 2010 à l'Université du Luxembourg

Président	M. M. Greger	Professeur, Université du Luxembourg
Rapporteurs	Mme. G. Arliguie	Professeur, Université Paul Sabatier, Toulouse
	M. L. Courard	Professeur, Université de Liège
Examinateurs	Mme. D. Waldmann	Ass.- Professeur, Université du Luxembourg
	M. A. Lecomte	Professeur, Université Henri Poincaré, Nancy
	M. B. Malaman	Professeur, Université Henri Poincaré, Nancy

Remerciements

Ce mémoire est l'occasion de remercier tous ceux, qui d'une façon ou d'une autre, ont contribué à la réussite de ce travail.

Ass.-Pr. Danièle Waldmann, directrice de thèse,

Merci pour votre accueil au sein du Laboratoire Béton de l'Université du Luxembourg, pour votre disponibilité et votre enthousiasme. Je vous remercie également pour votre aide précieuse à la résolution des difficultés expérimentales rencontrées et pour la lecture attentive que vous avez faite de mes différents travaux.

Pr. André Lecomte, directeur de thèse,

Merci de m'avoir reçu dans l'équipe Matériaux pour le Génie Civil à l'IUT Nancy Brabois et de m'y avoir confié un poste de monitrice. Je vous remercie pour votre accompagnement et pour vos avis éclairés à chacune des étapes de ce travail.

Pr. Manfred Greger,

Merci, d'une part, d'avoir présidé le jury de ma soutenance, d'autre part, pour votre correction minutieuse de mes écrits, et, enfin, pour votre gentillesse.

Pr. Bernard Malaman,

Merci pour la confiance que vous m'avez témoignée en me proposant ce sujet de thèse et pour l'honneur que vous m'avez fait en acceptant de juger ce travail. Merci également pour votre accueil au Laboratoire de Chimie du Solide Minéral de l'Université Henri Poincaré.

Pr. Ginette Arligui, Pr. Luc Courrard,

Merci d'avoir accepté de rapporter cette thèse. Je vous remercie également pour le soin que vous avez apporté à la lecture de mon manuscrit et à l'intérêt que vous lui avez marqué par la pertinence de vos remarques.

Monsieur Carlos Kirpach,

Merci pour votre présence assidue lors des réunions d'avancement de ce projet de recherche, pour votre aide et vos suggestions opportunes sur les résultats expérimentaux et leurs interprétations. Je remercie à cette occasion le personnel de la cimenterie d'Esch-su-Alzette pour leur accueil chaleureux et en particulier Monsieur Schroeder. Enfin, je remercie la société CIMALUX pour leur soutien logistique et financier tout au long de ce projet.

Cécile Diliberto,

Merci sincèrement pour ton soutien et pour ton engagement dans la conduite de mes travaux. Une partie certaine des résultats obtenus n'aurait pas existée dans ton professionalisme et ton investissement. Je te fais part de toute ma gratitude et de la grande chance que j'ai eu de connaître tes rares qualités humaines.

Dr. Klaus Droll,

Merci pour votre accueil à l’Institut Wilhelm Dyckerhoff de Wiesbaden et pour l’aide que vous m’avez apportée dans ma recherche de combinaisons compatibles et incompatibles. Merci également à Madame Becker pour sa patience, sa disponibilité et sa pédagogie.

L’I.U.T. Génie Civil Nancy Brabois,

Merci à l’équipe pédagogique pour son accueil et pour sa bienveillance et plus particulièrement à Monsieur Prost pour votre aide à la compréhension du logiciel ACCESS. Un grand merci à Jean-Michel Miechling pour ta sympathie et ta bonne humeur, mais surtout pour ces longues heures de TP Bitume que tu as eu la gentillesse de me céder.

L’Université du Luxembourg,

Merci à l’ensemble du personnel administratif et technique, et plus particulièrement à Messieurs Bruyère, Claude et Reiter pour leurs résolutions de nombreux problèmes expérimentaux. Je remercie également mes collègues Stephan et Nadine pour votre compagnie trop rare à la Chambre de Commerce. Merci à Jenny pour sa présence apaisante. Je remercie vivement Sandro Weisheit pour tout le travail que tu as fourni à l’organisation du laboratoire, pour ton précieux mortier autoplaçant et pour ta compagnie à Wiesbaden sans laquelle cette semaine n’aurait pas eu la même saveur « Heffeweisse ».

Le Laboratoire de Chimie du Solide Minéral,

Merci à tous les membres de ce laboratoire. Je tiens à remercier plus particulièrement Sébastien Cahen et Anne Vernière pour votre sympathie et votre bonne humeur, Aurélie Chiaraval pour ton enthousiasmante compagnie et Adel Mesbah pour ton soutien et ton aide providentielle en Profile Matching et Analyse Rietveld. J’en profite pour signaler que Thomas Mazet a acheté près d’une tonne de tabac au Luxembourg en trois ans. Je porte une attention toute particulière à Lionel Aranda et je te remercie chaleureusement pour les analyses thermiques, mais surtout pour ta présence, ton écoute et pour ton amitié. Je remercie Johann Raveaux sans qui les analyses microscopiques n’auraient pas eu le même attrait et pour m’avoir emmené voir une certaine Vanessa en concert. Enfin, comme Pierre, je garderai de Florimonde Lebel des « diamants glanés »... Merci pour ton soutien et pour ton aide quotidienne au laboratoire. « Nous irons ensemble à la buvette » pour nous souvenir du potentiel pouvoir gommant des papiers SiC. Merci pour ses années d’anthologie.

L’École Doctorale EMMA,

Merci à Messieurs Daniel Malterre et Bertrand Berche pour votre intervention salutaire à l’aboutissement de mon travail de doctorat.

Mesdames Muccianti, Wuller, Hallen-Hedberg et Diné,

Merci pour votre aide et votre patience lors de la rédaction d’un certain avenant à une certaine cotutelle.

L’association Monolith,

Merci à Fred, P.O., Arnaud et Aurélien pour votre assiduité aux nombreuses réunions et pour ces concerts originaux que vous organisez. Merci pour m’avoir régulièrement sorti la tête du « béton » depuis maintenant quatre ans.

Mes amis,

Merci à Hervé pour avoir écrit une thèse à mes côtés, merci à Bérangère pour des séances de yoga décisives, merci à vous deux pour votre présence festive à chacune des étapes de la rédaction et de la soutenance.

Merci à Jérôme pour m'avoir fait confiance en tant que coach et pour la fierté que m'apporte ta soutenance imminente.

Merci à Laure et à Ronan d'être mes amis depuis tellement longtemps.

Merci à tous les autres qui, j'espère, se reconnaîtront.

Ma famille,

Merci à mes parents, Claude et Françoise, pour votre patience et votre compréhension.

Merci à mon grand frère et à ma grande soeur chéris, Christophe et Laurence, pour votre bienveillance. Merci à Lydie et à Olivier de les avoir épousés.

Merci à Paul, Tristan, Raphaël et Arthur pour discuter de chevaliers avec moi au fond d'une cabane après un cache-cache et de me laisser savourer ainsi le bonheur d'être votre tata.

Nicolas,

Merci pour tout et plus encore...

Résumé

La résistance mécanique des bétons exigée actuellement impose une diminution du rapport eau/ciment et l'utilisation de superplastifiant pour faciliter la mise en œuvre du matériau frais. Les produits de type polycarboxylate sont très efficaces à court terme, mais peuvent mener à une perte rapide de l'ouvrabilité en cas d'incompatibilité liant/superplastifiant. L'objet de ce travail est l'identification des phases cimentaires impliquées dans ces variations rhéologiques.

Dans un premier temps, l'écoulement de pâtes superplastifiées est évalué par un rhéomètre muni d'un système de mesure à boule. Les combinaisons compatibles s'écoulent selon le modèle de Bingham. Une incompatibilité entraîne soit une augmentation du seuil d'écoulement et de la viscosité plastique, soit une évolution des propriétés rhéologiques en un fluide d'Herschel-Bulkley.

Dans un deuxième temps, des combinaisons ciment/superplastifiant sont caractérisées par des essais rhéologiques. L'évaluation du raidissement de pâtes et la caractérisation chimique des ciments hydratés montrent que la consistance est liée à la quantité et à la microstructure de l'ettringite formée. Ces paramètres dépendent de la phase aluminate et des sulfates de calcium initialement présents.

Enfin, l'étude de systèmes cimentaires de synthèse établit que la solubilité des sulfates de calcium en présence de superplastifiant est augmentée du fait, vraisemblablement, de la complexation des ions Ca^{2+} par les polycarboxylates. La variété orthorhombique de la phase aluminate plus réactive que la variété cubique, mène, quant à elle, à la formation d'une quantité importante d'ettringite en forme d'aiguilles.

Abstract

Currently required concrete strength imposes a lower water/cement ratio and use of superplasticizer to make easier the fresh material implementation. Polycarboxylate type products are very effective in the short term but can lead to a fast loss of workability in case of binder/superplasticizer incompatibility. The object of this work is the identification of cementitious phases involved in these rheological variations.

Initially, flow of various superplasticized pastes is evaluated by a rheometer fitted with a ball measuring system. Compatible combinations flow like a Bingham's fluid. An incompatibility results in an increase of yield stress and plastic viscosity or rheological properties evolution into Herschel-Bulkley's fluid.

Then, cement/superplasticizer combinations are characterized by rheological tests. Stiffening assessment of pastes and chemical characterisation of hydrated cements show that consistency is associated with amount and microstructure of formed ettringite. These parameters depend on initially present aluminate phase and calcium sulphates.

Finally, study of synthetic cementitious systems states that calcium sulphates solubility, in presence of superplasticizer, is increased probably because Ca^{2+} ions complexation by polycarboxylates. As for the orthorhombic variety of aluminate phase, more reactive than cubic variety, it leads to a large amount of needle-shaped ettringite.

Table des matières

Remerciements	I
Résumé	IV
Abstract	V
Table des matières	VI
Chapitre 1. Introduction	1
Chapitre 2. Étude bibliographique	4
2.1. Le ciment Portland	4
2.1.1. Nomenclature chimique des ciments	4
2.1.2. Fabrication du ciment Portland	4
2.1.3. Composition du ciment Portland	6
2.1.3.1. Les phases du clinker	6
2.1.3.2. Les sulfates de calcium	9
2.1.3.3. Les phases mineures	10
2.2. Hydratation du ciment Portland	11
2.2.1. Hydratation des phases du clinker	12
2.2.1.1. Hydratation des silicates tri- et bicalcique	12
2.2.1.2. Hydratation de l'aluminate tricalcique	15
2.2.1.3. Hydratation du ferrialuminate tétracalcique	17
2.2.2. Hydratation du ciment Portland ordinaire	19
2.2.2.1. Période de pré-induction (0 à 15 minutes)	20
2.2.2.2. Période d'induction (15 minutes à 4 heures)	21
2.2.2.3. Période d'accélération (4 à 8 heures)	22
2.2.2.4. Période de décélération (8 à 24 heures)	22
2.2.2.5. Période de renforcement (1 à 28 jours)	23
2.3. Rhéologie des pâtes et des mortiers de ciment	23
2.3.1. La notion d'ouvrabilité	23
2.3.2. Les propriétés d'écoulement des matériaux cimentaires	24
2.3.2.1. Les différents types d'écoulement de la matière	24
2.3.2.2. Écoulement des pâtes et des mortiers de ciment	26
2.3.3. Influence des réactions d'hydratation sur la rhéologie des matériaux cimentaires	27
2.3.3.1. L'avancement de l'hydratation	27
2.3.3.2. Les produits d'hydratation	28
2.4. Les superplastifiants	30
2.4.1. Classification et caractéristiques structurales	31
2.4.1.1. Superplastifiants à base de sulfonates	31
2.4.1.2. Superplastifiants à base de carboxylates	37
2.4.2. Modes d'action des superplastifiants	42
2.4.2.1. Adsorption des superplastifiants sur les grains de ciment	42
2.4.2.2. La répulsion électrostatique	44

2.4.2.3. L'encombrement stérique.....	45
2.4.2.4. Effets rhéologiques.....	46
2.4.3. Applications des superplastifiants.....	47
2.4.3.1. Performances technologiques des superplastifiants	48
2.4.3.2. Nouveaux bétons	48
2.4.3.3. Avantages économiques et écologiques.....	49
2.5. Conclusion.....	51
Chapitre 3. Matériaux, méthodes expérimentales et techniques d'analyse.....	53
3.1. Étude des pâtes et mortiers de ciment	53
3.1.1. Matériaux	53
3.1.1.1. Les ciments.....	53
3.1.1.2. Les superplastifiants.....	54
3.1.1.3. Les granulats	55
3.1.2. Préparation et conservation des mélanges.....	56
3.1.2.1. Formulation et malaxage des pâtes de ciment.....	56
3.1.2.2. Formulation et malaxage des mortiers	57
3.1.2.3. Conservation des mélanges	57
3.1.3. Essais rhéologiques et mesures rhéométriques	58
3.1.3.1. Essais rhéologiques	58
3.1.3.2. Mesures rhéométriques	60
3.2. Techniques d'analyse chimique	61
3.2.1. Analyses de la phase solide	61
3.2.1.1. Analyses thermiques	61
3.2.1.2. Diffraction des rayons X (D.R.X.)	64
3.2.1.3. Microscopie électronique à balayage (M.E.B.).....	65
3.2.2. Arrêt de l'hydratation du ciment	66
3.2.3. Dosage gravimétrique des ions sulfate en phase aqueuse	67
3.3. Conclusion.....	70
Chapitre 4. La rhéométrie appliquée aux systèmes ciment/superplastifiant compatibles et incompatibles	71
4.1. La rhéométrie à l'usage des systèmes cimentaires.....	71
4.1.1. Les différents rhéomètres	71
4.1.2. Le Système de Mesure à Boule (S.M.B.)	72
4.1.2.1. Équations fondamentales du mouvement du S.M.B.	73
4.1.2.2. Avantages du S.M.B.....	75
4.1.2.3. Validation du S.M.B. sur une colle de type polyuréthane.....	76
4.1.2.4. Limites imposées par la consistance des systèmes cimentaires étudiés.....	77
4.2. Mise au point d'un mode opératoire adapté à la consistance des mélanges cimentaires ..	80
4.2.1. Étude sur mortier autoplâçant	81
4.2.1.1. Évolution de la contrainte de cisaillement pour une vitesse de cisaillement constante	81
4.2.1.2. Courbe rhéologique	82
4.2.2. Étude sur mortier de consistance courante	84

4.2.2.1. Influence de la durée d'un point de mesure	85
4.2.2.2. Courbes rhéologiques.....	87
4.2.3. Comparaison mortier de consistance courante/mortier autoplâçant	88
4.2.4. Mode opératoire de caractérisation des systèmes ciment/superplastifiant.....	89
4.2.5. Estimation de l'erreur sur les mesures de contrainte de cisaillement	91
4.3. Étude rhéométrique de systèmes ciment/superplastifiant compatibles et incompatibles..	94
4.3.1. Systèmes compatibles	94
4.3.1.1. Évaluation de la consistance	94
4.3.1.2. Établissement des courbes d'écoulement.....	95
4.3.1.3. Évolution des grandeurs rhéologiques	98
4.3.2. Systèmes incompatibles	102
4.3.2.1. Évaluation de la consistance	102
4.3.2.2. Établissement des courbes d'écoulement.....	103
4.3.2.3. Manifestation de l'incompatibilité	104
4.4. Conclusion.....	107
Chapitre 5. Caractérisation rhéologique et chimique des systèmes ciment/superplastifiant..	110
5.1. Rhéologie des systèmes ciment/superplastifiant	110
5.1.1. Étude de la consistance de pâtes de ciment.....	110
5.1.1.1. Paramètres influents	110
5.1.1.2. Restauration de la plasticité.....	115
5.1.2. Étude de la plasticité de mortiers de ciment.....	118
5.1.2.1. Diminution du rapport E/C pour une consistance équivalente.....	118
5.1.2.2. Évolution de la consistance dans le temps	123
5.2. Caractérisation chimique des pâtes de ciment superplastifiées.....	128
5.2.1. Composition qualitative des pâtes de ciment	129
5.2.1.1. Systèmes compatibles	130
5.2.1.2. Système incompatible	132
5.2.2. Composition quantitative des pâtes de ciment	133
5.2.2.1. Relation entre la quantité d'ettringite et l'intensité du raidissement.....	133
5.2.2.2. Quantité de superplastifiant dans la phase solide.....	135
5.2.3. Composition minéralogique des ciments anhydres.....	138
5.2.4. Microstructure des pâtes de ciment.....	139
5.2.4.1. Systèmes compatibles	140
5.2.4.2. Systèmes incompatibles	143
5.3. Conclusion.....	145
Chapitre 6. Formation de l'ettringite en présence de superplastifiant : disponibilité des ions sulfate et réactivité de la phase aluminate	147
6.1. Influence des superplastifiants sur la solubilité des sulfates de calcium.....	147
6.1.1. Solubilité des différents sulfates de calcium	147
6.1.2. Précipitation de BaSO ₄ en présence de superplastifiant.....	148
6.1.2.1. Présence de superplastifiant entre les grains de précipité	148
6.1.2.2. Décomposition thermique du précipité	149
6.1.3. Solubilité des sulfates de calcium en présence de superplastifiant	151

6.1.3.1. Résultats expérimentaux	151
6.1.3.2. Influence du type de sulfate de calcium	152
6.1.3.3. Influence du superplastifiant	153
6.1.3.4. Complexation des ions Ca^{2+} par les groupements COO^-	154
6.1.4. Cinétique de solubilisation des sulfates de calcium en présence de superplastifiant ...	156
6.1.4.1. Vitesse de dissolution de $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	156
6.1.4.2. Adsorption des superplastifiants sur les sulfates de calcium	156
6.1.5. Concentration en ions sulfate dans la phase aqueuse de pâtes de ciment	158
6.2. Réactivité des phases aluminales	159
6.2.1. Synthèse des différentes variétés cristallines du C_3A	159
6.2.2. Composition des phases aluminales de synthèse	161
6.2.3. Hydratation des phases aluminales	164
6.2.3.1. Système réactionnel et protocole expérimental	164
6.2.3.2. Composition des produits hydratés	165
6.2.3.3. Microstructure des produits hydratés	173
6.2.4. Augmentation de la réactivité de la phase aluminate par la variété orthorhombique ..	176
6.3. Conclusion.....	178
Chapitre 7. Conclusions et Perspectives	180
Références bibliographiques	183
Annexe 1	191
Annexe 2	192

Chapitre 1. Introduction

Les bétons font partie des matériaux les plus utilisés dans l'industrie de la construction. Ces matériaux composites sont constitués de granulats lesquels sont liés par une pâte de ciment hydraté. Le processus d'hydratation se déroule d'une manière très complexe. Encore aujourd'hui, les mécanismes de l'hydratation du ciment ne sont pas complètement compris. La quantité d'eau exigée par les réactions d'hydratation représente environ 30 % de la masse du ciment. Or, l'obtention d'une ouvrabilité satisfaisante du béton pour les opérations de mise en œuvre exige une quantité d'eau supplémentaire. Avec le temps, l'eau excédentaire s'évapore laissant des vides dans la pâte de ciment durcie. La porosité diminue la résistance mécanique et la durabilité du matériau. Les performances du béton évoluent donc avec sa porosité et, par conséquent, avec l'excès d'eau nécessaire à la maniabilité du béton frais [1].

Depuis les soixante dernières années, la technologie du béton exige une ouvrabilité et une résistance mécanique des matériaux toujours plus élevées. Afin de contrôler des propriétés spécifiques du béton, des adjuvants chimiques organiques et inorganiques sont aujourd'hui massivement introduits dans les formulations. La nécessité d'améliorer les performances mécaniques du béton, et donc de diminuer la quantité d'eau de gâchage pour limiter la porosité, conduit à utiliser des superplastifiants. La fonction principale de ces composés organiques est de disperser les particules de ciment, ce qui confère une plus grande fluidité à la pâte de ciment. Cette fluidité se traduit par une meilleure ouvrabilité du béton [2]. Les superplastifiants permettent ainsi de réduire considérablement la quantité d'eau nécessaire à l'obtention de propriétés rhéologiques convenables pour une bonne mise en œuvre et d'éliminer les phénomènes intempestifs généralement associés, tels que la ségrégation et le ressuage [3, 4]. Il est, de ce fait, possible de fabriquer des bétons fluides, même avec moins d'eau qu'il n'en faut pour hydrater le ciment, et donc de fabriquer des bétons de très faible rapport eau/ciment (rapport E/C) faciles à mettre en place [5]. La réduction du rapport E/C garantit le développement dans le temps d'excellentes propriétés mécaniques et une grande durabilité à l'état durci [6]. Par conséquent, grâce aux superplastifiants, d'une part, l'eau n'est plus le seul constituant du béton permettant de contrôler sa rhéologie, et d'autre part, il devient possible de rapprocher fortement les grains de ciment dans la pâte hydratée. Ainsi, une matrice cimentaire très dense et très imperméable est obtenue, laquelle présente une résistance à la pénétration des agents agressifs sans commune mesure avec celle des bétons ordinaires [5]. Les superplastifiants sont devenus, de cette manière, des composés essentiels des bétons à hautes performances, des bétons autoplaçants, des bétons autocompactants, des bétons coulés sous l'eau, des bétons renforcés de fibres, des bétons à haute teneur en cendres volantes, entre autres [4, 5, 7, 8]. Ils trouvent aussi des applications comme réducteurs d'eau dans le domaine du béton prêt à l'emploi [9].

Une large gamme de superplastifiants variés existe sur le marché. Le développement de la technologie des superplastifiants a commencé dans les années 1960 avec l'apparition de polycondensats de type lignosulfonate, polymélamine sulfonate et polynaphthalène sulfonate. À partir de 1980, des superplastifiants, dits de nouvelle génération, de type polycarboxylate ont été élaborés. Ces matériaux, fabriqués par polymérisation radicalaire, se distinguent par leur diversité structurale. De plus, ils présentent un effet dispersif plus fort que celui des adjuvants à base de polysulfonates [10, 11] et sont donc devenus plus populaires.

Les mécanismes d'action des superplastifiants ont fait l'objet de nombreuses études [10, 12-15]. Elles ont établi que la dispersion des grains de ciment est directement liée à l'adsorption des superplastifiants à la surface des particules. En s'adsorbant, les polymères engendrent une répulsion, laquelle neutralise les forces attractives entre les grains. Les floculats de ciment se dissocient en fractions individuelles, ce qui a pour conséquence une diminution notable de la viscosité des mélanges. Le genre de répulsion que les superplastifiants génèrent entre les grains de ciment dépend de leur nature. Les superplastifiants de type polysulfonate engendrent des interactions électrostatiques, alors que ceux de type polycarboxylate créent un encombrement stérique du fait de leur structure.

De bonnes performances peuvent être obtenues avec un grand nombre de superplastifiants. Cependant, les adjuvants ne sont pas tout-puissants. Des expériences en laboratoire ont montré que les propriétés rhéologiques de certains ciments se comportent de façon plus sensible en fonction du type et de la quantité de superplastifiant ajouté par rapport à d'autres combinaisons [16]. Cela peut s'exprimer par un effet fluidifiant plus faible, une rapide perte d'affaissement, un retard de prise, de la ségrégation... Dans les cas sévères, ces phénomènes sont appelés incompatibilités ciment/superplastifiant [3, 17, 18]. Une définition des combinaisons compatible et incompatible a été proposée par Aïtcin et al. [5] : « Si une combinaison ciment/superplastifiant permet de fabriquer un béton ayant un grand affaissement initial et de conserver cet affaissement dans le temps, il s'agit d'une combinaison compatible. Par contre, si l'affaissement initial obtenu avec le superplastifiant se perd très rapidement, il s'agit d'une combinaison incompatible. ». Les superplastifiants de type polycarboxylate présentent un fort pouvoir dispersant initial, cependant le temps pendant lequel ils sont actifs peut se révéler bref. Cela se traduit par l'apparition d'un raidissement dans le béton et une grande perte de l'affaissement [19]. Il est alors nécessaire de rajouter une ou plusieurs fois du superplastifiant sur le chantier, ce qui peut poser quelques problèmes pratiques sur le site de construction et pour le transport du béton frais. Afin de réduire ces risques, il est nécessaire d'identifier les processus chimiques mis en jeu dans les variations rhéologiques observées dans les cas d'incompatibilité.

Les objectifs principaux de ce travail sont la caractérisation rhéologique de combinaisons compatibles et incompatibles et l'identification minéralogique et microstructurale des phases cimentaires impliquées dans le développement du raidissement en présence de superplastifiants de type polycarboxylate. Cette étude a été menée dans le cadre d'une cotutelle entre l'Université Henri Poincaré de Nancy et l'Université du Luxembourg. Elle a également fait l'objet d'une collaboration étroite avec le groupe CIMALUX et d'un accord avec le Laboratoire des Ponts et Chaussées du Luxembourg. Les résultats obtenus et les conclusions qui en ont découlées sont ici présentés.

Dans le chapitre 2, les connaissances théoriques relatives aux ciments et aux superplastifiants et nécessaires à la compréhension des résultats sont développées. Les processus d'hydratation des phases cimentaires et du ciment Portland, ainsi que les propriétés rhéologiques de ces matériaux, sont amplement décrits. Les principaux types de superplastifiant et leurs modes de dispersions sont également détaillés. Le chapitre 3 présente les matériaux, les essais rhéologiques et les techniques de caractérisation utilisés au cours du travail expérimental. Dans le chapitre 4, la caractérisation fondamentale des propriétés d'écoulement de combinaisons ciments/superplastifiants compatibles et incompatibles est approfondie. Cette partie des travaux est basée sur l'utilisation d'un rhéomètre rotationnel muni d'un système de mesure original. L'adaptation de cet appareil de mesure à la consistance systèmes cimentaires étudiés est expliquée. Le chapitre 5 réunit des résultats obtenus par des essais rhéologiques « classiques » et des analyses chimiques et microstructurales des combinaisons compatibles et incompatibles. Les paramètres influant sur

la plasticité des mélanges ont été ainsi identifiés. Dans le chapitre 6, les interactions des superplastifiants de type polycarboxylate avec les composés cimentaires intervenant au cours des premiers instants de l'hydratation sont abordées. La solubilité des sulfates de calcium et la réactivité de la phase aluminate sont évaluées en présence d'adjuvant. L'importance de la variété cristalline de la phase aluminate dans les phénomènes de raidissement a pu ainsi être déterminée. Enfin, le chapitre 7 présente les conclusions et les perspectives de ce travail.

Chapitre 2. Étude bibliographique

Les interactions chimiques entre le ciment et le superplastifiant et les variations des propriétés rhéologiques observées dans les systèmes cimentaires en cours d'hydratation en situation d'incompatibilité constituent la problématique de ce travail de recherche. Ce chapitre est consacré à la présentation des connaissances actuelles sur les propriétés chimiques et rhéologiques des matériaux considérés. Pour commencer, la fabrication et la composition du ciment anhydre sont décrites. Les réactions chimiques mises en jeu lors de son hydratation sont ensuite rigoureusement expliquées. Une partie est après dédiée à la rhéologie des pâtes de ciment hydraté. Enfin, les superplastifiants sont présentés et leur action sur la rhéologie des systèmes cimentaires est détaillée.

2.1. Le ciment Portland

Le ciment Portland est le ciment le plus couramment employé dans la fabrication des bétons ordinaires et constitue le matériau cimentaire exclusivement utilisé dans ce travail. Il fait donc l'objet d'une description précise. Tout d'abord, la nomenclature chimique spécifique aux ciments et nécessaire à la compréhension des formules des composés minéraux est présentée. Ensuite, le processus de fabrication du ciment Portland est décrit. Enfin, la composition minéralogique de ce ciment est détaillée.

2.1.1. Nomenclature chimique des ciments

Dans la chimie du ciment, la composition des phases minérales n'est pas représentée par la formule chimique mais par une forme abrégée. Cette écriture est basée sur une abréviation de la formule des oxydes et exprimée comme une somme [20] : le silicate tricalcique par exemple, Ca_3SiO_5 , s'écrit généralement $3\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$. Il est usuel d'abréger les formules des oxydes courants en une simple lettre, telle que C pour CaO ou S pour SiO_2 . Le silicate tricalcique s'écrit alors C_3S . Cette représentation est couramment utilisée dans la littérature spécialisée.

Les abréviations les plus communément utilisées dans la nomenclature du ciment sont les suivantes :

$\text{C} = \text{CaO}$	$\text{S} = \text{SiO}_2$	$\text{A} = \text{Al}_2\text{O}_3$	$\text{F} = \text{Fe}_2\text{O}_3$
$\text{M} = \text{MgO}$	$\text{K} = \text{K}_2\text{O}$	$\bar{\text{S}} = \text{SO}_3$	$\text{N} = \text{Na}_2\text{O}$
$\text{T} = \text{TiO}_2$	$\text{P} = \text{P}_2\text{O}_5$	$\text{H} = \text{H}_2\text{O}$	$\bar{\text{C}} = \text{CO}_2$

2.1.2. Fabrication du ciment Portland

Le ciment Portland est un mélange de silicates et d'aluminates de calcium résultant de la combinaison de la chaux CaO avec la silice SiO_2 , l'alumine Al_2O_3 et l'oxyde de fer Fe_2O_3 . Les matières premières nécessaires à sa fabrication sont le calcaire et l'argile. La chaux est apportée par les roches carbonatées ; l'alumine, la silice et l'oxyde de fer par les argiles. Ces matériaux sont extraits en carrières, concassés, broyés, finement moulus, homogénéisés et mélangés dans des proportions bien définies. Le mélange obtenu est appelé le cru de ciment et est composé d'environ 80 % de carbonate de calcium et de 20 % de silice, alumine et oxyde

de fer. Il est introduit dans un four rotatif incliné et chauffé à une température de 1400 à 1500°C sous une atmosphère oxydante. Au cours de la cuisson, les matières premières vont réagir entre elles pour former au final un matériau de composition complexe : le clinker. Les processus chimiques à haute température conduisant à la formation de ce produit sont :

- la déshydratation des minéraux,
- la conversion du calcaire en chaux par décarbonatation :



Équation 1

- les réactions de clinkérisation :

La chaux libérée précédemment réagit sur les éléments argileux pour former les silicates, les aluminates et les ferrialuminates de calcium. Il y a frittage des silicates et réaction par l'intermédiaire du fondant produit par les aluminates.

A 1450°C, le clinker consiste en une phase interstitielle fondu, laquelle va produire principalement la phase aluminate et la phase ferrialuminate, et des phases solides frittées, l'alite et la bélite. Il contient également des oxydes mineurs, tels que l'oxyde de magnésium, le dioxyde de titane, le dioxyde de manganèse, l'oxyde de potassium et l'oxyde de sodium. Leurs teneurs sont de quelques pourcents par rapport à la masse du clinker. Le terme « mineur » se réfère principalement à leurs teneurs et non à l'influence qu'ils peuvent avoir sur les propriétés du ciment.

A la fin de la cuisson, le clinker est trempé et refroidi ainsi dans la composition d'équilibre en phases réactives. Les teneurs des différents minéraux dépendent de la composition des matières premières et des conditions de chauffage et de refroidissement. Les proportions typiques des différents oxydes constitutifs d'un clinker sont : 67 % de CaO, 22 % de SiO₂, 5 % d'Al₂O₃, 3 % de Fe₂O₃ et 3 % d'autres composants comme MgO, Na₂O, K₂O... Le clinker est ensuite broyé et mélangé avec des sulfates de calcium et/ou des sulfates alcalins jusqu'à 8 % massique pour former le ciment Portland.

La production de ciment demande une grande quantité d'énergie (environ 3400 kJ pour 1 kg de ciment) majoritairement issue de la combustion d'énergies fossiles. Il est donc intéressant de remplacer une partie du clinker par des coproduits industriels moins coûteux et moins consommateurs en énergie. Ces additions sont définies par la norme européenne NF EN 197-1 [21] comme des matériaux minéraux finement divisés utilisés dans le ciment afin d'améliorer certaines propriétés ou lui conférer des propriétés particulières. On distingue deux types d'additions minérales selon leur réactivité :

- les additions peu réactives : fillers, pigments, additions calcaires, additions siliceuses,
- les additions à caractère pouzzolanique ou hydraulique latent : cendres volantes, fumées de silice, laitiers de haut fourneau.

Il existe donc différents types de ciments Portland selon qu'ils contiennent ou non des additions minérales, et si oui, de la nature de ces additions. Les ciments Portland, notés CEM, sont classés selon cinq types, définis selon la norme Européenne EN 197 – 1 [21] :

- CEM I : Ciments Portland,

- CEM II : Ciments Portland composés,
- CEM III : Ciments de haut fourneau,
- CEM IV : Ciments pouzzolaniques,
- CEM V : Ciments composés.

2.1.3. Composition du ciment Portland

Le ciment Portland est un matériau inorganique polyphasique. Il est formé de quatre phases minérales principales, C_3S , C_2S , C_3A et C_4AF , de différents types de sulfate de calcium et de phases mineures. En raison du processus industriel de fabrication, ces phases ne sont pas pures et renferment des quantités variables d'ions étrangers dans leur réseau cristallin. Ces impuretés peuvent parfois modifier la structure cristalline des phases cimentaires et entraîner ainsi des variations de leurs propriétés physico-chimiques. Les principaux minéraux entrant dans la composition du ciment Portland sont décrits ci-après.

2.1.3.1. Les phases du clinker

Le clinker de ciment Portland est composé de deux phases à base de silicate de calcium, l'alite C_3S et la bélite C_2S , ainsi que de deux phases à base d'aluminate de calcium, la phase aluminate C_3A et la phase ferrialuminate C_4AF .

– *L'alite (C_3S)*

Le silicate tricalcique C_3S (Ca_3SiO_5) ou alite est le principal constituant du ciment Portland ; sa teneur massique varie de 40 à 80 % [22]. Ce minéral est le plus souvent impur dans le clinker. Le C_3S est essentiel pour le développement de la résistance mécanique au jeune âge. Compte tenu de son importance au niveau massique et pour les performances du ciment, l'alite est souvent envisagée comme un modèle raisonnable pour l'étude de l'hydratation initiale du ciment Portland, en particulier la prise et le développement de la résistance à la compression au jeune âge [23].

Le silicate tricalcique présente un grand polymorphisme [24] avec sept variétés cristallines connues (figure 1). Chacune de ces variétés peut se différencier par diffraction des rayons X ; cependant, les différences structurales restent faibles [25]. Dans les clinkers industriels, la forme prédominante est la variété monoclinique [26]. L'alite apparaît, en microscopie électronique à balayage, dans la phase interstitielle sous la forme soit de grands cristaux hexagonaux de 1 à 10 μm , soit de cristaux difformes [27].

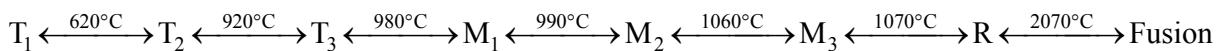


Figure 1 : Polymorphisme du C_3S (T = triclinique, M = monoclinique, R = rhomboédrique) [24].

L'alite n'est pas un composé défini avec une composition constante et un nombre fixe d'ions étrangers occupant les sites du réseau cristallin [28]. L'insertion des ions étrangers a lieu à une température supérieure à 1250°C.

Le silicate tricalcique peut contenir une série d'oxydes étrangers, par exemple MgO , Al_2O_3 , Fe_2O_3 , ZnO , TiO_2 ... La quantité d'incorporation dépend de la composition des matériaux de départ, de la température de combustion et du refroidissement. Parmi les ions

étrangers pouvant s'insérer dans le réseau cristallin, Mg^{2+} , Al^{3+} et Fe^{3+} sont les plus importants. En effet, les matières premières renferment des teneurs plus importantes de ces oxydes par rapport à ZnO ou TiO_2 . Les teneurs en ions insérés pour chacun de ces trois oxydes et les formes cristallines du C_3S ainsi stabilisées sont résumées dans le tableau 1.

Tableau 1 : Formes stabilisées du C_3S par l'insertion d'ions étrangers dans le réseau cristallin d'après Locher [29] et Woermann et al. [28].

Modifications stabilisées	Ions insérés en tant qu'oxyde (% massique à 1550 °C)		
	Fe_2O_3	Al_2O_3	MgO
T_1	0 à 0,9	0 à 0,45	0 à 0,55
T_2	0,9 à 1,1	0,45 à 1,0	0,55 à 1,45
T_3	-	-	-
M_1	-	-	1,45 à 2,0
M_2	-	-	-
M_3	-	-	-
R	-	-	-
Type d'insertion	$2 Fe^{3+}$ remplace $1 Ca^{2+}$ et $1 Si^{4+}$	Al^{3+} pour Ca^{2+} , Si^{4+} et une lacune octaédrique	$1 Mg^{2+}$ pour $1 Ca^{2+}$

Les proportions maximum d'oxydes insérés s'élèvent à 2,0 % pour MgO , 1,0 % pour Al_2O_3 et 1,1 % pour Fe_2O_3 . Cette plus forte insertion du magnésium est attribuée au fait que Mg^{2+} présente une charge électrique similaire et un rayon plus faible par rapport à Ca^{2+} contrairement à Al^{3+} et Fe^{3+} .

Lors de l'insertion, des défauts cristallins vont apparaître dans la structure cristalline du C_3S . Ces désordres ont une influence non négligeable sur les propriétés physiques et chimiques de l'alite. La résistance mécanique est par exemple améliorée par l'insertion de ces oxydes [27].

– *La bélite (β - C_2S)*

La teneur massique de la bélite varie de 15 à 30 % dans un ciment Portland. Cette phase connue sous le nom de silicate bicalcique C_2S (Ca_2SiO_4) existe sous quatre variétés allotropiques : α , α' , β et γ , lesquelles sont représentées figure 2. Dans le clinker, seule la forme β est présente. La maille des cristaux de β - C_2S est de symétrie monoclinique et cette variété est la seule qui possède des propriétés hydrauliques. Le silicate bicalcique contient, tout comme l'alite, des oxydes étrangers tels que MgO , Al_2O_3 et un peu de K_2O .

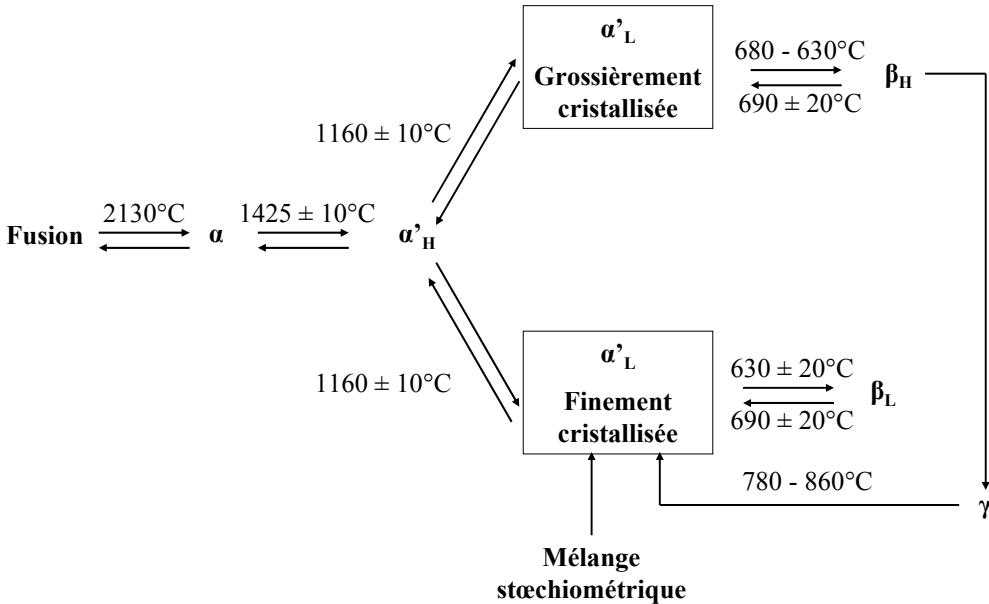


Figure 2 : Domaines de stabilité des différentes variétés du C₂S [30].

La formation de la bélite peut provenir :

- soit de la réaction d'une source de chaux avec une source de silice :



- soit de la décomposition de l'alite :



La teneur en chaux des matières premières joue donc un rôle primordial sur les conditions de formation du C₂S. En effet, une forte teneur en chaux favorise plutôt la formation du C₃S (3CaO.SiO₂). La bélite se rencontre fréquemment dans des nids créés par un manque local de CaO et, par conséquent, dus à une inhomogénéité du cru. Lors d'un refroidissement lent du clinker, la bélite entoure les cristaux d'alite. La phase fondue relativement pauvre en chaux prélève du CaO au C₃S engendrant ainsi un manteau de bélite sur l'alite.

La bélite joue un rôle dans le développement de la résistance mécanique à long terme. Elle atteint une résistance comparable à celle de l'alite mais beaucoup plus lentement.

– *La phase aluminate (C₃A)*

La phase aluminate est formée par l'aluminate tricalcique C₃A (Ca₃Al₂O₆) et est également connue sous le nom de cérite [31]. Sa teneur massique peut atteindre 15 % du clinker de ciment Portland. Ce composé se forme à une température supérieure à 800°C à partir de l'aluminate monocalcique CA (CaAl₂O₄) par un ajout continu de chaux. Lors du refroidissement du clinker, la phase fondue conduit à une forme cristalline stable à température ambiante. Le C₃A pur cristallise dans un réseau cubique et ne présente aucun polymorphisme connu [32].

Plusieurs oxydes peuvent s'insérer dans le C₃A, en particulier les oxydes alcalins, Na₂O et K₂O, mais aussi MgO, Fe₂O₃, SiO₂, TiO₂, Cr₂O₃ et ZnO. Les oxydes alcalins peuvent s'insérer jusqu'à 5 % massique et sont les seuls à provoquer une modification de la symétrie du réseau cristallin de cubique en orthorhombique puis en monoclinique. Les phases de

composition stœchiométrique $\text{Na}_2\text{O} \cdot 8\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ et $\text{K}_2\text{O} \cdot 8\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ sont connues [27]. Dans le tableau 2, la relation entre la quantité de Na_2O insérée et la structure cristalline du C_3A , ainsi que la composition de la phase correspondante, sont résumées.

Tableau 2 : Quantités insérées de Na_2O , structures du C_3A et compositions stœchiométriques de la phase $\text{Ca}_{9-\frac{x}{2}}\text{Na}_x[\text{Al}_6\text{O}_{18}]$ [33].

Na_2O insérés (% massique)	Structure du C_3A	$\text{Ca}_{9-\frac{x}{2}}\text{Na}_x[\text{Al}_6\text{O}_{18}]$
0 – 1,9	Cubique	0 – 0,50
1,9 – 3,7	Cubique + Orthorhombique	0,50 – 0,96
3,7 – 4,6	Orthorhombique	0,96 – 1,20
4,6 – 5,9	Monoclinique	1,20 – 1,48

La phase aluminate présente la plus forte réactivité des quatre phases du clinker et joue, de ce fait, un rôle essentiel dans la plasticité des systèmes cimentaires à jeune âge plus particulièrement.

– *La phase ferrialuminate (C_4AF)*

La phase ferrite est composée par le ferrialuminate tétracalcique C_4AF ($\text{Ca}_4\text{Al}_2\text{Fe}_2\text{O}_{10}$) et représente 5 à 15 % de la masse du ciment. Ce composé ne présente pas de composition stœchiométrique définie ; il s'agit d'une solution solide de formule générale $\text{C}_2(\text{A}_p,\text{F}_{1-p})$ avec une composition variable dont les principaux composés sont C_2F , C_6AF_2 , C_4AF , $\text{C}_6\text{A}_2\text{F}$ et C_2A [27, 34]. La composition de la phase ferrite dépend de la teneur en fer et en aluminium des matières premières, mais elle correspond souvent à peu près à la composition de C_4AF .

Comme pour toutes les phases du clinker, des ions étrangers peuvent s'insérer dans le C_4AF . L'insertion du magnésium, en particulier, est à l'origine de la couleur grise du ciment, le C_4AF pur étant de couleur verte.

La phase ferrite présente une réactivité équivalente à celle de la phase aluminate. Sa réactivité est d'autant plus faible que la teneur en Fe_2O_3 est grande.

2.1.3.2. Les sulfates de calcium

Les sulfates de calcium sont ajoutés au clinker dans le but de contrôler l'intensité des réactions d'hydratation initiales. Ils peuvent donc être considérés comme les premiers « adjuvants chimiques » utilisés pour contrôler la nature et les propriétés des produits d'hydratation. Le terme de gypse est souvent utilisé comme un terme qui englobe les différents sulfates de calcium ajoutés au ciment.

Il existe deux formes naturelles stables de sulfates de calcium : le sulfate de calcium anhydre, l'anhydrite, de formule chimique CaSO_4 , et le sulfate de calcium dihydrate, le gypse, de formule chimique $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$; et une forme de synthèse, l'hémihydrate, $\text{CaSO}_4 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$.

Le sulfate de calcium dihydrate cristallise dans le système monoclinique et ses cristaux se présentent sous des formes différentes selon les réactifs utilisés, les conditions expérimentales et les impuretés présentes dans le milieu [35]. Les deux principaux types de cristaux de gypse sont des cristaux aciculaires, présentant une forme d'aiguilles à section hexagonale plus ou moins aplatis, et des cristaux tabulaires d'aspect massif. Le premier type est caractéristique du gypse formé par l'hydratation des hémihydrates et des anhydrites solubles ; le deuxième type est dominant dans les ciments et bétons d'anhydrite. La forme des

cristaux de gypse peut avoir une influence déterminante sur les propriétés rhéologiques et mécaniques des bétons.

L'anhydrite naturelle ou anhydrite II (CaSO_4) cristallise dans le système orthorhombique. Elle apparaît sous la forme de cristaux blancs massifs [35]. Il existe aussi des variétés métastables non naturelles de l'anhydrite, appelée anhydrite III ou anhydrite soluble. Elles sont obtenues par une déshydratation poussée du gypse à une température comprise entre 150°C et 250°C. Elles ne sont pas rigoureusement anhydres et conservent le squelette structural du gypse dont elles sont issues [36, 37]. Au-dessus de 250°C, elles se transforment en anhydrite II. L'anhydrite soluble se réhydrate beaucoup plus facilement que l'anhydrite naturelle.

Il est possible que le sulfate de calcium hémihydrate, $\text{CaSO}_4 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$, soit présent dans le ciment. Il a pour origine la déshydratation du gypse pendant le processus de broyage du ciment à une température d'environ 80°C [38]. Il existe deux types d'hémihydrate : la variété α , cristallisée et dense, et la variété β , amorphe et poreuse. L'hémihydrate β se forme lors de la déshydratation du gypse sous pression de vapeur d'eau [28].

Lors du broyage du clinker de ciment Portland avec le gypse, une quantité non négligeable d'anhydrite et d'hémihydrate peut se former en fonction des conditions de production et entraîner des conséquences significatives sur la réactivité du ciment. La déshydratation du gypse augmente lorsque la température dans le broyeur est élevée et que le temps de séjour des matériaux y est prolongé. Quand l'humidité de l'air du broyeur diminue, la proportion de gypse déshydraté augmente. Enfin, une température d'entrée élevée des grains de matière à broyer limite la conversion du gypse en hémihydrate et en anhydrite.

2.1.3.3. Les phases mineures

Les phases mineures les plus souvent rencontrées dans le ciment Portland sont la chaux libre (CaO), la magnésie libre (MgO) et les oxydes alcalins (K_2O , Na_2O).

– *CaO et MgO libres*

Les clinkers de ciment Portland renferment souvent 1 à 2 % massique de chaux libre. Cette phase est indésirable dans le ciment, car son hydratation en $\text{Ca}(\text{OH})_2$ induit une augmentation de volume, laquelle entraîne des dommages au sein des ouvrages en béton. Plusieurs causes inhérentes au processus de fabrication peuvent expliquer la présence de CaO libre dans le clinker :

- un traitement insuffisant des matières premières qui restent alors grossières et inhomogènes,
- une calcination insuffisante, ce qui empêche le CaO de se lier à d'autres oxydes,
- un refroidissement trop lent qui autorise la décomposition du C_3S et du C_3A ,
- une teneur en chaux trop élevée dans les matières premières.

Les clinkers peuvent également contenir de la magnésie (MgO) libre. La norme EN 197 [21] autorise une teneur en MgO de 5 % massique maximum. Étant donné qu'environ 2,0 à 2,5 % massique de MgO peuvent être insérés en tant qu'oxydes étrangers dans les différentes phases du clinker, un ciment satisfaisant la norme pourra renfermer 2,5 à 3,0 % de

MgO libre. La magnésie peut se présenter soit à l'état vitreux lorsque la trempe a été forte, soit à l'état cristallisé. La magnésie cristalline présente une expansion volumique supérieure à celle de la chaux lors de son hydratation et est donc une phase mineure plutôt gênante. De plus, les dommages créés par la magnésie hydratée Mg(OH)₂ sont très insidieux, car ils ne peuvent être observés qu'après un an de mise en service.

– *Les alcalins (K₂O, Na₂O)*

Les alcalins proviennent des matières premières, en particulier de certains groupes argileux. Les alcalins solubles du ciment peuvent dépasser 1 % massique et la teneur en K₂O est en général plus élevée que celle en Na₂O.

Les alcalins solubles passants en solution sont dangereux pour les raisons suivantes :

- ils augmentent le retrait hydraulique,
- ils accélèrent la prise du liant,
- ils peuvent réagir avec certains granulats siliceux et provoquer des gonflements importants ; ce phénomène est appelé l'alcali-réaction ou réaction alcali-silice.

Les oxydes alcalins vont former des sulfates alcalins par association avec les sulfates présents dans les matières premières lors de la fusion partielle du mélange. Leur pourcentage peut être abaissé par une augmentation de la température ou de la durée de cuisson, ou encore par ajout d'un mélange de chlorure de calcium. Ils sont en général localisés à la surface des autres phases du clinker et vont ainsi passer en solution lors du mélange du ciment avec l'eau [22].

Le ciment Portland apparaît, de par sa composition, comme un matériau inorganique complexe, puisqu'il renferme une dizaine de phases différentes. Chacun de ces composés constitutifs va engendrer à son tour plusieurs produits d'hydratation lors de la réaction du ciment avec l'eau.

2.2. Hydratation du ciment Portland

L'hydratation du ciment réunit l'ensemble des réactions dans lesquelles l'eau se lie aux différents composés du ciment pour former des hydrates. Le ciment est un liant hydraulique, ce qui signifie que son hydratation peut avoir lieu indifféremment dans l'air ou dans l'eau. Cette propriété remarquable vient du fait que les hydrates sont quasiment insolubles dans l'eau.

L'hydratation du ciment provoque le durcissement de la pâte de ciment, suspension fluide ou plastique, laquelle va se transformer en un matériau solide et résistant. On peut alors parler d'une « pierre de ciment », véritable roche artificielle mais qui évolue dans le temps et suivant les conditions de température et d'humidité environnantes. Ce processus de durcissement se divise en deux étapes : la prise et le renforcement.

La formation des hydrates commence immédiatement après l'addition de l'eau dans le ciment. Un léger raidissement est alors observé, lequel va se renforcer au cours du temps. Lorsque ce raidissement atteint une certaine valeur, il y a prise du ciment. Le matériau n'a cependant pas encore de résistance mécanique et ne peut donc pas supporter de charges. Le début de prise correspond à une augmentation brusque de la viscosité accompagnée d'une élévation de température et dure généralement quelques heures. Lorsque la pâte cesse d'être

déformable et se transforme en un bloc rigide, c'est la fin de prise. La prise est dirigée chimiquement par l'hydratation de la phase aluminate en présence d'ions sulfate.

L'hydratation continue progressivement et permet le développement de la structure mécaniquement résistante du matériau. Le renforcement de la pierre de ciment est lié à la formation de produits capables de supporter des charges. L'évolution des caractéristiques physiques ou mécaniques, très rapide dans les heures qui suivent la prise, continue pendant plusieurs mois mais de plus en plus lentement. L'hydratation des silicates est chimiquement responsable du durcissement.

En raison de cet ensemble de propriétés, le ciment est un matériau idéal pour des applications dans le domaine de la construction.

Afin d'expliquer au mieux le processus d'hydratation du ciment Portland, les réactions d'hydratation de chacune des phases du clinker, prises une à une, sont d'abord expliquées. Les phénomènes physico-chimiques mis en jeu et les différents hydrates formés au cours de l'hydratation d'un ciment sont ensuite rigoureusement décrits.

2.2.1. Hydratation des phases du clinker

Les quatre phases du clinker présentent des réactivités très différentes lors de leur hydratation comme l'indiquent les valeurs d'enthalpie d'hydratation réunies dans le tableau 3.

Tableau 3 : Enthalpies d'hydratation des phases du clinker [24].

Composé	Enthalpie d'hydratation molaire (kJ/mol)	Enthalpie d'hydratation massique (J/g)
C ₃ S	-130	-569
C ₂ S	-45	-261
C ₃ A	-242	-896
C ₄ AF	-208	-428

Chacune des phases du clinker mène à des produits d'hydratation spécifiques au cours de différentes réactions chimiques. Les mécanismes d'hydratation des quatre phases du clinker de ciment Portland (C₃S, C₂S, C₃A et C₄AF) sont successivement décrits ci-après.

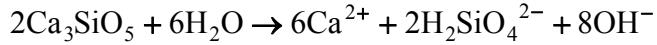
2.2.1.1. Hydratation des silicates tri- et bicalcique

Les réactions d'hydratation du C₃S et du C₂S sont similaires. Les mêmes produits d'hydratation sont formés, toutefois, l'hydratation du C₃S est beaucoup plus rapide que celle du C₂S.

Le processus d'hydratation du C₃S a la particularité de se dérouler selon une cinétique variable. Ces variations se matérialisent lors du suivi du dégagement de chaleur et permettent de distinguer cinq périodes successives [24] : période de pré-induction, période d'induction, période d'accélération, période de décélération et période de renforcement.

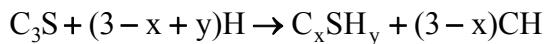
– Période de pré-induction

Lorsque le C₃S est mélangé à l'eau, le processus d'hydrolyse s'initie et le cristal se dissout superficiellement en libérant les ions calcium Ca²⁺, hydroxyle OH⁻ et silicate H₂SiO₄²⁻ dans la solution selon l'équation 4. Cette réaction, rapide et contrôlée chimiquement, entraîne l'augmentation du pH et des concentrations ioniques dans la solution interstitielle.



Équation 4

Simultanément à la dissolution, il y a formation des silicates de calcium hydratés pauvres en chaux, appelés phases C-S-H, et de compositions variables. Parallèlement, de l'hydroxyde de calcium $\text{Ca}(\text{OH})_2$, ou portlandite, est libéré dans la phase aqueuse sous forme ionique. L'équation 5 décrit l'ensemble de cette réaction chimique.



Équation 5

Les C-S-H sont des composés non stœchiométriques, dans lesquels la valeur du rapport CaO/SiO_2 varie de $2/3$ à 3 . En général, plus le rapport E/C est élevé, plus les C-S-H sont pauvres en chaux [24]. Ils sont faiblement cristallisés, à mi chemin entre les gels et les cristaux, et amorphes aux rayons X. Une baisse de la cristallinité avec le rapport E/C est repertoriée [26].

Les C-S-H se formeraient d'abord de façon topochimique [39] à la frontière entre la surface des grains et l'eau des pores. CaO étant beaucoup plus soluble que SiO_2 , la dissolution du C_3S est incongruente et conduit à la substitution des ions Ca^{2+} par des protons dans le réseau cristallin. Une couche d'hydratation sous forme de gel non cristallisé croît ainsi progressivement à la surface des grains et gêne la diffusion de l'eau et des ions entre le C_3S anhydre et la solution interstitielle.

Les C-S-H se forment peu après au sein de la solution. La concentration en ions silicate atteint un maximum très rapidement après le début de l'hydratation, lequel correspond au moment où la vitesse de précipitation des C-S-H devient plus grande que la vitesse de dissolution du C_3S . Durant cette période, une compétition s'établit entre la germination des C-S-H et de $\text{Ca}(\text{OH})_2$. Tant que la concentration en ions silicate dépasse une certaine valeur, la phase C-S-H l'emporte.

– Période d'induction

L'élévation du pH en présence d'ions Ca^{2+} ralentit la vitesse de dissolution par sursaturation de la solution par rapport à la portlandite. La couche de C-S-H qui recouvre les grains anhydres contribue également à ce ralentissement. Le dégagement de chaleur qui accompagne les processus d'hydratation en cours est alors minimum.

Les réactions précédentes de dissolution et de précipitation se poursuivent pendant quelques heures mais avec des vitesses et des quantités de produit fortement diminuées et contrôlées par le seul processus de nucléation. La quantité de C-S-H formée est très faible, ainsi que la consommation en eau. La pâte reste fluide et donc maniable. En raison de ces différentes caractéristiques, la période d'induction est couramment appelée période dormante.

Lorsque le taux de sursaturation par rapport à la portlandite atteint une valeur limite, celle-ci précipite. Les concentrations en ions Ca^{2+} et OH^- chutent alors brusquement et les réactions de dissolution s'accélèrent déclenchant une nouvelle précipitation des C-S-H.

– Période d'accélération

Le flux thermique augmente consécutivement aux réactions auparavant en sommeil qui reprennent de la vitesse. Les cinétiques de réaction sont à nouveau contrôlées chimiquement. Les hydrates se forment abondamment en consommant de l'eau. La pâte acquiert peu à peu de la consistance. C'est le phénomène de prise qui est alors observé.

La transformation des silicates de calcium en C-S-H a lieu par polymérisation progressive des anions silicate isolés dans le C_3S . À partir des anions monomériques SiO_4^{2-} ,

un dimère se forme d'abord, conformément à la figure 3, puis une véritable structure polymérique de silicate se constitue par la poursuite de ce processus [34].

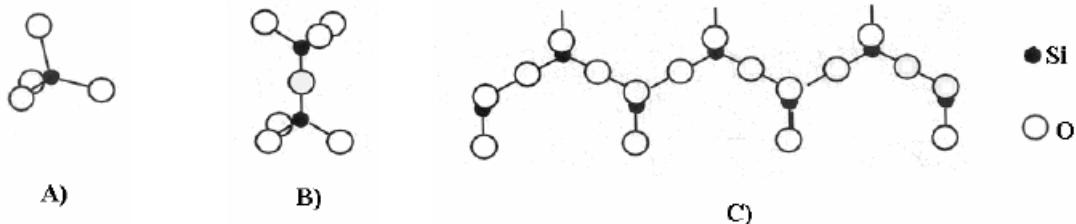


Figure 3 : A) Monomère d'anion de silicate de structure tétraédrique, B) Dimère, C) Squelette de silicate polymérique [24].

– *Période de décélération*

Après une dizaine d'heures, la couche de C-S-H qui recouvre les grains de C₃S atteint une épaisseur suffisante pour ralentir la diffusion des espèces ioniques et des molécules d'eau. La réaction d'hydratation se poursuit alors de plus en plus lentement en passant d'une cinétique contrôlée chimiquement à une cinétique contrôlée par la diffusion.

Des paquets de C-S-H sous la forme de courtes fibres de 300 nm sont observés [27]. Ces fibres ont la propriété de se souder entre elles par des ponts ions calcium ou des ponts hydrogène très solides. Ces fibres et les cristaux de portlandite remplissent les espaces intergranulaires. La résistance mécanique au jeune âge se développe. Le matériau se densifie et devient alors solide.

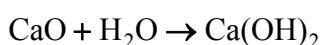
– *Période de renforcement*

Après 7 jours d'hydratation, les C-S-H deviennent de longues fibres de 1,5 µm, lesquelles vont s'entremêler [27]. Ce mécanisme est à l'origine du développement de la résistance mécanique à long terme de la pâte de ciment durci.

Tant qu'il subsiste de l'eau dans les pores capillaires de la pâte de ciment durcie, l'hydratation se poursuit. L'hydratation totale n'est atteinte qu'asymptotiquement après plusieurs années.

Le gel de C-S-H représente plus de 50 % du ciment hydraté [40]. Sa morphologie est très variable et dépend des conditions de concentration et de pH dans la pâte de ciment. Diamond [41] a défini quatre types de C-S-H en fonction de leur morphologie. Le C-S-H (I), fibreux, et le C-S-H (II), en nids d'abeille, se forment au début de l'hydratation dans l'espace intergranulaire. Le C-S-H (III) est en forme de grains et le C-S-H (IV) est un matériau compact qui occupe l'espace des grains anhydres d'origine. Ces deux derniers types sont des hydrates qui n'apparaissent que lors de l'hydratation à long terme.

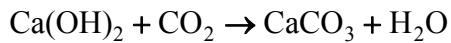
La portlandite CH se présente sous la forme d'un empilement de larges cristaux hexagonaux de quelques micromètres de diamètre. Elle peut provenir également de l'hydratation de la chaux libre (équation 6).



Équation 6

La portlandite est l'élément faible du ciment Portland durci pour les raisons suivantes :

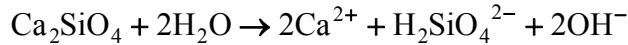
- elle est soluble dans l'eau pure et dans les acides,
- elle peut se carbonater selon l'équation 7 et la diminution du pH qui en résulte entraîne une dépassivation partielle des armatures dans le béton armé :



Équation 7

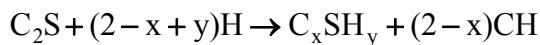
Le silicate bicalcique C₂S suit le même processus d'hydratation que celui du C₃S. Les produits d'hydratation sont également les phases C-S-H et la portlandite CH. Les réactions d'hydratation sont aussi exothermiques, mais se produisent à des vitesses beaucoup plus faibles que pour le C₃S.

L'hydrolyse du C₂S, décrite par l'équation 8, conduit à une libération de portlandite dans la phase aqueuse plus faible du fait que cette phase minérale renferme moins de chaux que le C₃S.



Équation 8

La réaction de formation des silicates de calcium hydratés à partir du C₂S est représentée par l'équation 9.



Équation 9

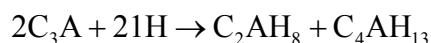
2.2.1.2. Hydratation de l'aluminate tricalcique

Bien que la teneur en C₃A soit relativement modérée, sa présence influence significativement les réactions d'hydratation du ciment. En effet, l'aluminate tricalcique C₃A est le minéral dont la réactivité est la plus importante avec l'eau. C'est pourquoi cette phase et ses produits d'hydratation jouent un rôle important dans le processus d'hydratation initial. L'hydratation de la phase aluminate est fortement exothermique et la vitesse de réaction est très grande. Le C₃A présente la plus grande enthalpie d'hydratation de tous les minéraux du clinker (voir tableau 3).

En fonction de la présence ou non de sulfates de calcium, les réactions d'hydratation du C₃A sont très différentes.

– *Hydratation en l'absence de sulfate*

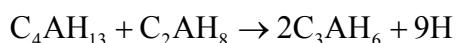
Lorsque le C₃A est mis en présence d'eau, une réaction autocatalytique accélérée [39] se produit et conduit à la formation d'aluminates de calcium hydratés (C-A-H). Ce processus s'accompagne d'un fort dégagement de chaleur et aboutit aux composés métastables C₂AH₈ et C₄AH₁₃ selon l'équation 10.



Équation 10

Ces hydrates apparaissent sous la forme de minces plaques hexagonales dont la structure en feuillet peut contenir une importante teneur en eau [42]. Ces cristaux remplissent très vite l'espace poreux et leur formation est si rapide qu'elle mène à une prise immédiate et irréversible du liant. La présence de sulfate de calcium dans le ciment permet de réguler l'hydratation du C₃A et d'éviter ce phénomène.

A partir des plaques minces de C-A-H, des cristaux cubiques C₃AH₆ compacts se forment après plusieurs jours ou plusieurs semaines d'hydratation (équation 11) [27].



Équation 11

– Hydratation en présence de sulfate

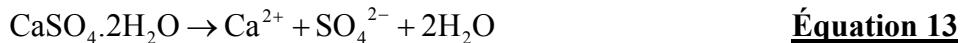
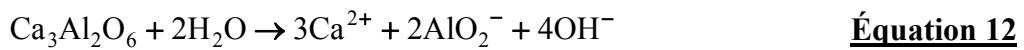
L'apparition successive des différentes phases de l'hydratation du C₃A en présence de sulfate a fait l'objet de plusieurs études faisant intervenir une large variété de techniques expérimentales [43 - 45].

En présence d'ions sulfate, l'hydratation du C₃A se produit selon une réaction lente à cinétique variable similaire à celle observée pour le C₃S. Les quatre étapes réactionnelles (phase initiale, phase de réaction lente, épuisement du gypse et réaction à long terme) sont cependant plus longues dans le cas de l'aluminate. La variation des vitesses de réaction permet d'identifier plusieurs phases dans le déroulement de l'hydratation du C₃A en présence de sulfate de calcium.

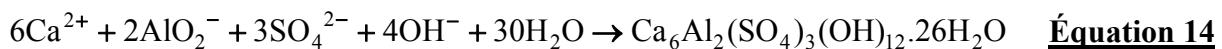
Les différentes équations-bilans de réactions présentées ci-dessous font intervenir le sulfate de calcium dihydrate mais sont également possibles en présence de sulfate de calcium hémihydrate et anhydre.

– Phase initiale

Mélangés à l'eau, le C₃A et le gypse se dissolvent rapidement, selon l'équation 12 et l'équation 13 :



Cette réaction exothermique (équation 12) conduit à la formation d'une solution très saturée par rapport aux hydrates. Les ions se combinent à température ambiante quasi-instantanément (équation 14) en formant des cristaux de trisulfoaluminate de calcium hydraté, plus connu sous le nom d'ettringite [42, 46].



La stabilité et la morphologie de l'ettringite sont dépendantes du pH de la solution contenue dans les pores [39], car les ions OH⁻ sont fondamentalement impliqués dans la construction des cristaux d'ettringite. Celle-ci est stable à 25°C entre les valeurs de pH de 10,4 à 12,5. A pH plus bas, l'ettringite ne peut plus se former en raison de la faible concentration en ions OH⁻.

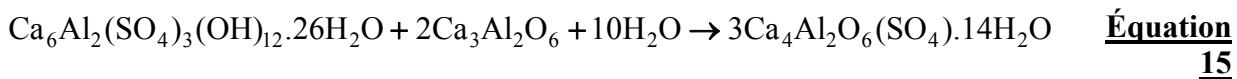
Des ettringites de carbonate et d'hydroxyde sont également connues [47, 48]. L'ensemble des composés de type ettringite sont réunis sous l'appellation commune « phases AFt », dont une définition sera donnée dans le paragraphe 2.2.1.3.

– Phase de réaction lente

L'aluminate tricalcique entre dans une phase dormante, similaire à celle du C₃S, au cours de laquelle l'ettringite continue de se former à faible vitesse. L'ettringite formée à la surface de la phase aluminate constitue une couche d'hydrates qui gêne le transport de l'eau et des ions sulfate bien plus fortement que la couche de C-A-H hexagonal et métastable qui se forme en l'absence de sulfate. L'hydratation continue lentement par un processus de diffusion. Sous la contrainte de cristallisation, la couche d'ettringite se fend, mais elle se referme par de l'ettringite néoformée.

– Épuisement du gypse

Après 8 à 24 heures d'hydratation, le gypse est totalement consommé par la formation de l'ettringite qui demande 3 moles de sulfate de calcium pour une mole de C₃A. La concentration en ions sulfate chute dans la solution aqueuse interstitielle, laquelle devient alors sous-saturée par rapport à l'ettringite. Cette dernière va alors se dissoudre pour servir de nouvelle source de sulfate et former avec l'aluminate anhydre un nouveau composé, le monosulfoaluminate de calcium hydraté ou « phases AFm » (voir paragraphe 2.2.1.3), communément appelé monosulfate et présenté dans l'équation 15 :



Cette réaction consomme 2 moles de C₃A par mole d'ettringite ; elle provoque donc une dissolution rapide du C₃A excédentaire.

D'après Gartner et al. [42], l'aluminate hydraté C₄AH₁₃ serait d'abord formé lors de la disparition du gypse, puis réagirait avec l'ettringite pour former le monosulfate.

La conversion totale de l'ettringite en monosulfate à 25°C s'effectue en 8 à 11 jours [49, 50]. Le monosulfoaluminate cristallise comme Ca(OH)₂ en minces cristaux hexagonaux qui vont progressivement remplir l'espace poreux.

– Réaction à long terme

Les produits finaux de la réaction d'hydratation du C₃A en présence de sulfate dépendent des proportions des produits initiaux. Il s'agit en général d'un mélange de monosulfate et d'un aluminate de calcium très hydraté C₄AH₁₉ [42], ou d'une solution solide du même type dans laquelle des ions OH⁻ sont substitués par des ions SO₄²⁻. Bien qu'importants par leur formation au début de l'hydratation, les sulfoaluminates ne représentent qu'environ 10% du système hydraté. Ils se forment aussi bien à partir du C₃A que du C₄AF.

2.2.1.3. Hydratation du ferrialuminate tétracalcique

L'hydratation du C₄AF, comme celle du C₃A, conduit à des produits d'hydratation différents selon qu'elle a lieu ou non en présence d'ions sulfate.

L'hydratation de la phase ferrite n'est pas encore complètement clarifiée. Elle est décrite différemment selon les auteurs [20, 24, 51, 52].

Dans des conditions expérimentales analogues, l'hydratation du C₄AF se déroule d'une façon similaire à celle du C₃A [53], mais cependant plus lentement [34]. Le C₄AF pur réagit rapidement avec l'eau, alors qu'il devient relativement inerte dans le ciment [27].

La réactivité de la phase ferrite dépend du rapport Al/Fe. Plus la teneur en fer est élevée, plus la réactivité est faible [1, 26, 54, 55]. Les ciments riches en C₄AF sont donc particulièrement résistants aux sulfates. La vitesse d'hydratation du C₄AF est influencée par la présence de chaux et de sulfate de calcium dans le milieu réactionnel [34].

– *Hydratation en l'absence de sulfate*

En l'absence de sulfate de calcium, le C₄AF réagit avec l'eau pour former d'abord des hydrates de ferrialuminate de calcium métastables : C₄(A,F)H₁₃ et C₂(A,F)H₈ (équation 16) ou C₂(A,F) (équation 17). Ces hydrates se transforment ensuite en un composé hydraté stable

thermodynamiquement $C_3(A,F)H_6$ (équation 18 et équation 19). La morphologie de cet hydrate est soit cubique [39] soit lamellaire [27] selon les auteurs.



Équation 16

Ou



Équation 17



Équation 18

Ou



Équation 19

– *Hydratation en présence de sulfate*

En présence de sulfate de calcium, l'hydratation du C_4AF est ralentie et conduit à la formation de sulfoaluminates et sulfoferrates de calcium hydratés similaires à ceux produits par le C_3A .

Dans un premier temps, l'hydratation du C_4AF avec des sulfates de calcium produit, selon l'équation 20, une ettringite de fer $C_3(A,F).3\bar{CS}.H_{32}$ en forme de courts cristaux prismatiques. Lorsque l'offre en sulfate diminue, cette ettringite réagit, dans un deuxième temps, avec le C_4AF restant et se transforme, selon l'équation 21, en monosulfoferrialuminate de calcium $C_3(A,F).\bar{CS}.H_{12}$. Simultanément à ces deux réactions, des hydroxydes de fer et d'aluminium $(A,F)H_3$ amorphes sont produits [20].



Équation 20



Équation 21

Dans la littérature internationale, les produits d'hydratation du C_4AF en présence de sulfate de calcium sont désignés par phase AFt ($Al_2O_3-Fe_2O_3$ -tri) pour le trisulfate et phase AFm ($Al_2O_3-Fe_2O_3$ -mono) pour le monosulfate.

La forme sous laquelle le fer apparaît dans les produits d'hydratation n'est pas encore complètement expliquée. Les phases AFt et AFm seraient des solutions solides dans lesquelles Fe^{3+} pourrait être largement substitué par Al^{3+} dans la structure cristalline [56 - 59].

Stark et al. [60, 61] ont travaillé sur l'hydratation du C_4AF en présence de gypse et n'ont observé aucune ettringite de fer. De l'ettringite d'aluminium pure accompagnée d'hydroxyde de fer s'était uniquement formée. Ils ont proposé un modèle pour expliquer ce résultat ainsi que la faible réactivité du C_4AF . L'aluminium présent à la surface des grains de C_4AF passe dans la solution et réagit avec le sulfate de calcium pour former de l'ettringite. Les grains de C_4AF deviennent pauvres en aluminium et, par conséquent, riches en fer. Leur réactivité devient alors très faible. L'appauvrissement en aluminium se produit relativement lentement par rapport à la dissolution de la source de sulfate. Du gypse secondaire précipite alors. Ce gypse disparaît une fois que du sulfate est à nouveau nécessaire pour former de l'ettringite sans fer, laquelle se transforme plus tard en monosulfate et en gypse.

Les phases du clinker réagissent avec l'eau selon des cinétiques différentes et conduisent à plusieurs réactions d'hydratation. Dans une pâte de ciment Portland, toutes ces réactions ont lieu et interagissent entre elles.

2.2.2. Hydratation du ciment Portland ordinaire

La réaction d'hydratation du ciment Portland est une combinaison des réactions d'hydratation des principaux constituants du clinker. Les phases successives du phénomène sont donc celles qui ont été présentées pour les phases pures. Elles sont cependant plus complexes du fait des interactions chimiques et thermiques qui se produisent entre les différents composés.

Le processus d'hydratation du ciment Portland peut être suivi à l'aide d'un thermogramme représentant la chaleur dégagée par le système réactionnel en fonction du temps. Une représentation est proposée figure 4. Elle permet d'identifier cinq périodes, selon les variations du flux de chaleur, lesquelles sont similaires à celles observées lors de l'hydratation du C₃S. Les cinq périodes de l'hydratation d'un ciment Portland sont la pré-induction, l'induction, l'accélération, la décélération et le renforcement.

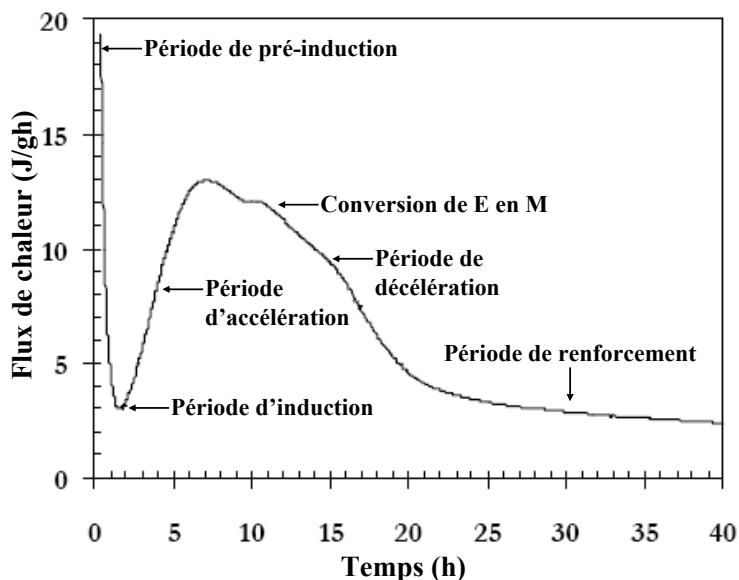


Figure 4 : Thermogramme de l'hydratation d'un ciment Portland [22] montrant les cinq périodes du processus (E = ettringite, M = monosulfate).

Une pâte de ciment Portland en cours d'hydratation est un système solide/liquide. Les concentrations ioniques au sein de la phase aqueuse évoluent au cours du temps et gouvernent, en partie, la précipitation des hydrates. L'analyse de la solution interstitielle d'une pâte de ciment a été développée par Longuet et al. [62] dès 1974. La figure 5 montre un modèle, issu de la littérature, de la composition de la solution interstitielle de deux ciments Portland.

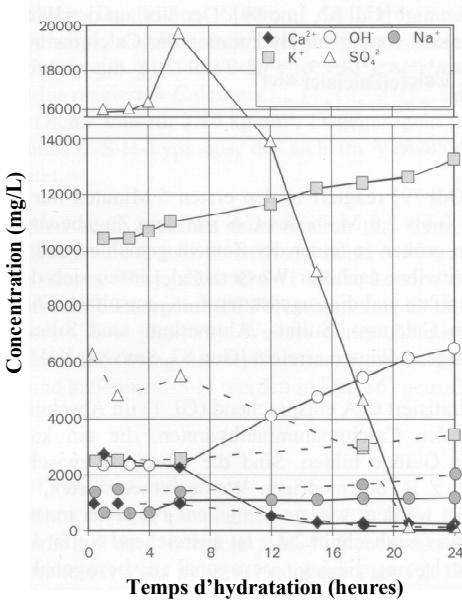


Figure 5 : Composition de la solution des pores pour deux ciments Portland : trait plein [63], trait pointillé [64, 65].

Dans ce qui suit, les périodes successives de l'hydratation d'un ciment Portland sont expliquées.

2.2.2.1. Période de pré-induction (0 à 15 minutes)

Dès que le ciment entre en contact avec l'eau, les composés facilement solubles, tels que les sulfates alcalins Na_2SO_4 , K_2SO_4 et la chaux libre CaO , se dissolvent complètement dans l'eau de malaxage. Les sulfates de calcium $\text{CaSO}_4 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ se dissolvent jusqu'à saturation [66]. La phase aqueuse devient ainsi concentrée en ions Na^+ , K^+ , Ca^{2+} , SO_4^{2-} et OH^- . Ces processus de mise en solution sont très rapides et exothermiques, ils s'accompagnent d'un dégagement de chaleur important.

Simultanément, les surfaces les plus réactives des particules de ciment, contenant du silicate tricalcique C_3S et de l'aluminate tricalcique C_3A , sont hydrolysées. Des ions Ca^{2+} et OH^- sont encore libérés dans l'eau interstitielle ce qui augmente d'autant plus les concentrations de ces espèces ioniques. L'augmentation consécutive du pH favorise la solubilisation des ions silicate $\text{H}_2\text{SiO}_4^{2-}$ et aluminate $\text{Al}(\text{OH})_4^-$. Cependant, les concentrations de ces composés restent inférieures de plusieurs ordres de grandeurs à celles des ions Na^+ , K^+ , Ca^{2+} , SO_4^{2-} et OH^- [20]. Les concentrations ioniques maximales de ces différents composés sont atteintes dans les cinq premières minutes [26, 64, 65, 67].

Les premiers produits d'hydratation commencent à se former. Leur nucléation se produit soit de façon homogène au sein de la phase liquide, soit de façon hétérogène à l'interface solide-solution [68]. La principale phase hydratée produite au cours de cette période est l'ettringite primaire, sous forme de courts cristaux prismatiques finement cristallisés. Elle précipite autour des surfaces contenant du C_3A . La quantité de C_3A convertie en ettringite pendant la période de pré-induction varie selon les ciments et se situe entre 5 et 25 % [1]. Une petite quantité (environ 1,5 % massique) de C-S-H est également formée autour des grains contenant du C_3S [34, 69]. Tant que le rapport CaO/SiO_2 de l'hydrate formé est inférieur à celui du C_3S , il y a encore une augmentation des concentrations en Ca^{2+} et OH^- dans le liquide interstitiel [1].

Dans la dernière étape de la période de pré-induction, une fine couche de produits d'hydratation intermédiaires et amorphes recouvre complètement les particules de ciment. En raison de la réactivité des phases du clinker (tableau 3), celle-ci est constituée en grande partie d'aluminate [70, 71]. Le gel recouvrant les particules de ciment est composé d'environ 30 à 60 % d'aluminate de calcium et de quelques pourcents de silicate de calcium. Cette barrière protectrice gêne la diffusion des espèces réactives entre le produit anhydre et la solution environnante d'autant plus qu'elle est pauvre en chaux. Par conséquent, les vitesses de réaction sont ralenties et le système entre dans une période de latence. Le flux de chaleur diminue radicalement.

2.2.2.2. Période d'induction (15 minutes à 4 heures)

Après la période de pré-induction, le système eau-ciment entre dans la période d'induction. Cette période est identifiée par un flux de chaleur très faible et peut durer une à quatre heures.

La couche de produit d'hydratation qui recouvre la surface des grains de ciment gêne l'accès de l'eau et des espèces ioniques réactives au ciment anhydre. La formation de cette couche a été prouvée par Möser [72] lors d'observations au MEB environnemental ; son épaisseur s'élève à 20-30 nm. Les phases du ciment sont quasiment isolées de la solution interstitielle. Les processus chimiques initiés pendant la période précédente, notamment la dissolution des composés anhydres, sont ralentis d'une façon significative mais continuent néanmoins selon un régime de diffusion. Le flux de chaleur non nul et les changements de conductivité électrique [73, 74] mettent en évidence la lente progression de l'hydratation.

Plusieurs processus physico-chimiques contribuent à l'évolution de la pâte de ciment [20, 70].

L'ettringite continue à se former au sein de la solution et à l'interface solide-liquide [68]. Cette réaction consomme les ions sulfate présents dans la solution interstitielle, lesquels sont instantanément renouvelés par dissolution des sulfates de calcium [1]. La concentration en ions SO_4^{2-} dans la solution des pores reste par conséquent constante au cours de cette période. Par ailleurs, l'ettringite primaire finement cristallisée, formée au cours de la période de pré-induction, se dissout et recristallise en une ettringite secondaire mieux cristallisée [75]. Enfin, la longueur de ces cristaux augmente légèrement [68].

Le C_3S continue à s'hydrater sous la forme d'un gel de C-S-H lequel va recouvrir progressivement la couche d'hydrate initiale riche en aluminate [68]. La barrière protectrice de produits d'hydratation qui recouvre les grains de ciment s'épaissit [22] ce qui contribue à l'augmentation de la pression osmotique et de la pression mécanique au sein de cette couche. Möser [72] a signalé une fissuration de la barrière protectrice dès 30 minutes d'hydratation. Les hydrates formés au cours de la période d'induction permettent la cicatrisation de la couche d'hydratation et le maintien de l'isolation du ciment anhydre de la phase aqueuse.

La formation de C-S-H est toujours accompagnée d'une libération d'ions Ca^{2+} et OH^- dans la phase aqueuse. Les concentrations de ces espèces ioniques atteignent leur maximum au cours de cette période sans pour autant former de la portlandite. Il faut noter que la concentration en ions Ca^{2+} dépasse nettement la concentration de saturation par rapport à la portlandite dans l'eau qui s'élève à 600 mg de Ca^{2+}/L [39]. Les données présentées à la figure 5 indiquent des concentrations en calcium de l'ordre de 1 000 à 2 500 mg/L. D'après Locher et al. [76], cette forte concentration est atteinte pour neutraliser la concentration en SO_4^{2-} et grâce à la concentration relativement faible en ions OH^- .

Bien que l'hydratation se poursuive au cours de cette période, celle-ci est souvent appelée période dormante en raison de l'absence de dégagement de chaleur.

2.2.2.3. Période d'accélération (4 à 8 heures)

À la fin de la période d'induction, le dégagement de chaleur de la pâte de ciment augmente fortement. Cela traduit la reprise intense des différentes réactions d'hydratation du ciment anhydre. Plusieurs processus physico-chimiques sont responsables de cette accélération soudaine [20, 76, 77].

La couche d'hydrate protectrice subit des perturbations dues à l'évolution des hydrates soit dans leur composition soit dans leur structure. Les variations de la composition concernent surtout le calcium qui peut être hydrolysé du gel pour passer en solution ou consommé sur la face intérieure de la couche, au niveau du front de réaction, pour former de nouveaux hydrates [75]. Cette modification de l'intégrité de la couche favorise la nucléation et la croissance des phases C-S-H en exposant du C₃S non hydraté [78].

La combinaison des pressions osmotiques et mécaniques crée des contraintes au sein de la couche de produit d'hydratation lesquelles vont conduire à sa rupture [68]. En effet, les phases aluminaux présentes à la surface des grains anhydres consomment de grandes quantités d'eau (équation 14 et équation 20) pour s'hydrater. Des variations de volumes conséquentes sont donc imposées sur la surface interne de la barrière, lesquelles impliquent une forte pression mécanique vers l'extérieur de la couche de gel et entraînent la formation de fissures.

Des portions de ciment anhydre se retrouvent donc à nouveau en contact avec l'eau interstitielle ; les processus de solubilisation-précipitation reprennent intensément. Le C₃A, et dans une plus faible mesure, le C₄AF, réagissent avec les ions sulfate pour former les phases AFt (ettringite). Les sulfates de calcium étant complètement dissous [75, 39], la concentration en sulfates diminue rapidement dans la solution interstitielle. Ces anions doivent être remplacés par des ions OH⁻ pour le maintien de l'électroneutralité. Ce besoin en ions OH⁻ est comblé par la reprise de l'hydratation du C₃S et le début de celle du C₂S [79]. Le pH augmente jusqu'à ce que la portlandite précipite brusquement du fait de l'appauvrissement de la solution en ions silicate. La concentration en Ca²⁺ est alors fortement diminuée dans la suite de l'hydratation [76]. Tous ces équilibres de précipitation et de dissolution sont couplés les uns aux autres. Ils exercent un effet catalytique sur l'ensemble du processus d'hydratation au cours de la période d'accélération [68].

2.2.2.4. Période de décélération (8 à 24 heures)

Cette période est caractérisée par une nouvelle diminution progressive des vitesses d'hydratation. Les réactions précédemment décrites ralentissent en raison des nombreux produits d'hydratation qui font passer les cinétiques dans un régime de diffusion, mais aussi à cause de l'épuisement progressif des phases du clinker encore intactes.

Les phases C-S-H et la portlandite sont produites en continu par l'hydratation du C₃S et du C₂S.

La concentration en sulfate dans la solution interstitielle ne suffit plus pour la formation d'ettringite ; celle-ci est alors convertie en monosulfate par réaction avec le C₃A restant (équation 15). Cette transformation est identifiée par un épaulement dans la partie descendante du suivi du dégagement de chaleur [22, 75] (voir figure 4). Un processus

similaire se met en place pour le C₄AF mettant en œuvre la conversion des phases AFt en phases AFm (équation 21).

La phase aqueuse s'appauvrit progressivement en ions Ca²⁺ et s'enrichit en ions Na⁺, K⁺ et OH⁻. Au final, la solution des pores contient majoritairement des hydroxydes d'acalins dissous et son pH s'élève à une valeur comprise entre 13 et 14 [80].

2.2.2.5. Période de renforcement (1 à 28 jours)

Les réactions d'hydratation se poursuivent tant qu'il subsiste de l'eau. Lorsque l'eau contenue dans les pores est épuisée, une partie de l'eau des hydrates déjà formés est alors consommée. Ce processus est à l'origine de l'auto-dessication de la matrice cimentaire.

Par conséquent, la poursuite des réactions d'hydratation à long terme est intimement liée au rapport E/C. Pour des rapports E/C suffisamment élevés, l'hydratation continue jusqu'à ce que le ciment ait été entièrement consommé. Cependant, les particules de ciment les plus grossières laissent des résidus non hydratés dans la pâte. Pour de faibles rapports E/C, l'hydratation peut s'interrompre en raison du manque d'eau [1].

Complètement hydratée, la pierre de ciment consiste principalement en un mélange de C-S-H et de portlandite [76].

L'ensemble des processus chimiques de l'hydratation d'un ciment Portland transforme progressivement un système fluide en un système solide. La prise du ciment intervient après les périodes de pré-induction et d'induction. Ces deux phases de l'hydratation sont donc celles qui concernent la problématique de ce travail de recherche. L'aluminate tricalcique et les sulfates de calcium sont les réactifs minéraux qui gouvernent principalement le déroulement de cette période. Leurs produits d'hydratation sont directement impliqués dans l'établissement de la période dormante, laquelle garantit le maintien du système dans sa forme fluide pendant plusieurs heures. L'interaction de ces différentes phases minérales avec les adjuvants organiques sont donc à considérer attentivement lors des changements de consistance causés par une incompatibilité.

2.3. Rhéologie des pâtes et des mortiers de ciment

Les pâtes et les mortiers de ciment sont abordés ici du point de vue de la rhéologie, c'est-à-dire de leurs capacités à s'écouler. Pour cela, la notion d'ouvrabilité et les besoins de la caractérisation rhéologique des matériaux cimentaires sont expliqués, les notions fondamentales de l'écoulement de la matière sont ensuite présentées et enfin l'influence des réactions d'hydratation sur la rhéologie des pâtes de ciment est abordée.

2.3.1. La notion d'ouvrabilité

L'ouvrabilité est la propriété du béton fraîchement mélangé qui caractérise la facilité avec laquelle il peut être malaxé et mis en place, ainsi que l'homogénéité de sa consolidation et la qualité finale de l'ouvrage au moment du décoffrage [81]. Elle détermine la capacité du béton à être transporté, pompé et mis en place. Elle informe également sur sa fluidité, sa consistance, sa stabilité et sa tendance à la ségrégation [22].

Toutes ces notions sont largement utilisées dans l'industrie du béton. Elles reposent cependant sur des observations qui peuvent contenir une bonne part de subjectivité et différer d'un expérimentateur à l'autre.

Des essais normalisés d'évaluation de l'ouvrabilité ont été développés afin de caractériser et classifier les différents types de mélanges cimentaires. Ils entrent dans le domaine d'application de la rhéologie : « la science de la déformation et de l'écoulement de la matière » [82]. Cependant, ces méthodes sont le plus souvent qualitatives et ne représentent que partiellement les propriétés intrinsèques du matériau. C'est pourquoi la rhéométrie des pâtes, mortiers et bétons gagne en importance afin de fournir aux professionnels du béton des données plus complètes sur les propriétés d'écoulement du matériau frais.

2.3.2. Les propriétés d'écoulement des matériaux cimentaires

Les fluides peuvent être classés en différentes catégories selon leurs propriétés d'écoulement. Les principaux types de fluides connus et leurs lois d'écoulement associées sont présentés ci-dessous. Ensuite, le cas particulier des pâtes et mortiers de ciment est abordé.

2.3.2.1. Les différents types d'écoulement de la matière

Les propriétés rhéologiques des différents fluides sont définies selon l'allure de leur courbe d'écoulement, ou rhéogramme, qui représente l'évolution de la contrainte de cisaillement τ en fonction de la vitesse de cisaillement $\dot{\gamma}$. Les différents écoulements sont réunis à la figure 6.

La contrainte de cisaillement représente la résistance que la substance oppose au mouvement de cisaillement et à la dimension d'une pression. La vitesse de cisaillement est la variation de la vitesse du mouvement à l'intérieur de l'échantillon et s'exprime en s^{-1} .

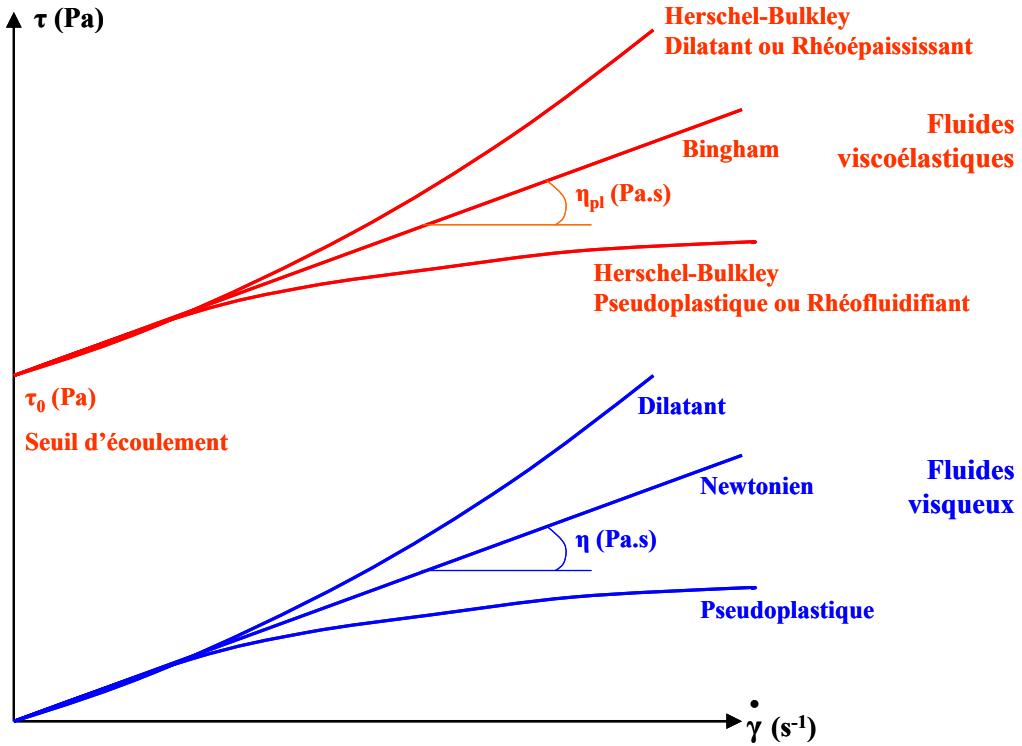


Figure 6 : Les différents types d'écoulement de la matière.

La réaction d'un fluide soumis à une force extérieure permet de différencier deux types de matériaux. Les fluides visqueux s'écoulent quelle que soit l'intensité de la force, alors que les fluides viscoélastiques ne commencent à s'écouler qu'une fois que la force de cisaillement appliquée a atteint une valeur limite, appelée seuil d'écoulement τ_0 .

Les fluides newtoniens ont l'écoulement le plus simple. La contrainte de cisaillement est directement proportionnelle à la vitesse de cisaillement. L'équation rhéologique décrivant ce type de fluide est la suivante :

$$\tau = \eta \cdot \dot{\gamma} \quad \text{Équation 22}$$

Le coefficient de proportionnalité η est la pente de la courbe et est définie comme la viscosité du matériau. Elle représente la résistance que le matériau oppose à l'augmentation de la vitesse de cisaillement [83]. Elle est une constante du matériau et est indépendante de la vitesse de cisaillement $\dot{\gamma}$.

Lorsque l'écoulement d'une substance n'est pas linéaire, la viscosité évolue avec la vitesse de cisaillement. La notion de viscosité apparente est alors utilisée. C'est le cas de l'écoulement pseudoplastique, pour lequel la viscosité apparente diminue lorsque la vitesse de cisaillement augmente, et de l'écoulement dilatant où, au contraire, la viscosité apparente augmente avec la vitesse de cisaillement. Ces deux types de fluide sont décrits par le modèle mathématique représenté par l'équation 23.

$$\tau = m \cdot \dot{\gamma}^p$$

Équation 23

où : $\left| \begin{array}{l} m = \text{coefficient d'écoulement}, \\ p = \text{exposant :} \\ \quad p < 1, \text{ écoulement pseudoplastique,} \\ \quad p > 1, \text{ écoulement dilatant.} \end{array} \right.$

Les fluides viscoélastiques ne commencent à s'écouler qu'une fois que l'intensité de la force extérieure appliquée a dépassé une certaine valeur. La valeur minimum que doit présenter la contrainte de cisaillement pour que de telles substances s'écoulent est appelée le seuil d'écoulement, lequel représente la résistance à l'écoulement du matériau [22].

Lorsque la contrainte de cisaillement est inférieure au seuil d'écoulement, le fluide se comporte comme un solide élastique pouvant se déformer de façon réversible selon la loi de Hooke. Par contre, dès que la contrainte de cisaillement dépasse le seuil d'écoulement, le matériau se comporte comme un fluide visqueux et s'écoule d'une façon irréversible [82].

Selon la réaction de la contrainte de cisaillement lors de l'écoulement visqueux, deux modèles mathématiques sont utilisés pour décrire les différents fluides :

– Le modèle de Bingham définit les fluides viscoélastiques dont la viscosité plastique est indépendante de la vitesse de cisaillement :

$$\tau = \tau_0 + \eta_{pl} \cdot \dot{\gamma}$$

Équation 24

où : $\left| \begin{array}{l} \tau_0 = \text{seuil d'écoulement de Bingham,} \\ \eta_{pl} = \text{viscosité plastique [84].} \end{array} \right.$

– Le modèle d'Herschel-Bulkley s'applique aux fluides viscoélastiques pour lesquels la viscosité apparente évolue avec la vitesse de cisaillement [82] :

$$\tau = \tau_h + m \cdot \dot{\gamma}^p$$

Équation 25

où : $\left| \begin{array}{l} \tau_h = \text{seuil d'écoulement d'après Herschel-Bulkley,} \\ m = \text{coefficient d'écoulement,} \\ p = \text{exposant :} \\ \quad p < 1, \text{ comportement pseudoplastique ou rhéofluidifiant,} \\ \quad p > 1, \text{ comportement dilatant ou rhéoépaississant.} \end{array} \right.$

2.3.2.2. Écoulement des pâtes et des mortiers de ciment

La quantité d'eau nécessaire pour hydrater complètement les phases minérales d'un ciment Portland ordinaire est d'environ 30 % massique, soit un rapport E/C de 0,30 [68]. Or, la maniabilité d'un béton exige une teneur en eau supérieure. La pâte de ciment est donc une suspension concentrée. La structure interne de cette suspension est due aux forces électrostatiques qui s'établissent entre les particules de ciment et qui conduisent à leur flocculation.

Les forces mises en jeu ont pour origine les différentes charges de surface portées par les grains de ciment. Ces charges sont créées soit par une désorganisation de la surface

consécutive au broyage, soit par la formation de la double couche ionique due aux réactions d'hydratation [40].

L'écoulement des pâtes et des mortiers de ciment frais est donc similaire à celui de toutes les autres suspensions de particules. Il est décrit, dans beaucoup de cas, avec une précision suffisante par le modèle de Bingham [22, 85] (équation 24) pour les suspensions viscoélastiques. Un seuil d'écoulement doit être franchi pour initier le mouvement, au-delà le système cimentaire se comporte comme un fluide visqueux dont la contrainte de cisaillement évolue linéairement avec la vitesse de cisaillement. Le seuil d'écoulement correspond ici à la force minimum à appliquer pour vaincre l'agglomération des particules de ciment en raison de leurs différentes charges de surface [85].

La composante principale du point de vue rhéologique est la pâte de ciment. Elle représente la seule phase capable de s'écouler à proprement parler. En effet, elle joue le rôle de lubrifiant entre les différents granulats et permet ainsi la mise en œuvre des mortiers et des bétons. Les exigences relatives à la qualité d'une pâte de ciment sont donc importantes. D'un côté, sa viscosité doit être suffisamment faible pour obtenir un écoulement satisfaisant du matériau, d'un autre côté, elle doit être assez élevée pour que le système présente une bonne cohésion limitant la tendance à la sédimentation des grosses particules et produisant ainsi une suspension stable [75].

La pâte de ciment est donc essentielle pour la fluidité des matériaux. La façon dont elle évolue dans le temps et sous l'influence des réactions d'hydratation a une répercussion directe sur les propriétés rhéologiques des systèmes cimentaires.

2.3.3. Influence des réactions d'hydratation sur la rhéologie des matériaux cimentaires

Parmi les paramètres pouvant influer sur les propriétés rhéologiques des pâtes et mortiers de ciment, comme la température, l'humidité, la composition du mélange, les conditions de préparation etc., l'hydratation du liant inorganique semble être la plus pertinente par rapport à la problématique de cette étude. L'effet de l'avancement de l'hydratation sur les caractéristiques rhéologiques est donc expliqué, puis l'importance des produits d'hydratation formés est soulignée.

2.3.3.1. L'avancement de l'hydratation

Les réactions d'hydratation, et plus particulièrement la microstructure des produits hydratés, conditionnent la rhéologie d'une pâte de ciment. Le mélange eau-ciment passe par trois états rhéologiques différents liés à la chronologie du processus d'hydratation, lequel transforme une suspension de grains de ciment en un matériau solide offrant une résistance mécanique notable. Ces différents états sont le fluide viscoélastique, le solide viscoélastique et le solide élastique.

- *Le fluide viscoélastique :*

Au cours de la période de pré-induction, une structuration de la suspension de ciment se met en place. D'après Taylor [20], les ions Ca^{2+} s'adsorbent sur les surfaces hydrolysées des particules de ciment. Le potentiel, initialement négatif de ces particules, diminue, voire devient positif. La couche de diffusion qui entoure les grains de ciment se rétrécit, les

particules se rapprochent et les forces d'attraction augmentent. Les grains de ciment s'attirent mutuellement et une structure flocculante apparaît [86, 87].

L'état de flocculation conduit à un premier raidissement de la pâte de ciment et se maintient pendant la période d'induction. La grande surface spécifique des phases hydratées formées, le gel de C-S-H et l'ettringite, contribue à la structure par la multiplication des interactions de type électrostatique.

Le béton est un fluide binghamien jusqu'à la fin de la période dormante [40]. Au cours de cet intervalle de temps, d'une durée de deux à quatre heures selon la nature du ciment, le béton peut être malaxé et vibré sans conséquence pour les propriétés mécaniques futures du béton durci.

– *Le solide viscoélastique :*

Les phases C-S-H forment d'abord une structure spongieuse et volumineuse [72] dont la surface spécifique très élevée augmente fortement le nombre et l'énergie des interactions (physiques et chimiques) entre les particules de ciment [68].

L'accélération de l'hydratation conduit à la prise du ciment qui marque la conversion du fluide viscoélastique en un solide viscoélastique [40]. La suspension perd sa plasticité et se transforme en une matrice rigide, laquelle ne peut plus être mise en œuvre.

– *Le solide élastique :*

La dimension des phases C-S-H évolue principalement dans le sens de la longueur [75]. Des fibres se forment et vont se rassembler en paquet à la surface des grains de ciment. Ces fibres s'entremêlent et participent au développement de la résistance mécanique. Parallèlement, les fines plaquettes de portlandite se soudent entre elles. La période de décélération est ainsi caractérisée par le début du durcissement du ciment.

La poursuite des réactions d'hydratation entraîne une densification de la structure. La résistance mécanique du matériau augmente continuellement. La pâte de ciment devient progressivement un solide élastique, rigide, fragile et poreux [40].

2.3.3.2. Les produits d'hydratation

Une pâte de ciment Portland est donc un fluide viscoélastique pendant les périodes de pré-induction et d'induction de l'hydratation. Sa fluidité est influencée par les produits d'hydratation formés, lesquels sont principalement dus à l'hydratation du C₃A en présence de sulfates (voir paragraphe 2.2.1.2). La figure 7, due à Locher et al. [38], illustre les différentes possibilités de produits d'hydratation formés par le C₃A en présence d'ions SO₄²⁻, ainsi que leurs conséquences sur la fluidité et la rigidification de la pâte de ciment.

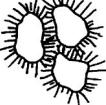
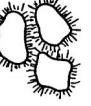
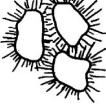
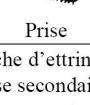
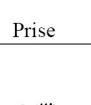
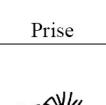
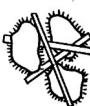
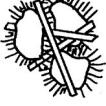
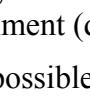
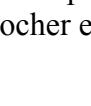
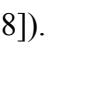
Teneur en C ₃ A	Quantité d'ions SO ₄ ²⁻ disponibles en solution	Durée de l'hydratation		
		10 minutes	1 heure	3 heures
		Recristallisation de l'ettringite →		
Faible	Faible	Couche d'ettringite  Maniable	 Maniable	 Prise
		Couche d'ettringite  Maniable	 Prise	 Prise
Forte	Forte	Couche d'ettringite  Maniable	 Prise	 Prise
		Couche d'ettringite Monosulfate, C-A-H  Prise	 Prise	 Prise
Faible	Faible	Couche d'ettringite Gypse secondaire  Prise	 Prise	 Prise
		Couche d'ettringite Gypse secondaire  Prise	 Prise	 Prise

Figure 7 : Influence des produits de l'hydratation du C₃A en présence d'ions SO₄²⁻ sur la fluidité d'une pâte de ciment (d'après Locher et al. [38]).

Quatre situations différentes sont possibles :

- Cas 1 : Teneur en C₃A et quantité de SO₄²⁻ en solution faibles.

Si le ciment a une teneur en C₃A modérée et si la quantité d'ions sulfate en solution n'est pas trop élevée, l'ettringite est exclusivement formée. Celle-ci apparaît d'abord finement cristallisées et est alors appelée gâchage par Bonin [88]. Elle permet une bonne maniabilité de la pâte et ne modifie pas la fluidité de la pâte. Cette ettringite recristallise par la suite en aiguille et participe à la cohésion du matériau. Bonin [88] parle alors d'ettringite de repos. Ce cas décrit la prise normale d'un ciment.

- Cas 2 : Teneur en C₃A et quantité de SO₄²⁻ en solution élevées.

Si le ciment est riche en C₃A et si la quantité en ions SO₄²⁻ dans la solution est suffisante, l'ettringite de gâchage finement cristallisées est formée, mais en plus grande quantité que dans le cas 1. L'ettringite recristallise alors plus rapidement en ettringite de repos. Cette ettringite consomme beaucoup d'eau et diminue la plasticité du mélange [40]. La pâte de ciment reste maniable tant que les hydrates ne sont pas suffisamment grands pour connecter les grains entre eux. La prise est alors plus rapide dans cette situation que dans la précédente. La structure peut cependant être détruite par un malaxage supplémentaire si elle n'est ni trop développée ni trop consolidée.

– *Cas 3 : Teneur élevée en C₃A et faible quantité de SO₄²⁻ en solution.*

Si le ciment est riche en C₃A et si la quantité d’ions SO₄²⁻ en solution est insuffisante, une petite quantité d’ettringite se forme au tout début de l’hydratation jusqu’à épuisement des ions SO₄²⁻. Ensuite, les hydrates formés sont le monosulfoaluminate et des aluminates de calcium hydratés C-A-H. Ces composés cristallisent sous la forme de plaquettes hexagonales, lesquelles ont une influence néfaste sur la fluidité du mélange. La consistance rigide résultante est irréversible et ne peut être améliorée par un malaxage supplémentaire. Ce cas correspond au phénomène de « prise flash » du ciment.

– *Cas 4 : Faible teneur en C₃A et forte quantité de SO₄²⁻ en solution.*

Si la quantité d’ions SO₄²⁻ en solution est trop élevée par rapport à la teneur en C₃A, la précipitation du gypse secondaire est observée parallèlement à la formation d’ettringite. Ces cristaux ont la forme de longues et fines baguettes, lesquelles diminuent la plasticité de la pâte. Le raidissement provoqué est connu sous le nom de fausse prise et peut être éliminé par un malaxage ou des vibrations.

Il ressort de ces différents cas de figure que la quantité d’ions SO₄²⁻ dissous dans l’eau interstitielle doit être en adéquation avec la teneur en C₃A du ciment. Un manque ou un excès d’ions sulfate conduit systématiquement à une perte de fluidité de la pâte.

La rhéologie des pâtes et mortiers de ciment évolue aujourd’hui vers une évaluation plus fondamentale des propriétés d’écoulement. La connaissance des grandeurs rhéologiques caractéristiques des matériaux, tels que le seuil d’écoulement et la viscosité plastique, est un des objectifs de plusieurs études [89 - 91]. Dans le cadre de ce travail de recherche, cette approche appliquée à la caractérisation des combinaisons compatibles et incompatibles, comparée à des essais de consistance plus classiques, constitue une alternative innovante. Les changements rhéologiques observés peuvent alors être reliés à la microstructure de la pâte, laquelle est influencée par le processus d’hydratation. Les superplastifiants, lorsqu’ils sont ajoutés aux systèmes réactionnels, entraînent certainement des modifications autant rhéologiques que chimiques au sein des mélanges.

2.4. Les superplastifiants

Ce travail de recherche repose sur la compréhension des interactions entre le ciment en cours d’hydratation et le superplastifiant conduisant aux changements rhéologiques mis en cause dans les cas d’incompatibilités. Le ciment, ses réactions d’hydratation et ses propriétés rhéologiques ayant été décrits, il reste à présenter les superplastifiants.

Les superplastifiants sont des polymères solubles dans l’eau, lesquels possèdent de nombreuses applications dans l’industrie de la construction [3, 92]. Ces matériaux sont également appelés réducteurs d’eau de haut rang. Ils font partie des adjoints pour béton, lesquels sont définis, selon la norme EN 934-2, comme des matériaux qui sont ajoutés au béton pendant le processus de malaxage, dans des quantités inférieures à 5% de la masse de ciment, afin de modifier ses propriétés à l’état frais et à l’état durci.

Il existe différents types de superplastifiant communément utilisés dans les matériaux de construction. Ils se différencient principalement par la nature des groupements anioniques portés par le polymère et par la façon dont ils engendrent une force répulsive entre les grains

de ciment. Toutefois, quelle que soit leur nature, les superplastifiants apportent sans conteste des améliorations technologiques aux bétons qui les incorporent dans leur formulation.

Dans ce qui suit, les superplastifiants sont tout d'abord présentés selon leurs caractéristiques structurales liées à leurs différents protocoles de synthèse. Ensuite, les modes d'action selon lesquels ces adjuvants fluidifient une pâte de ciment et les effets rhéologiques qui en découlent sont décrits. Pour finir, les applications des superplastifiants dans la fabrication du béton sont abordées.

2.4.1. Classification et caractéristiques structurales

Les superplastifiants sont classés en deux catégories selon la nature du groupement anionique. La première est composée des polymères contenant des fonctions sulfonate $-\text{SO}_3^-$ et la deuxième des polymères munis de fonctions carboxylate $-\text{COO}^-$.

2.4.1.1. Superplastifiants à base de sulfonates

Ces matériaux sont des polymères anioniques avec des groupes sulfonates SO_3^- à intervalles réguliers. Il existe trois principaux types de superplastifiant à base de sulfonates : les lignosulfonates modifiés, les polynaphtalènes sulfonates et les polymélamines sulfonates.

– *Lignosulfonates modifiés (LSM)*

Les lignosulfonates modifiés forment le groupe des premiers superplastifiants utilisés. Ils sont obtenus à partir de la liqueur du procédé de réduction du bois en pâte à papier. Cette liqueur contient de la lignine, polymère naturel constitutif de la couche de soutien du bois.

La lignine subit une dégradation thermique et une sulfonation, elle se transforme ainsi en polyélectrolytes solubles dans l'eau : les lignosulfonates modifiés [1]. Un exemple de LSM est donné à la figure 8. Comme ces matériaux sont issus d'un produit naturel, leur structure et leur composition sont très variables. Par exemple, la masse molaire moyenne se situe entre 500 et 50 000 g/mol pour les LSM de bois résineux, et entre 500 et 10 000 g/mol pour ceux de bois feuillus. Les LSM sont le plus souvent à base de lignosulfonate de calcium ou de sodium [75]. Les nombreux groupements polaires présents sur la molécule rendent ces polymères solubles en toutes proportions dans l'eau.

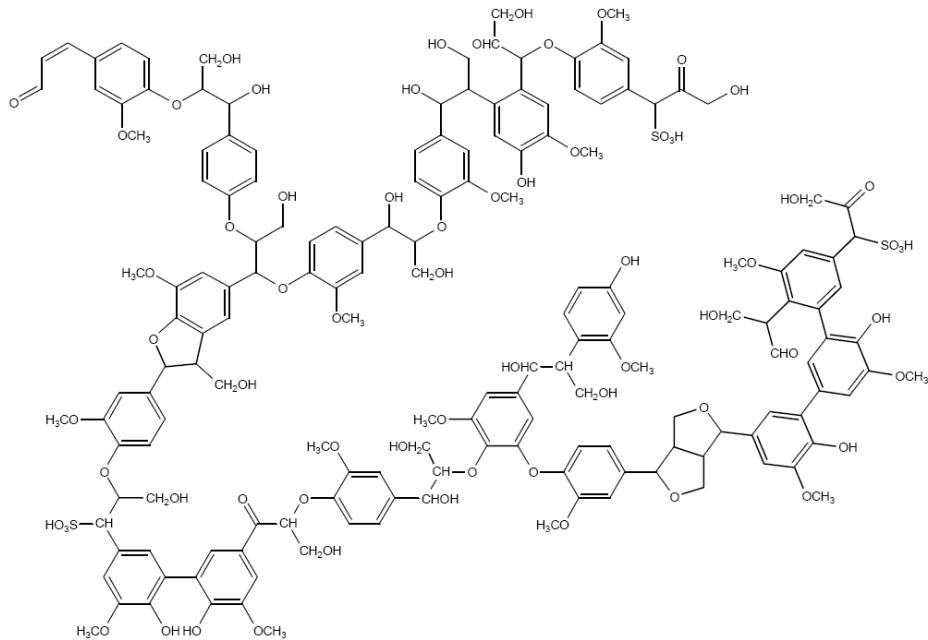


Figure 8 : Exemple d'un lignosulfonate modifié [1].

Les LSM permettent une réduction de la teneur en eau dans les mortiers et bétons de 5 à 15 % en moyenne et de 20 % au maximum [27]. Cependant, des effets secondaires néfastes sont occasionnés lors de leur utilisation. Ils ont tendance à entraîner de grandes quantités d'air [93]. Ils entraînent également un fort retard de l'hydratation lorsqu'ils sont utilisés à un haut dosage. Cet effet retardateur est causé par les résidus de sucres et d'acides organiques et doit être compensé par l'emploi d'un adjuvant accélérateur [75].

– *Polynaphtalènes sulfonates (PNS)*

Les superplastifiants de type polynaphtalène sulfonate (PNS) ont été développés à la fin des années 1960 par la société Kao Soap au Japon après la découverte des propriétés dispersantes exceptionnelles de ces molécules [94].

Les PNS sont des polymères organiques, linéaires et anioniques avec des groupements sulfonate $-\text{SO}_3^-$ à intervalle régulier. Leur structure chimique est représentée dans la figure 9. Ils sont formés par condensation entre le formaldéhyde et l'acide naphtalène sulfonique. Une molécule de PNS comporte des régions hydrophiles, les groupements sulfonates, et des parties hydrophobes, les anneaux benzéniques du naphtalène. Deux types de PNS sont différenciés selon la position du groupement sulfonate : le PNS α et le PNS β . La forme β , thermodynamiquement plus stable que la forme α , est essentielle pour la fluidification, car la forme α n'a quasiment aucun pouvoir dispersant [27].

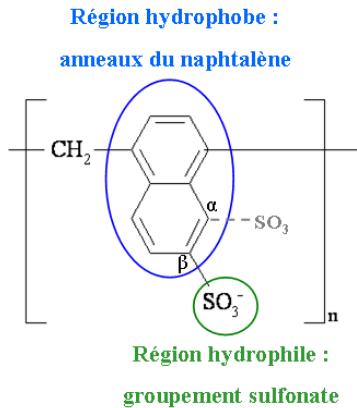


Figure 9 : Structure chimique des polynaphthalènes sulfonates α et β .

La synthèse des PNS [3, 95] se déroulent en quatre étapes successives, lesquelles sont résumées dans la figure 10.

La première étape consiste en la sulfonation du naphtalène par l'acide sulfurique pour former l'acide naphtalène sulfonique. C'est à ce stade que la formation préférentielle du PNS β a lieu.

Lors de la deuxième étape, le formaldéhyde réagit avec l'acide naphtalène sulfonique, ce qui conduit à la fixation d'une fonction méthanol sur l'anneau non substitué du naphtalène.

La troisième étape est la polymérisation, réalisée par condensation acide, jusqu'à obtention du polycondensat de formaldéhyde et d'acide β -naphtalène sulfonique. En général, le nombre de condensation n du polymère est compris entre 5 et 10, et la masse moléculaire moyenne se situe, par conséquent, entre 1 000 et 2 000 g.mol⁻¹ [93]. Chaque monomère contient un groupement sulfonate ; les sels de PNS sont donc très solubles dans l'eau.

Enfin, la quatrième étape est la neutralisation de la forme acide de la résine de PNS par une base organique ou minérale. La soude caustique NaOH ou le lait de chaux Ca(OH)₂ sont le plus souvent utilisés [27]. Le sel obtenu, lors de la neutralisation à la soude, est le PNS de sodium (Na-PNS). Le sulfate de sodium constitue alors un produit secondaire lors de la neutralisation de l'acide sulfurique encore renfermé dans la résine et peut a posteriori influencer la prise du ciment. La teneur en sulfate dans les Na-PNS oscille entre 0,5 et 3 % massique ; la précipitation de gros cristaux de Na₂SO₄ est d'ailleurs observée lors du stockage au froid d'une solution de Na-PNS [27]. Lors de la neutralisation par le lait de chaux, le sel formé est le PNS de Ca (Ca-PNS) et l'acide sulfurique précipite ici sous forme de gypse (CaSO₄.2H₂O), lequel peut facilement être éliminé par filtration. Les Ca-PNS ne contiennent donc quasiment pas d'ions sulfate et sont ainsi mieux adaptés à des utilisations précises.

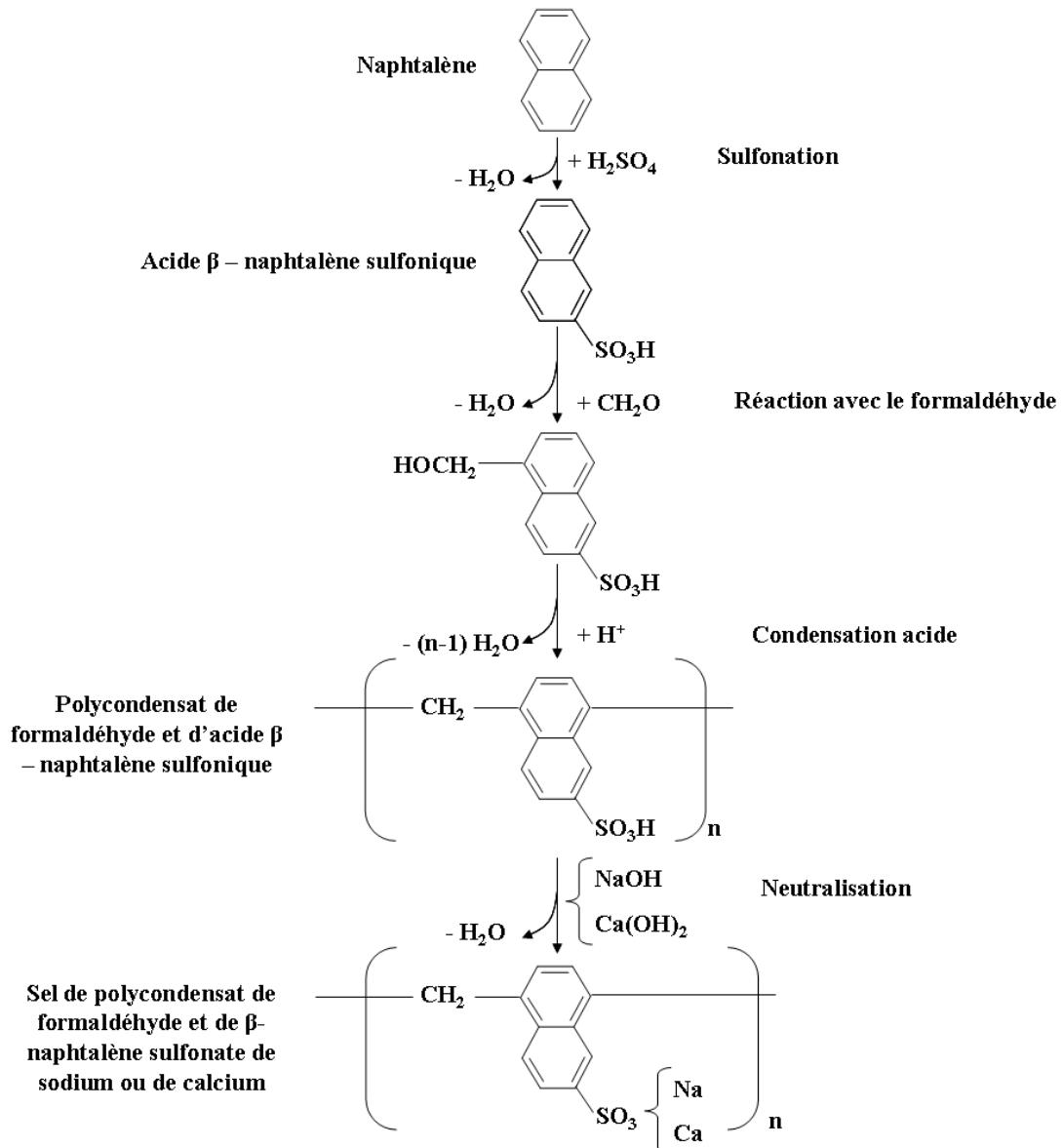


Figure 10 : Synthèse des sels de PNS.

De nos jours, les procédés de polymérisation des PNS sont très bien connus et contrôlés. Les molécules de base utilisées dans la fabrication des superplastifiants sont régulièrement améliorées et répondent à des caractéristiques précises. Leur degré de sulfonation doit être le plus élevé possible et le degré de polymérisation moyen optimal est de 9 ou 10. Dans ces conditions, la chaîne hydrocarbonée ne présente pas trop de réticulation [3] et le polymère conserve ainsi un maximum de flexibilité et de pouvoir couvrant. D'après Aïtcin et al. [5], « dans un bon PNS, le degré de sulfonation est de l'ordre de 90 % et plus de 85 % de ces groupes sulfonates sont en position β . En outre, le pourcentage de mono, di et trimères ne compte plus que pour 30 % de la masse totale ».

Les PNS permettent une réduction de la teneur en eau pouvant atteindre environ 40 %. Cette importante réduction, par rapport aux superplastifiants de type lignosulfonate, est due au fait que les PNS peuvent être introduits dans une plus grande proportion dans les formulations du béton, sans retarder particulièrement l'hydratation du ciment. Leur procédé de fabrication

mieux contrôlé est à l'origine de la diminution des polluants retardateurs dans ces matériaux, tels que les sucres et les acides organiques.

– *Polymélamines sulfonates (PMS)*

Les superplastifiants de type polymélamine sulfonate (PMS) ont été développés au cours des années 1960, simultanément aux PNS, par la société SKW Trotsberg en Allemagne pour leurs applications dans la fluidification des bétons [27].

Les PMS sont également des polymères organiques, linéaires et anioniques avec des groupements polaires sulfonates $-\text{SO}_3^-$ à intervalles réguliers. Leur structure chimique est représentée à la figure 11. Ils sont formés par condensation entre le formaldéhyde et l'acide mélamine sulfonique.

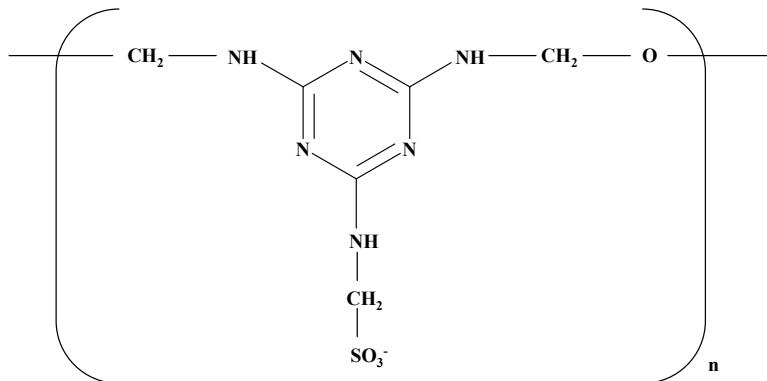


Figure 11 : Structure chimique des polymélamines sulfonates.

La synthèse des PMS [3, 95] s'effectue suivant quatre étapes successives, lesquelles sont résumées à la figure 12.

La première étape consiste en la fixation de fonctions méthoxyle $-\text{CH}_2\text{OH}$ sur les fonctions amine $-\text{NH}_2$ de la mélamine par réaction avec le formaldéhyde en milieu alcalin. La totalité des fonctions amine doivent réagir afin que les étapes suivantes décisives pour la fluidification aient lieu.

La deuxième étape est la fixation des sulfonates. Elle est réalisée par addition du bisulfite de sodium en milieu alcalin. La sulfonation d'un seul des groupements méthoxyle se produit lors de l'ajout d'une mole de sulfonate par mole de mélamine et le sel de sodium est finalement obtenu.

Lors de la troisième étape, il y a polymérisation par condensation acide via des liaisons éthers ($-\text{CH}_2-\text{O}-\text{CH}_2-$). Un dimère se forme d'abord, au début de la polymérisation, lequel se condense en trimère puis enfin en oligomère. La condensation s'interrompt pour un degré de polymérisation n compris entre 4 et 10 soit une masse moléculaire moyenne de 2 000 à 10 000 g.mol⁻¹ [27]. La présence d'un groupement sulfonate sur chaque monomère rend les sels de PMS très solubles dans l'eau de la même façon que pour les sels de PNS.

Enfin, la quatrième étape est la neutralisation de la forme acide de la résine de PMS. Les sels de PMS les plus fréquemment rencontrés sont ceux de sodium obtenus par l'action de NaOH. Ces résines sont paramétrées à une valeur de pH légèrement basique usuelle pour les adjuvants pour béton. Elles contiennent 0,5 à 2,0 % de Na₂SO₄ qui ne peut être éliminé par addition de chaux. En effet, la résine de Ca-PMS est peu soluble et précipite simultanément au gypse [27]. Des résines de mélamine pauvres en sulfate ou sans sulfate sont obtenues en remplaçant l'acide sulfurique par de l'acide formique lors de la polymérisation acide.

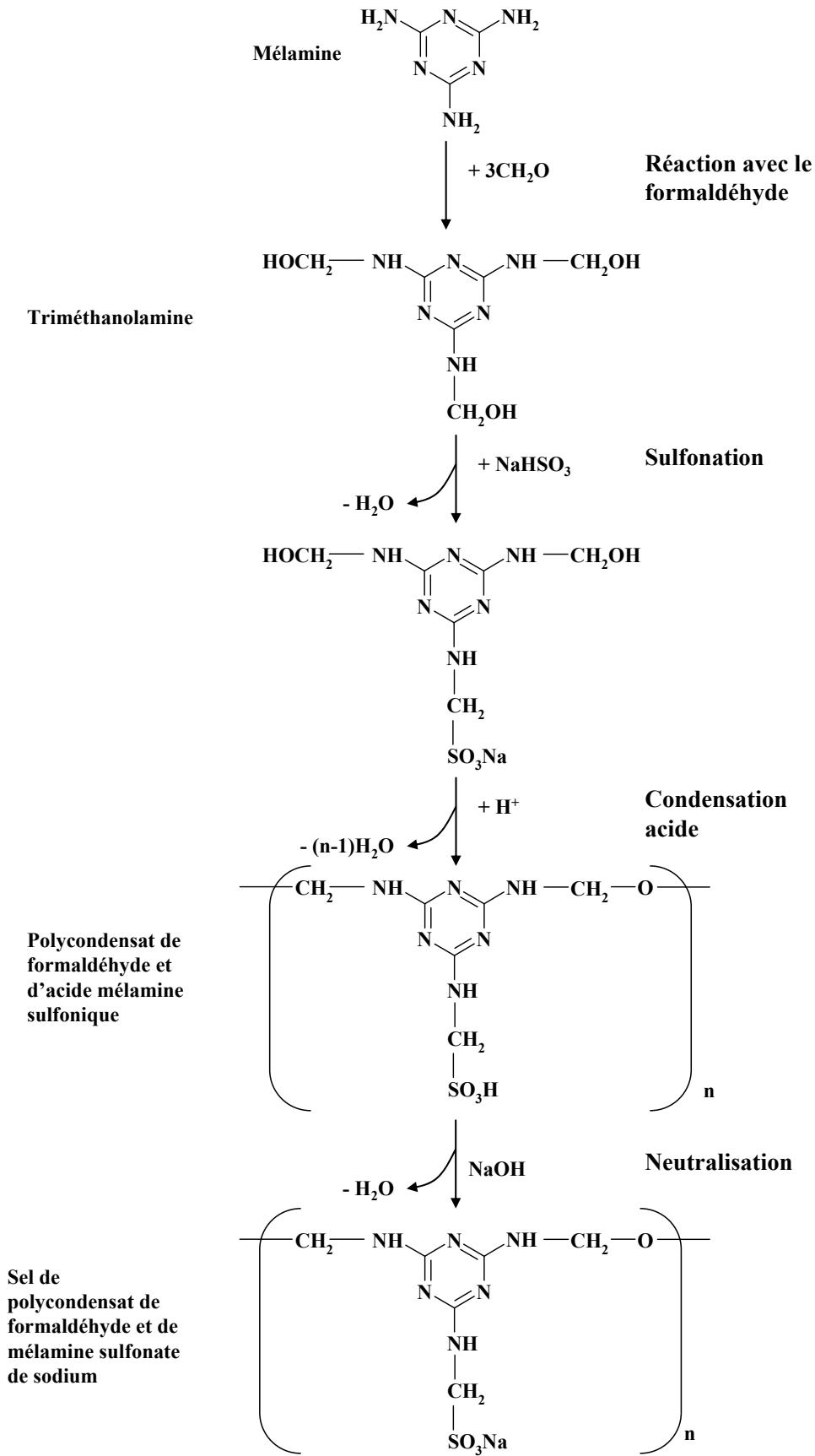


Figure 12 : Synthèse de sel de PMS de Na.

2.4.1.2. Superplastifiants à base de carboxylates

Les superplastifiants à base de polycarboxylates ont été mis au point après les polysulfonates et sont pour cette raison communément appelés superplastifiants de nouvelle génération.

La molécule d'un superplastifiant de type polycarboxylate est composée d'une chaîne principale, qui porte les fonctions carboxylates —COO^- et sur laquelle sont greffées de nombreuses chaînes secondaires [3]. Elle est représentée schématiquement à la figure 13. Cette structure spécifique des polycarboxylates rappelle la forme d'un peigne, c'est pourquoi ces superplastifiants sont souvent qualifiés de polymères de type « peigne ». Les polycarboxylates présentent une structure chimique modulable par rapport aux polycondensats précédemment définis, ce qui conduit à une large variété de nouveaux produits avec des propriétés très variables [3]. Différentes générations de polycarboxylates sont donc apparues au cours des ans. Ces matériaux peuvent être synthétisés pour des applications précises. Cette propriété a contribué à l'importance acquise par ces produits aux cours des dernières années.

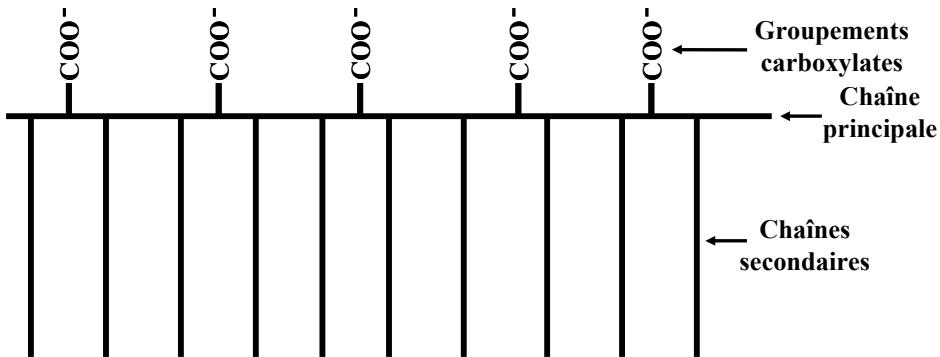


Figure 13 : Structure schématique d'un superplastifiant de type polycarboxylate, polymère de type « peigne » [27, 75].

Les polycarboxylates sont synthétisés par une polymérisation radicalaire à partir de monomères acryliques [3, 95]. Aussi ces matériaux sont encore connus sous le nom de polyacrylates. La synthèse de ces polymères comprend trois étapes différentes [1], lesquelles seront résumées à la figure 14 :

- Initiation :

La réaction radicalaire est initiée à partir d'un radical libre, appelé initiateur, lequel réagit avec un acide acrylique pour former un radical acrylique. Les peroxydes, comme $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$, sont les plus communément utilisés à cet effet. La quantité d'initiateur utilisée détermine la masse molaire moyenne du polymère final. Plus sa concentration est élevée, plus la masse molaire moyenne du polymère est faible [1].

- Propagation :

Le radical acrylique libre réagit avec un autre monomère pour former un radical dimère, lequel réagit à nouveau avec un monomère pour former un radical trimère, et ainsi de suite.

- Terminaison :

La réaction en chaîne de polymérisation est interrompue au moyen d'un régulateur [27]. Le régulateur est un composé volontairement introduit dans le milieu réactionnel pour

permettre le transfert d'un atome d'hydrogène sur le polymère et limiter ainsi la longueur de la chaîne de monomère.

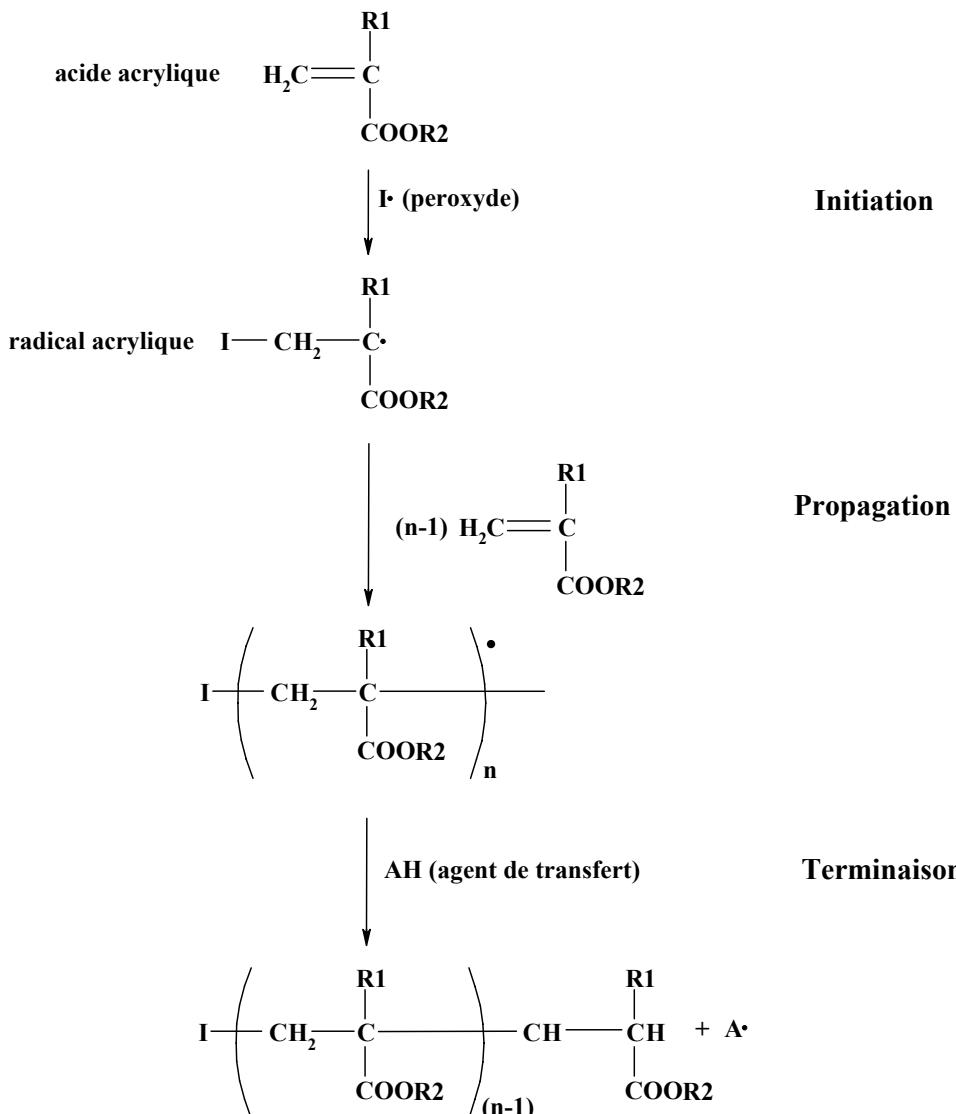


Figure 14 : Synthèse des polycarboxylates ($\text{R}1 = \text{H}$ ou CH_3 ; $\text{R}2 = \text{H}$ ou oxyde de polyéthylène).

Des améliorations successives ont été apportées à la structure chimique des superplastifiants de type polycarboxylate délivrant ainsi plusieurs générations de produits.

– Polycarboxylates de première génération

La première génération de superplastifiants de type polycarboxylate a été mise au point en 1986 par la société japonaise Nippon Shokubai en collaboration avec Nisso Master Builder [27]. Ces matériaux sont des polymères anioniques et ramifiés obtenus par copolymérisation entre un acide carboxylique insaturé et un ester d'acide carboxylique et de méthacrylatepolyéthylèneglycol (MPEG).

Les monomères constitutifs de la chaîne principale sont des acides carboxyliques. Les composés les plus fréquemment utilisés sont l'acide acrylique, l'acide méthacrylique et l'acide maléique. Les formules chimiques de ces composés sont rappelées à la figure 15.

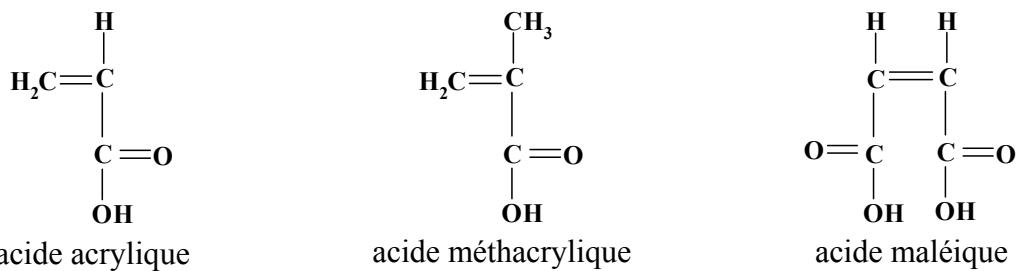


Figure 15 : Monomères typiques de la chaîne principale d'un polycarboxylate de première génération [75].

Les chaînes secondaires sont constitués de polyéthers, plus fréquemment appelés oxydes de polyéthylène. Ils sont synthétisés séparément par estérification entre l'acide méthacrylique et le MPEG (figure 16). Ils sont ensuite introduits dans la réaction de polymérisation en tant que macromonomère.

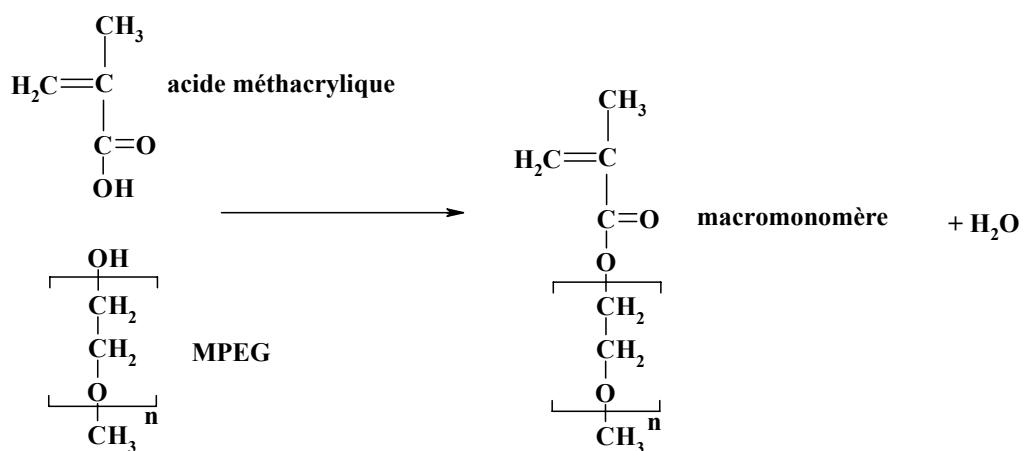


Figure 16 : Estérification de l'acide méthacrylique par le MPEG.

La structure chimique générale des polycarboxylates de première génération est reproduite à la figure 17.

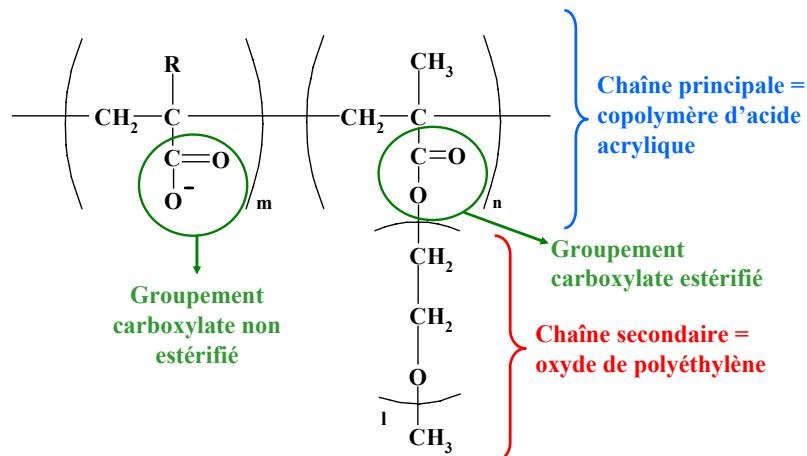


Figure 17 : Structure chimique d'un polycarboxylate de première génération [96]
(R = H, CH₃).

La longueur de la chaîne principale peut osciller dans un large domaine selon la valeur de certains paramètres expérimentaux de la polymérisation comme la température, la concentration en monomère et en initiateur, le type et la concentration du régulateur. En règle générale, entre 50 et 300 monomères [27, 75] sont liés les uns aux autres (paramètre m/n sur

la figure 17). Blask [75] a estimé la longueur de la chaîne principale à partir de la longueur d'une liaison simple C—C et de la valeur des angles tétraédriques de $109^{\circ}28'$ d'un atome de carbone hybridé sp^3 . Il suppose qu'en milieu basique, la dissociation des fonctions —COOH est totale et implique ainsi une répulsion électrostatique entre ces groupements. La molécule est alors allongée et, pour un degré de polymérisation de 50 à 300, la longueur maximale de la molécule s'étend de 13 à 76 nm.

La longueur des chaînes secondaires repose sur le degré de polymérisation des oxydes de polyéthylène. Dans les produits d'origine commerciale, les oxydes d'éthylène sont généralement composés de 5 à 130 unités de répétition ; ce qui correspond à une longueur de chaîne de 2 à 48 nm [27]. Les chaînes secondaires sont donc plus courtes que la chaîne principale.

La densité de charges anioniques du polymère est fonction du rapport molaire acide acrylique/macromonomère employé pour la synthèse (paramètres m : n de la figure 17). Cette caractéristique influence directement la densité de chaînes secondaires. Les nombres m et n peuvent varier à l'intérieur d'une même molécule, c'est-à-dire que le nombre de groupements carboxylates estérifiés ou non, qui se suivent les uns les autres n'est pas constant. Les valeurs trouvées dans la littérature pour le rapport m/n se situent entre 1/1 et 6/1 [27]. Les polycondensats de type PNS et PMS présentaient un groupement sulfonate par unité monomérique. Les superplastifiants de type polycarboxylate présentent donc une densité de charges anioniques plus faible que celle des superplastifiants de type polysulfonate.

Enfin, la chimie des polycarboxylates est très variée et offre de nombreuses structures polymériques. Aussi, les masses moléculaires moyennes de ces composés, citées dans la littérature, sont multiples et se situent entre 10 000 et 200 000 g/mol [97].

– *Polycarboxylates de deuxième et troisième génération (d'après Hirsch [27])*

En 1989, deux nouveaux types de polycarboxylates ont été développés en modifiant la nature des liaisons des chaînes secondaires à la chaîne principale.

La société Takemoto Oil & Fat a mis au point un polycarboxylate au sein duquel les chaînes secondaires sont greffées à la chaîne principale par des liaisons éthers. La chaîne principale se compose de monomères relativement simple comme l'acide acrylique, l'anhydride d'acide maléique, le styrol... Les chaînes secondaires sont formées par des éthers d'allyle ou de vinyle, lesquels garantissent un polymère alternant car chacun de ces éthers insaturés ne peut pas se polymériser avec lui-même. La présence des liaisons éther font que ces matériaux sont insensibles à l'hydrolyse et exceptionnellement stables par rapport à la température. Un exemple de ce type de polycarboxylate est reproduit à la figure 18.

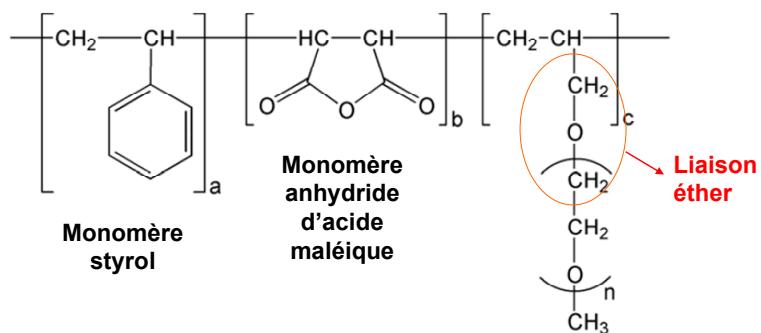


Figure 18 : Structure chimique d'un polycarboxylate de deuxième génération de type éther d'allyle [96].

La même année, la société américaine W.R. Grace a élaboré un polycarboxylate où les chaînes secondaires sont rattachées à la chaîne principale par des liaisons amide ou imine. L'originalité de ces produits est que leur synthèse ne nécessite pas de préparation préalable de macromonomères. La figure 19 expose une représentation schématique de ce genre de matériau.

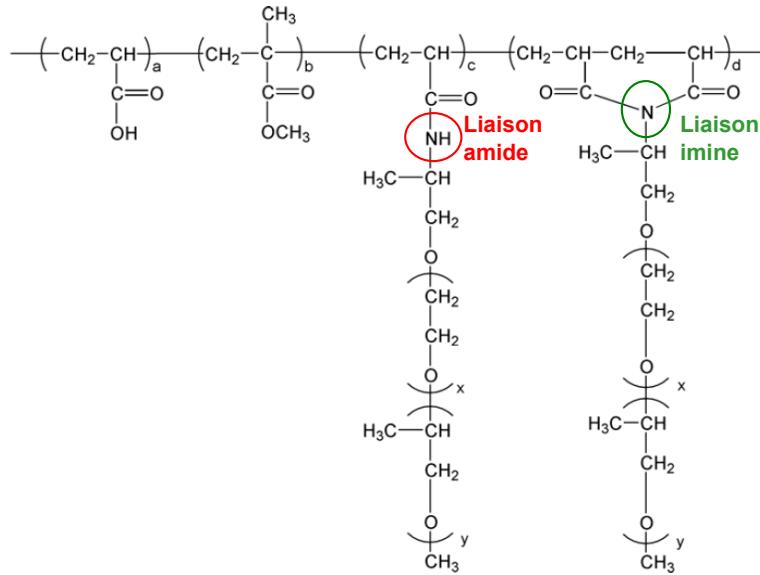


Figure 19 : Structure chimique d'un polycarboxylate de deuxième génération développé par W.R. Grace [96].

En 2000, une dernière génération de polycarboxylate est née d'une collaboration entre la société suisse SIKA et la société japonaise TOHO. Ces polymères portent des fonctions carboxylate sur leur chaîne principale et des fonctions amine sur leurs chaînes secondaires ; ils sont donc capables d'être soit un polymère anionique soit un polymère cationique. Ces polycarboxylates se distinguent par leur effet fluidifiant exceptionnel pour des rapports E/C extrêmement faibles allant jusqu'à 0,12. Le domaine d'application de ces matériaux est, par conséquent, la conception de bétons à ultra hautes performances en raison des résistances mécaniques exceptionnellement grandes pouvant être atteintes à un rapport E/C de 0,15. Un exemple de structure de cette classe de superplastifiants est représenté à la figure 20.

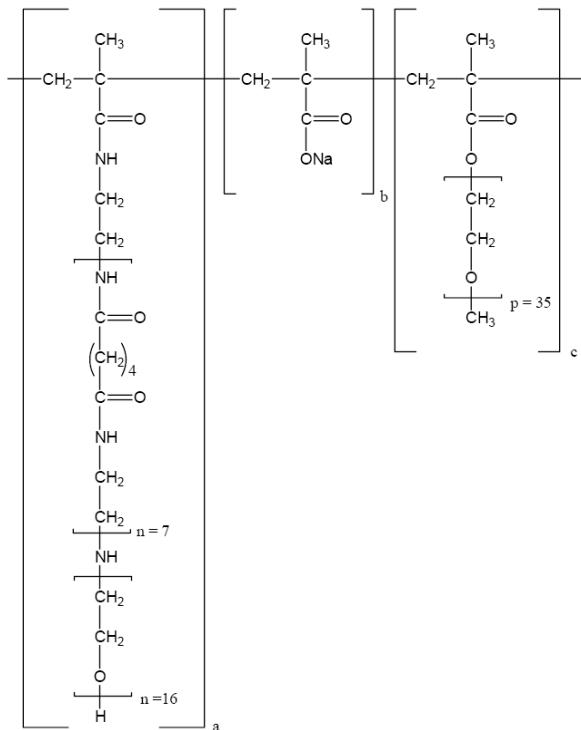


Figure 20 : Structure chimique d'un polycarboxylate de troisième génération [96].

Les polymères organiques entrant dans la composition des superplastifiants sont d'une grande diversité structurale. La façon dont ils vont fluidifier les pâtes de ciment est fortement influencée par le type et la structure des produits utilisés.

2.4.2. Modes d'action des superplastifiants

Le pouvoir fluidifiant des superplastifiants s'exerce par une combinaison de phénomènes physiques se produisant instantanément ($t = 0$) [68, 98]. Ces processus sont l'adsorption des superplastifiants, la répulsion électrostatique et l'encombrement stérique. La dispersion des particules de ciment par les superplastifiants conduit à une évolution des propriétés rhéologiques des pâtes et mortiers de ciment.

2.4.2.1. Adsorption des superplastifiants sur les grains de ciment

L'étude de l'effet dispersant des superplastifiants, menée par Flatt et al. [99] sur des suspensions modèles, a montré que seuls les superplastifiants adsorbés contribuaient à la dispersion. Les molécules de superplastifiant doivent d'abord s'adsorber à la surface des grains de ciment et, seulement après, elles peuvent exercer leur pouvoir fluidifiant.

Une pâte de ciment peut être envisagée comme une dispersion de particules colloïdales dans l'eau. La surface des grains de ciment porte des charges électriques, lesquelles ont pour origine des imperfections de la structure cristalline, des liaisons dissociées ou des ions adsorbés [84, 100]. Cette charge confère à la particule un potentiel de surface, appelé potentiel de Nernst et noté Ψ_0 . Les électrolytes, présents dans la phase aqueuse, vont alors former une couche autour de la particule afin de neutraliser ce potentiel électrostatique [101, 102] et stabiliser ainsi la dispersion. Cette couche est appelée la double couche électrochimique.

La structure de la double couche électrochimique est décrite ci-dessous d'après le modèle de Stern pour une particule portant une charge de surface positive. Elle est représentée de façon schématique à la figure 21.

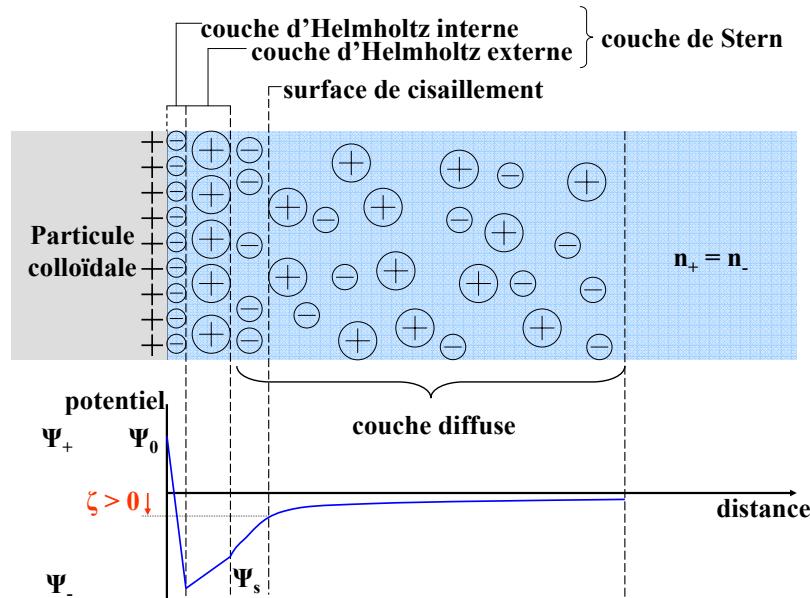


Figure 21 : Double couche électrochimique d'une particule colloïdale positivement chargée et évolution du potentiel électrostatique [103].

La particule est entourée par une couche fixe de molécules d'eau et d'ions adsorbés sous l'effet de l'attraction électrostatique. Cette couche est appelée couche de Stern, elle se divise en deux couches distinctes : les couches d'Helmholtz interne et externe. La couche d'Helmholtz interne est formée d'anions non solvatés. La couche d'Helmholtz externe est constituée par une monocouche de cations solvatés. En raison de leur taille relativement importante, les ions ne peuvent pas neutraliser complètement la charge de la particule colloïdale. La compensation est réalisée au sein de la couche diffuse [104, 105]. Dans cette couche, les ions sont mobiles et leurs concentrations évoluent avec la distance, de telle façon qu'à la fin de la couche diffuse, l'électroneutralité est atteinte.

Expérimentalement, la mesure directe du potentiel de surface des particules colloïdales est impossible. Par contre, il est possible de mesurer la différence existante entre le potentiel à la surface de cisaillement dans la couche diffuse et le potentiel de la solution. Cette différence de potentiel est appelée le potentiel ζ [103].

L'adsorption des polymères organiques des superplastifiants à la surface des grains de ciment repose sur l'attraction électrostatique entre les groupements anioniques de l'adjuvant ($-\text{SO}_3^-$, $-\text{COO}^-$) et les domaines positivement chargés de la double couche électrochimique. Il s'agit ainsi d'un mécanisme de physisorption. Ce processus montre un plateau d'adsorption, lequel est appelé point de saturation de surface [106] et correspond grossièrement à la quantité de superplastifiant permettant la fluidité optimale.

L'adsorption des superplastifiants est influencée par les caractéristiques physico-chimiques du ciment. Il a été rapporté que l'adsorption des polymères est meilleure lorsque la finesse du ciment est élevée [107]. Par ailleurs, les différentes phases cimentaires n'adsorbent pas les mêmes quantités de superplastifiant. Cela a pour origine les différents potentiels ζ de ces composés. D'après Yoshioka et al. [108], les phases silicates, C_3S et C_2S , ont un potentiel ζ négatif de l'ordre de -5 à -10 mV. Par contre, les phases aluminales, C_3A et C_4AF , ont un potentiel ζ situé entre 5 et 10 mV. Les superplastifiants négativement chargés ont donc une plus grande affinité pour les phases aluminales.

En ce qui concerne le superplastifiant, les différents paramètres de sa structure chimique, groupement anionique, densité de charge et longueur des chaînes carbonées, ont des répercussions sur le processus d'adsorption ; elles sont décrites ci-dessous.

– *Le groupement anionique :*

L'ancrage des polymères sur les grains de ciment a lieu par l'intermédiaire des groupements anioniques. Hirsch [27] rapporte, à ce sujet, que les groupements carboxylate s'adsorbent plus fortement que les groupements sulfonate.

– *La densité de charges :*

Plus le nombre de groupement chargé par molécule est important, meilleure est l'adsorption [109].

– *La longueur des chaînes carbonées :*

D'après Blask [75], les polycarboxylates ayant une longue chaîne principale et de courtes chaînes secondaires présentent l'adsorption la plus importante. D'une part, le nombre de groupes $-\text{COO}^-$ augmente avec l'allongement de la chaîne principale et, d'autre part, l'encombrement stérique généré par les longues chaînes secondaires peut gêner l'adsorption.

2.4.2.2. La répulsion électrostatique

La dispersion engendrée par les superplastifiants de type polysulfonate est majoritairement due à la répulsion électrostatique [10, 98, 110]. Les superplastifiants s'adsorbent à la surface des particules de ciment par des interactions coulombiennes, des forces de Van der Waals ou des liaisons hydrogènes [27]. En se fixant sur les grains de ciment, les polymères anioniques changent la charge des particules de ciment, comme le montre la figure 22.

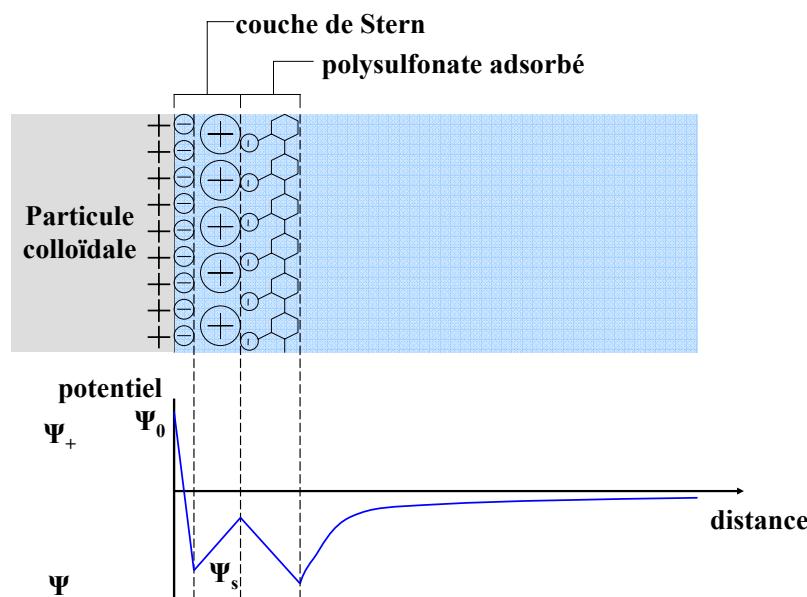
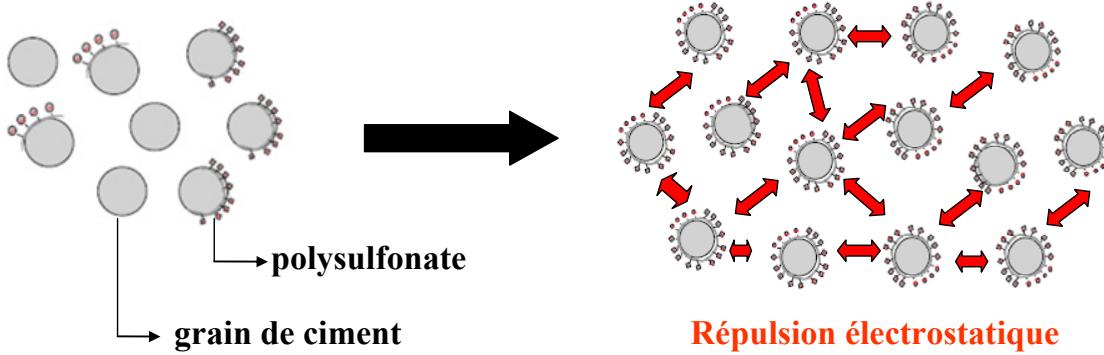


Figure 22 : Évolution du potentiel lors de l'adsorption de superplastifiants de type polysulfonate (d'après [111]).

Entre chaque grain de ciment occupé par les polymères, une force répulsive se forme en raison des charges identiques. Cette force provoque une forte dispersion des particules et

empêche ainsi la coagulation [3]. La dispersion des grains de ciment est représentée schématiquement figure 23.

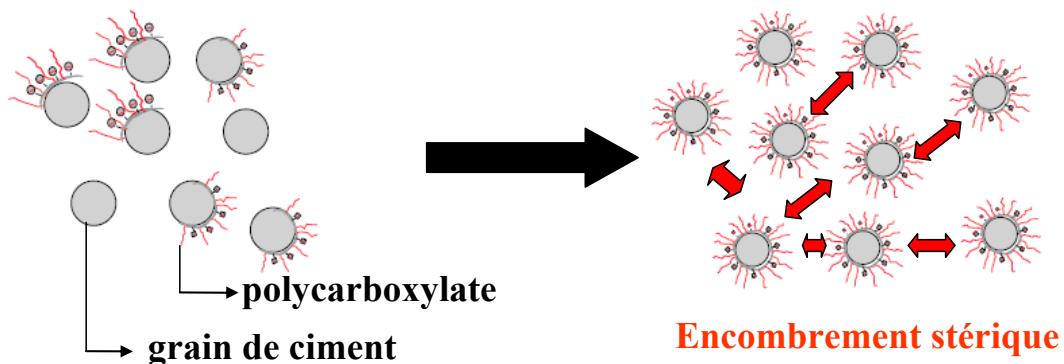


Le potentiel ζ représente une valeur approchée de la force électrostatique et permet ainsi d'étudier la stabilité d'une suspension de ciment. Il a ainsi été avancé que l'intensité de la force répulsive est intimement liée à la structure moléculaire de l'adjuvant. Uchikawa et al. [109] ont montré de cette façon que plus le nombre de groupements anioniques est élevé, plus le potentiel ζ est important et donc plus la répulsion est forte.

2.4.2.3. L'encombrement stérique

L'encombrement stérique est le type de répulsion créée par les superplastifiants de type polycarboxylate [109]. Les polymères anioniques s'adsorbent à la surface des particules et les chaînes secondaires s'étendent aux alentours. Lors du rapprochement de deux grains de ciment, les couches d'adsorption des superplastifiants se chevauchent. La densité de chaînes augmente et les molécules d'eau vont s'accumuler dans la solution. Cela a pour conséquence l'apparition d'une pression osmotique, laquelle maintient les particules séparées l'une de l'autre [27]. L'encombrement stérique apparaît dès que la distance entre les polymères adsorbés est inférieure à deux fois l'épaisseur des polymères [22].

L'encombrement stérique est donc une force purement répulsive, qui n'agit que si les molécules sont très proches [75]. La figure 24 donne une représentation schématique de cette interaction dans une suspension de ciment.



Yamada et al. [97] ont fourni les premières indications expérimentales de l'effet stérique des polycarboxylates. Ils ont mené une étude comparative des potentiels ζ de pâtes de ciment contenant différents types de superplastifiant. Il est ainsi apparu qu'en présence de polysulfonates, le potentiel ζ est négatif, alors qu'avec des polycarboxylates, le potentiel ζ est

nul voire positif. Ces différences ont été expliquées par Plank et al. [111] à partir de la structure de la double couche électrochimique lors de l'adsorption de polycarboxylates. Une représentation est proposée à la figure 25.

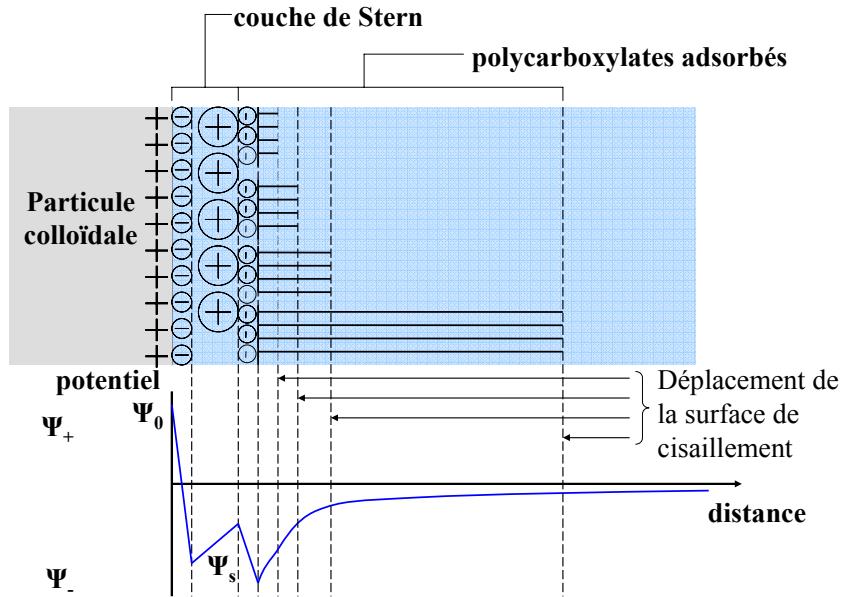


Figure 25 : Évolution du potentiel lors de l'adsorption de superplastifiants de type polycarboxylate (d'après Plank et al. [111]).

L'adsorption des superplastifiants de type polycarboxylate provoque un élargissement de la couche de diffusion et/ou un déplacement de la surface de cisaillement. Pour de courtes chaînes secondaires, la répulsion engendrée est, dans ces conditions, semblable à celle créée par les polysulfonates. Lorsque les chaînes secondaires s'allongent, le potentiel ζ devient nul puis positif [111, 112]. Le potentiel ζ fournit ainsi une évaluation approximative des proportions électrostatique et stérique dans la dispersion des polycarboxylates [111]. Elles dépendent, par conséquent, de la longueur des chaînes secondaires et de la densité de charges anioniques de la chaîne principale [111, 112].

2.4.2.4. Effets rhéologiques

En l'absence de superplastifiant, les particules de ciment s'agglomèrent en raison des charges opposées présentes à leur surface. Ce phénomène va se traduire par un seuil d'écoulement au niveau des propriétés rhéologiques. En présence de superplastifiant, les polymères organiques vont limiter l'agglomération des grains, ce qui aura pour conséquence une diminution voire une suppression du seuil d'écoulement [113]. De plus, lors de la dispersion des particules, la structure floquée va se dissoudre et l'eau retenue à l'intérieur va être libérée, de telle façon qu'elle pourra à nouveau contribuer à l'écoulement. La figure 26 reprend les effets des superplastifiants sur les propriétés rhéologiques d'une pâte de ciment.

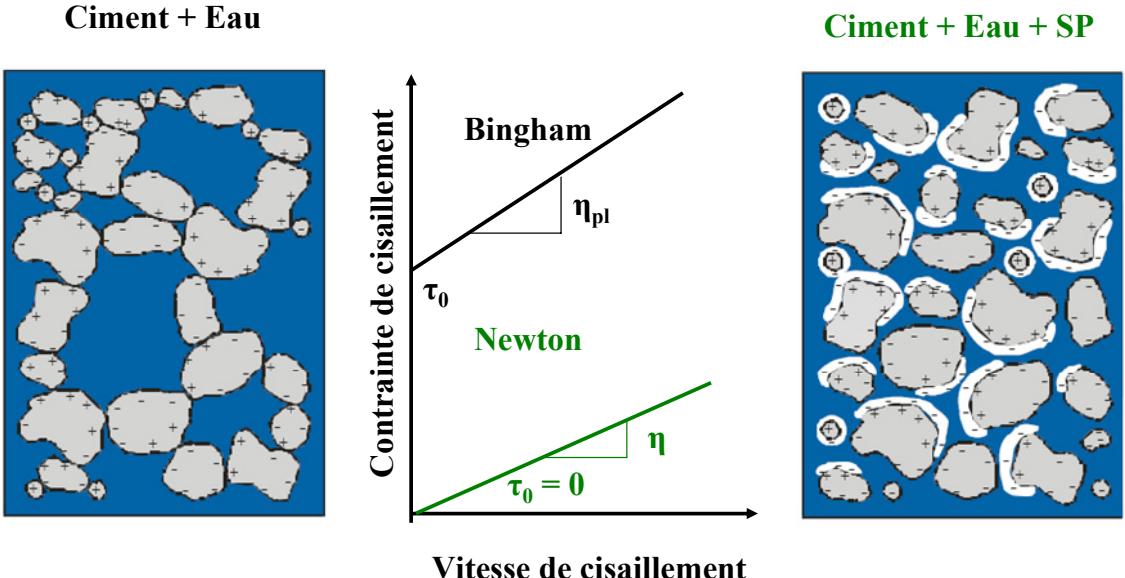


Figure 26 : Effet des superplastifiants sur les propriétés rhéologiques des pâtes de ciment [113].

La structure des superplastifiants de type polycarboxylate a une influence décisive sur leur pouvoir fluidifiant. Les recherches de Yamada et al. [114] ont montré que de longues chaînes secondaires conduisent, en général, à une fluidité plus grande et à une diminution de la viscosité plastique et du seuil d'écoulement. Par contre, un allongement de la chaîne principale a un effet négatif sur la fluidité. Il semble que ces effets s'expriment surtout pour de faibles rapports E/C.

Enfin, la concentration en superplastifiant est déterminante en ce qui concerne la stabilité des mélanges cimentaires. En effet, au-delà d'une concentration critique, les particules de ciment et les granulats sédimentent en raison de l'absence de seuil d'écoulement [99].

Les superplastifiants s'adsorbent à la surface des grains de ciment de la même manière quelle que soit leur nature. Par contre, la répulsion qu'ils engendrent une fois adsorbés diffère selon le type de polymère. Les superplastifiants de type polysulfonate agissent par une interaction électrostatique et ceux de type polycarboxylate par un encombrement stérique. Dans les deux situations, la dispersion des particules se traduit par une amélioration des caractéristiques rhéologiques de la pâte de ciment. De nombreuses applications technologiques vont découler de cette propriété.

2.4.3. Applications des superplastifiants

Depuis leur apparition, les superplastifiants ont trouvé de nombreuses applications dans l'industrie de la construction. Dans un premier temps, les performances technologiques réalisées dans la fabrication du béton sont expliquées. Dans un deuxième temps, les nouveaux bétons développés, entre autres, grâce à l'essor des superplastifiants, sont décrits. Enfin, les avantages économiques et écologiques directement et indirectement issus de l'emploi des superplastifiants sont présentés.

2.4.3.1. Performances technologiques des superplastifiants

L'emploi des superplastifiants permet de nombreuses améliorations techniques et technologiques tout au long du processus de fabrication du béton [115].

La maniabilité élevée associée à une bonne cohésion du matériau facilite les différentes étapes de la mise en œuvre :

- Si la quantité d'eau n'est pas trop diminuée, le pompage du béton peut être réalisé avec des vitesses plus rapides, sur des distances plus longues et à des hauteurs plus élevées, tout en diminuant la pression de 20 à 30 %.
- La mise en place nécessite moins de vibrations, voire aucune dans le cas des bétons autocompactants ou autoplâçants, d'où une économie de temps, de main d'œuvre et de matériel.
- Le béton peut être placé dans des endroits difficiles d'accès grâce à sa grande fluidité obtenue, ce qui serait impossible avec un béton classique.

Des avantages sont aussi apportés sur le long terme :

- Les armatures sont parfaitement enrobées, même dans les éléments qui en possèdent un taux élevé, ce qui réduit considérablement les risques de corrosion.
- Les résistances mécaniques et la durabilité des bétons sont augmentées du fait de la faible porosité du matériau produit avec un volume réduit d'eau de gâchage. Les différents superplastifiants présentent des performances différentes lorsqu'ils sont utilisés en présence d'un même ciment. Les réductions d'eau moyennes et maximales attendues selon la nature des polymères dispersant sont présentées dans le tableau 4. La supériorité des superplastifiants de type polycarboxylate y apparaît clairement.

Tableau 4 : Réduction d'eau pour les différents superplastifiants [116].

Superplastifiant	Réduction d'eau (%)	
	Moyenne	Maximale
Lignosulfonate	5 – 15	20
PNS	10 – 25	30
PMS	10 – 25	30
Polycarboxylate	20 – 30	40

2.4.3.2. Nouveaux bétons

Le développement des bétons à hautes performances est indissociable de l'emploi des superplastifiants. Ces bétons sont essentiellement utilisés dans la conception d'ouvrages modernes et complexes. Les superplastifiants ont contribué à l'amélioration des propriétés de ces matériaux selon trois façons :

- L'augmentation de la fluidité :

Les propriétés rhéologiques du béton sont améliorées tout en conservant un rapport E/C similaire à un béton traditionnel.

– La diminution du rapport E/C :

Tout en conservant son ouvrabilité à l'état frais, le béton développe une résistance mécanique élevée et une meilleure durabilité une fois durci.

– La réduction des teneurs en ciment et en eau :

Les bétons répondent à des exigences spécifiques de mise en œuvre et de résistance. Le dégagement de chaleur provoqué par l'hydratation du ciment est moins intense dans ces mélanges.

Les différentes applications des bétons à hautes performances sont classées en quatre catégories (d'après Spiratos et al. [117]) :

– *Les bétons à hautes résistances :*

Ces bétons sont caractérisés par un faible rapport E/C. Par conséquent, la matrice cimentaire de ces matériaux est très dense et peu poreuse une fois durcie. La qualité de la microstructure de ces bétons leur confère des performances exceptionnelles en termes de résistance mécanique et de durabilité. En effet, ces bétons sont capables de résister à de plus lourdes charges que les bétons ordinaires. Leur texture se compose de pores de petites tailles et isolés les uns des autres ; la pénétration de l'humidité, des sels et des gaz est de cette façon considérablement réduite et la durabilité dans les environnements agressifs est meilleure.

– *Les bétons à grand volume de cendres volantes :*

Dans ces bétons, 50 à 60 % du ciment est remplacé par des cendres volantes. Une faible quantité d'eau est introduite dans la formulation, par contre un dosage élevé en superplastifiant est nécessaire pour assurer une ouvrabilité correcte. Ces matériaux présentent une très faible chaleur d'hydratation, des résistances mécaniques élevées et une faible perméabilité.

– *Les bétons autocompactants et autolissants :*

Ces bétons présentent une grande fluidité (affaissement supérieur à 170 mm) tout en conservant une bonne résistance à la ségrégation, laquelle peut être encore améliorée par l'ajout d'un agent de stabilité, adjuvant qui augmente la viscosité de la suspension. Ces propriétés permettent aux matériaux de se mettre en place sans l'aide de vibrations et de trouver des applications dans la fabrication des sols et des surfaces planes.

– *Les bétons projetés armés de fibres :*

Les bétons projetés sont utilisés pour les travaux de restauration sur des surfaces importantes. La force de projection densifie le matériau et lui confère une grande cohésion. Des fibres en polypropylène ou en acier sont incorporées au béton pour améliorer sa ductilité et sa résistance mécanique. Cependant, l'ouvrabilité du matériau s'en trouve fortement diminuée. Des superplastifiants sont donc utilisés afin que le béton retrouve des propriétés rhéologiques adéquates.

2.4.3.3. Avantages économiques et écologiques

L'utilisation des superplastifiants contribue, directement et indirectement, à la réduction des coûts économiques et environnementaux de la production des bétons. D'après Perche [1], les avantages obtenus sont les suivants :

– *Réduction de la consommation d'eau :*

L'emploi de superplastifiant, lors de la fabrication d'un béton, permet de diminuer la quantité d'eau de gâchage nécessaire. Cette économie, qui peut aller jusqu'à 30 %, représente près de 300 millions de mètre cube d'eau par an [117]. Cette contribution directe peut se révéler décisive, dans les cas de construction d'ouvrage en béton dans les pays en voie de développement, où l'acheminement de l'eau est souvent problématique.

– *Valorisation des coproduits industriels :*

Les lignosulfonates modifiés sont fabriqués à partir de produits résiduels de l'industrie du papier. La valorisation de ces coproduits industriels est ici directement liée à la production de superplastifiants.

D'une façon plus indirecte, d'autres matériaux ont pu être utilisés lors de la fabrication du béton grâce à l'essor des superplastifiants. Une partie du ciment est remplacé par des additions minérales, toutes produites dans une autre branche industrielle [117, 118] : la fumée de silice provient de l'industrie du silicium, les cendres volantes sont filtrées des fumées de combustion des centrales thermiques, les laitiers de haut fourneau sont issus de la métallurgie de la fonte... Ces coproduits industriels n'auraient pas été aussi facilement valorisés en matériau de construction sans les superplastifiants.

– *Diminution des émissions de CO₂ :*

La consommation de ciment Portland est diminuée lorsqu'il y a substitution du ciment par des coproduits. Ainsi, les superplastifiants participent indirectement à la réduction des émissions de CO₂ associées à la fabrication du ciment Portland. La production annuelle de ciment Portland se monte à 2 milliards de tonnes et répand à peu près la même quantité de CO₂ dans l'atmosphère. Remplacer 20 % du ciment revient à abaisser de 200 millions de tonnes les émissions annuelles de CO₂ [117]. Cependant, la fabrication des superplastifiants engendre également une émission de CO₂, laquelle ne doit pas être omise dans le bilan global.

– *Économies d'énergie :*

Les superplastifiants donnent lieu, indirectement, à une limitation de l'énergie consommée pour la fabrication du ciment (broyage, clinkérisation, etc.). En revanche, ils contribuent directement à diminuer les énergies dépensées pour la mise en œuvre du béton (malaxage, pompage, vibration) en lui conférant une fluidité élevée.

Les superplastifiants apportent des avantages et des améliorations dans la majorité des secteurs de la production du béton. Ces matériaux seront donc vraisemblablement de plus en plus utilisés dans le futur. Une bonne compréhension des mécanismes d'interaction entre le ciment et ces polymères organiques est donc indispensable pour se prémunir des cas d'incompatibilité. En effet, les désagréments engendrés par ce type de situation peuvent se répercuter sur l'ensemble des utilisateurs du béton et ils sont donc à éviter.

Les superplastifiants pouvant être introduits dans un béton afin d'augmenter sa fluidité ou de diminuer son rapport E/C sont nombreux et variés. Pour pouvoir exercer leur pouvoir dispersant, ces polymères doivent d'abord s'adsorber à la surface des grains et ensuite, selon leur nature et leur structure, produire une force répulsive de type électrostatique ou stérique. Le raidissement des mélanges cimentaires peut donc mettre en jeu soit un défaut de l'adsorption des superplastifiants soit une neutralisation de la force répulsive. Dans les deux

cas, le pouvoir fluidifiant disparaît et les systèmes voient se détériorer leurs propriétés rhéologiques.

2.5. Conclusion

À l'issue de cette étude bibliographique, qui constitue une restitution des caractéristiques connues des matériaux entrant dans la composition des combinaisons ciment/superplastifiant, les points suivants peuvent être soulignés :

– Le ciment Portland est un matériau inorganique polyphasique. Il est principalement composé des quatre phases minérales du clinker (C_3S , C_2S , C_3A et C_4AF) et de sulfates de calcium (dihydrate, hémihydrate et anhydre). Des composés mineurs peuvent également être présents, en particulier des alcalins qui sont soit sous la forme de sulfates soit insérés dans le réseau cristallin des phases du clinker.

– Les superplastifiants sont des matériaux organiques multicomposants. Les molécules de superplastifiant sont des polymères avec des groupements anioniques de type sulfonate $—SO_3^-$ pour les superplastifiants polysulfonates et de type carboxylate $—COO^-$ pour les superplastifiants polycarboxylates. Cette dernière catégorie d'adjuvant consiste en un polymère de type « peigne » composé d'une chaîne carbonée principale (copolymère d'acide acrylique) portant les groupements anioniques et sur laquelle sont greffées des chaînes secondaires (oxyde de polyéthylène).

– Dans une pâte de ciment, le liant inorganique réagit avec l'eau. La réaction d'hydratation consiste en une succession de périodes caractéristiques du ciment. Le début de l'hydratation est délimité par la période de pré-induction, au cours de laquelle le ciment réagit vivement avec la phase aqueuse, et la période d'induction, pendant laquelle le système est dans une phase de latence. Le produit d'hydratation principalement formé pendant cet intervalle de temps est l'ettringite, produit de la réaction du C_3A avec l'eau en présence de sulfate de calcium. Cet hydrate forme une couche protectrice à la surface des grains de ciment, laquelle isole les produits anhydres de l'eau interstitielle et modère les processus d'hydratation.

– Au début de l'hydratation, la pâte de ciment est un fluide viscoélastique, défini par un seuil d'écoulement et une viscosité plastique. Ces grandeurs rhéologiques évoluent avec l'avancement de l'hydratation et le fluide viscoélastique se transforme progressivement en un solide viscoélastique. Les caractéristiques rhéologiques peuvent être modifiées par les produits d'hydratation formés. Selon la teneur en C_3A du ciment et la quantité d'ions sulfate disponibles, des hydrates, dont la morphologie détériore la plasticité de la suspension, peuvent apparaître. Ces composés sont le gypse secondaire, le monosulfoaluminate, les phases C-A-H et l'ettringite de repos.

– Les superplastifiants sont utilisés pour améliorer les propriétés rhéologiques des systèmes cimentaires. Ces polymères anioniques s'adsorbent à la surface des grains de ciment et engendrent une dispersion des particules soit par une répulsion électrostatique pour les polysulfonates soit par un encombrement stérique pour les polycarboxylates. Une amélioration de la fluidité est ainsi obtenue par la déflocculation des grains de ciment et la libération de l'eau retenue dans les floculats. Une diminution consécutive du seuil d'écoulement est alors observée.

Ces différents aspects concernant les systèmes ciment/superplastifiant ayant été clarifiés, les matériaux et les techniques expérimentales utilisés pour l'étude des combinaisons ciments/superplastifiants compatibles et incompatibles sont présentés dans le chapitre 3.

Chapitre 3.

Matériaux, méthodes expérimentales et techniques d'analyse

Ce chapitre présente les matériaux et les méthodes employés pour l'étude des pâtes de ciment et des mortiers superplastifiés du point de vue de la rhéologie. Des analyses chimiques ont été réalisées sur ces mélanges cimentaires et sont également décrites. L'ensemble de ces techniques a été mis en œuvre dans l'objectif de décrire les processus chimiques mis en jeu lors des variations rhéologiques observées dans les cas d'incompatibilité ciment/superplastifiant.

3.1. Étude des pâtes et mortiers de ciment

Les propriétés rhéologiques des pâtes et mortiers de ciment ont été étudiées sur des mélanges composés de différents matériaux. La préparation de ces mélanges a suivi des prescriptions précises en ce qui concerne la formulation et le malaxage ; une méthode de conservation adaptée a été appliquée aux mortiers lors des mesures d'une durée supérieure à une heure. L'ouvrabilité des pâtes et mortiers a été évaluée par des essais rhéologiques « classiques » et par des mesures rhéométriques des propriétés d'écoulement.

3.1.1. Matériaux

Pour la préparation des pâtes de ciment et des mortiers, du ciment, des superplastifiants et des granulats ont été utilisés. Les informations à disposition sur ces différents matériaux sont présentées ci-dessous.

3.1.1.1. Les ciments

Les liants entrant dans la composition des mélanges étudiés dans ces travaux de recherche sont, pour la plupart, des ciments d'origine commerciale. Ils sont nommés ciment A, B, C, etc., selon leur ordre d'apparition dans la suite du manuscrit.

Le ciment A est un ciment CEM III 52,5 L. Il entre dans la composition d'un mortier autoplaçant, lequel n'intervient que pour la validation des mesures rhéométriques. Sa composition est inconnue.

Un ciment Portland CEM I 42,5 R, ciment B, a été livré par un premier fournisseur. La composition massique de ce ciment est donnée dans le tableau 5.

Tableau 5 : Composition massique (en %) du ciment B (ciment Portland CEM I 42,5 R).

C ₃ S	C ₂ S	C ₃ A	C ₄ AF	CaO libre	C _S	C _{SH} ₂	C _{SH} _{0,5}	K ₂ SO ₄
57,5	22,0	2,8	12,3	0,23	2,9	0,3	0,8	0,5

Deux autres ciments, C et G, ont été préparés par ce même fournisseur. Leurs compositions sont équivalentes à celle du ciment B, toutefois des modifications ont été volontairement apportées. Le ciment C présente un dosage en anhydrite réduit à 1,5 % et le ciment G a une teneur réduite en aluminat tricalcique limitée à 2,2 %.

Les ciments référencés H, I, J, K, L, sont également des ciments CEM I 42,5 R. Il s'agit de prélèvements réalisés par l'industriel à des périodes de production différentes. Leurs compositions sont équivalentes à celle du ciment B et seront présentées en détail dans le chapitre 5.

Un deuxième fournisseur a apporté deux autres ciments CEM I 42,5 R, notés D et E, produits dans deux usines différentes. Leurs compositions massiques se trouvent dans le tableau 6.

Tableau 6 : Composition massique (en %) des ciments D et E
(ciment Portland CEM I 42,5 R).

Ciments	C ₃ S	C ₂ S	C ₃ A	C ₄ AF	CaO libre	MgO	CaCO ₃	C _S	C _{SH} ₂	C _{SH} _{0,5}
D	66,8	7,7	7,2	9,2	1,3	1,2	2,9	2,2	0,2	1,5
E	58,2	16,2	13,8	3,7	1,2	0,3	3,5	1,0	0,1	2,2

Enfin, un ciment CEM I 52,5 R, appelé ciment F, a été acquis auprès d'un troisième fournisseur. Sa composition est inconnue.

3.1.1.2. Les superplastifiants

Les superplastifiants utilisés dans ce travail sont des produits disponibles dans le commerce et couramment employés par les professionnels. Un premier superplastifiant a servi seulement lors de la caractérisation rhéométrique sur mortier autoplâtant. Puis, trois autres superplastifiants à base de polycarboxylates d'origine différente ont été sélectionnés pour l'étude des interactions ciment/superplastifiant. Ces différents produits sont décrits ci-dessous et les principales caractéristiques données par les fournisseurs sont réunies dans le tableau 7.

Le superplastifiant 1 (SP1) est un plastifiant/réducteur d'eau pour mortier et béton. Il est destiné à un usage industriel. Il produit une action déflocculante marquée surtout sur les éléments du béton de faible granulométrie (ciment, fillers...). Employé à de faibles dosages, l'effet réducteur d'eau est prépondérant. Un effet secondaire retardateur apparaît à plus haut dosage. Ce produit consiste en une solution aqueuse à base de carboxylates modifiés. Totalement miscible à l'eau, il doit être incorporé à l'eau de gâchage.

Le superplastifiant 2 (SP2) est présenté comme un superplastifiant hautement réducteur d'eau, recommandé pour la conception de bétons pour lesquels une grande maniabilité pour un E/C bas est recherchée. Un retard de prise peut apparaître avec certains ciments lorsque cet adjuvant est employé à son dosage maximal. Ce matériau fait partie de nouveaux polymères à bases de résines de poids moléculaire très élevé.

Le superplastifiant 3 (SP3) est également un superplastifiant hautement réducteur d'eau dont l'action se situe sur la surface d'adsorption des grains de ciment et la séparation de chacun des grains. Il influence aussi le processus d'hydratation. Un retard de prise peut être rencontré à dosage maximal selon le type de ciment et les conditions climatiques. Ce produit est une solution d'éther de polycarboxylate. Il peut être ajouté au mélange après ou en même temps que l'eau de gâchage dans le malaxeur.

Le superplastifiant 4 (SP4) est un superplastifiant puissant. Son usage est recommandé pour des applications précises notamment les bétons à hautes performances. Son mécanisme d'action repose sur la répulsion stérique engendrée par les éthers de polycarboxylate qui le constituent. Son addition doit être effectuée pendant le malaxage après l'ajout de l'eau de

gâchage. Le temps de malaxage doit être adapté afin que l'adjuvant puisse développer son effet fluidifiant.

Tableau 7 : Caractéristiques des superplastifiants
(n.c. = non communiqué, ¹ = masse de superplastifiant liquide rapporté à la masse de ciment)

Caractéristiques	SP1	SP2	SP3	SP4
Nature	Liquide	Liquide	Liquide	Liquide
Couleur	Brun clair	Brun	Brun clair	Translucide
Densité	$\approx 1,06$	$1,13 \pm 0,03$	$1,13 \pm 0,01$	$1,04 \pm 0,02$
pH	n.c.	$9,0 \pm 2,0$	$6,0 \pm 1,0$	$4,0 \pm 1,0$
Teneur en Cl ⁻ (% massique)	< 0,10	< 0,10	$\leq 0,10$	< 0,10
Na ₂ O équivalent (% massique)	< 0,5	< 4,0	$\leq 3,5$	< 1,0
Extrait sec (EN 489 - 8)	n.c.	$27,0 \pm 1,3$	$24,5 \pm 1,0$	$20,0 \pm 1,5$
Plage de dosage (% massique ¹)	0,002 à 0,05	0,35 à 1,5	0,2 à 0,8	0,2 à 1,5

Le superplastifiant SP1 n'a été utilisé que pour la fabrication d'un mortier autoplâçant, lequel a été envisagé comme un matériau de référence du point de vue des propriétés plastiques lors de l'utilisation du rhéomètre (paragraphe 4.2.1 du chapitre 4). Il n'a pas été jugé nécessaire, dans ce cas, de déterminer les caractéristiques manquantes de cet adjuvant, à savoir le pH et l'extrait sec.

Dans ce travail, la teneur en superplastifiant est toujours exprimée comme la masse de superplastifiant introduit sous forme liquide rapportée à la masse de ciment (% massique de C). En tenant compte de l'eau apportée par le superplastifiant, le rapport E/C des pâtes de ciment utilisées, présentant un dosage en superplastifiant de 0,30 %, est augmenté de 0,002. Dans le cas des mortiers, le dosage en superplastifiant varie entre 0 et 1,5 %. La conséquence sur le rapport E/C, pour le dosage le plus élevé, représente une hausse 0,01. Ces valeurs étant obtenues pour les trois superplastifiants utilisés, la masse d'eau fournie par le superplastifiant n'a pas été prise en compte pour le calcul des différents rapports E/C.

3.1.1.3. Les granulats

Pour la fabrication des mortiers de ciment, du sable normalisé CEN 196 [119] (Beckum, Allemagne), de granularité 0/2, est utilisé. Les granulats qui constituent ce sable sont composés de quartz et ont une granularité spécifique. La courbe granulométrique de ce sable, présentée à la figure 27, a été tracée à partir des données de la norme CEN 196 [119]. Le sable est conditionné en sachet hermétiquement fermé dont la masse s'élève à 1350 ± 5 g. Lors de son utilisation, la totalité du contenu d'un sachet est introduit dans le mélange, afin de respecter la distribution granulométrique de ce sable.

La préparation des mortiers autoplâçant est réalisée en employant un sable différent, couramment utilisé dans l'industrie, dont la courbe granulométrique est reportée à la figure 27.

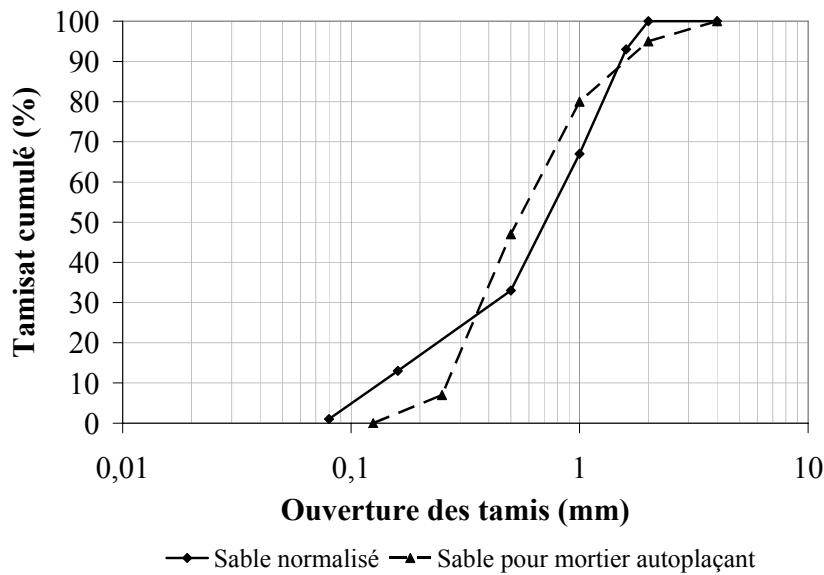


Figure 27 : Courbes granulométriques du sable normalisé [119] et du sable pour mortier autoplaçant.

3.1.2. Préparation et conservation des mélanges

Les pâtes de ciment et les mortiers sont préparés à partir des différents matériaux selon un mode opératoire systématique. Les mélanges ainsi obtenus sont conservés dans des conditions qui diffèrent selon la durée des mesures auxquelles ils sont soumis.

3.1.2.1. Formulation et malaxage des pâtes de ciment

Les pâtes de ciment sont préparées selon la procédure de l'essai de raidissement par la méthode de Van Tousschenbroeck modifiée. Ce test est couramment utilisé par le partenaire industriel de ce projet de recherche.

Le rapport E/C utilisé s'élève à 0,35 et la teneur en adjuvant introduit dans les formulations est de 0,30 %. Le superplastifiant est introduit et homogénéisé dans l'eau de gâchage avant le début du malaxage. Le ciment est ensuite ajouté et l'ensemble est mélangé à l'aide d'un malaxeur automatisé. Le cycle de malaxage subi par la préparation est de 15 secondes à petite vitesse (30 rpm) et 45 secondes à grande vitesse (120 rpm). Une fois le coulis préparé, celui-ci est soit soumis à l'essai de raidissement soit introduit dans le porte échantillon du rhéomètre (décris dans le paragraphe 3.1.3.2 de ce chapitre) pour la caractérisation de ses propriétés d'écoulement.

Les mesures réalisées au rhéomètre nécessitent au moins 400 cm³ de pâte. Les masses des différents matériaux sont donc adaptées à ce besoin, mais leurs rapports sont maintenus identiques.

Le tableau 8 ci-dessous résume la formulation des différentes pâtes de ciment utilisées.

Tableau 8 : Formulations des coulis de ciment selon leur application.

Essai de raidissement ($V \approx 200 \text{ cm}^3$)				
Ciment (g)	Eau (g)	SP (g)	E/C	Teneur en SP (% mq.)
400	140	1,20	0,35	0,3
Mesure rhéométrique ($V \approx 400 \text{ cm}^3$)				
Ciment (g)	Eau (g)	SP (g)	E/C	Teneur en SP (% mq.)
800	280	2,40	0,35	0,3

3.1.2.2. Formulation et malaxage des mortiers

Les mortiers de ciment sont préparés dans le but soit de déterminer leur étalement sur la table à chocs Haegermann soit d'établir leurs propriétés d'écoulement. Les quantités d'eau et d'adjuvant entrant dans la préparation sont variables, par contre celles du ciment et du sable sont constantes, elles s'inspirent de la formulation de mortiers normalisés pour la préparation d'éprouvettes et sont reportées dans le tableau 9.

Le malaxage subi par les mélanges suit la séquence suivante :

- la phase liquide (l'eau et le superplastifiant) et le ciment sont mélangés pendant 60 secondes à petite vitesse (30 rpm), le sable étant ajouté automatiquement 30 secondes après le début du malaxage,
- pendant les 30 secondes suivantes, le mortier est mélangé à grande vitesse (120 rpm),
- le mélange est laissé au repos pendant 90 secondes,
- la préparation est mélangée à nouveau à grande vitesse pendant 60 secondes.

Tableau 9 : Paramètres constants de la composition des mortiers.

Ciment (g)	Sable (g)	S/C
450	1350	3

3.1.2.3. Conservation des mélanges

Les pâtes de ciment sont soumises à des mesures pendant les 15 premières minutes de l'hydratation. Aucune précaution particulière n'est, dans ce cas, nécessaire pour conserver ces mélanges, lesquels sont simplement laissés au repos dans le moule tronconique de l'essai de consistance à température et humidité ambiante.

Les mortiers de ciment, en revanche, sont étudiés durant 90 minutes. Afin de s'approcher des conditions réelles d'utilisation, les préparations sont placées dans un simulateur de transport entre les différents essais. Le principe de cet appareil (voir figure 28) consiste à reproduire l'agitation constante appliquée au béton lors de son transport dans une bétonnière. Le couvercle du bol contenant le mortier est muni de pales, aux dimensions adaptées, spécialement conçues à cette occasion et appliquant un cisaillement continu.

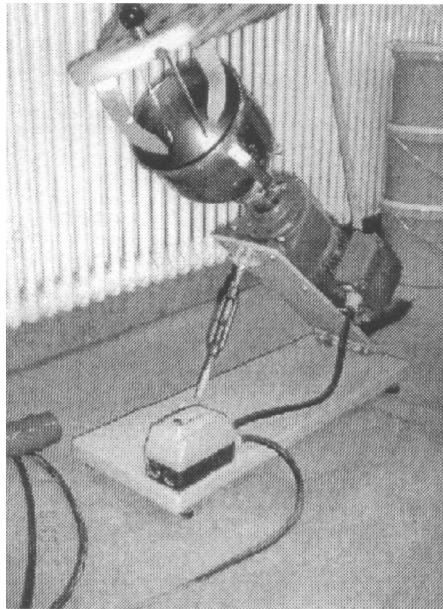


Figure 28 : Simulateur de transport.

3.1.3. Essais rhéologiques et mesures rhéométriques

Les pâtes et mortiers sont étudiés, du point de vue de la rhéologie, par des essais visant à évaluer l'ouvrabilité et/ou par des mesures rhéométriques, lesquelles fournissent les propriétés d'écoulement ainsi que les grandeurs rhéologiques fondamentales (seuil d'écoulement, viscosité plastique).

3.1.3.1. Essais rhéologiques

L'ouvrabilité des mélanges cimentaires est appréciée par une mesure de la consistance pour les coulis et par une mesure de la plasticité pour les mortiers.

– Mesure de la consistance : essai de raidissement Van Tousschenbroeck

L'évaluation de la consistance des coulis de ciment est effectuée en appliquant la méthode de Van Tousschenbroeck modifiée. Elle consiste à mesurer l'enfoncement de la sonde de consistance de Vicat au sein d'une pâte de ciment à différents temps d'hydratation.

En pratique, un moule tronconique (hauteur 40 mm, diamètre inférieur 90 mm, diamètre supérieur 80 mm) est rempli avec de la pâte de ciment immédiatement à la fin du malaxage. La surface du coulis est arasée à l'aide d'une truelle. La sonde de consistance (diamètre 10 mm, masse 300 g) est libérée et s'enfonce, sous l'action de son propre poids, dans la pâte. Les vibrations doivent être évitées au cours de cet essai.

La valeur de l'enfoncement est mesurée à 3, 5, 7, 10 et 15 minutes d'hydratation ; le début du malaxage est pris comme origine du temps. À chacun de ces instants, la sonde est positionnée à un endroit de l'échantillon n'ayant pas encore été testé et à une distance convenable de la paroi du moule. De plus, entre deux mesures consécutives, la sonde est correctement nettoyée. La valeur d'enfoncement obtenue est ensuite convertie en une intensité de raidissement selon les correspondances indiquées dans le tableau 10.

Tableau 10 : Correspondances entre enfoncement et raidissement selon la méthode Van Tousshenbroeck.

Enfoncement (mm)	Raidissement
0 à 5	Très fort
5 à 10	Fort
10 à 20	Moyen
20 à 25	Faible
25 à 40	Très faible

L'appareil de Vicat, employé à la réalisation de ces mesures, est présenté à la figure 29.



Figure 29 : Appareil de Vicat muni de la sonde de consistance

Cet essai permet d'apprécier la compatibilité entre un ciment et un adjuvant. Sans manifestation de raidissement, aucun désordre ne sera a priori constaté sur béton. Par contre, l'observation de l'intensité et du moment du raidissement permet de quantifier le phénomène d'incompatibilité entre un ciment et un adjuvant. Une combinaison ciment/superplastifiant présentant un raidissement fort ou très fort est considérée comme incompatible, alors qu'une combinaison ne présentant qu'un raidissement faible ou très faible est considérée comme compatible.

– Mesure de la plasticité : étalement Haegermann

L'évaluation de la plasticité des mortiers fraîchement gâchés et son évolution au cours du temps d'hydratation a été effectuée par la mesure d'une valeur d'étalement à la table à chocs selon la norme EN 1015-3 [120]. Cette méthode de mesure est également connue sous le nom d'essai d'étalement Haegermann.

La réalisation de cet essai suit les directives de la norme EN 1015-3 et est illustrée par la figure 30. Elle consiste à exercer 15 chocs verticaux en 15 secondes à un plateau sur lequel est posé un échantillon de mortier frais. Pour cela, un moule tronconique en acier inoxydable de 60 mm de hauteur, présentant un diamètre intérieur de 100 mm à la base et de 70 mm au sommet, muni d'une rehausse est placé au milieu du plateau de la table à étalement préalablement humidifié. Le mortier fraîchement gâché est introduit en deux couches, chaque couche étant compactée par au moins 10 coups brefs de dame afin d'assurer un remplissage uniforme du moule (a). La rehausse est ôtée et l'excédent de mortier éliminé à l'aide d'un couteau à araser pour garantir la réalisation de la mesure à volume constant (b). Une fois le moule retiré verticalement (c), le plateau est soumis à 15 chocs d'énergie identique. A la fin du test, le mortier a la forme d'une galette plus ou moins circulaire (d). La valeur de

l'étalement est définie comme la moyenne arithmétique de quatre diamètres perpendiculaires deux à deux et est arrondie au millimètre.

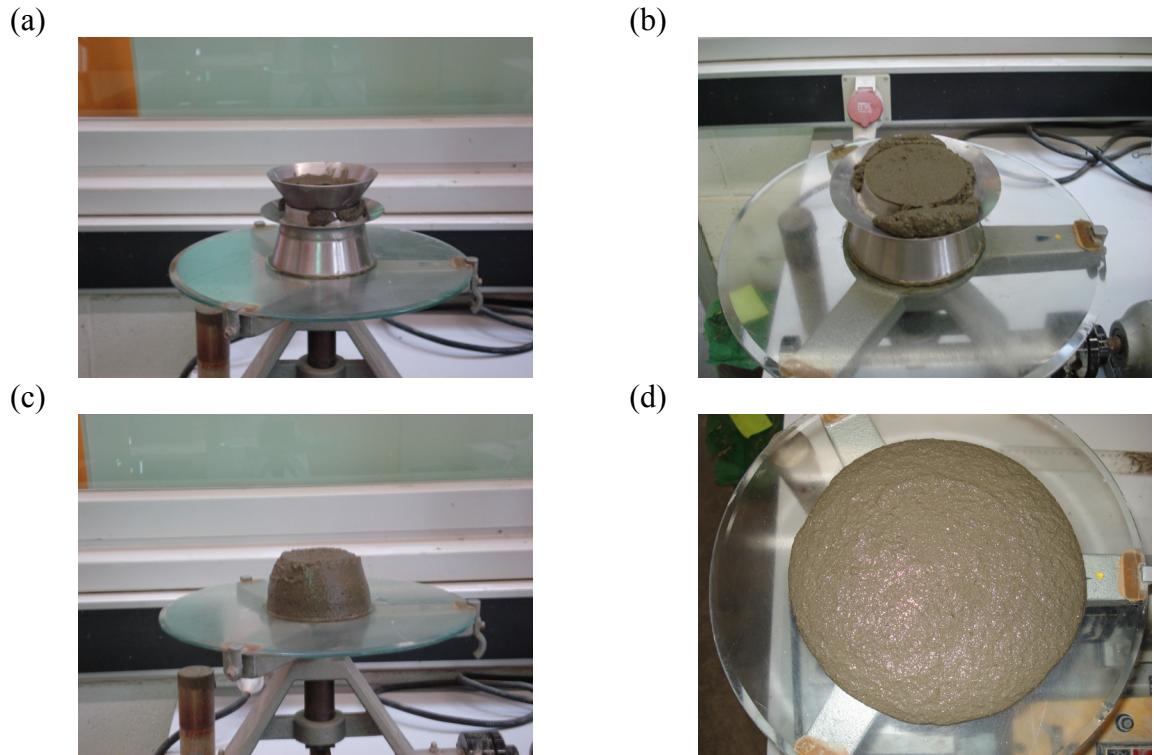


Figure 30 : Mode opératoire de la mesure d'étalement Haegermann sur la table à chocs.

3.1.3.2. Mesures rhéométriques

Les propriétés rhéologiques des pâtes et mortiers de ciment sont déterminées par interprétation des mesures réalisées par un rhéomètre Paar Physica UDS 200 [121] visible à la figure 31. Cet appareil est utilisé en mode contrôle de la vitesse de cisaillement. Les mesures enregistrées par le rhéomètre sont transmises à un ordinateur, les données peuvent alors être traitées à l'aide d'un logiciel d'acquisition de données.

Le rhéomètre est équipé d'un Système de Mesure à Boule (S.M.B.) pour les pâtes et mortiers de ciment [122]. L'utilisation de ce dispositif pour l'étude des systèmes cimentaires représente un des principaux objectifs de ce travail de doctorat. Il est par conséquent l'objet d'une étude particulière, laquelle est présentée en détail dans le chapitre 4.



Figure 31 : Rhéomètre Paar Physica UDS 200 [121] muni du Système de Mesure à Boule.

3.2. Techniques d'analyse chimique

L'étude des processus chimiques mis en jeu lors des variations rhéologiques observées sur les pâtes de ciment a été réalisée à l'aide d'un ensemble de techniques d'analyse propres à la chimie du solide. Les échantillons de ciment en cours d'hydratation ont subi un traitement spécifique afin de stopper ce processus et connaître ainsi la composition et la microstructure du matériau à un instant précis. L'influence des superplastifiants sur la solubilité des ions sulfate en phase aqueuse a été appréciée en déterminant la concentration de ces ions par gravimétrie.

3.2.1. Analyses de la phase solide

Les différentes techniques d'analyse de la chimie du solide utilisées pour caractériser les matériaux étudiés sont la thermogravimétrie, l'analyse enthalpique différentielle, la diffraction des rayons X et la microscopie électronique à balayage. Ces procédés sont complémentaires et permettent de définir qualitativement et quantitativement un matériau dans le but de connaître sa composition minéralogique et sa microstructure.

3.2.1.1. Analyses thermiques

Les différentes analyses thermiques utilisées dans ce travail sont l'analyse thermogravimétrique et l'analyse enthalpique différentielle.

– Analyse thermogravimétrique (A.T.G.)

La thermogravimétrie est une technique d'analyse qui repose sur le changement de masse d'un échantillon en fonction de la température. Les variations de masse peuvent se produire en raison de processus physiques ou chimiques variés comme la déshydratation, la décarbonatation, la décomposition... Ces transformations ont lieu dans des domaines de température spécifiques aux composés analysés.

L'allure de la courbe thermogravimétrique reflète, le plus souvent, la nature de la transformation. Ainsi des « marches d'escaliers » sont caractéristiques de l'existence de plusieurs formes stables, par contre, une évolution régulière est plutôt représentative d'un

composé instable thermiquement. Des exemples de thermogrammes fréquemment rencontrés sont dessinés figure 32.

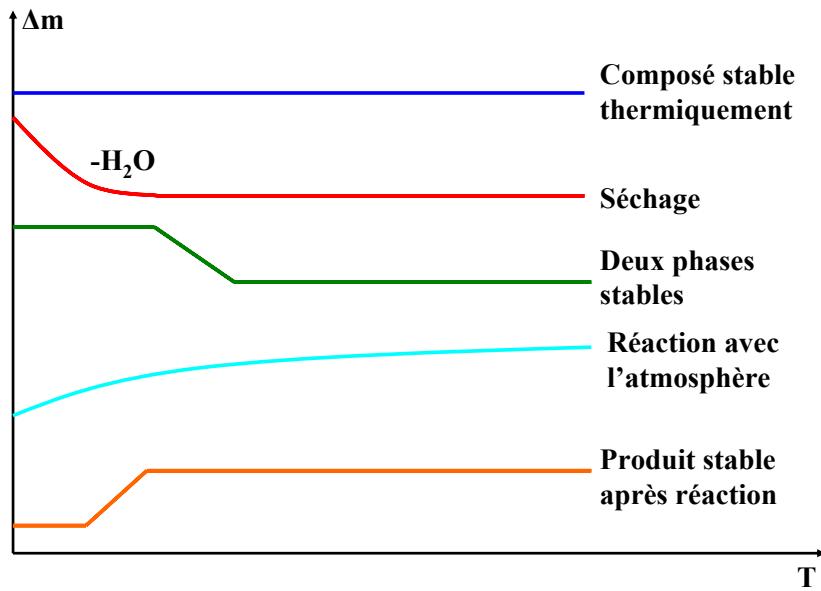


Figure 32 : Exemples de comportements thermogravimétriques [123].

Plusieurs paramètres sont importants pour la procédure analytique et ont des répercussions sur la qualité du thermogramme. Selon Hirsch [27], il s'agit, entre autres, de la texture de l'échantillon, de la vitesse de chauffage, de l'atmosphère du four, de la géométrie et de la composition des porte-échantillons...

Dans le cadre de cette étude, l'appareil utilisé pour les analyses thermogravimétriques est de type SETARAM TG-ATD 92-1600. L'échantillon pulvérulent est introduit dans un creuset en alumine placé sur une canne d'analyse thermodifférentielle reliée à une microbalance. Un autre creuset, également en alumine mais vide, constitue la référence. La masse des échantillons analysés s'élève à quelques dizaines de milligrammes. La montée en température, de l'ambiente à 1100°C, est réalisée selon un programme courant fixé à 5°C/min et sous un flux d'air permanent. L'évolution de la masse est alors enregistrée en fonction de la température. La courbe obtenue permet l'évaluation de la perte de masse relative aux différents composés et aux différentes transformations par utilisation de la méthode des tangentes. Les températures précises, auxquelles ces processus ont lieu, sont déterminées à partir des pics thermiques enregistrés par rapport à la référence et sont caractéristiques des conditions expérimentales.

La caractérisation précise de la composition des échantillons nécessite la prise en compte des résultats obtenus par diffraction des rayons X, analyse enthalpique différentielle et microscopie électronique à balayage. En effet, la plupart des hydrates formés au début de l'hydratation du ciment se déshydratent dans des domaines de température très proches.

– Analyse Enthalpique Différentielle (A.E.D.)

L'Analyse Enthalpique Différentielle (A.E.D.), aussi connue sous son appellation anglaise « Differential Scanning Calorimetry » (D.S.C.), permet l'étude du comportement thermique d'un échantillon chauffé par rapport à une référence inerte chauffée de façon identique. Cette technique expérimentale mesure un flux de chaleur en direction ou en provenance de l'échantillon en utilisant le principe de « compensation de puissance » [35].

Le système de mesure est divisé en deux boucles de contrôle. La première boucle sert au contrôle de la température pour produire la vitesse de chauffage pré-déterminée. Au cours du traitement thermique, les phases présentes dans l'échantillon vont subir des transformations, lesquelles vont soit produire de la chaleur (réaction exothermique) soit en consommer (réaction endothermique). Une différence de température s'établit ainsi entre l'échantillon et la référence. La deuxième boucle intervient alors pour ajuster la puissance d'entrée de façon à réduire cette différence. C'est le principe de « compensation de puissance ». La puissance de compensation est égale à la puissance calorifique dégagée ou absorbée par l'échantillon. Ce dispositif est, par conséquent, quantitatif et indépendant de la température à laquelle se produit le phénomène observé. Les quantités relatives d'un produit peuvent être évaluées par intégration de la courbe au niveau du pic correspondant.

Les températures auxquelles se produisent les différentes transformations dépendent de la structure et de la quantité d'échantillon à analyser, de la rampe de température, de la pression et du type de gaz de balayage, de la géométrie de construction de l'appareil...[124]. La détermination des phases mises en jeu doit donc être réalisée par recouplement avec les analyses par diffraction des rayons X, les observations au microscope électronique à balayage et les données issues de la littérature.

L'appareil employé pour ce type d'analyses est un système Mettler TA 4000 équipé d'un module DSC 30. Il est étalonné avec de l'indium et un mélange indium-plomb-zinc, dont les températures et les enthalpies de fusion sont parfaitement connues. Les thermogrammes sont enregistrés entre -20 et 600°C avec une vitesse de chauffage communément utilisée, fixée à 10°C/min, et un balayage d'argon.

Quelques dizaines de milligrammes d'un échantillon pulvérulent sont introduits dans une capsule en aluminium d'une contenance de 40 µL. La capsule est scellée à son couvercle par sertissage au moyen d'une presse manuelle. La capsule peut résister à une pression allant jusqu'à 2 bars, le couvercle est donc percé afin d'éviter l'explosion sous l'effet des dégagements gazeux engendrés par les réactions de décomposition et/ou de déshydratation. La référence consiste en une capsule identique, mais vide.

Cette technique expérimentale est bien adaptée pour l'identification des phases hydratées du ciment, en particulier les produits sous forme de gel ou mal cristallisés dont la mise en évidence par diffraction des rayons X est difficile, voire impossible. Elle présente également l'avantage d'étudier l'échantillon en-dessous de 0°C, ce qui permet de conclure sur la présence ou non d'eau libre.

Les analyses thermogravimétriques sont couplées à une analyse enthalpique différentielle. Les mesures sont examinées par un logiciel de traitement de données. Celui-ci restitue un diagramme contenant les deux courbes et la détermination des pertes de masse par la méthode des tangentes. Ce graphique est présenté à la figure 33.

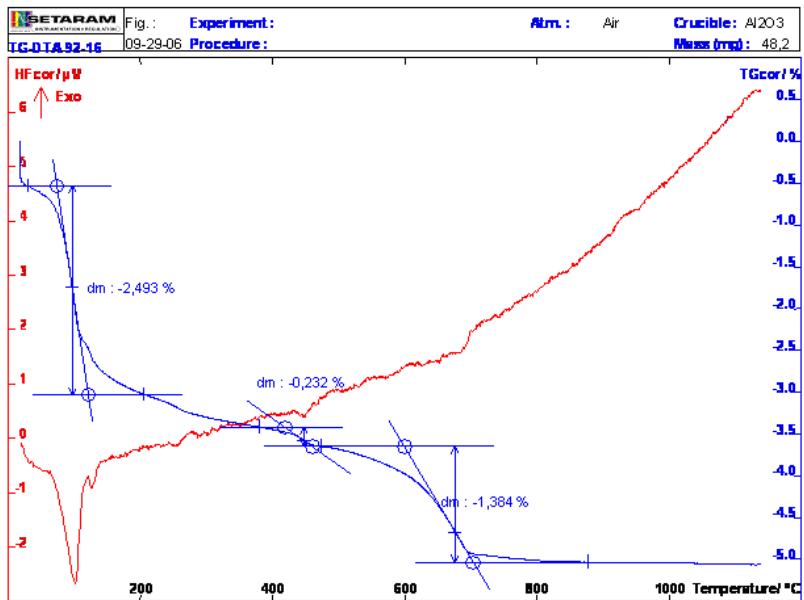


Figure 33 : Diagramme d'A.T.G. (bleu) et d'A.E.D. (rouge) produit par le logiciel de traitement de données.

3.2.1.2. Diffractométrie des rayons X (D.R.X.)

La diffraction des rayons X constitue une procédure analytique importante pour la caractérisation des phases cimentaires. En effet, la plupart des composés anhydres et hydratés du ciment sont des produits cristallisés. Leurs structures cristallines, et par conséquent leurs clichés de diffraction, sont bien connus. Il est ainsi possible d'identifier les phases en présence par comparaison avec les données théoriques. Même la présence de composés amorphes peut, dans une certaine mesure, être détectée.

Dans ce qui suit, l'appareil de mesure et les paramètres d'enregistrement employés pour l'obtention des diffractogrammes sont décrits, puis la méthode utilisée pour la quantification des phases cimentaires est abordée.

- Appareil de mesure et paramètres d'enregistrement

Les diffractogrammes sur poudre sont enregistrés à température ambiante avec un diffractomètre à rayons X X'pert PRO de Philipps utilisant la radiation K_{α} du cuivre ($\lambda = 1,5405 \text{ \AA}$). Dans le cadre de cette étude, les diffractogrammes ont été enregistrés avec un pas de mesure de $0,01621^\circ$, exprimé en 2θ , et une durée d'enregistrement standard de 35 minutes. Le domaine angulaire exploré se situe entre 5 et 90° . La faible valeur de l'angle du début est indispensable pour visualiser le pic principal de diffraction de l'ettringite localisé à un angle inférieur à 10° .

La composition minéralogique qualitative est facilement déterminée en comparant le diffractogramme expérimental aux données théoriques PDF (« Powder Diffraction Files ») des phases cimentaires isolées. Par contre, l'évaluation quantitative directement à partir des intensités de diffraction est plus délicate en raison des phénomènes d'adsorption ou d'anisotropie qui peuvent les influencer. L'utilisation des intensités absolues n'est donc destinée qu'à une estimation semi-quantitative de la composition minéralogique des échantillons.

Un exemple de cliché de diffraction d'un ciment anhydre est donné à la figure 34. Les phases cristallines à l'origine des différents pics sont indiquées. Il est important de souligner

la complexité d'un tel diffractogramme, à cause des nombreuses raies des phases silicatées qui ont tendance à masquer celles des phases minoritaires, en particulier l'aluminate tricalcique.

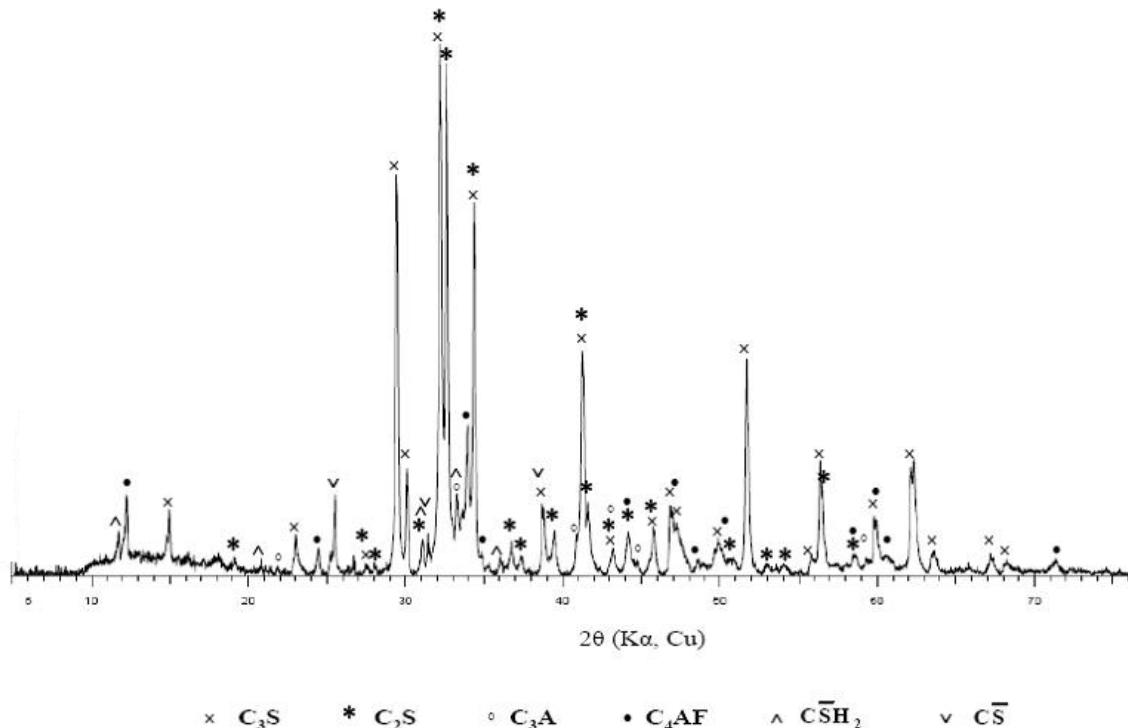


Figure 34 : Diffractogramme d'un ciment anhydre et correspondance avec les principales raies de diffraction des phases en présence.

– Quantifications des phases cimentaires

La composition massique des mélanges de phases cimentaires est déterminée par analyse Rietveld à l'aide du logiciel FullProf [125]. À partir des paramètres de mesure du diffractomètre et des données cristallographiques des phases en présence, un diffractogramme théorique est calculé et adapté, par itération, au diffractogramme mesuré en affinant des paramètres spécifiques et les teneurs massiques des différentes phases.

Ce type d'analyse n'a été utilisé que sur des mélanges cimentaires simples, ne contenant au plus que quatre phases, lesquelles étaient le sulfate de calcium anhydre CS , l'aluminate tricalcique C_3A de variété cubique et orthorhombique et l'ettringite $C_6AS_3H_{32}$. Cette simplification a été mise en application afin d'éliminer autant que possible la superposition des pics de diffraction, laquelle est extrêmement prononcée en présence des silicates de calcium C_3S et C_2S .

3.2.1.3. Microscopie électronique à balayage (M.E.B.)

La microscopie électronique à balayage est particulièrement efficace pour l'observation de la morphologie des hydrates de ciment. En effet, contrairement à la microscopie électronique à transmission et à la microscopie optique, elle produit des vues détaillées de la surface des matériaux et des images tridimensionnelles réalistes [126].

Les échantillons cimentaires analysés sont des morceaux massifs de pâtes de ciment hydraté. Ils sont placés sur un scotch carbone double face et recouverts d'un dépôt de carbone

afin de rendre la surface conductrice. Les analyses ont été réalisées au service commun de Microscopie électronique de l'Université Henri Poincaré de Nancy, à l'aide des microscopes HITACHI S2500 et Philips XL30 couplés à un détecteur EDXS (Electron Dispersive X-Ray Spectroscopy) KEVEX et d'un microscope HITACHI S4800 équipé d'un spectromètre EDS Thermonoran System Vantage.

Les hydrates observés dans ces travaux sont le plus souvent très jeunes (durée d'hydratation inférieure à 15 minutes). Ils sont, de ce fait, très fragiles vis-à-vis du vide poussé régnant dans la chambre d'observation et peuvent être partiellement détériorés par le faisceau d'électrons primaires appliqué.

3.2.2. Arrêt de l'hydratation du ciment

L'ensemble des techniques d'analyse précédemment décrites sont utilisées pour caractériser le ciment au cours de la phase de pré-induction de l'hydratation. Cette période ne dure que 15 minutes après le début du malaxage, il est donc nécessaire de « figer » la phase solide du système eau/ciment à l'instant voulu. L'immersion de la pâte de ciment hydraté dans l'acétone parvient à stopper les processus d'hydratation [22].

Concrètement, 2 à 3 grammes de ciment hydraté sont prélevés de la pâte de ciment fraîchement préparée et introduits dans un petit bêcher. Quelques millilitres d'acétone sont ajoutés et la suspension est agitée pendant plusieurs minutes. Le mélange est ensuite laissé à décanter pendant 15 minutes. Le surplus d'acétone est éliminé, la pâte est versée dans un verre de montre et séchée dans une étuve à 60°C. Le solide obtenu est soit broyé dans un mortier en agate à la finesse exigée pour analyses thermiques et D.R.X., soit conservé sous forme massive pour observation au M.E.B. Les échantillons sont stockés dans de petites fioles en verre à l'intérieur d'un dessicateur.

L'arrêt effectif de l'hydratation du ciment par cette méthode a été vérifié. Une pâte de ciment d'un rapport E/C de 0,30 a été préparée. Deux échantillons ont été prélevés, l'un après 10 minutes d'hydratation, l'autre après 2 jours. Les deux prélèvements ont été traités par l'acétone et analysés par D.R.X. en même temps, deux jours après la conception de la pâte. Les diffractogrammes enregistrés sont regroupés sur la figure 35 ci-dessous. Les pics de diffraction des phases silicates et aluminates n'ont pas été indiqués dans un souci de clarté.

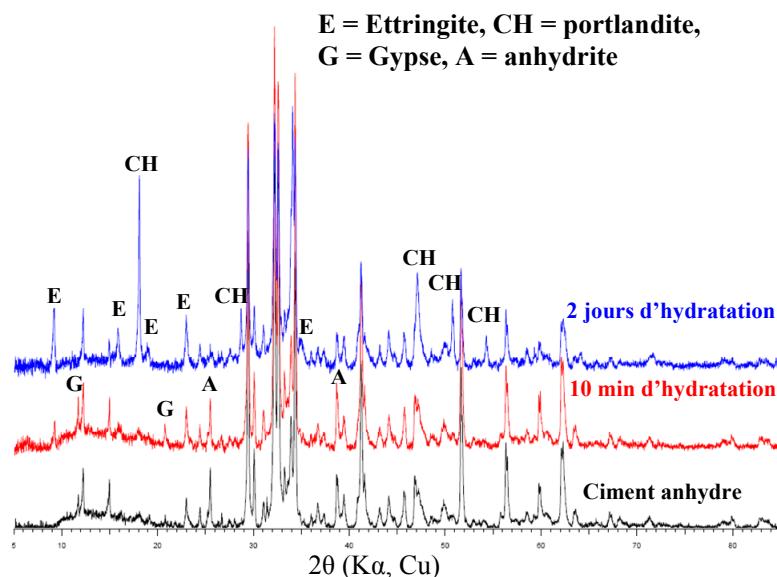


Figure 35 : Action de l'acétone sur l'hydratation d'une pâte de ciment ($E/C = 0,30$).

Le diffractogramme de la pâte de ciment à 10 minutes d'hydratation indique que la phase solide est composée, outre des quatre phases du clinker, de sulfate de calcium, dihydrate et anhydrite, et d'ettringite. Le diffractogramme de la pâte de ciment à 2 jours d'hydratation révèle la présence des quatre phases du clinker, d'ettringite et de portlandite.

Le système dont l'hydratation a été bloquée à 10 minutes n'a donc pas suivi la même évolution que celui qui a poursuivi son hydratation pendant 2 jours. Dans ce dernier, les sulfates de calcium ont été consommés pour former l'ettringite, dont la présence est plus franche avec plusieurs pics de diffraction caractéristiques. De plus, la portlandite a précipité, ce qui prouve que la période d'induction est terminée dans ce mélange.

Le traitement par l'acétone arrête la consommation des réactifs ainsi que la croissance des hydrates. Cette méthode est, par conséquent, sûre et efficace pour bloquer l'hydratation d'un ciment et peut ainsi être utilisée pour l'étude de la phase solide d'une pâte de ciment hydratée.

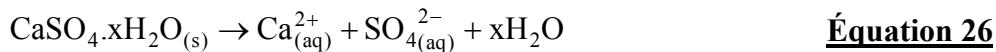
3.2.3. Dosage gravimétrique des ions sulfate en phase aqueuse

Le dosage des ions sulfate en phase aqueuse s'inspire du mode opératoire de la détermination du trioxyde de soufre dans le gypse décrit dans la Section 12 de la norme ASTM C471 [127]. Cette technique consiste à dissoudre du gypse dans une solution d'acide chlorhydrique et à précipiter les ions sulfate sous forme de sulfate de baryum par addition d'une solution de chlorure de baryum. La quantité d'ions sulfate dissous est calculée à partir de la masse de précipité obtenue, c'est pourquoi ce type de dosage est qualifié de gravimétrique.

Cette méthode de dosage est relativement simple, mais nécessite, cependant, un certain nombre de précautions afin de minimiser les sources d'erreurs potentielles lors de la détermination gravimétrique. Goswami et Chandra [128] se sont intéressés aux difficultés rencontrées à chaque étape du mode opératoire et ont proposé des solutions adaptées. Leurs directives ont été soigneusement suivies.

Dans le contexte de cette étude, la **dissolution** des sulfates de calcium n'est pas réalisée en milieu acide, mais en milieu neutre ou basique dans un souci de cohérence vis-à-

vis des conditions rencontrées dans la solution interstitielle d'une pâte de ciment. D'un point de vue pratique, les sulfates de calcium solides sont dissous dans la phase aqueuse consistant en 50 mL d'eau distillée ou d'une solution de superplastifiant. La saturation de la solution est le plus souvent atteinte, c'est-à-dire qu'il y a coexistence de la phase solide et de ses ions constitutifs, lesquels sont présents aux concentrations de saturation (équation 26).



La solution saturée est filtrée afin d'éliminer la phase solide ; le filtrat limpide obtenu renferme les ions SO_4^{2-} dont la concentration est à déterminer.

Une solution de chlorure de baryum BaCl_2 est ajoutée afin de précipiter le sulfate de baryum BaSO_4 , solide blanc et cristallin, selon l'équation 27 ci-dessous.



Il est recommandé de procéder à la **précipitation** en milieu acide chlorhydrique HCl, car la formation d'un précipité plus aisément filtrable est ainsi facilitée. Cependant, la présence d'HCl favorise les phénomènes d'occlusion dans BaSO_4 , ce qui contribue à l'obtention d'un précipité impur. L'augmentation de la concentration des ions Cl^- renforce l'absorption de cette espèce ainsi que la coprécipitation de BaCl_2 . Par ailleurs, l'acidité du milieu conduit à l'adsorption de protons H^+ , lesquels seront libérés sous la forme d'acide sulfurique H_2SO_4 lors de la calcination du précipité. De plus, la solubilité de BaSO_4 , bien que faible, n'est pas négligeable ; elle s'élève à 4 mg/L à 20°C dans l'eau, mais en milieu HCl 1 N, cette dernière atteint la valeur de 10 mg/L à 20°C [128]. Il convient alors pour minimiser ces différents phénomènes de conduire le dosage en milieu acide chlorhydrique dilué. En effet, l'acidité du milieu est nécessaire, car l'occlusion et la coprécipitation de BaCl_2 est plus faible en milieu acide qu'en milieu neutre. En pratique, l'acidité est assurée en ajoutant une solution de BaCl_2 d'un pH de 1,7.

Des précautions sont également requises en ce qui concerne la solution de BaCl_2 afin de favoriser la formation de gros cristaux de BaSO_4 et d'en faciliter la filtration. La solution doit, tout d'abord, être préparée au moins un jour avant son utilisation et, ensuite, être ajoutée lentement, goutte-à-goutte, dans la solution de sulfate, laquelle est soumise à une agitation continue. Le chlorure de baryum doit être introduit en excès dans le milieu réactionnel, toujours dans le but d'améliorer la cristallisation ; sa concentration doit toutefois rester en-dessous de sa limite de solubilité afin de restreindre la coprécipitation de BaCl_2 avec BaSO_4 . Ces différentes recommandations ont motivé le choix d'une addition de 25 mL d'une solution de BaCl_2 d'une concentration de 0,2 mol/L. Le mélange réactionnel est ensuite agité pendant plusieurs heures.

La solution est à nouveau filtrée de manière à séparer le précipité, lequel doit être soigneusement lavé à l'eau distillée afin d'éliminer toute trace d'acide, de chlorure et de calcium.

Le précipité subit enfin une calcination à 800°C dans le cas d'une précipitation en présence d'adjuvant ou un séchage dans une étuve à 120°C dans le cas contraire. La pesée du précipité permet de calculer la concentration en SO_4^{2-} dans la solution initiale de sulfate de calcium selon l'équation 28 :

$$[\text{SO}_4^{2-}] = \frac{\text{m}(\text{BaSO}_4)}{\text{M}(\text{BaSO}_4) \times \text{V}} \quad \text{Équation 28}$$

où : $\left| \begin{array}{l} \text{m}(\text{BaSO}_4) = \text{masse du précipité (g),} \\ \text{M}(\text{BaSO}_4) = \text{masse molaire de BaSO}_4 (233,39 \text{ g.mol}^{-1}) \\ \text{V} = \text{volume de la solution initiale (L)} \end{array} \right.$

La quantitativité de cette technique de dosage a été vérifiée avec une solution aqueuse contenant une quantité connue de sulfate de calcium dihydrate $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ totalement dissout. La quantité de sulfates obtenue sous la forme de BaSO_4 doit correspondre à celle initialement introduite sous la forme de gypse. Les rendements trouvés sont présentés en détail dans le tableau 11 et sont de l'ordre de 99 %.

Tableau 11 : Rendement du dosage gravimétrique des sulfates (m = masse, n = nombre de moles).

Essai	$\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$		BaSO_4		Rendement
	m (mg)	n (mmol)	m (mg)	n (mmol)	
1	588,1	3,42	781,9	3,36	98,1
2	528,5	3,07	712,2	3,05	99,4

Différents précipités de sulfate de baryum ont été analysés. La diffraction des rayons X n'a révélé la présence d'aucune phase secondaire comme le montre le diffractogramme de la figure 36. Néanmoins, pour pallier l'incertitude d'environ 5% inhérente à cette technique d'analyse, le composé a été observé au microscope Électronique à balayage dans le but de détecter des impuretés, lesquelles présenteraient des cristaux de morphologie différente à celle de BaSO_4 . Une des micrographies ainsi réalisées est présentée figure 37. Elle rend compte du fait qu'aucun cristal « suspect » n'est apparu lors de cette investigation. Elle est accompagnée d'une analyse EDS semi-quantitative qui vérifie à nouveau la composition du précipité.

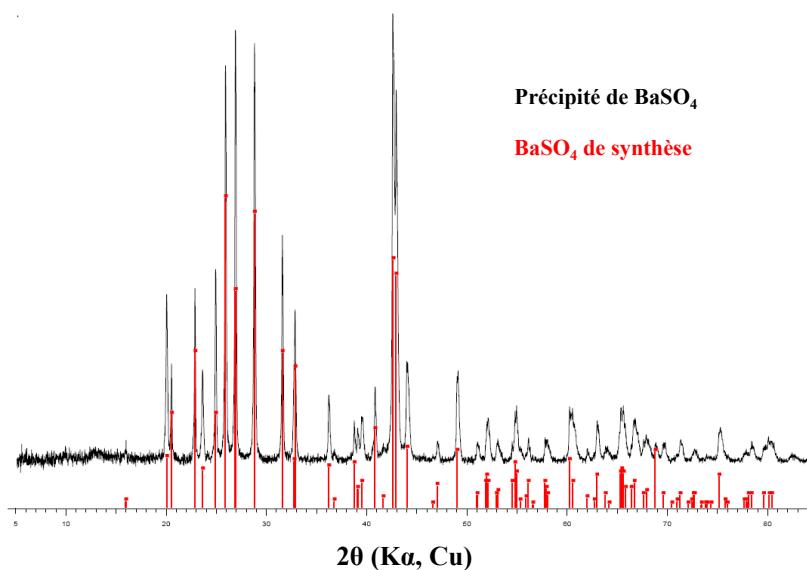


Figure 36 : Diffractogrammes de BaSO_4 précipité et de synthèse.

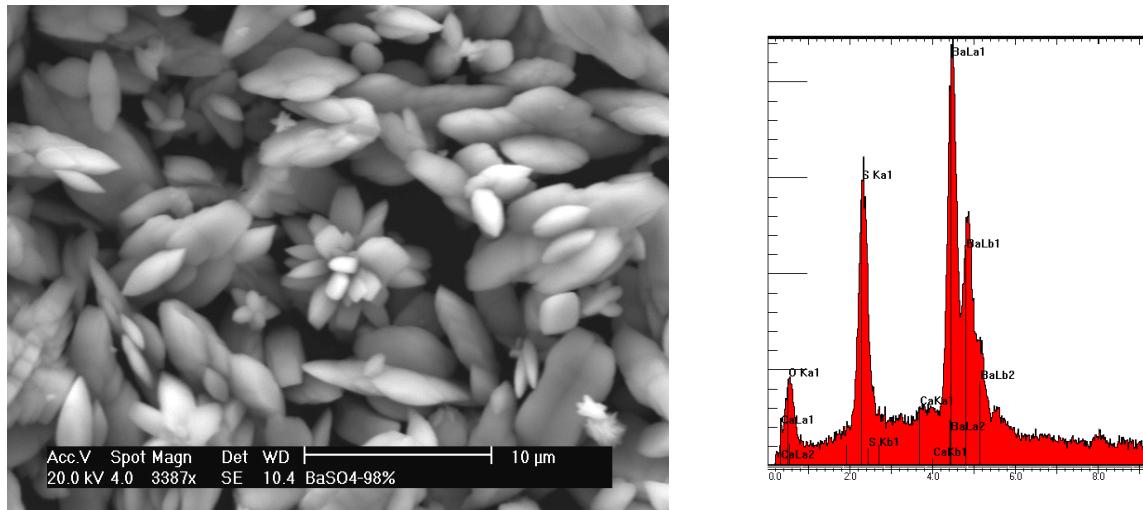


Figure 37 : Micrographie (gauche) et analyse semi-quantitative EDS (droite) du précipité BaSO₄.

Ces différents résultats ont ainsi permis de valider la méthode de dosage des ions sulfate par gravimétrie.

3.3. Conclusion

L'ensemble des matériaux et des techniques expérimentales utilisés pour l'étude des combinaisons ciments/superplastifiants compatibles et incompatibles ont été décrits et sont ici résumés :

- Les matériaux employés sont principalement des ciments Portland CEM I et des superplastifiants de type polycarboxylate.
- L'évaluation rhéologique des préparations cimentaires est réalisée par des mesures de consistance pour les coulis et d'étalement pour les mortiers.
- En vue d'une caractérisation chimique de la phase solide d'une suspension de ciment, le processus d'hydratation d'un échantillon est stoppé par immersion dans l'acétone. Un ensemble de techniques d'analyse propres à la chimie du solide est alors utilisé. L'identification des produits cristallisés est réalisée par diffraction des rayons X et une quantification par analyse Rietveld peut, selon les cas, être développée. Les différents hydrates sont déterminés et, dans une certaine mesure, quantifiés par analyse thermogravimétrique et enthalpique différentielle. La microstructure des produits d'hydratation est observée par microscopie électronique à balayage.
- Enfin, la concentration en ions sulfate présente dans une phase aqueuse est mesurée par un dosage gravimétrique du sulfate de baryum.

L'étude expérimentale des combinaisons ciments/superplastifiants compatibles et incompatibles peut être menée. Elle débute, au chapitre 4, avec la caractérisation des propriétés d'écoulement de systèmes cimentaires à l'aide d'un rhéomètre.

Chapitre 4.

La rhéométrie appliquée aux systèmes ciment/superplastifiant compatibles et incompatibles

Le développement des bétons modernes exige une connaissance plus fondamentale des propriétés rhéologiques des matériaux à base de ciment. Les essais rhéologiques classiques ne sont pas toujours en mesure d'expliquer les propriétés particulières de certains mélanges. Il est donc nécessaire de développer des techniques de mesure capables de fournir certaines grandeurs rhéologiques des matériaux cimentaires comme la viscosité plastique ou le seuil d'écoulement. L'utilisation d'un rhéomètre est le procédé privilégié pour atteindre cet objectif.

Dans le cadre de ce travail de recherche, les changements rhéologiques impliqués dans les cas d'incompatibilité entre les ciments et les superplastifiants doivent être identifiés et, si possible, quantifiés. Pour cela, un rhéomètre muni d'un système de mesure original a été utilisé. Normalement, cet appareil de mesure n'est pas prévu pour une application à des mélanges rigides comme les combinaisons incompatibles. Il est donc nécessaire de développer une méthode de mesure adaptée et de l'utiliser pour une étude comparative. L'objectif est d'obtenir les courbes d'écoulement de différents systèmes et d'en conclure les propriétés rhéologiques. Les résultats obtenus doivent ensuite être comparés aux mesures d'enfoncement de la sonde de consistance recueillies lors de l'essai de raidissement Van Tousschenbroeck. Une relation entre les grandeurs rhéologiques et la valeur de l'enfoncement pourrait, de cette façon, être établie.

Ce chapitre consacré à la rhéométrie appliquée aux systèmes ciment/superplastifiant compatibles et incompatibles débute avec une description des différents rhéomètres rotationnels employés pour l'étude des pâtes et mortiers de ciment, et plus particulièrement celui utilisé dans ce travail : le Système de Mesure à Boule. Un mode opératoire adapté à la consistance des systèmes étudiés est ensuite proposé. Enfin, l'étude rhéométrique des combinaisons compatibles et incompatibles est présentée.

4.1. La rhéométrie à l'usage des systèmes cimentaires

La détermination des propriétés d'écoulement des matériaux constitue le domaine d'application des rhéomètres. Dans un premier temps, une présentation de différents appareils couramment utilisés pour la caractérisation des matériaux de construction est réalisée. Dans un deuxième temps, le système de mesure choisi pour ces travaux de recherche est présenté. Il s'agit du Système de Mesure à Boule (S.M.B.), lequel a fait l'objet d'une étude objective en ce qui concerne son application au cas des mélanges cimentaires peu fluides.

4.1.1. Les différents rhéomètres

L'examen rhéométrique des propriétés d'écoulement des matériaux de construction est généralement réalisé à l'aide de rhéomètres rotationnels, mais il existe un rhéomètre de géométrie plan/plan (BTRHEOM), développé en France, spécialement pour les bétons, par le Laboratoire Central des Ponts et Chaussées [129].

Les principales géométries des rhéomètres rotationnels sont la géométrie pale, la géométrie cylindrique coaxiale et la géométrie cône/plateau. Elles sont représentées à la

figure 38. Leur principe repose soit sur l'introduction du système de mesure au sein de l'échantillon (géométrie pale et cylindrique coaxiale), soit sur sa mise en place au-dessus du matériau (géométrie cône/plateau). Une rotation est ensuite appliquée au dispositif expérimental pour provoquer le cisaillement de l'échantillon.

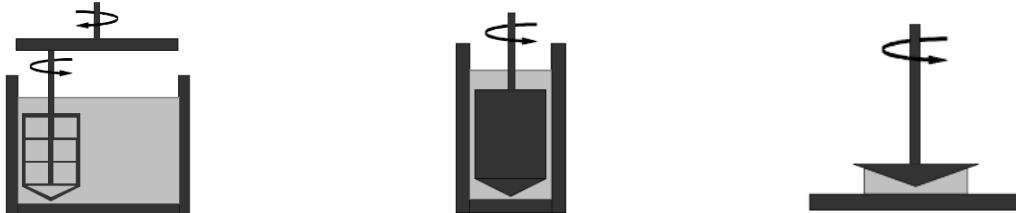


Figure 38 : Représentation schématique de rhéomètres de géométrie pale, cylindrique coaxiale et cône/plateau (de gauche à droite) [75].

Ces appareils mesurent directement les grandeurs rhéologiques primaires que sont la vitesse angulaire et le moment de rotation. Il est alors possible, dans le cas de l'existence d'un courant laminaire, de calculer les grandeurs rhéologiques secondaires, c'est-à-dire la vitesse de cisaillement et la contrainte de cisaillement.

Ces différents dispositifs, bien que largement répandus, présentent cependant d'importants inconvénients.

Dans le cas d'une géométrie de type pale, des courants turbulents apparaissent lors du cisaillement, lesquels rendent impossible dans la pratique le calcul direct des grandeurs rhéologiques secondaires. Les matériaux sont alors étudiés d'un point de vue seulement qualitatif à partir des mesures des vitesses angulaires et des moments de rotation. Par contre, en ce qui concerne les rhéomètres de géométrie cylindrique coaxiale ou cône/plateau, le faible espace dédié à l'échantillon permet l'établissement d'un courant laminaire, lequel rend accessible par simple calcul les grandeurs rhéologiques secondaires. Or, les matériaux cimentaires se distinguent des autres matériaux étudiés en rhéologie par une large granularité de leurs composants. Les mortiers peuvent, de ce fait, contenir des granulats dont la taille atteint 4 mm. D'une part, les contraintes géométriques des appareils de mesure ne sont alors plus respectées, et d'autre part, ces grandes particules provoquent des turbulences au sein du champ de courant laminaire et faussent ainsi l'évaluation des grandeurs rhéologiques.

De plus, les systèmes hétérogènes présentent souvent une tendance à la sédimentation ; ce phénomène est d'ailleurs fréquemment observé dans les matériaux de construction à base de ciment. Lors de la caractérisation rhéométrique, un mortier moins concentré en granulat se forme à l'interface entre l'échantillon et la surface du métal et constitue ainsi un film glissant. La viscosité mesurée est alors plus faible que sa valeur réelle.

Enfin, dans ces différents rhéomètres, les échantillons sont cisaillés en permanence. D'une part, cela peut conduire à une rupture de la structure au sein du mortier [122]. D'autre part, les valeurs enregistrées à la fin d'une mesure sont, par conséquent, obtenues à partir d'un matériau fortement cisaillé, ce qui conduit à des viscosités trop faibles pour des composés sensibles au cisaillement. La caractérisation d'un raidissement ou d'une prise est également faussée par le cisaillement permanent car les différents hydrates formés sont systématiquement détruits.

4.1.2. Le Système de Mesure à Boule (S.M.B.)

Le Système de Mesure à Boule est un dispositif de mesure rhéométrique développé dans le but de contourner les différents problèmes rencontrés par les rhéomètres rotationnels

lors de la caractérisation des matériaux de construction. Dans ce qui suit, la structure et le principe sur lesquels repose ce procédé original sont présentés d'après les travaux réalisés par Tyrach [122]. Les avantages apportés par ce système de mesure sont également développés. Ensuite, des mesures réalisées par le rhéomètre muni du S.M.B. sur une colle de type polyuréthane sont comparées à celles obtenues par le même rhéomètre mais muni d'un système de mesure cylindrique coaxial. Enfin, des essais conduits sur un mortier de consistance courante sont exposés. L'objectif est de conclure sur la potentielle utilisation du S.M.B. pour la caractérisation rhéologique des combinaisons ciment/superplastifiant compatibles et incompatibles en fonction des contraintes de cisaillement calculées et de l'écoulement produit autour du système de mesure.

4.1.2.1. Équations fondamentales du mouvement du S.M.B.

Le principe du Système de Mesure à Boule est représenté schématiquement à la figure 39. Le système consiste en un récipient cylindrique d'un rayon R de 55 mm et d'une hauteur H de 48 mm. La sphère, dont le diamètre est égal à 12 mm, est fixée à un support qui est déplacé au sein de l'échantillon à différentes vitesses de rotation. La boule effectue une rotation dans le matériau sur une orbite située à une distance L de 36,5 mm du centre du récipient. La distance de la sphère à la paroi du récipient est de 12,5 mm et le fond du récipient est à 16 mm de la boule.

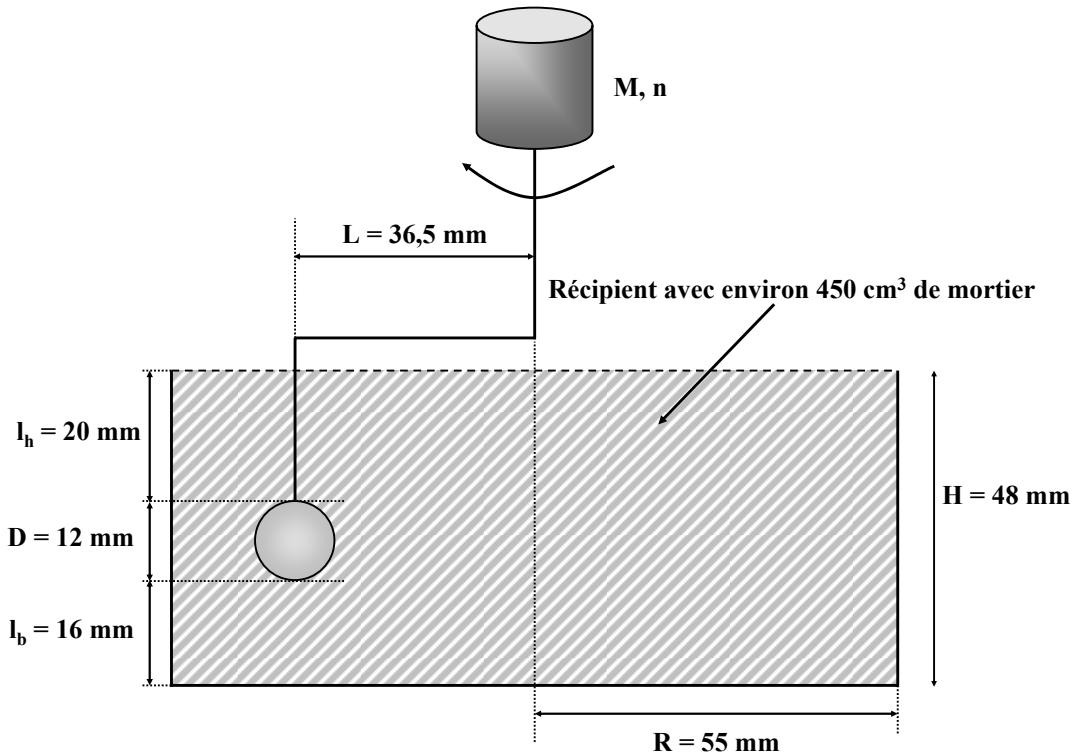


Figure 39 : Représentation schématique du Système de Mesure à Boule (d'après Tyrach [122]) intégré au rhéomètre Paar Physica UDS 200 [121].

Lors d'une rotation, la vitesse de rotation (n) est appliquée et le moment de rotation (M) résultant est mesuré.

Le mouvement d'une sphère au sein d'un fluide Newtonien, pour un nombre de Reynolds inférieur à 1, peut être décrit par l'équation de Stokes (équation 29). Il est supposé que l'équation de Stokes est également valable dans un fluide non-Newtonien comme une suspension de particules de ciment. Cette hypothèse est appuyée par les conclusions de

Midoux [130], lesquelles stipulent que « les données expérimentales concordent au moins sur un point : la turbulence se développe avec des fluides à seuil pour des nombres de Reynolds généralisés plus élevés qu'avec des fluides newtoniens, toutes choses étant égales par ailleurs ».

$$F = 3 \cdot \pi \cdot \eta_{ap} \cdot v \cdot D$$

Équation 29

où : F est la force appliquée par le S.M.B. (N),
 η_{ap} est la viscosité apparente du fluide (Pa.s),
 v est la vitesse de la sphère ($m.s^{-1}$),
 D est le diamètre de la sphère (m).

La viscosité apparente est caractérisée par l'équation 30 :

$$\eta_{ap} = \frac{\tau}{\dot{\gamma}}$$

Équation 30

Le nombre de Reynolds est défini par l'équation 31 :

$$Re = \frac{v \cdot D \cdot \rho}{\eta_{ap}}$$

Équation 31

où : Re est le nombre de Reynolds (sans dimension),
 ρ est la masse volumique du fluide ($kg.m^{-3}$).

Le moment M et la vitesse v de la sphère sont définis respectivement par l'équation 32 et l'équation 33 :

$$M = F \cdot L$$

Équation 32

$$v = 2\pi \cdot n \cdot L$$

Équation 33

où : M est le moment (N.m),
 L est la distance entre la sphère et le centre du récipient (m),
 n est le nombre de rotations par unité de temps (s^{-1}).

À partir de l'équation 29, de l'équation 32 et de l'équation 33, le moment de rotation M_1 peut être déterminé selon l'équation 34 :

$$M_1 = 6\pi^2 \cdot \eta_{ap} \cdot n \cdot D \cdot L^2$$

Équation 34

où : M_1 est le moment (N.m),
 L est la distance entre la sphère et le centre du récipient (m),
 n est le nombre de rotations par unité de temps (s^{-1}).

La sphère en rotation présente un moment de rotation propre M_2 défini par l'équation 35 :

$$M_2 = 2\pi^2 \cdot \eta_{ap} \cdot n \cdot D^3$$

Équation 35

Ces deux moments s'additionnent dans l'équation 36 pour donner le moment total M :

$$M = M_1 + M_2 = 2\pi^2 \cdot \eta_{ap} \cdot (3L^2 \cdot D + D^3) \cdot n$$

Équation 36

À partir de la définition de la viscosité apparente (équation 22) et de l'équation 36, il est possible de dériver des relations linéaires pour la vitesse de cisaillement $\dot{\gamma}$ et la contrainte de cisaillement τ :

$$\dot{\gamma} = \frac{2\pi^2 \cdot \tau}{M} \cdot (3L^2D + D) \cdot n = K_{\dot{\gamma}} \cdot n \quad \text{Équation 37}$$

$$\tau = \frac{\dot{\gamma}}{2\pi^2 \cdot (3L^2D + D^3) \cdot n} \cdot M = K_{\tau} \cdot M \quad \text{Équation 38}$$

Tyrach [122] a vérifié ces relations de proportionnalité entre les grandeurs primaires (M, n) et les données secondaires ($\tau, \dot{\gamma}$) en utilisant différentes solutions de polymères. Les facteurs de proportionnalité $K_{\dot{\gamma}}$ et K_{τ} dépendent de la géométrie du système : épaisseur du support de la boule, distance des parois et du fond du récipient...

4.1.2.2. Avantages du S.M.B.

Le mouvement de la boule crée un courant de déplacement, représenté figure 40, à travers lequel l'échantillon est forcément cisillé. Pour des matériaux présentant une viscosité suffisamment grande, comme les pâtes et les mortiers de ciment, et pour des vitesses de cisaillement faibles, le champ de courant créé par la boule est laminaire [75]. Les grandeurs rhéologiques calculées sont donc justifiées.

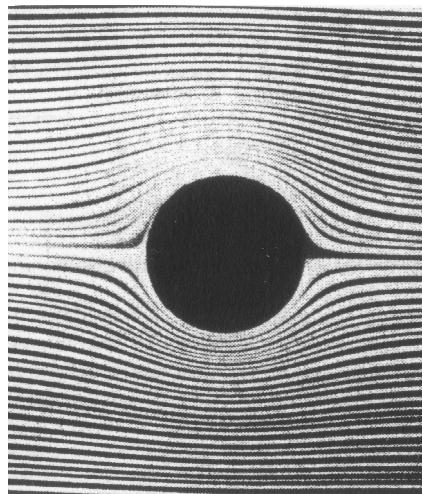


Figure 40 : Courant de déplacement d'une boule en translation [122].

Associé à un rhéomètre rotationnel, la sphère, constitutive de ce système de mesure, effectue une rotation excentrique au sein de l'échantillon étudié. Cela signifie que chacun des points de mesure est réalisé dans un matériau frais et non déformé. Une courbe d'écoulement complète peut ainsi être obtenue en une seule rotation, ce qui constitue un avantage notable. Il est alors possible d'observer la prise ou le raidissement d'un matériau en éliminant l'influence d'un cisaillement permanent.

Le domaine d'application principal du Système de Mesure à Boule renferme les matériaux formés par des constituants de grande dimension, des composés solides ou grumeleux. Il est, par exemple, utilisé par l'EMPA (Eidgenössische Materialprüfungs- und Forschungsanstalt = Laboratoire fédéral d'essai des matériaux et de recherche) en Suisse.

4.1.2.3. Validation du S.M.B. sur une colle de type polyuréthane

Afin de prouver la validité des mesures réalisées par le Système de Mesure à Boule, elles ont été comparées à celles effectuées par un système de mesure de géométrie cylindrique coaxial.

Pour cela, un matériau ne présentant pas le phénomène de glissement aux parois a été choisi. Il s'agit d'une colle de type polyuréthane. Les valeurs fournies par la géométrie cylindrique sont donc correctes. Le même programme de mesure a été appliqué dans les deux cas et la mesure a été réalisée trois fois avec chacun des systèmes de mesure. Le domaine de vitesse de cisaillement parcouru s'étend de $0,01$ à 1 s^{-1} . La figure 41 présente les résultats obtenus.

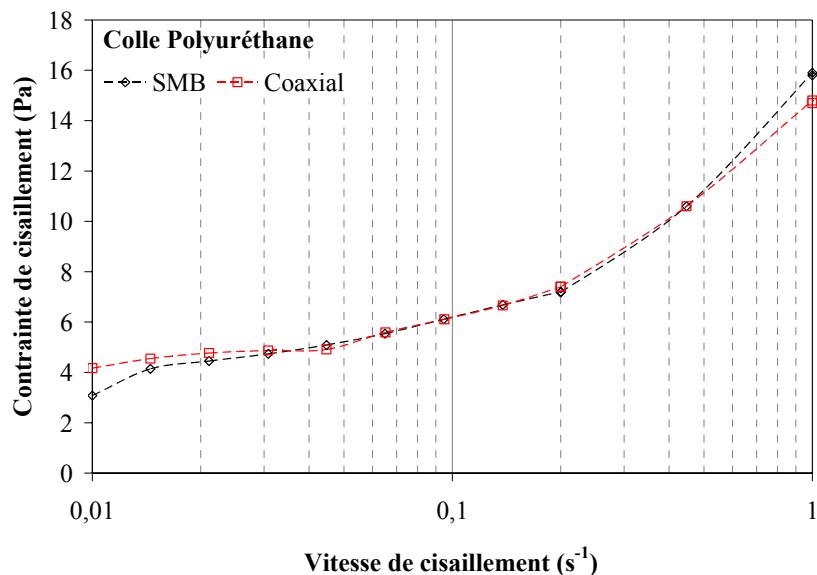


Figure 41 : Courbes d'écoulement d'une colle de type polyuréthane enregistrées avec le S.M.B. et le système cylindrique coaxial.

Les valeurs déterminées par les deux systèmes de mesure apparaissent quasiment identiques. Des différences notables n'apparaissent qu'aux limites de l'intervalle de vitesse de cisaillement étudié. À $0,01\text{ s}^{-1}$, la contrainte de cisaillement déterminée par le S.M.B. est inférieure de 26 % à celle mesurée par le système coaxial. Un tel écart s'explique par les faibles valeurs des contraintes de cisaillement qui s'élèvent à 3 et 4 Pa. À 1 s^{-1} , l'écart entre les mesures est de 7 % et, dans ce cas, la contrainte de cisaillement du Système de Mesure à Boule est la plus élevée. Ici encore, cet écart ne correspond qu'à une différence de 1 Pa.

Le S.M.B. se révèle donc être un dispositif satisfaisant pour l'évaluation de grandeurs rhéologiques. Les divergences relevées d'une valeur de 1 Pa sont parfaitement acceptables compte tenu du fait que les contraintes de cisaillement existant dans une pâte de ciment sont nettement supérieures à 100 Pa.

Blask [75] a réalisé une expérience similaire mais sur une pâte de ciment. Les contraintes de cisaillement relevées par le système coaxial étaient nettement inférieures à celles établies par le S.M.B. Il en a été conclu que le film glissant responsable de la diminution des contraintes de cisaillement dans une géométrie cylindrique n'apparaît pas lors de l'utilisation du Système de Mesure à Boule.

4.1.2.4. Limites imposées par la consistance des systèmes cimentaires étudiés

En vue d'établir les propriétés d'écoulement de combinaisons ciment/superplastifiant avec le Système de Mesure à Boule, une étude préliminaire des valeurs mesurées par l'appareil a été menée. L'objectif était de mesurer des contraintes de cisaillement à vitesse de cisaillement constante et d'observer le profil de mesure fourni par le rhéomètre.

Les mesures ont été conduites sur des mortiers de consistance courante. La plasticité de ces mélanges a toutefois été améliorée afin de favoriser un écoulement correct. Pour cela, une diminution du rapport sable/ciment (S/C) en comparaison à la composition normalisée a été appliquée. Les masses et les proportions des différents constituants sont indiquées dans le tableau 12. L'étalement Haegermann de ces mélanges à la fin du malaxage, soit à 7 minutes d'hydratation, a été mesuré et s'élève à 235 ± 2 mm.

Tableau 12 : Composition massique des mortiers de consistance courante utilisés pour les mesures rhéométriques (Ciment B, Sable normalisé).

Ciment (g)	Eau (g)	Sable (g)	E/C	S/C
550	292	1350	0,53	2,45

Dans un premier temps, l'évolution de la contrainte de cisaillement à vitesse de cisaillement constante est étudiée. Puis, dans un deuxième temps, l'influence de la durée de l'hydratation sur la mesure de la contrainte de cisaillement est considérée.

- *Évolution de la contrainte de cisaillement à vitesse de cisaillement constante.*

Les différents processus intervenant lors de la mise en œuvre des matériaux de construction mettent en jeu des vitesses de cisaillement variables. Le tableau 13, ci-dessous, indique les principales correspondances.

Tableau 13 : Domaines de vitesse de cisaillement impliqués dans différents processus de mise en œuvre des matériaux [75].

Processus	Domaine de vitesse de cisaillement
Sédimentation des grandes particules	10^{-4} à 10^{-1} s ⁻¹
Étalement sous l'effet de la pesanteur (autoplaçant)	10^{-2} à 10^{-1} s ⁻¹
Ressuage sous l'effet de la pesanteur	10^{-2} à 10^{-1} s ⁻¹
Malaxage	10 à 10^3 s ⁻¹

Une vitesse de cisaillement constante, s'élevant à $0,04$ s⁻¹ et correspondant à une vitesse de rotation n de $0,1$ min⁻¹, a été appliquée au mélange afin de permettre l'enregistrement d'un grand nombre de points sans que le système de mesure n'effectue une rotation complète au sein du mortier. Une contrainte de cisaillement constante était attendue en admettant que le mortier présente un écoulement de Bingham. Le profil de mesure obtenu est donné à la figure 42 ci-dessous.

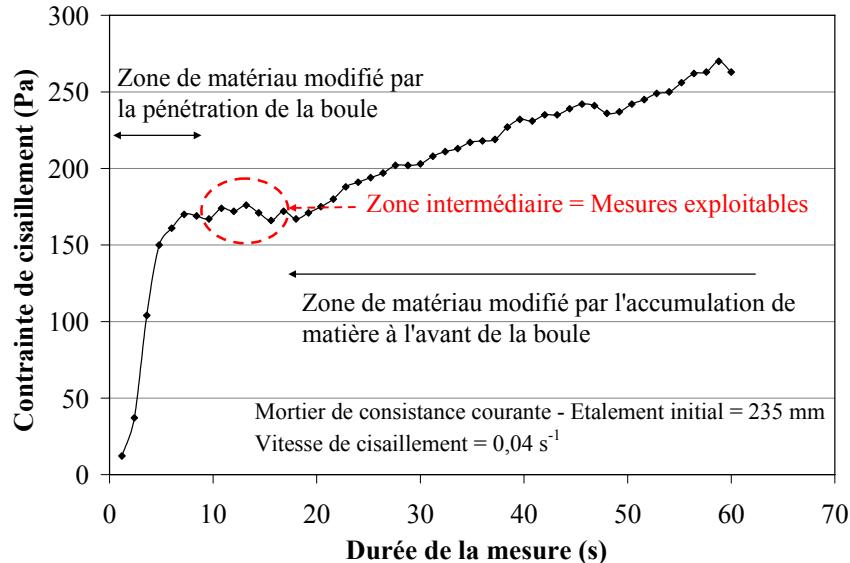


Figure 42 : Évolution typique de la contrainte de cisaillement enregistrée à vitesse de cisaillement constante dans un mortier de consistance courante.

L'examen de l'enregistrement de la contrainte de cisaillement à vitesse de cisaillement constante conduit à identifier deux zones dans lesquelles les mesures sont vraisemblablement faussées.

- Première zone : modification structurale due à la pénétration du S.M.B.

La première zone correspond à la forte augmentation de la contrainte de cisaillement au début de la mesure et est attribuée à une modification structurale du matériau. Lors de la pénétration verticale du S.M.B. au sein de l'échantillon, le matériau au contact de la sphère subit des altérations irréversibles du fait de sa consistance. Le mortier situé sur le chemin de la boule va être comprimé en-dessous de celle-ci. Par contre un vide est créé au-dessus. Le matériau environnant la sphère n'est donc pas en mesure de produire un écoulement laminaire au début du déplacement horizontal et les contraintes de cisaillement mesurées dans cette zone sont par conséquent erronées. Un certain temps est donc nécessaire pour que le matériau entourant la boule soit intact et que les contraintes de cisaillement correspondantes soient valables.

- Deuxième zone : accumulation de matière à l'avant du S.M.B.

La deuxième zone commence à partir d'un certain déplacement en raison d'une accumulation de matière à l'avant du S.M.B., laquelle se traduit par une augmentation constante de la contrainte de cisaillement enregistrée. Les mortiers étudiés ont une consistance plastique, il présente un étirement sous l'effet d'une action extérieure mais pas sous l'action de leur propre poids. Ainsi, lors du déplacement du Système de Mesure à Boule, une partie du matériau ne s'écoule pas autour de la boule et s'accumule à l'avant. Ce phénomène se traduit par une augmentation continue de la contrainte de cisaillement à vitesse de cisaillement constante. Par conséquent, après un certain parcours, les contraintes de cisaillement mesurées par le Système de Mesure à Boule sont surestimées.

La figure 43 illustre l'écoulement limité du matériau autour de la boule avec l'accumulation en aval du courant de déplacement créé par le S.M.B. et la création d'un canal en amont, lequel limite de plus les mesures à une seule rotation.

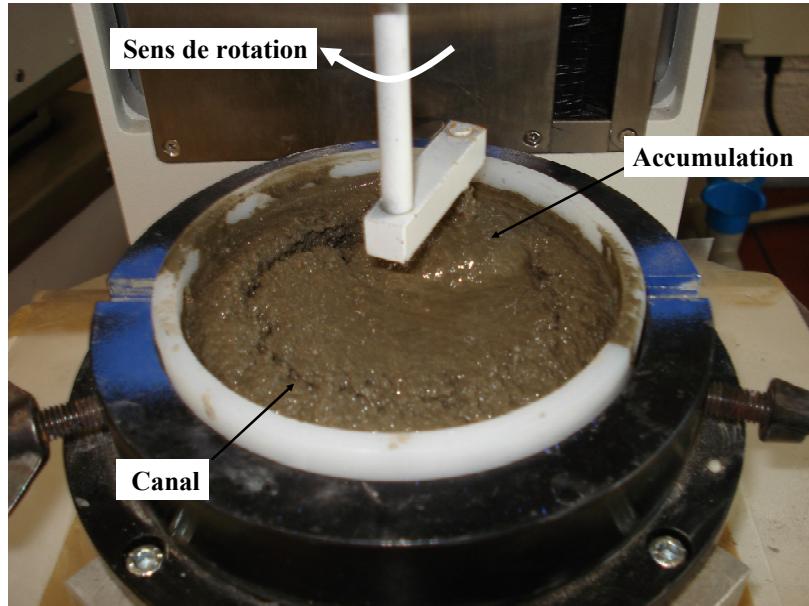


Figure 43 : Formation d'un « canal » en amont du S.M.B. et accumulation de matière en aval.

– Évolution de la consistance dans le temps

Une des caractéristiques fondamentales des suspensions de ciment est l'évolution dans le temps des propriétés rhéologiques. Une évaluation a donc été effectuée à différents temps d'hydratation d'un même mortier, pour une vitesse de cisaillement constante, afin de comparer les profils d'enregistrement obtenus. Entre deux mesures, le mortier est placé dans le simulateur de transport. La figure 44 présente l'évolution de la contrainte de cisaillement dans ces conditions.

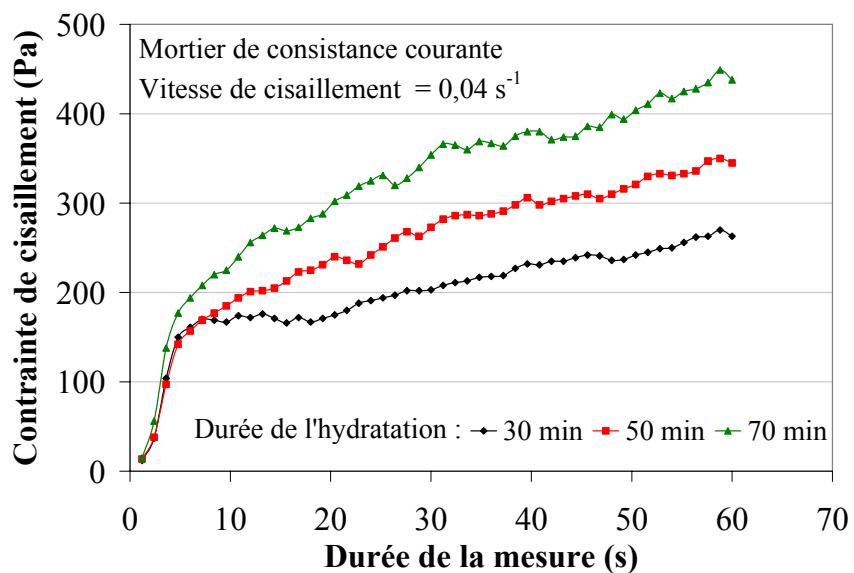


Figure 44 : Influence de la durée d'hydratation sur l'augmentation de la contrainte de cisaillement avec l'avancée du S.M.B.

Il apparaît, tout d'abord, que l'augmentation initiale de la contrainte de cisaillement varie peu avec l'avancée de l'hydratation. Cette partie de l'enregistrement n'est que faiblement influencée par l'évolution de la consistance des mélanges. Cette zone a pour seule origine la pénétration de la boule et est donc par conséquent indissociable de l'utilisation du Système de Mesure à Boule.

Par contre, l'augmentation de la contrainte de cisaillement liée à l'accumulation de matière à l'avant de la boule est d'autant plus forte que la durée de l'hydratation est longue. La consistance des mélanges est ici directement mise en cause. En effet, la perte de plasticité du mortier avec l'avancée du processus d'hydratation rend l'écoulement autour de la boule plus difficile. La déviation de la mesure de la contrainte de cisaillement par rapport à la valeur réelle devient par conséquent plus importante.

La fluidité des mélanges cimentaires étudiés n'est pas assez élevée pour autoriser une utilisation conventionnelle du rhéomètre. En effet, plusieurs travaux réalisés avec le S.M.B. [85, 131, 132] proposent d'étudier les propriétés d'écoulement d'un fluide donné en une seule rotation. La vitesse de rotation du S.M.B. et, par conséquent, la vitesse de cisaillement sont alors progressivement augmentées. Un tel mode opératoire n'est pas applicable dans le cadre de ces travaux. Dans un premier temps, les premières mesures, réalisées pour des vitesses de cisaillement de l'ordre de 10^{-3} s^{-1} , seraient nombreuses à être concernées par les modifications structurales causées par la pénétration de la boule. Dans un deuxième temps, l'accumulation de matière à l'avant du S.M.B. entraînerait une surestimation des contraintes de cisaillement mesurées. Enfin, la durée nécessaire pour effectuer une rotation en faisant varier la vitesse de cisaillement de 10^{-3} à 30 s^{-1} est d'environ sept minutes. Une telle durée de mesure est inenvisageable compte tenu de l'avancée des réactions d'hydratation, lesquelles modifient directement les propriétés d'écoulement d'une pâte de ciment.

Le Système de Mesure à Boule présente un certain nombre d'avantages par rapport aux rhéomètres rotationnels classiques. Les coefficients de proportionnalité entre les grandeurs rhéologiques primaires (vitesse de rotation, moment de rotation) et les grandeurs rhéologiques secondaires (vitesse de cisaillement, contrainte de cisaillement) apportent une simplification manifeste. L'absence du film glissant à la surface de l'échantillon est également importante en ce qui concerne l'exactitude des mesures. Cependant, l'application de ce dispositif aux combinaisons ciment/superplastifiant semble délicate. La consistance des matériaux utilisés limite considérablement le potentiel du S.M.B. ; un mode opératoire adapté doit, par conséquent, être élaboré afin d'éviter les zones de mesures erronées, appréhender au mieux les propriétés rhéologiques des mélanges et mettre ainsi en œuvre une étude comparative des combinaisons ciments/superplastifiants compatibles et incompatibles.

4.2. Mise au point d'un mode opératoire adapté à la consistance des mélanges cimentaires

L'utilisation du rhéomètre muni du Système de Mesure à Boule constitue un des principaux objectifs de ce travail de thèse. Les précédents essais réalisés sur un mortier de consistance courante ont mis en évidence deux zones qui conduisent à des mesures faussées de la contrainte de cisaillement et rendent difficile l'établissement des courbes rhéologiques. Il a donc été jugé nécessaire, dans un premier temps, de déterminer la partie de la mesure où les contraintes de cisaillement enregistrées sont valables. Dans cet objectif, des essais ont été réalisés sur des mortiers autoplâçants pour lesquels l'accumulation à l'avant de la sphère est minimisée en raison de leur excellente propriété d'écoulement. Ensuite, des mesures ont à nouveau été conduites sur des mortiers de consistance courante afin d'identifier les paramètres permettant de s'affranchir des zones d'écoulement problématiques, notamment la durée de l'enregistrement d'un point de mesure. Les résultats obtenus sur les deux types de mortiers sont comparés et un mode opératoire applicable aux combinaisons ciment/superplastifiant est proposé en s'appuyant sur les conclusions tirées. Enfin, une

évaluation de l'erreur réalisée par le S.M.B. sur les mesures de contrainte de cisaillement a été tentée.

4.2.1. Étude sur mortier autoplaçant

Les mortiers autoplaçants présentent une fluidité exceptionnelle. Il est donc attendu que ces matériaux s'écoulent correctement lors du déplacement du Système de Mesure à Boule. Un mortier autoplaçant a ainsi été choisi pour établir une première courbe rhéologique, $\tau = f(\dot{\gamma})$, avec le rhéomètre muni du S.M.B. ; son utilisation constitue aussi une sorte de « référence » et les conclusions qui en découlent pourront être appliquées par la suite au mortier de consistance courante.

Les mesures ont été réalisées avec un mortier autoplaçant dont l'étalement sans choc à la fin du malaxage s'élève à 287 mm. Le moule utilisé pour la mesure d'étalement est décrit dans le paragraphe 3.1.3.1 du 0. La composition du mortier autoplaçant est donnée dans le tableau 14. Le superplastifiant utilisé est de type polycarboxylate (voir tableau 7 du 0).

Tableau 14 : Composition massique du mortier autoplaçant (Ciment A, Sable pour mortier autoplaçant, superplastifiant SP1).

Ciment (g)	Eau (g)	Sable (g)	Superplastifiant (g)	E/C	S/C	SP (%)
983	334	1985	6,9	0,34	2	0,70

Une mesure a, tout d'abord, été menée à vitesse de cisaillement constante afin de vérifier la minimisation des phénomènes indésirables observés dans un mortier de consistance courante. Ensuite, différentes vitesses de cisaillement ont été appliquées et la courbe d'écoulement du mortier autoplaçant a été construite à partir des différentes contraintes de cisaillement mesurées.

4.2.1.1. Évolution de la contrainte de cisaillement pour une vitesse de cisaillement constante

Le S.M.B. est introduit dans le mortier autoplaçant. Une vitesse de cisaillement constante, $\dot{\gamma} = 0,04 \text{ s}^{-1}$, est appliquée et la contrainte de cisaillement qui en résulte est mesurée toutes les 3,3 secondes, valeur couramment utilisée dans les travaux réalisés par Tyrach [122]. Les données obtenues sont présentées figure 45. Le profil d'enregistrement est comparé à celui recueilli dans les mêmes conditions avec le mortier de consistance courante.

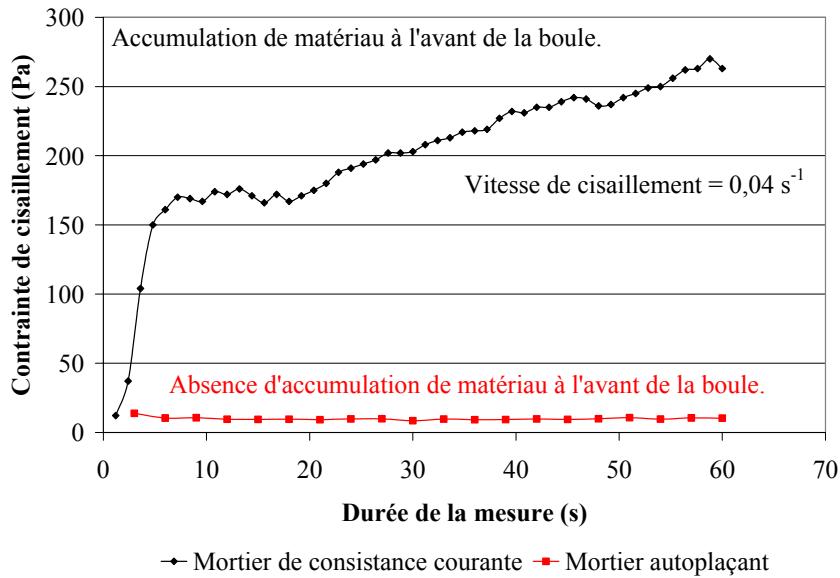


Figure 45 : Influence de la consistance du mortier sur l'évolution de la contrainte de cisaillement à vitesse de cisaillement constante au cours du déplacement du S.M.B.

Dans le mortier autoplâçant, la contrainte de cisaillement apparaît quasiment constante comparativement à ce qui est observé dans le mortier de consistance courante. La fluidité de ce type de mélange est donc suffisamment élevée pour permettre un écoulement correct du matériau tout au long de la progression du S.M.B. ; cette observation a également été réalisée par Tyrach [122]. Selon cet auteur, plusieurs rotations sont même théoriquement applicables aux systèmes autoplâçants en raison de l'absence de trace formée lors du déplacement de la boule. La figure 46 présente une représentation de l'écoulement laminaire dans un mortier autoplâçant et l'écoulement existant dans un mortier de consistance courante.

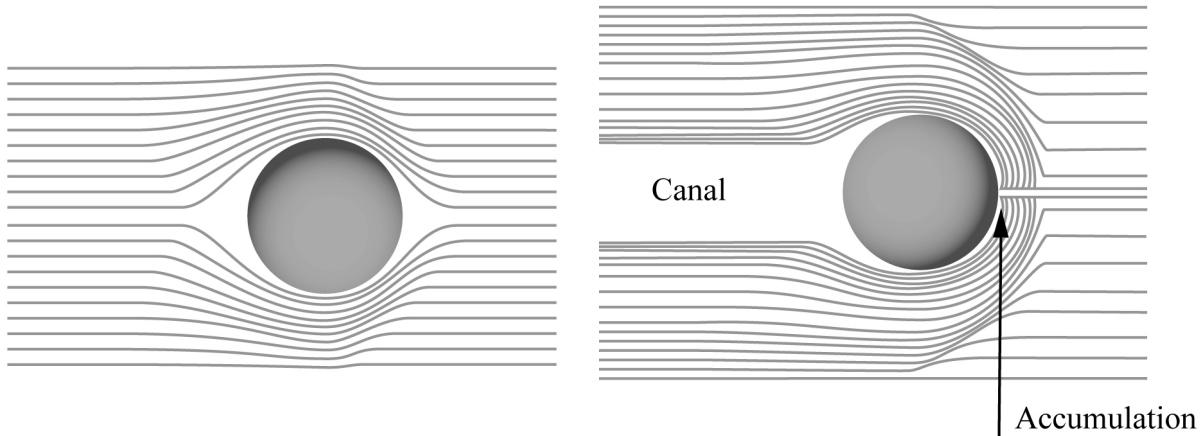


Figure 46 : Représentation de l'écoulement d'un mortier autoplâçant (gauche) et d'un mortier de consistance courante (droite) autour du S.M.B.

4.2.1.2. Courbe rhéologique

En raison du bon écoulement du mortier autoplâçant autour du S.M.B., la contrainte de cisaillement mesurée est quasiment constante à vitesse de cisaillement constante. Il est alors possible de réaliser plusieurs mesures sans ressortir le S.M.B. du mortier, en changeant simplement la vitesse de cisaillement. Toutefois, la durée de la mesure ne doit pas dépasser cinq minutes afin de minimiser l'influence de l'avancée de l'hydratation du ciment.

Cinq vitesses de cisaillement, allant de $0,04 \text{ s}^{-1}$ à $0,19 \text{ s}^{-1}$ par pas de $0,037 \text{ s}^{-1}$, et une sixième vitesse de cisaillement de $0,37 \text{ s}^{-1}$ ont été imposées. Les contraintes de cisaillement correspondantes sont obtenues en calculant la moyenne des contraintes de cisaillement mesurées pour chaque vitesse de cisaillement.

Les contraintes de cisaillement sont reportées graphiquement en fonction des vitesses de cisaillement. Une courbe d'écoulement cohérente de ce système cimentaire a été établie et le rhéogramme obtenu se trouve figure 47.

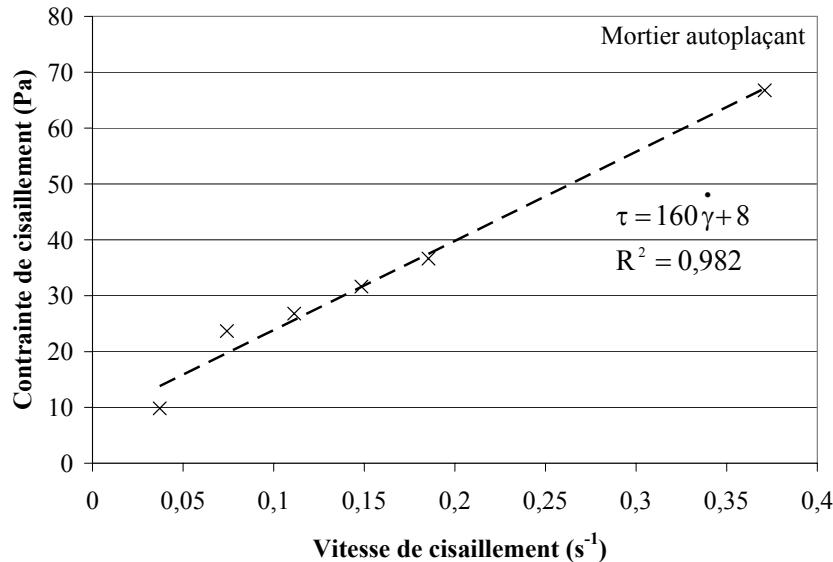


Figure 47 : Courbe d'écoulement d'un mortier autoplâçant.

Le mortier autoplâçant étudié présente un écoulement de Bingham. Au-delà d'une valeur limite, la contrainte de cisaillement augmente linéairement avec la vitesse de cisaillement. La pente de la droite correspond à la viscosité plastique η_{pl} et l'ordonnée à l'origine représente le seuil d'écoulement τ_0 .

$$\tau = \tau_0 + \eta_{\text{pl}} \cdot \dot{\gamma} \quad \text{Équation 24}$$

où : $\left| \begin{array}{l} \tau_0 = \text{seuil d'écoulement de Bingham}, \\ \eta_{\text{pl}} = \text{viscosité plastique}. \end{array} \right.$

Les valeurs de ces deux grandeurs rhéologiques fondamentales sont obtenues par régression linéaire et extrapolation des données mesurées. Le seuil d'écoulement τ_0 est ainsi estimé à 8 Pa et la viscosité plastique η_{pl} à 160 Pa.s. À partir des valeurs de contrainte de cisaillement τ et de vitesse de cisaillement $\dot{\gamma}$, la viscosité apparente est déterminée par l'équation 30 et il est alors possible de calculer le nombre de Reynolds défini par l'équation 31 :

$$\eta_{ap} = \frac{\tau}{\dot{\gamma}}$$

Équation 30

$$Re = \frac{v \cdot D \cdot \rho}{\eta_{ap}}$$

Équation 31

où : Re est le nombre de Reynolds (sans dimension),
 v est la vitesse de la sphère ($m.s^{-1}$),
 D est le diamètre de la sphère (m),
 ρ est la masse volumique du fluide ($kg.m^{-3}$),
 η_{ap} est la viscosité apparente du fluide (Pa.s).

Le diamètre de la sphère est indiqué figure 39 et a pour valeur 12 mm. À partir de la composition massique du mortier autoplaçant (tableau 12) et de la masse volumique du ciment ($\rho_{ciment} = 3000 \text{ kg.m}^{-3}$), de l'eau ($\rho_{eau} = 1000 \text{ kg.m}^{-3}$), du sable ($\rho_{sable} = 2600 \text{ kg.m}^{-3}$) et du superplastifiant ($\rho_{SP} = 1060 \text{ kg.m}^{-3}$), la masse volumique du mortier autoplaçant est évaluée à 2204 kg.m^{-3} . Enfin, la vitesse de la sphère est calculée sur la base de la vitesse de rotation en min^{-1} et du périmètre de l'orbite parcourue de 229,3 mm. Les valeurs du nombre de Reynolds ainsi obtenues pour chaque vitesses de cisaillement appliquées dans le rhéogramme de la figure 47 sont présentées dans le tableau 15 ci-dessous.

Tableau 15 : Nombres de Reynolds obtenus à différentes vitesses de cisaillement dans le mortier autoplaçant.

$\dot{\gamma} (s^{-1})$	0,040	0,077	0,114	0,151	0,188	0,370
$n (\text{min}^{-1})$	0,1	0,2	0,3	0,4	0,5	1,0
$\tau (\text{Pa})$	10	24	27	32	37	67
$v (m.s^{-1})$	$0,38.10^{-3}$	$0,76.10^{-3}$	$1,15.10^{-3}$	$1,53.10^{-3}$	$1,91.10^{-3}$	$3,82.10^{-3}$
$D (m)$	0,012	0,012	0,012	0,012	0,012	0,012
$\rho (\text{kg.m}^{-3})$	2204	2204	2204	2204	2204	2204
$\eta_{ap} (\text{Pa.s})$	250	312	237	212	197	181
Re	$4,2.10^{-5}$	$6,8.10^{-5}$	$1,3.10^{-4}$	$2,0.10^{-4}$	$2,7.10^{-4}$	$5,9.10^{-4}$

Le nombre de Reynolds étant inférieur à 1 quelle que soit la vitesse de cisaillement utilisée, il est ainsi vérifié que le mouvement de la sphère au sein du mortier autoplaçant est décrit par l'équation de Stokes (équation 29).

L'application du S.M.B. à un mélange cimentaire très fluide est donc possible. La facilité des mesures due à la consistance du mélange permet d'établir rapidement une courbe rhéologique. Les propriétés d'écoulement des mélanges cimentaires sont connues pour satisfaire le modèle de Bingham [22, 85]. Par conséquent, la droite d'écoulement obtenue pour le mortier autoplaçant est en accord avec la théorie et permet une validation supplémentaire du système de mesure. À présent, il est nécessaire d'adapter la conduite des enregistrements au mortier de consistance courante.

4.2.2. Étude sur mortier de consistance courante

Les courbes d'écoulement de systèmes cimentaires très fluides peuvent être déterminées par le rhéomètre muni du S.M.B. ; des résultats similaires sont souhaités pour des mortiers moins fluides. Dans cet objectif, l'influence de la durée d'un point de mesure,

paramètre imposé au rhéomètre lors de l'évaluation de la contrainte de cisaillement, est étudiée. Ce même paramètre est ensuite adapté en fonction de la vitesse de cisaillement utilisée et les contraintes de cisaillement mesurées sont exploitées pour construire les courbes rhéologiques. Les mélanges considérés sont des mortiers de consistance courante ayant des compositions strictement identiques (voir tableau 12).

4.2.2.1. Influence de la durée d'un point de mesure

Comme il a été expliqué dans le paragraphe 4.1.2.4 de ce chapitre, l'évaluation de la contrainte de cisaillement à vitesse de cisaillement constante dans un mortier de consistance courante n'est pas évidente. Il convient de laisser le temps au Système de Mesure à Boule de sortir de la première zone de modification structurale du matériau, puis de mesurer la contrainte de cisaillement avant le début de la deuxième zone dans laquelle la matière ne s'écoule plus correctement. La durée d'un point de mesure doit être adaptée à cet effet.

L'influence de la durée d'un point de mesure sur la contrainte de cisaillement enregistrée à vitesse de cisaillement constante a été étudiée sur des mortiers de consistance courante. Deux vitesses de cisaillement, $0,04$ et $0,22\text{ s}^{-1}$, correspondant à des vitesses de rotation de $0,1\text{ min}^{-1}$ et $0,6\text{ min}^{-1}$ respectivement, ont été imposées au Système de Mesure à Boule. Dans les deux cas, trois durées de point de mesure différentes ont été testées : 1,2 ; 10 et 20 secondes. Entre deux mesures consécutives, le S.M.B. est retiré de l'échantillon, nettoyé et réintroduit dans une partie où le matériau n'a pas encore été cisaillé. Le S.M.B. n'effectue donc pas plusieurs rotations. L'ensemble de la mesure n'excède pas une durée de cinq minutes, l'influence de l'hydratation du ciment est ainsi écartée. Les valeurs mesurées pour $0,04\text{ s}^{-1}$ sont présentées figure 48 et celles pour $0,22\text{ s}^{-1}$ figure 49.

Dans chacun des cas, la contrainte de cisaillement mesurée n'est pas constante. Par contre, des différences apparaissent selon la vitesse de rotation imposée.

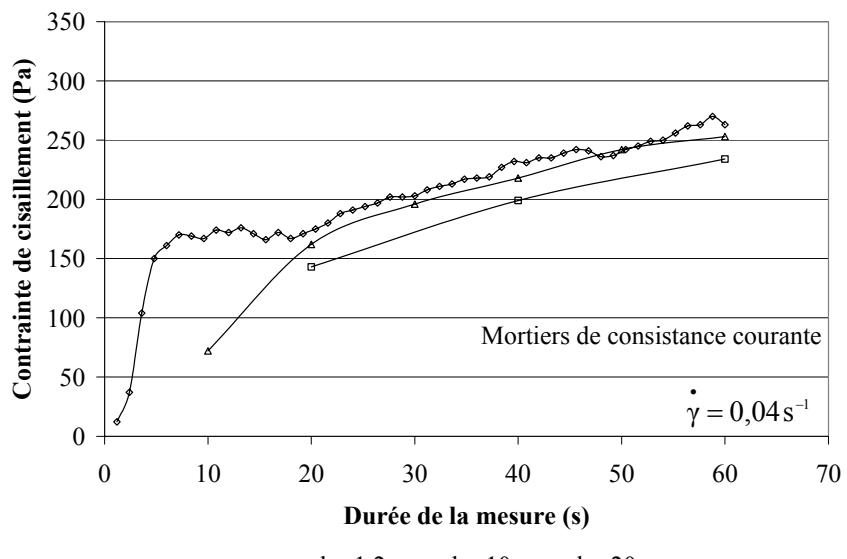


Figure 48 : Influence de la durée d'un point de mesure (d) sur l'évaluation de la contrainte de cisaillement, ($\dot{\gamma} = 0,04\text{ s}^{-1}$).

Pour une vitesse de cisaillement de $0,04\text{ s}^{-1}$, la forte augmentation de la contrainte de cisaillement au début de la mesure est observée pour les durées de point de mesure de 1,2 et 10 secondes. Par contre, elle n'apparaît plus dans le cas d'un point de mesure d'une durée de

20 secondes. L'augmentation de la contrainte de cisaillement avec le prolongement de l'enregistrement dans le temps est ici constatée quelle que soit la durée de point de mesure appliquée.

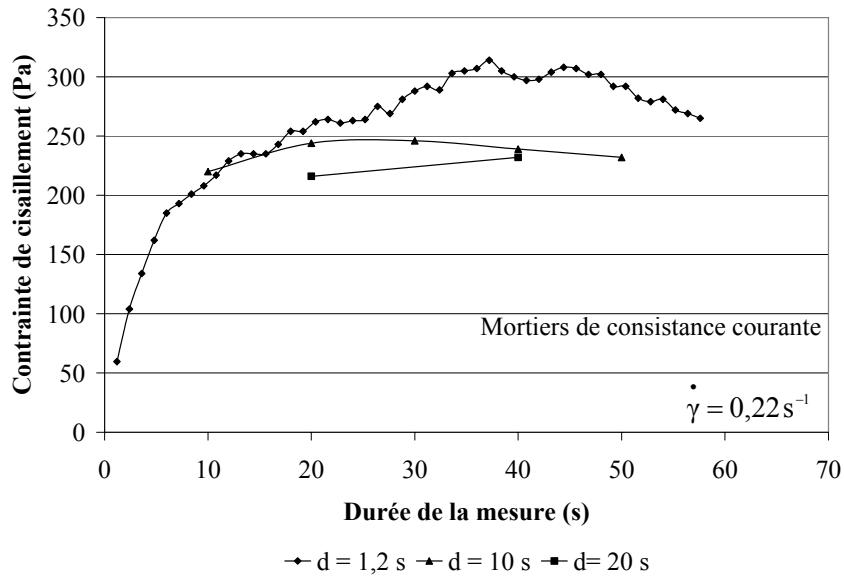


Figure 49 : Influence de la durée d'un point de mesure (d) sur l'évaluation de la contrainte de cisaillement, ($\dot{\gamma} = 0,22 \text{ s}^{-1}$).

Pour une vitesse de cisaillement de $0,22 \text{ s}^{-1}$, seule l'utilisation d'une durée d'un point de mesure égale à 1,2 secondes permet de visualiser la zone du matériau modifié par la pénétration du S.M.B. Pour les points de mesure d'une durée de 10 et 20 secondes, la contrainte de cisaillement mesurée ne subit aucune augmentation en début de mesure. Dans la suite de l'enregistrement, la contrainte de cisaillement augmente constamment dans le cas où le point de mesure est relevé toutes les 1,2 secondes. Par contre, les profils de contrainte de cisaillement obtenus pour les points de mesures de 10 et 20 secondes semblent plus stables.

Deux conclusions peuvent être tirées de ces résultats expérimentaux :

- La durée de la première zone de perturbation, liée à la pénétration du Système de Mesure à Boule, diminue quand la vitesse de cisaillement augmente.
- L'augmentation de la contrainte de cisaillement dans la deuxième zone de perturbation, liée à la qualité de l'écoulement, diminue quand la vitesse de cisaillement augmente.

Tyrach [122], lors de son étude sur pâte de ciment avait obtenu des résultats similaires et avait aboutit aux mêmes conclusions.

La durée de point de mesure est, par conséquent, un paramètre important à prendre en compte lors des mesures rhéométriques. Ainsi, pour des vitesses de cisaillement faibles, inférieures à $0,04 \text{ s}^{-1}$, la durée d'un point de mesure doit être de 20 secondes. Pour des vitesses de cisaillement moyennes, comprises entre $0,04$ et $0,30 \text{ s}^{-1}$, la durée d'un point de mesure peut être de 10 secondes. Enfin, pour des vitesses de cisaillement importantes, supérieures à $0,30 \text{ s}^{-1}$, la durée d'un point de mesure est réduite à 1,2 secondes.

Selon la vitesse de cisaillement imposée, seule une durée de point de mesure adaptée peut permettre d'obtenir une mesure de la contrainte de cisaillement à la frontière entre les deux zones où la structure du matériau étudié conduit à des erreurs d'évaluation. Cependant,

ces recommandations doivent être employées avec prudence et discernement. Selon le type de mélange utilisé et surtout selon sa fluidité, des modifications et des ajustements au cas par cas peuvent être nécessaires.

4.2.2.2. Courbes rhéologiques

Les mortiers de consistance courante peuvent être étudiés par le rhéomètre muni du S.M.B. à condition de prendre certaines précautions vis-à-vis des mesures enregistrées. Les courbes d'écoulement de ces matériaux à différents temps d'hydratation peuvent donc être recherchées.

Les mesures ont été réalisées sur des mortiers de consistance courante à 20, 40 et 60 minutes d'hydratation. Quatre vitesses de cisaillement, allant de $0,02$ à $0,15 \text{ s}^{-1}$, ont été appliquées et les contraintes de cisaillement résultantes ont été enregistrées. Pour les trois premiers points, un pas de $0,0075 \text{ s}^{-1}$ a été imposé et pour le dernier point, la vitesse de cisaillement a été augmentée de $0,11 \text{ s}^{-1}$. La durée d'un point de mesure est constante et est égale à 20 secondes pour la plus faible vitesse de cisaillement et de 10 secondes pour les autres. Comme la mesure ne peut être réalisée en une rotation, le Système de Mesure à Boule est retiré de l'échantillon, soigneusement nettoyé et réintroduit dans une partie intacte du matériau entre deux mesures consécutives à un temps d'hydratation donné. Entre deux mesures à des temps d'hydratation différents, le mortier est placé dans le simulateur de transport. Les courbes d'écoulement recueillies sont rapportées figure 50.

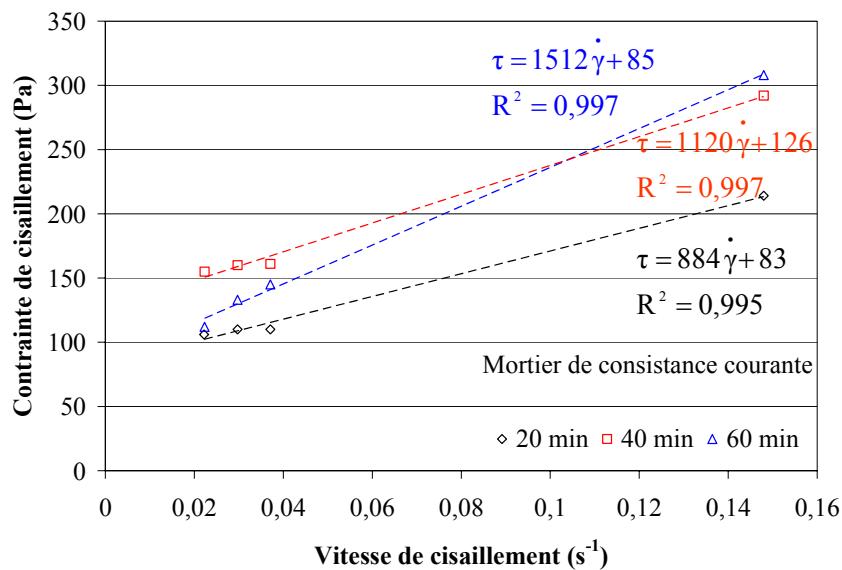


Figure 50 : Courbes d'écoulement d'un mortier de consistance courante en fonction du temps d'hydratation.

Les résultats obtenus révèlent un écoulement de Bingham du mortier de consistance courante aux trois temps d'hydratation étudiés. Les équations rhéologiques correspondantes sont déterminées par régression linéaire, elles fournissent par définition les valeurs de seuil d'écoulement et de viscosité plastique des différents mélanges (équation 24). Ces grandeurs rhéologiques sont données dans le prochain paragraphe (tableau 16).

Les différentes durées de point de mesure appliquées au S.M.B. modifient les valeurs des contraintes de cisaillement mesurées. Ce paramètre doit donc être adapté à la vitesse de cisaillement. Une fois cela réalisé, les contraintes de cisaillement enregistrées conduisent à

des courbes d'écoulement obéissant avec une précision satisfaisante au modèle de Bingham compte tenu des coefficients de détermination R^2 obtenus.

4.2.3. Comparaison mortier de consistance courante/mortier autoplaçant

Pour compléter cette étude de l'application du S.M.B. aux matériaux cimentaires, il est nécessaire de comparer les grandeurs rhéologiques obtenues et de conclure sur leur cohérence vis-à-vis du type de mélange dont elles sont issues. Dans cette intention, les seuils d'écoulement et les viscosités plastiques déterminés pour le mortier autoplaçant à 20 minutes d'hydratation et pour le mortier de consistance courante à 20, 40 et 60 minutes d'hydratation ont été rassemblés dans le tableau 16.

Tableau 16 : Grandeurs rhéologiques des mortiers caractérisées par rhéométrie.

Grandeurs rhéologiques	Mortier autoplaçant 20 minutes	Mortier de consistance courante		
		20 minutes	40 minutes	60 minutes
Seuil d'écoulement τ_0 (Pa)	8	83	126	85
Viscosité plastique η_{pl} (Pa.s)	160	884	1120	1512

Dans un premier temps, les courbes d'écoulement sont modélisées avec une précision satisfaisante par l'équation de Bingham (équation 24). Un seuil d'écoulement doit être franchi pour initier le mouvement, au-delà les mélanges se comportent comme un fluide visqueux dont la contrainte de cisaillement évolue linéairement avec la vitesse de cisaillement. Ce résultat est en parfait accord avec la description rhéologique des matériaux cimentaires issus de la littérature [22, 40, 85] selon laquelle les suspensions de ciment sont des fluides viscoélastiques. Par ailleurs, Regourd [40] précise que cette propriété est conservée par les pâtes, mortiers et bétons pendant toute la période d'induction. Cette phase de l'hydratation dure 2 à 4 heures selon les ciments. Les mesures réalisées sur le mortier de consistance courante sont donc inscrites dans cette période et vérifient cette caractéristique.

Dans un deuxième temps, les grandeurs rhéologiques du mortier autoplaçant sont largement inférieures à celles du mortier de consistance courante pour une même durée de l'hydratation. Le seuil d'écoulement et la viscosité plastique du mortier de consistance courante sont respectivement 8 et 6 fois plus importants que ceux du mortier autoplaçant. La forte diminution du seuil d'écoulement a été expliquée par Rickert [113]. Le mortier autoplaçant renferme un dosage en superplastifiant de 0,70 %. Les polymères organiques adsorbés à la surface des particules de ciment brisent la structure flocculante de la pâte de ciment à l'origine du seuil d'écoulement.

Enfin, les grandeurs rhéologiques du mortier de consistance courante évoluent au cours de l'hydratation. La viscosité plastique augmente continuellement et le seuil d'écoulement suit une tendance croissante. Struble et Lei [133] ont aussi observé une lente augmentation du seuil d'écoulement d'une pâte de ciment pendant la période d'induction de l'hydratation. L'évolution des grandeurs rhéologiques traduisent la perte de plasticité du mortier avec l'avancée des processus d'hydratation de la pâte de ciment.

De la même façon que pour le mortier autoplaçant, la viscosité apparente et le nombre de Reynolds sont calculés pour chacune des vitesses de cisaillement appliquées au mortier de consistance courante. Les valeurs obtenues sont présentées dans le tableau 17. La condition d'un nombre de Reynolds inférieur à 1 est ainsi à nouveau vérifiée.

Tableau 17 : Nombres de Reynolds obtenus à différentes vitesses de cisaillement dans le mortier de consistance courante.

$\dot{\gamma}$ (s^{-1})	0,0200	0,0275	0,0350	0,1100
n (min^{-1})	0,06	0,08	0,10	0,40
v ($m.s^{-1}$)	$0,23.10^{-3}$	$0,31.10^{-3}$	$0,38.10^{-3}$	$1,53.10^{-3}$
D (m)	0,012	0,012	0,012	0,012
ρ ($kg.m^{-3}$)	2204	2204	2204	2204
20 minutes d'hydratation				
τ (Pa)	106	110	110	215
η_{ap} (Pa.s)	5300	4000	3143	1955
Re	$1,1.10^{-6}$	$2,0.10^{-6}$	$3,2.10^{-6}$	$2,1.10^{-5}$
40 minutes d'hydratation				
τ (Pa)	155	160	161	292
η_{ap} (Pa.s)	7750	5818	4600	2655
Re	$7,8.10^{-7}$	$1,4.10^{-6}$	$2,2.10^{-6}$	$1,5.10^{-5}$
60 minutes d'hydratation				
τ (Pa)	112	133	145	308
η (Pa.s)	5600	4836	4143	2800
Re	$1,1.10^{-6}$	$1,7.10^{-6}$	$2,4. 10^{-6}$	$1,4. 10^{-5}$

Les résultats tirés des mesures rhéométriques réalisées avec le Système de Mesure à Boule sur des mortiers sont cohérents avec les connaissances théoriques de la rhéologie des matériaux de construction. Ce système de mesure peut donc être utilisé pour l'étude rhéologique des combinaisons ciment/superplastifiant compatibles et incompatibles, lesquelles constituent l'objet de ces travaux de recherche.

4.2.4. Mode opératoire de caractérisation des systèmes ciment/superplastifiant

La caractérisation rhéométrique des combinaisons ciment/superplastifiant a été effectuée selon un mode opératoire systématique, lequel a été mis au point afin de pallier au mieux les différents problèmes liés à la consistance et aux propriétés des matériaux étudiés.

Les combinaisons ciment/superplastifiant considérées sont des pâtes de ciment préparées selon les indications de l'essai de raidissement Van Tousschenbroeck présenté dans le paragraphe 3.1.2.1 du chapitre 3. Une pâte de ciment est tout d'abord utilisée pour l'évaluation du raidissement. Ensuite, des pâtes de même composition que la précédente sont employées pour la caractérisation des propriétés rhéologiques.

Immédiatement après le malaxage, la pâte de ciment superplastifiée est versée dans le récipient du rhéomètre et le S.M.B. est introduit. La mesure de la contrainte de cisaillement est réalisée pour une première vitesse de cisaillement constante $\dot{\gamma}_1$ à 5, 10 et 15 minutes d'hydratation.

Entre deux mesures à des temps d'hydratation différents, le S.M.B. est retiré de l'échantillon, soigneusement nettoyé et réintroduit dans une partie du matériau n'ayant pas encore subi de cisaillement. De cette façon, l'effet d'accumulation de matière à l'avant du système de mesure est éliminé lors de chaque évaluation.

La vitesse de cisaillement constante appliquée est la même aux trois temps d'hydratation, la durée de point de mesure est donc adaptée pour éliminer les enregistrements faussés par la pénétration du Système de Mesure à Boule au sein de l'échantillon. Sa valeur dépend de la vitesse de cisaillement et de la consistance du matériau.

Enfin, la durée d'enregistrement est limitée à 20 secondes. De cette façon, l'effet des réactions d'hydratation sur les grandeurs rhéologiques est minimisé.

Le même mode opératoire est répété pour quatre autres vitesses de cisaillement, $\dot{\gamma}_2$, $\dot{\gamma}_3$, $\dot{\gamma}_4$ et $\dot{\gamma}_5$; une pâte de ciment différente, mais de même composition, est utilisée pour chacune de ces vitesses. Au total, cinq pâtes de ciment sont donc nécessaires pour établir les propriétés rhéologiques d'un mélange.

Les courbes d'écoulement, $\tau = f(\dot{\gamma})$, sont obtenues à 5, 10 et 15 minutes d'hydratation. Pour chacune des vitesses de cisaillement, seule la première contrainte de cisaillement mesurée est exploitée, les autres étant erronées en raison du phénomène d'accumulation.

La figure 51 constitue une représentation schématique résument le mode opératoire utilisé pour l'étude des propriétés d'écoulement des combinaisons ciment/superplastifiant.

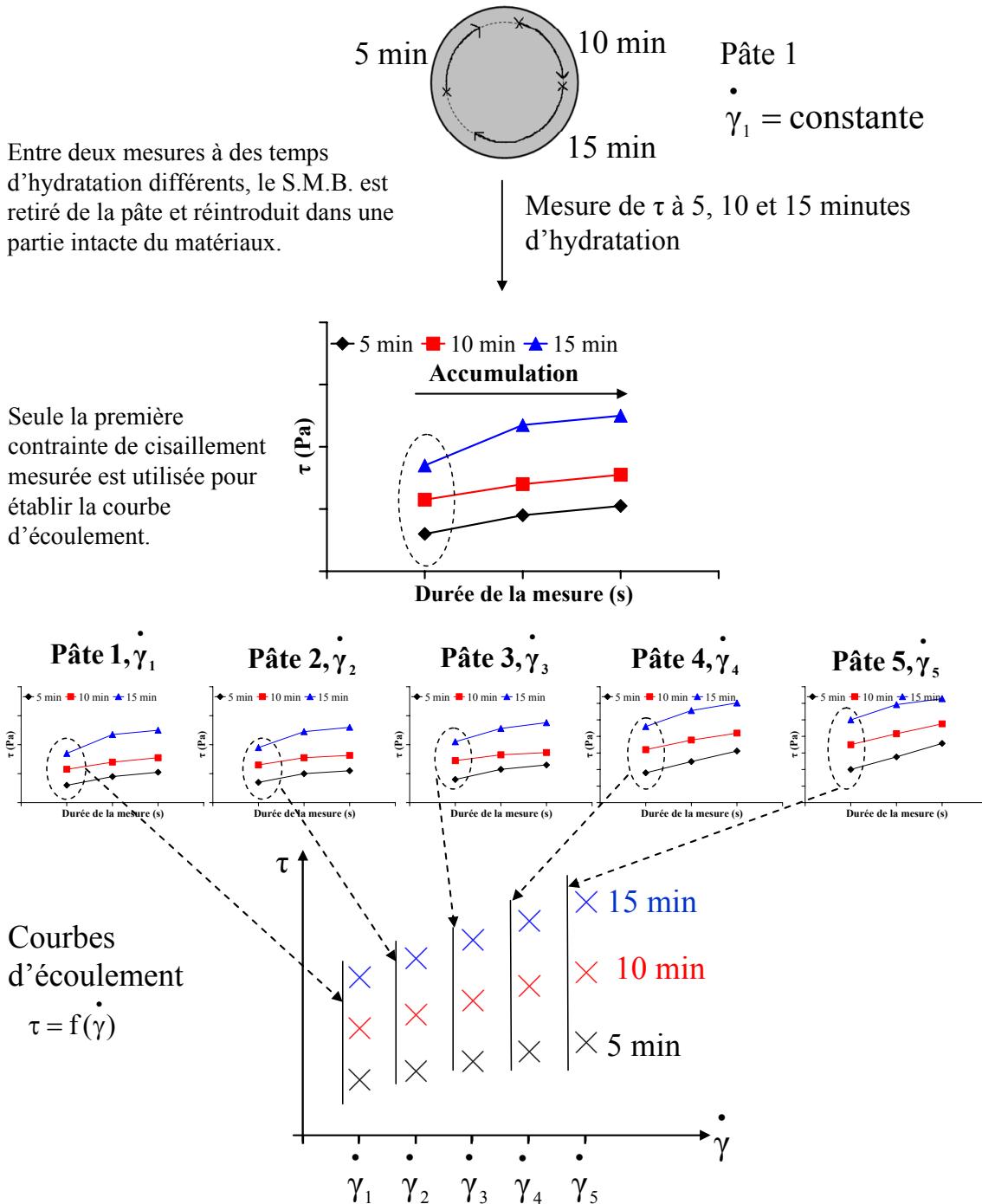


Figure 51 : Représentation schématique du mode opératoire utilisé systématiquement pour établir les courbes d'écoulement de pâtes de ciment.

4.2.5. Estimation de l'erreur sur les mesures de contrainte de cisaillement

La précision de la mesure de la contrainte de cisaillement a été évaluée sur des pâtes de ciment superplastifiées. Différentes vitesses de cisaillement ont été appliquées et les contraintes de cisaillement résultantes ont été évaluées à plusieurs reprises.

La contrainte de cisaillement moyenne est calculée pour chaque vitesse de cisaillement. L'écart moyen des contraintes de cisaillement mesurées est déterminé ; il fournit

la moyenne des écarts absolus par rapport à la moyenne arithmétique. La figure 52 donne les écarts moyens en fonction de la valeur de la contrainte de cisaillement moyenne.

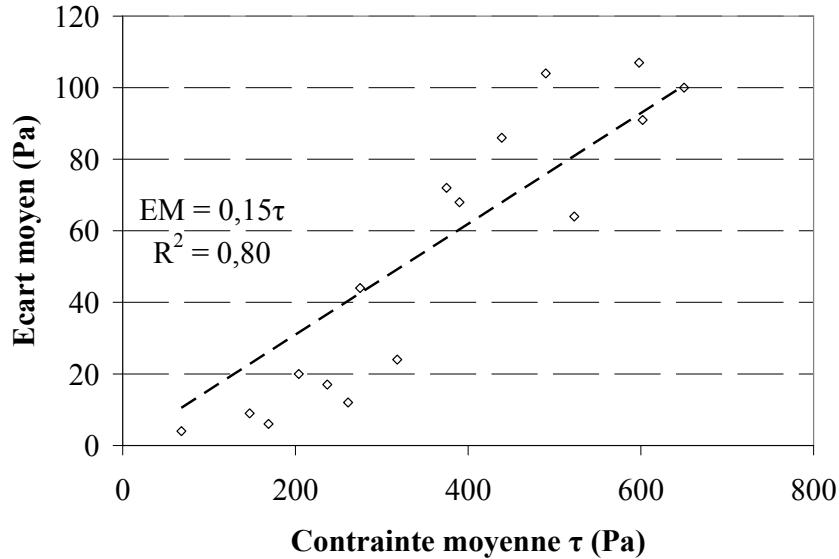


Figure 52 : Erreur sur la mesure de la contrainte de cisaillement sur pâtes de ciment superplastifiées.

L'erreur sur les mesures rhéométriques est une somme de plusieurs erreurs liées à l'inhomogénéité du matériau, la préparation de l'échantillon, la précision du rhéomètre... Dans le cas des combinaisons étudiées, la source d'erreur la plus importante provient vraisemblablement des difficultés rencontrées par certains mélanges pour s'écouler correctement autour du système de mesure.

Dans les mélanges présentant une fluidité correcte, sans toutefois être autoplaçants, le courant de déplacement s'établit correctement autour de la boule. Les contraintes de cisaillement mesurées sont petites et leurs écarts moyens sont faibles. Par exemple, pour une série de mesure conduisant à une contrainte de cisaillement moyenne de 147 Pa, l'écart moyen des trois contraintes de cisaillement mesurées est de 9 Pa. Par contre, pour les mélanges présentant un raidissement, le matériau s'écoule difficilement. Les contraintes de cisaillement mesurées sont élevées et leur écart moyen est fort. Dans le cas d'une série de mesure conduisant à une contrainte de cisaillement moyenne de 598 Pa, l'écart moyen des contraintes de cisaillement mesurées est de 109 Pa.

En première approximation, l'écart moyen peut donc être considéré comme une fonction croissante de la contrainte de cisaillement mesurée et peut être évaluée par régression linéaire. L'erreur relative du Système de Mesure à Boule ainsi déterminée s'élève à 15 %.

La figure 53 représente les barres d'erreur attachées à des contraintes de cisaillement mesurées dans une pâte de ciment. La droite d'écoulement déterminée à partir des valeurs mesurées conduit à un seuil d'écoulement τ_0 et à une viscosité plastique η_{pl} . La droite d'écoulement calculée à partir des valeurs supérieures des barres d'erreur présente un seuil d'écoulement et une viscosité plastique augmentés de 15 %. De même, la droite d'écoulement évaluée à partir des valeurs inférieures des barres d'erreur montre un seuil d'écoulement et une viscosité plastique diminués de 15 %.

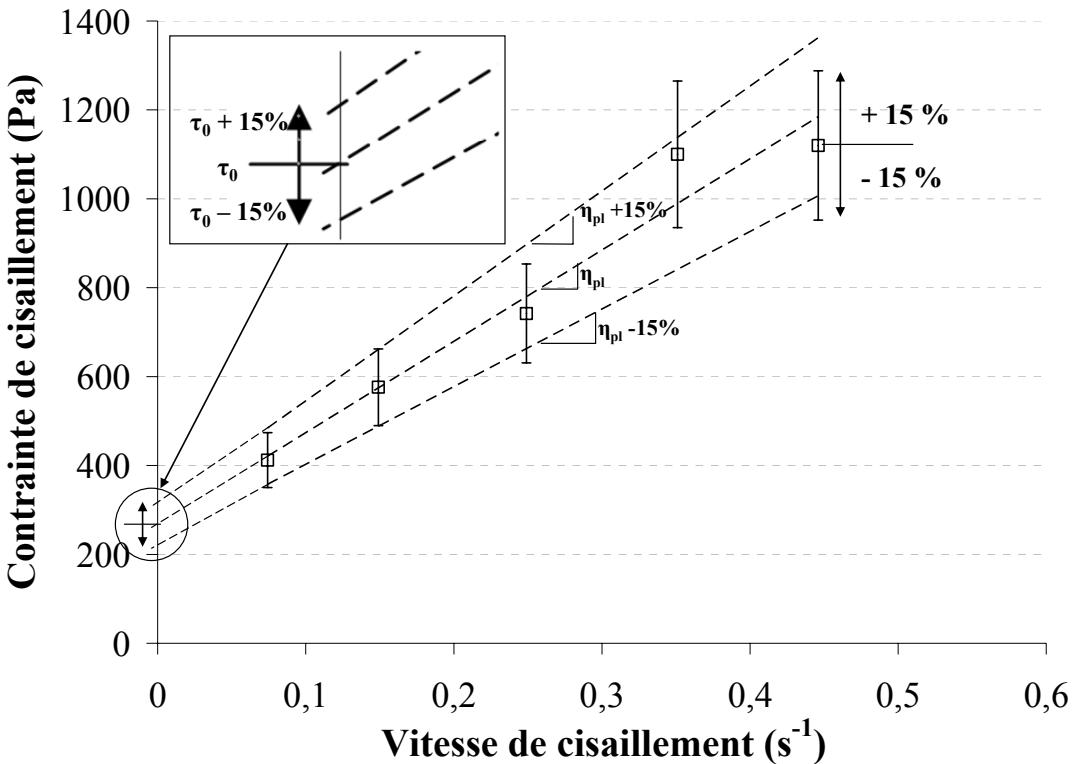


Figure 53 : Représentation de l'erreur relative de 15 % sur la mesure de la contrainte de cisaillement et sur l'évaluation des grandeurs rhéologiques τ_0 et η_{pl} .

L'étude de la capacité du Système de Mesure à Boule pour caractériser les propriétés rhéologiques des mélanges cimentaires a été réalisée. Ce système de mesure s'est révélé efficace pour les mélanges très fluides comme les mortiers autoplâtant. Son utilisation pour des mélanges moins fluides, comme les mortiers de consistance courante, nécessite cependant quelques précautions. La durée du point de mesure doit être adaptée à la vitesse de cisaillement pour éliminer les valeurs de contrainte de cisaillement faussées par la zone de pénétration du S.M.B. et l'enregistrement ne doit pas être trop long pour limiter l'accumulation du matériau. Les courbes rhéologiques ainsi déterminées pour le mortier autoplâtant et le mortier de consistance courante sont cohérentes et fournissent des seuils d'écoulement et des viscosités plastiques en accord avec les travaux de plusieurs auteurs [22, 40, 85, 113]. Sur la base de ces observations, un mode opératoire systématique a pu être mis au point pour l'étude des combinaisons ciment/superplastifiant. Enfin, l'évaluation de l'erreur commise lors de la mesure des contraintes de cisaillement, et sur les grandeurs rhéologiques τ_0 et η_{pl} qui en découlent, complète la connaissance du système de mesure choisi et oriente l'utilisation du S.M.B. pour une étude plutôt comparative compte tenu de l'incertitude de 15 %. Les combinaisons ciment/superplastifiant peuvent, à présent, faire l'objet d'une caractérisation de leurs propriétés rhéologiques.

4.3. Étude rhéométrique de systèmes ciment/superplastifiant compatibles et incompatibles

L'utilisation du rhéomètre muni du S.M.B. pour la caractérisation rhéologique des systèmes cimentaires a été confirmée et un mode opératoire spécialement adapté à la consistance des combinaisons compatibles et incompatibles a été mis au point. L'erreur relative sur les mesures de contrainte de cisaillement, ainsi que sur les seuils d'écoulement et les viscosités plastiques calculés a été évaluée et autorise une étude comparative. La caractérisation du comportement rhéologique de combinaisons ciment/superplastifiant peut donc être réalisée. L'ouvrbilité des différents mélanges, consistant en des pâtes de ciment superplastifiées, est tout d'abord évaluée par l'essai de raidissement Van Tousshenbroeck. Selon les valeurs d'enfoncement de la sonde de consistance obtenues, il est possible de distinguer les combinaisons compatibles (enfoncement grand et raidissement faible) et les combinaisons incompatibles (enfoncement petit et raidissement fort). Les courbes d'écoulement sont ensuite déterminées par le rhéomètre muni du Système de Mesure à Boule. Les grandeurs rhéologiques peuvent alors être comparées. L'étude menée sur des combinaisons compatibles est d'abord présentée, puis celle réalisée sur des combinaisons incompatibles est expliquée.

4.3.1. Systèmes compatibles

Quatre combinaisons ciment/superplastifiant ont été identifiées. Il s'agit de pâtes de ciment composées de Ciment B + SP2, Ciment C + SP2, Ciment C + SP3 et Ciment D + SP4. Le rapport E/C de ces formulations est de 0,35 et la teneur en superplastifiant de 0,30 %.

Tout d'abord, la consistance de ces mélanges a été évaluée par l'essai de raidissement Van Tousshenbroeck afin de préciser le caractère compatible de ces combinaisons. Ensuite, leurs propriétés rhéologiques ont été caractérisées à l'aide du rhéomètre muni du Système de Mesure à Boule. Enfin, l'évolution des grandeurs rhéologiques obtenues sont étudiées en fonction de l'avancement de l'hydratation des ciments et de la consistance des pâtes considérées.

4.3.1.1. Évaluation de la consistance

Les quatre combinaisons ciment/superplastifiant précédemment citées ont été soumises à l'essai de raidissement Van Tousshenbroeck. L'intensité de leur raidissement peut ainsi être évaluée à 3, 5, 7, 10 et 15 minutes d'hydratation. Les valeurs d'enfoncement de la sonde de consistance de Vicat au sein de ces différents mélanges sont présentées figure 54. Elles correspondent à la moyenne de deux mesures réalisées sur deux pâtes de même composition. L'incertitude liée à la mesure d'enfoncement, matérialisée par les barres d'erreur sur le graphique, est évaluée à plus ou moins 1 mm.

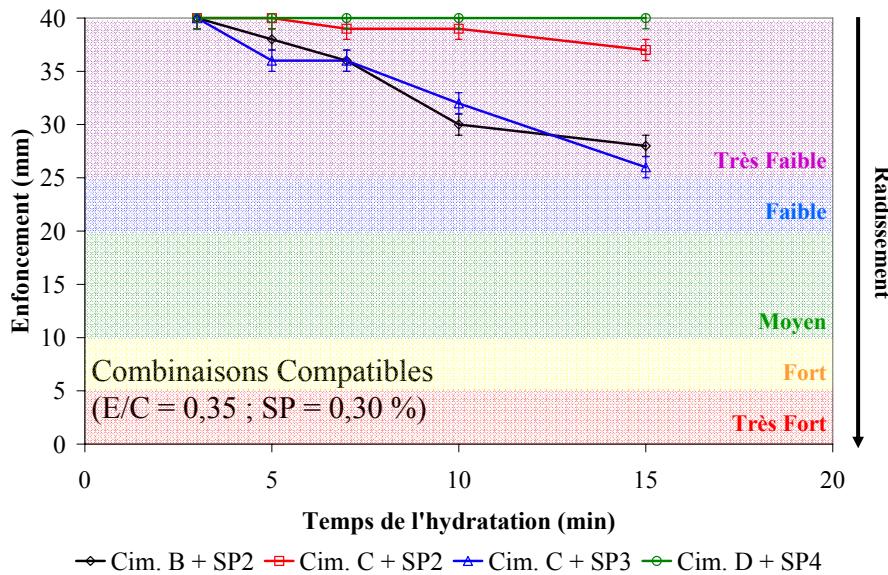


Figure 54 : Essai de raidissement VanTousschenbroeck sur des combinaisons ciment/superplastifiant compatibles.

Les quatre pâtes de ciment étudiées ne présentent qu'un raidissement très faible pendant les 15 premières minutes d'hydratation. Le détail des valeurs d'enfoncement mesurées est indiqué dans le tableau 18 ci-dessous.

Tableau 18 : Valeurs d'enfoncement (mm) de la sonde de consistance de Vicat dans les combinaisons compatibles ($E/C = 0,35$; $SP = 0,30\%$).

Temps (min)	Cim. B + SP2	Cim. C + SP2	Cim. C + SP3	Cim. D + SP4
3	40	40	40	40
5	38	40	36	40
7	36	39	36	40
10	30	39	32	40
15	28	37	26	40

D'après les mesures d'enfoncement, les combinaisons ciment/superplastifiant sont compatibles et peuvent être classées en fonction de l'intensité de leur raidissement à 15 minutes d'hydratation selon l'ordre suivant :

$$\text{Cim. D + SP4} < \text{Cim. C + SP2} < \text{Cim. B + SP2} < \text{Cim. C + SP3}.$$

4.3.1.2. Établissement des courbes d'écoulement

Les courbes d'écoulement des quatre mélanges compatibles sont déterminées à 5, 10 et 15 minutes d'hydratation. Les rhéogrammes correspondant à la combinaison Cim. B + SP2 sont présentés à la figure 55, Cim. C + SP2 à la figure 56, Cim. C + SP3 à la figure 57 et Cim. D + SP4 à la figure 58.

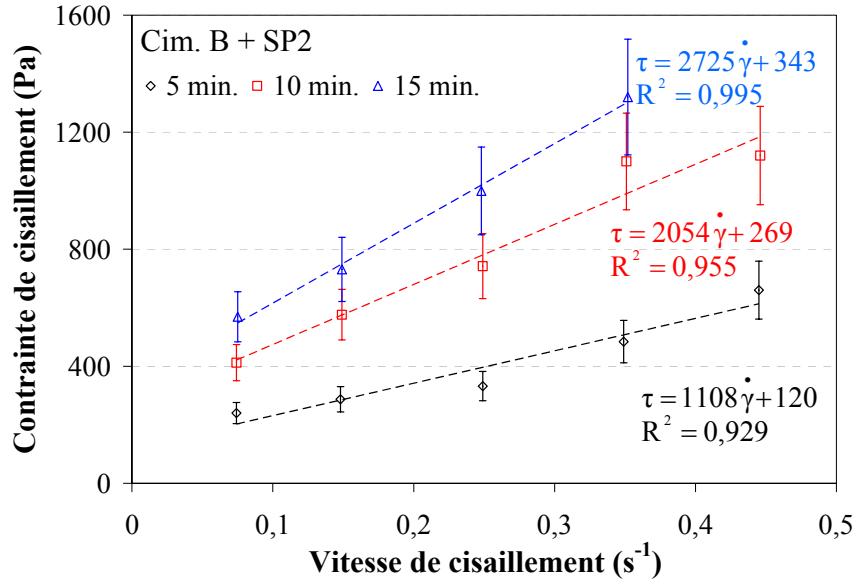


Figure 55 : Courbes d'écoulement de la pâte de ciment superplastifiée Cim. B + SP2 à 5, 10 et 15 minutes d'hydratation ($E/C = 0,35$, $SP = 0,30 \%$).

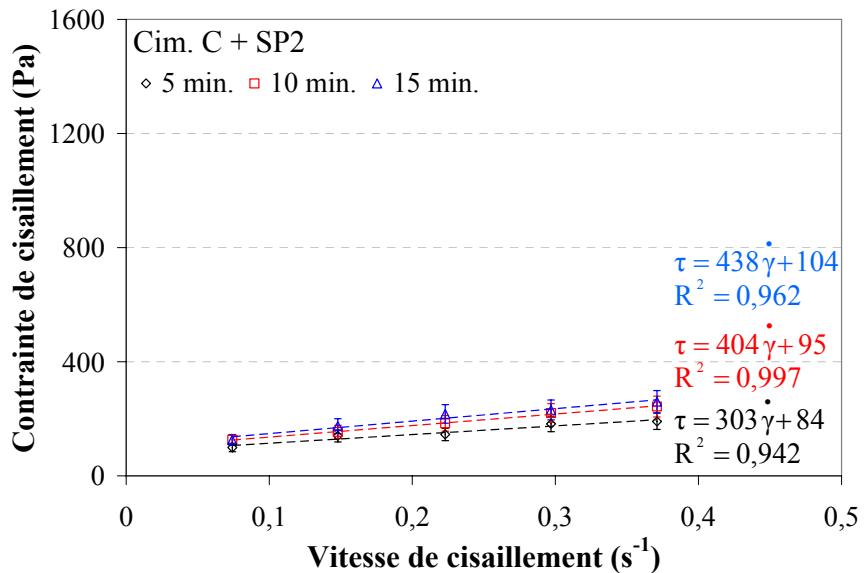


Figure 56 : Courbes d'écoulement de la pâte de ciment superplastifiée Cim. C + SP2 à 5, 10 et 15 minutes d'hydratation ($E/C = 0,35$, $SP = 0,30 \%$).

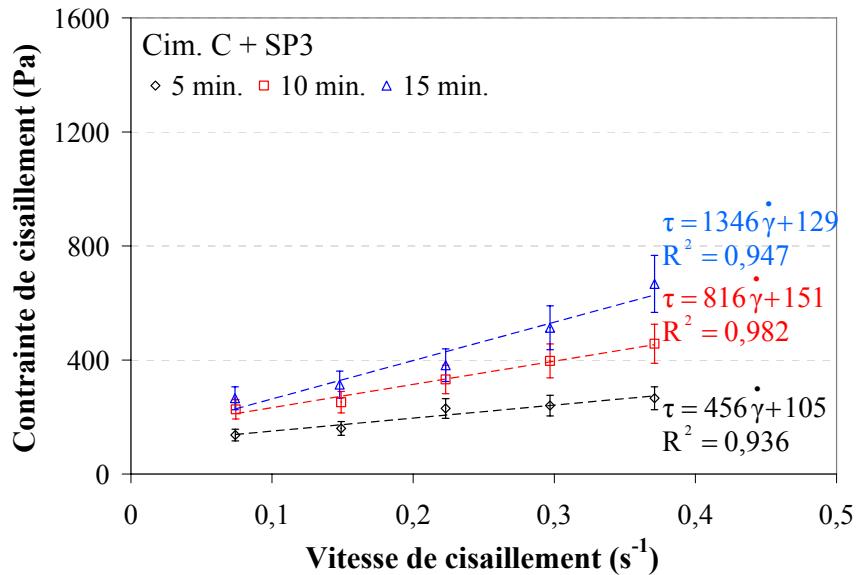


Figure 57 : Courbes d'écoulement de la pâte de ciment superplastifiée Cim. C + SP3 à 5, 10 et 15 minutes d'hydratation (E/C = 0,35, SP = 0,30 %).

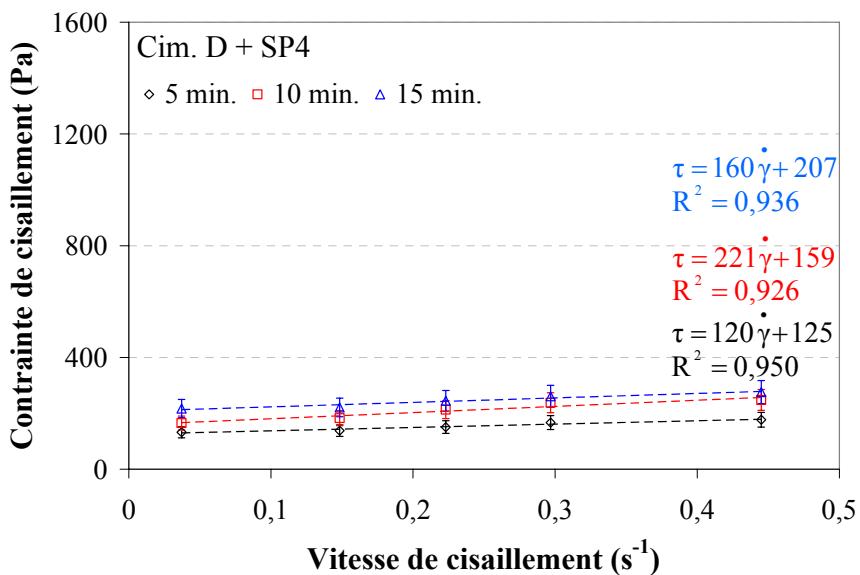


Figure 58 : Courbes d'écoulement de la pâte de ciment superplastifiée Cim. D + SP4 à 5, 10 et 15 minutes d'hydratation (E/C = 0,35, SP = 0,30 %).

Les mesures rhéométriques obtenues pour les quatre combinaisons sont en accord avec la loi d'écoulement de Bingham. Les valeurs des seuils d'écoulement τ_0 et des viscosités plastiques η_{pl} sont calculées par régression linéaire et extrapolation. Elles sont réunies dans le tableau 19.

Tableau 19 : Grandeur rhéologiques des combinaisons compatibles
(E/C = 0,35 ; SP = 0,30 %).

Combinaisons	Seuil d'écoulement (Pa)			Viscosité plastique (Pa.s)		
	5 min.	10 min.	15 min.	5 min.	10 min.	15 min.
Cim. B + SP2	120	269	243	1108	2054	2725
Cim. C + SP2	84	95	104	303	404	438
Cim. C + SP3	105	151	129	456	816	1346
Cim. D + SP4	125	159	207	120	221	160

4.3.1.3. Évolution des grandeurs rhéologiques

Les courbes rhéologiques établies à l'aide du Système de Mesure à Boule permettent de déterminer les grandeurs rhéologiques fondamentales, seuil d'écoulement τ_0 et viscosité plastique η_{pl} , des différents mélanges. L'évolution de ces grandeurs est étudiée, dans un premier temps, en fonction de l'avancement de l'hydratation du ciment. Ainsi, l'influence de la formation des produits d'hydratation sur les propriétés viscoélastiques d'un mélange cimentaire est évaluée. Dans un deuxième temps, les grandeurs rhéologiques sont confrontées aux valeurs d'enfoncement obtenues lors de l'essai Van Tousschenbroeck. Il est ainsi recherché si l'enfoncement de la sonde de consistance au sein d'une pâte de ciment est plutôt gouverné par le seuil d'écoulement de celle-ci ou par sa viscosité plastique.

– *Avancement de l'hydratation*

Les grandeurs rhéologiques déterminées par les S.M.B., seuil d'écoulement τ_0 (figure 59) et viscosité plastique η_{pl} (figure 60), sont reportées en fonction du temps d'hydratation.

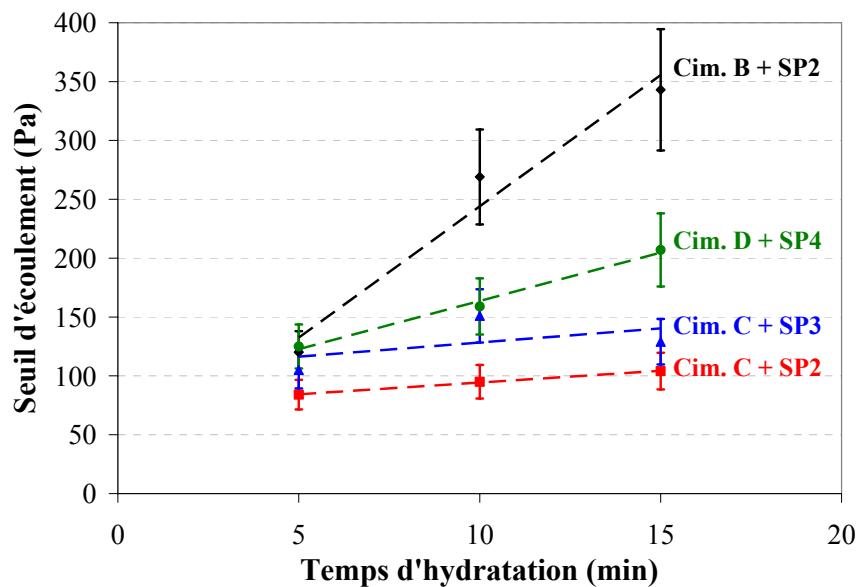


Figure 59 : Évolution du seuil d'écoulement avec l'avancement de l'hydratation.

Excepté pour la combinaison Cim. C + SP3, le seuil d'écoulement des pâtes de ciment évolue linéairement avec la durée de l'hydratation. L'évolution du mélange Cim. C + SP3 est moins nette que celle des autres formulations mais montre néanmoins une tendance croissante.

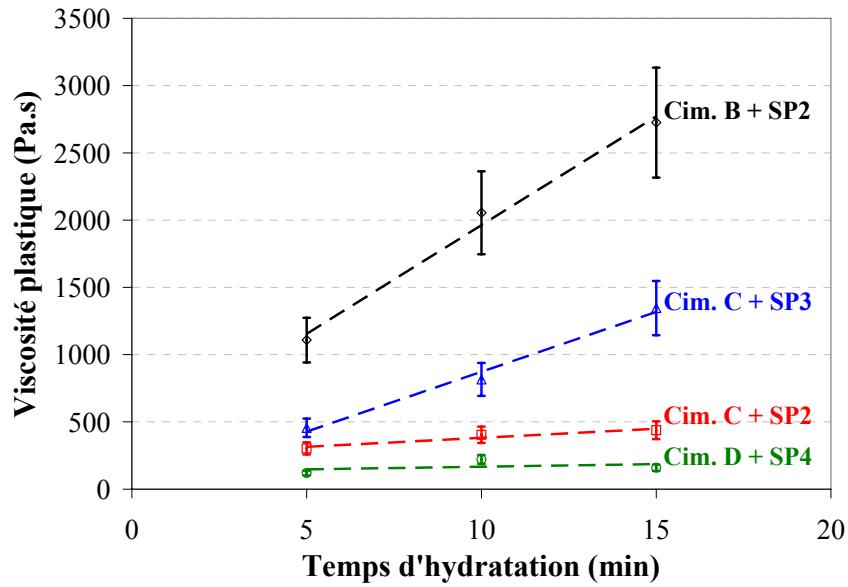


Figure 60 : Évolution de la viscosité plastique avec l'avancement de l'hydratation.

Les viscosités plastiques augmentent avec le temps d'hydratation d'une façon linéaire. Par comparaison aux autres combinaisons, le mélange Cim. D + SP4 présente une viscosité plastique quasiment constante sur la période de la mesure.

Les grandeurs rhéologiques, τ_0 et η_{pl} , augmentent avec l'avancée de l'hydratation du ciment. La formation des produits d'hydratation entraîne une consommation de l'eau de la suspension ce qui a tendance à diminuer la fluidité du mélange. De plus, les hydrates créent de nouvelles interactions entre les particules de ciment ce qui contribue à rendre plus difficile le mouvement des grains de ciment les uns par rapport aux autres.

Les résultats obtenus font apparaître que les valeurs de viscosité plastique des pâtes de ciment étudiées suivent le même ordre que les valeurs d'enfoncement mesurées par l'essai de raidissement Van Tousschenbroeck, c'est-à-dire que les mélanges dont les valeurs d'enfoncement étaient les plus grandes ont des viscosités plastiques faibles et les mélanges dont les valeurs d'enfoncement étaient les plus petites ont des viscosités plastiques élevées. De plus, la combinaison Cim. D + SP4, ne révélant aucune évolution de sa viscosité plastique, présentait des valeurs d'enfoncement maximales, soit 40 mm, sur l'ensemble des 15 minutes.

– Variation de la consistance

Les grandeurs rhéologiques des combinaisons compatibles, seuil d'écoulement τ_0 (figure 61, gauche) et viscosité plastique η_{pl} (figure 61, droite), sont reportées en fonction des valeurs d'enfoncement mesurées lors de l'essai de raidissement.

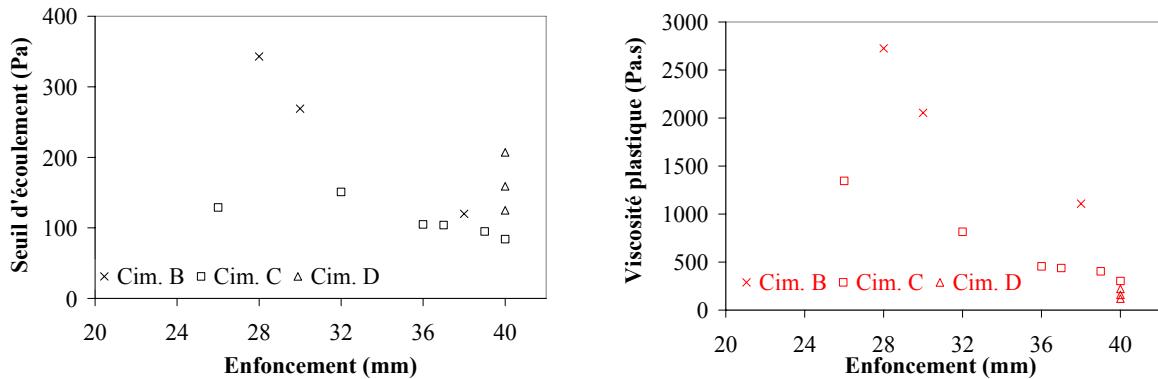


Figure 61 : Évolution du seuil d'écoulement (gauche) et de la viscosité plastique (droite) avec la valeur de l'enfoncement pour les ciments B, C et D.

À première vue, aucune corrélation ne peut être établie entre les grandeurs rhéologiques et les valeurs d'enfoncement réalisées lors de l'essai de raidissement.

Le ciment est le composant majoritaire du point de vue massique des pâtes de ciment. Sur cette base, les données sont donc traitées séparément selon le ciment utilisé afin d'affiner l'étude de l'influence de la valeur d'enfoncement sur les grandeurs rhéologiques. Les valeurs de seuil d'écoulement et de viscosité plastique exploitées pour le ciment B proviennent de la pâte de ciment B + SP2 (voir figure 55) et d'une autre pâte de ciment B, de rapport E/C égal à 0,35, n'incorporant pas de superplastifiant. Les résultats de l'essai de raidissement Van Tousschenbroeck et les courbes d'écoulement de cette dernière pâte sont reportés dans l'annexe 1. Dans le cas du ciment C, les grandeurs rhéologiques utilisées sont celles déterminées pour les pâtes de ciment C + SP2 et ciment C + SP3 à partir des rhéogrammes de la figure 56 et de la figure 57. Les résultats obtenus pour le ciment B et le ciment C sont présentés respectivement figure 62 et figure 63.

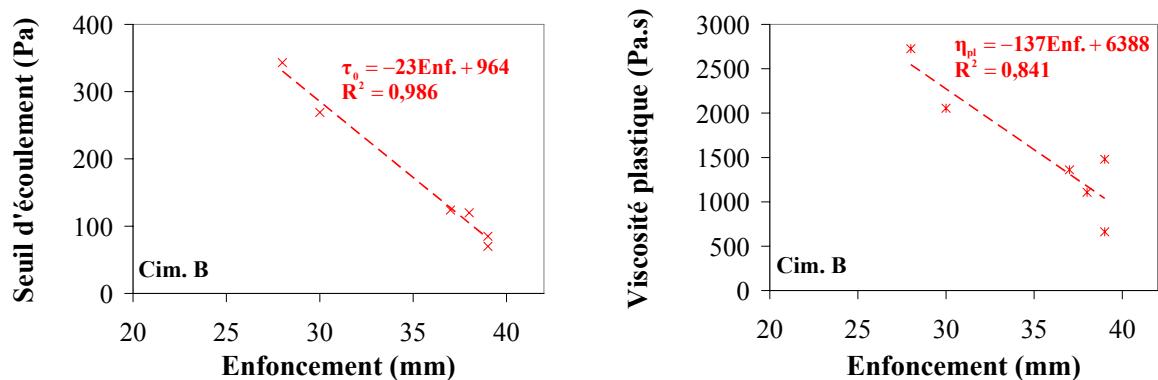


Figure 62 : Corrélation de la valeur d'enfoncement avec le seuil d'écoulement (gauche) et la viscosité plastique (droite) dans le cas du ciment B.

Dans le cas du ciment B, une bonne corrélation linéaire est trouvée entre le seuil d'écoulement τ_0 et la valeur de l'enfoncement ($R^2 = 0,986$). Le seuil d'écoulement augmente de 23 Pa pour un millimètre d'enfoncement perdu. La viscosité plastique η_{pl} ne suit pas aussi bien l'évolution de l'enfoncement ($R^2 = 0,841$). Pour le ciment B, la valeur d'enfoncement mesurée par la sonde de consistance serait donc gouvernée principalement par le seuil d'écoulement de la pâte.

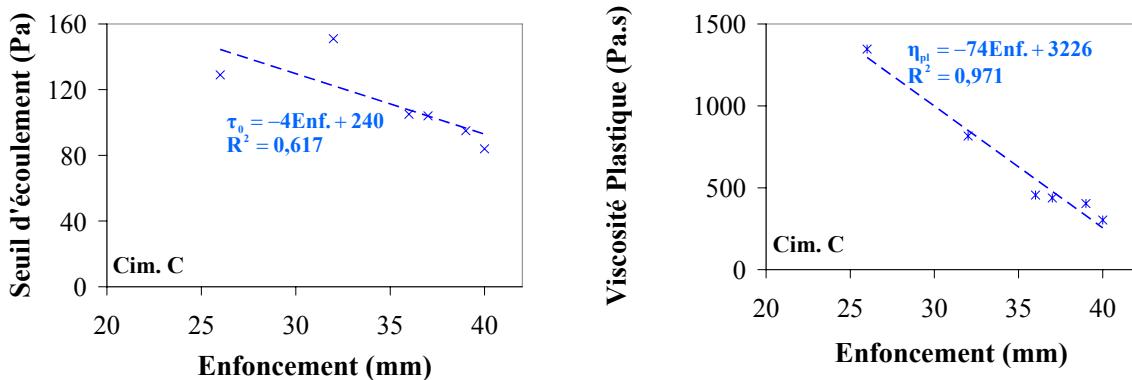


Figure 63 : Corrélation de la valeur d'enfoncement avec le seuil d'écoulement (gauche) et la viscosité plastique (droite) dans le cas du ciment C.

Dans le cas du ciment C, une meilleure corrélation est trouvée entre l'enfoncement et la viscosité plastique η_{pl} ($R^2 = 0,971$) qu'entre l'enfoncement et le seuil d'écoulement τ_0 ($R^2 = 0,617$). Ici, la viscosité plastique augmente de 74 Pa.s lorsque la valeur d'enfoncement perd un millimètre. Pour le ciment C, l'enfoncement de la sonde serait par conséquent surtout influencé par la viscosité plastique du mélange.

Les deux ciments conduisent à des conclusions différentes. La consistance d'une pâte de ciment est vraisemblablement influencée par les deux grandeurs rhéologiques τ_0 et η_{pl} . La part de chacun des deux paramètres sur le raidissement d'un mélange diffère selon le ciment utilisé. Les produits d'hydratation formés au cours des quinze premières minutes de l'hydratation sont directement influencés par la composition du ciment anhydre. Selon leur nature, les hydrates agissent plus ou moins sur l'une ou l'autre des grandeurs rhéologiques. Ceux qui ont tendance à relier les grains de ciment entre eux pourraient agir sur le seuil d'écoulement, alors que ceux, qui renferment des quantités d'eau importantes dans leur structure, pourraient concentrer la suspension et ainsi augmenter la viscosité plastique.

Les grandeurs rhéologiques des combinaisons ciment/superplastifiant compatibles évoluent avec l'avancement de l'hydratation de la pâte de ciment et avec l'intensité du raidissement. Au cours des quinze premières minutes d'hydratation, les viscosités plastiques des pâtes sont en accord avec les résultats de l'essai Van Tousschenbroeck. Par contre, les valeurs d'enfoncement de la sonde de consistance ne peuvent être attribuées avec certitude à l'une ou l'autre des grandeurs rhéologiques. L'influence relative du seuil d'écoulement et de la viscosité plastique sur l'enfoncement semble principalement gouvernée par le ciment. La nature des hydrates produits peut être supposée à l'origine des ces fluctuations.

Les quatre combinaisons ciment/superplastifiant étudiées ici sont compatibles selon les prescriptions de l'essai Van Tousschenbroeck. Les très faibles raidissements observés au cours des quinze premières minutes de l'hydratation se traduisent par des valeurs d'enfoncement de la sonde de consistance élevées. Les pâtes de ciment considérées présentent des propriétés rhéologiques s'accordant avec une précision suffisante au modèle de Bingham. Le seuil d'écoulement et la viscosité plastique de ces matériaux peuvent être déterminés à 5, 10 et 15 minutes d'hydratation. Ces grandeurs rhéologiques augmentent clairement avec l'avancement des réactions d'hydratation et, donc, avec la production d'hydrates. Par contre, une relation manifeste entre la consistance et ces grandeurs rhéologiques ne peut être établie. L'enfoncement de la sonde de consistance semble gouverné par le seuil d'écoulement et la viscosité plastique. Les proportions dans lesquelles ces grandeurs sont impliquées dépendent

vraisemblablement de la nature des hydrates présents dans la pâte. À présent, l'étude doit se pencher sur le cas des combinaisons incompatibles afin de pouvoir comparer les résultats obtenus sur les différents systèmes.

4.3.2. Systèmes incompatibles

L'étude rhéométrique des systèmes incompatibles repose sur deux combinaisons ciment/superplastifiant : Cim. E + SP3 et Cim. F + SP4. De même que pour les mélanges compatibles, ces systèmes ont été analysés sur des pâtes de ciment ayant un rapport E/C de 0,35 et une teneur en superplastifiant de 0,30 %. Le raidissement a tout d'abord été évalué et les courbes d'écoulement ont ensuite été déterminées. Les caractéristiques rhéologiques ainsi obtenues sont comparées à celles des combinaisons compatibles précédemment présentées. La mise en évidence de l'incompatibilité à partir des données rhéométriques est de cette façon recherchée.

4.3.2.1. Évaluation de la consistance

Les deux pâtes de ciment ont été soumises à l'essai de raidissement Van Tousschenbroeck. Les intensités de raidissement relevées au cours des quinze premières minutes d'hydratation apparaissent figure 64. Le tableau 20 réunit les valeurs d'enfoncement mesurées, lesquelles sont les moyennes de deux mesures réalisées sur deux pâtes de composition identique.

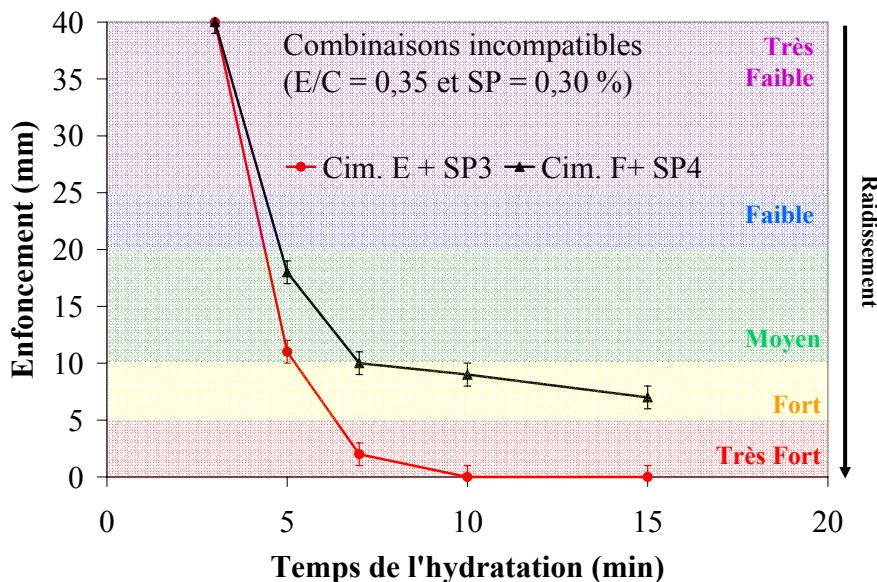


Figure 64 : Essai de raidissement Tousschenbroeck sur des combinaisons ciment/superplastifiant incompatibles.

Tableau 20 : Valeurs d'enfoncement (mm) de la sonde de consistance de Vicat dans les combinaisons incompatibles ($E/C = 0,35$; $SP = 0,30\%$)

Temps (min.)	Cim. E + SP3	Cim. F + SP4
3	40	40
5	11	18
7	2	10
10	0	9
15	0	7

Ces combinaisons présentent un raidissement au cours des quinze premières minutes d'hydratation du ciment. Dans le cas du ciment E, un raidissement très fort se manifeste dès la septième minute. Le ciment F, quant à lui, présente un fort raidissement à la dixième minute.

Ces systèmes sont clairement incompatibles au vu de l'intensité du raidissement qu'ils génèrent. Les courbes d'écoulement devraient traduire dans une certaine mesure cette incompatibilité.

4.3.2.2. Établissement des courbes d'écoulement

Les propriétés rhéométriques des deux combinaisons incompatibles précédemment identifiées sont étudiées selon le même protocole utilisé pour les systèmes compatibles. Les rhéogrammes correspondant au mélange ciment F + SP4 sont présentés à la figure 65 et ceux du mélange ciment E + SP3 à la figure 66.

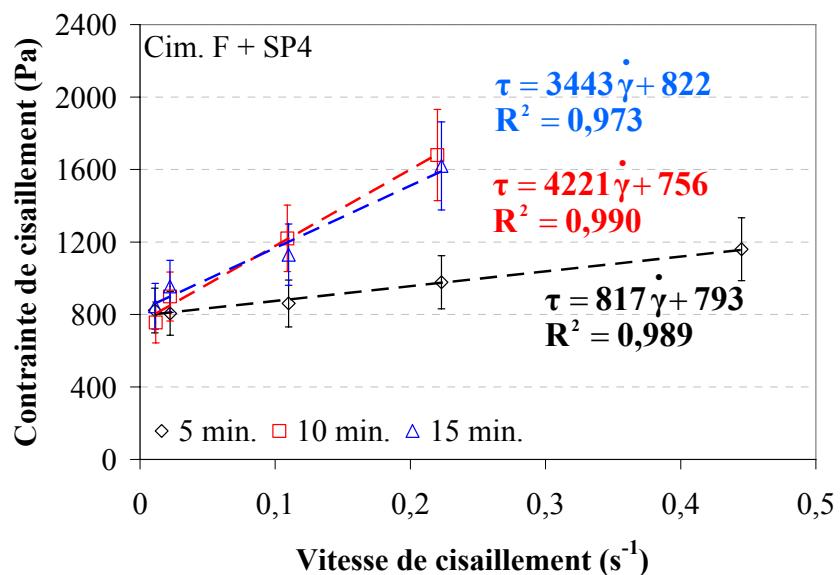


Figure 65 : Courbes d'écoulement de la pâte de ciment superplastifiée Cim. F + SP4 à 5, 10 et 15 minutes d'hydratation ($E/C = 0,35$, $SP = 0,30\%$).

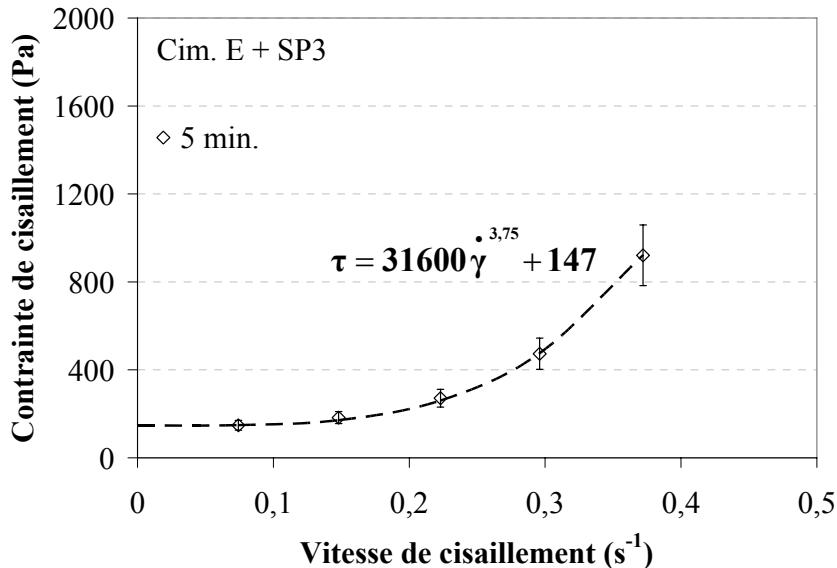


Figure 66 : Courbes d’écoulement de la pâte de ciment superplastifiée Cim. E + SP3 à 5 minutes d’hydratation ($E/C = 0,35$, $SP = 0,30\%$).

L’examen de ces deux rhéogrammes fait apparaître des propriétés d’écoulement différentes.

La combinaison ciment F + SP4 s’écoule selon des propriétés viscoélastiques de Bingham. Pour une contrainte de cisaillement inférieure au seuil d’écoulement τ_0 , le mélange se comporte comme un solide élastique et au-delà du seuil d’écoulement comme un liquide visqueux. L’écoulement de ce système est modélisé avec une précision suffisante par l’équation de Bingham :

$$\text{- à 5 minutes d’hydratation : } \tau = 817 \dot{\gamma} + 793,$$

$$\text{- à 10 minutes d’hydratation : } \tau = 4221 \dot{\gamma} + 756,$$

$$\text{- à 15 minutes d’hydratation : } \tau = 3443 \dot{\gamma} + 822.$$

La combinaison ciment E + SP3 présente à 5 minutes d’hydratation des propriétés d’écoulement différentes de celles observées jusqu’à présent. L’écoulement de la pâte est modélisée par l’équation rhéologique d’un fluide de type Herschel-Bulkley :

$$\tau = 31600 \dot{\gamma}^{0.75} + 147.$$

Les rhéogrammes de ce mélange à 10 et 15 minutes d’hydratation n’ont pu être obtenus en raison du raidissement très fort de la pâte. Les contraintes de cisaillement générées par le S.M.B. sont en-dehors des limites de détection de l’appareil.

4.3.2.3. Manifestation de l’incompatibilité

Les propriétés rhéologiques des combinaisons incompatibles suivent, dans un cas, le modèle de Bingham et, dans l’autre cas, le modèle d’Herschel-Bulkley. Les grandeurs rhéologiques sont ici comparées à celles obtenues lors de la caractérisation des combinaisons compatibles. Dans un premier temps, l’augmentation de ces valeurs est considérée puis, dans un deuxième temps, le changement des propriétés rhéologiques est étudié.

- Augmentation des grandeurs rhéologiques

Le seuil d'écoulement et la viscosité plastique de la pâte de ciment superplastifiée incompatible Cim. F + SP4 et des pâtes de ciment superplastifiées compatibles Cim. B + SP2, Cim. C + SP2, Cim. C + SP3 et Cim. D + SP4 sont réunies dans le tableau 21. Elles sont ensuite comparées dans le tableau 22 ; Δ équivaut à la différence entre la grandeur rhéologique de la combinaison incompatible et celle de la combinaison compatible ($\Delta\tau_0 = \tau_0(\text{Incompatible}) - \tau_0(\text{Compatible})$; $\Delta\eta_{pl} = \eta_{pl}(\text{Incompatible}) - \eta_{pl}(\text{Compatible})$).

Tableau 21 : Grandeurs rhéologiques de la combinaison incompatible Cim. F + SP4 et des combinaisons compatibles Cim. B + SP2, Cim. C + SP2, Cim. C + SP3 et Cim. D + SP4.

Temps (min)	Incompatible		Compatibles							
	Cim. F + SP4		Cim. B + SP2		Cim. C + SP2		Cim. C + SP3		Cim. D + SP4	
	τ_0 (Pa)	η_{pl} (Pa.s)								
5	793	817	120	1108	84	303	105	456	125	120
10	756	4221	269	2054	95	404	151	816	159	221
15	822	3443	243	2725	104	438	129	1346	207	160

Tableau 22 : Variations des grandeurs rhéologiques entre les combinaisons compatibles et la combinaison incompatible Cim. F + SP4.

Temps (min)	Cim. F + SP4 - Cim. B + SP2		Cim. F + SP4 - Cim. C + SP2		Cim. F + SP4 - Cim. C + SP3		Cim. F + SP4 - Cim. D + SP4	
	$\Delta\tau_0$ (Pa)	$\Delta\eta_{pl}$ (Pa.s)	$\Delta\tau_0$ (Pa)	$\Delta\eta_{pl}$ (Pa.s)	$\Delta\tau_0$ (Pa)	$\Delta\eta_{pl}$ (Pa.s)	$\Delta\tau_0$ (Pa)	$\Delta\eta_{pl}$ (Pa.s)
5	673	-291	709	514	688	361	668	697
10	487	2167	661	3817	605	3405	597	4000
15	479	718	718	3005	693	2097	615	3283

Le dépouillement des résultats inscrits dans le tableau ci-dessus conduit à considérer la combinaison Cim. B + SP2 séparément et après les autres combinaisons compatibles.

Dans le cas des combinaisons Cim. C + SP2, Cim. C + SP3 et Cim. D + SP4, la comparaison des grandeurs rhéologiques à celles de la combinaison incompatible indique sans ambiguïté une forte augmentation de ces quantités.

En ce qui concerne le seuil d'écoulement, les données relevées pour la combinaison incompatible varient peu au cours du temps et sont comprises entre 756 et 822 Pa. Cette valeur de seuil d'écoulement est nettement supérieure à celles obtenues pour les combinaisons compatibles qui sont comprises entre 84 et 207 Pa. En cas d'incompatibilité, le seuil d'écoulement est par conséquent augmenté de plusieurs centaines de pourcents par rapport à un système compatible.

Les valeurs relatives à la viscosité plastique du mélange incompatible doivent être séparées en deux groupes. Dans un premier temps, la mesure à 5 minutes d'hydratation est considérée. À cet instant, l'intensité du raidissement de la pâte de ciment incompatible est moyenne. Sa viscosité plastique s'élève à 817 Pa.s, ce qui correspond à une augmentation moyenne par rapport aux combinaisons compatibles située entre 361 et 697 Pa.s. Dans un deuxième temps, les données à 10 et 15 minutes sont examinées. La pâte de ciment est alors sujette à un fort raidissement. Dans cette situation, l'augmentation de la viscosité plastique est

remarquable et cette grandeur atteint les valeurs de 4221 et 3443 Pa.s. L'élévation par rapport aux pâtes compatibles est alors comprise entre 2097 et 4000 Pa.s.

Le cas de la combinaison Cim. B + SP2 est plus problématique. En effet, les grandeurs rhéologiques de ce mélange, ne présentant pourtant qu'un raidissement très faible, sont anormalement élevées par rapport à celles des autres combinaisons compatibles. Sa viscosité plastique à 5 minutes d'hydratation est par exemple plus élevée que celle du mélange incompatible. Dans ces conditions, la comparaison des deux comportements rhéologiques paraît risquée. Par contre, à 10 et 15 minutes d'hydratation, les grandeurs rhéologiques de la combinaison compatible sont bien inférieures à celles de la combinaison incompatible.

La mise en parallèle des propriétés rhéologiques des combinaisons compatibles à celles du système incompatible modélisées par le modèle de Bingham met en lumière la forte augmentation des grandeurs rhéologiques. L'incompatibilité se manifeste alors par une forte élévation du seuil d'écoulement et par une véritable « flambée » des valeurs de viscosité plastique. Les mesures d'enfoncement de la sonde de Vicat semblent ici aussi plus influencées par la viscosité plastique car seule cette grandeur rend compte de l'intensité de raidissement moyenne du mélange incompatible à 5 minutes d'hydratation.

– Changement des propriétés d'écoulement

Le rhéogramme, présenté à la figure 66, montre que l'écoulement de la combinaison Ciment E + SP3 obéit à des propriétés rhéologiques différentes de celles observées jusqu'à présent pour les autres combinaisons. Les contraintes de cisaillement mesurées à différentes vitesses de cisaillement ne suivent pas convenablement le modèle de Bingham. Une régression linéaire appliquée à ces données conduit à un seuil d'écoulement négatif, ce qui est physiquement impossible.

L'allure de la courbe d'écoulement fait apparaître une viscosité qui augmente avec le cisaillement appliqué. Ce phénomène se rencontre dans le cas d'un fluide d'Herschel-Bulkley. L'équation décrivant alors la combinaison incompatible est :

$$\tau = \tau_h + m \cdot \dot{\gamma}^p \quad \text{Équation 25}$$

où : τ_h = seuil d'écoulement d'après Herschel-Bulkley,
 m = coefficient d'écoulement,
 p = exposant :
 $p < 1$, comportement rhéofluidifiant,
 $p > 1$, comportement rhéoépaississant.

Selon cette hypothèse, le matériau présente, d'après l'équation 25, un seuil d'écoulement de 147 Pa, un coefficient d'écoulement de 31600 (S.I.) et un exposant de 3,75.

La valeur du seuil d'écoulement est relativement faible, proche de celles observées dans le cas des combinaisons compatibles et largement inférieure à celles de l'autre combinaison incompatible. Ce fait peut expliquer l'intensité moyenne du raidissement estimée pour ce mélange, à cet instant de l'hydratation, lors de l'essai Van Tousschenbroeck (tableau 20).

La valeur de l'exposant trouvé est supérieure à 1, cela correspond à un comportement dilatant ou rhéoépaississant d'après Herschel-Bulkley. Cette propriété est, en général, rencontrée dans les dispersions très concentrées [134].

Pour cette combinaison, un très fort raidissement de la pâte se développe dès 7 minutes d'hydratation. Cette rapide perte de plasticité est ici pressentie par le changement des propriétés rhéologiques observées sur le rhéogramme dès 5 minutes d'hydratation. Un mélange incompatible pourrait donc être détecté par des mesures rhéométriques avant que le raidissement n'apparaisse physiquement.

Les informations fournies par le rhéomètre muni du S.M.B. (propriétés d'écoulement, seuil d'écoulement et viscosité plastique) permettent une différenciation franche des combinaisons compatibles et des combinaisons incompatibles. Soit les systèmes incompatibles présentent des propriétés d'écoulement du type rhéoépaississant et se diffèrentient directement des systèmes compatibles qui s'écoulent tous selon Bingham. Soit les deux types de système ont des écoulements décrits par Bingham et, dans ce cas, le seuil d'écoulement et la viscosité plastique des combinaisons incompatibles sont nettement supérieurs à ceux qui sont obtenus pour les combinaisons compatibles.

Le mode opératoire spécialement développé pour la caractérisation rhéologique des combinaisons ciment/superplastifiant compatibles et incompatibles par le rhéomètre muni du S.M.B. a été appliqué. Le classement des différentes pâtes de ciment superplastifiées en systèmes compatibles et incompatibles a été réalisé sur la base des directives de l'essai Van Tousschenbroeck. À partir des valeurs d'enfoncement de la sonde de consistance au sein des mélanges, il est possible d'attribuer une intensité de raidissement, laquelle indique le degré de compatibilité des matériaux. Des courbes d'écoulement ont pu être obtenues pour chacune des combinaisons et, dans la majorité des cas, l'écoulement de Bingham modélise avec une précision satisfaisante les résultats obtenus. Les seuils d'écoulement et les viscosités plastiques ainsi déterminés ont pu être étudiés en fonction de l'avancement de l'hydratation, de la consistance des pâtes et la compatibilité du ciment et du superplastifiant. Il en est ressorti que, pour les combinaisons compatibles, les grandeurs rhéologiques augmentent avec l'avancement de l'hydratation. La formation des hydrates en est vraisemblablement à l'origine. Par contre, il est moins évident de faire correspondre ces mêmes grandeurs rhéologiques à la valeur d'enfoncement de la sonde de consistance. Une influence conjointe du seuil d'écoulement et de la viscosité plastique est alors supposée. Les cas d'incompatibilité peuvent aisément être identifiés sur la base de leurs rhéogrammes. Deux situations ont été ainsi relevées. Soit le système incompatible présente un mode d'écoulement de Bingham et alors les grandeurs rhéologiques sont nettement supérieures à celles des systèmes compatibles. Soit les propriétés d'écoulement n'obéissent plus au modèle de Bingham et une simple observation du rhéogramme est suffisante pour conclure sur l'incompatibilité du ciment et du superplastifiant.

4.4. Conclusion

La caractérisation rhéologique des combinaisons ciment/superplastifiant à l'aide d'un rhéomètre muni d'un Système de Mesure à Boule a été amplement décrite et les conclusions suivantes s'en dégagent :

- Le rhéomètre muni du S.M.B. présente des avantages par rapport aux rhéomètres rotationnels plus conventionnels. L'établissement d'un courant laminaire autour de la boule permet de calculer les grandeurs rhéologiques secondaires (vitesse de cisaillement, contrainte de cisaillement) à partir des grandeurs rhéologiques primaires (vitesse de rotation, moment de rotation). L'élimination du film glissant à l'interface entre une pâte de ciment et le

système de mesure conduit aussi à une évaluation plus juste des grandeurs rhéologiques. Enfin, il est possible de réaliser des mesures dans des matériaux comprenant de grandes particules comme les granulats. Ce système de mesure semble donc parfaitement adapté à la caractérisation des fluides cimentaires.

– Les systèmes concernés par les cas d'incompatibilité présentent, le plus souvent, de faibles rapports E/C. Ces mélanges ont ainsi une plasticité réduite et donc des capacités d'écoulement limitées. Cette consistance est à l'origine de nombreuses difficultés expérimentales pour l'utilisation du S.M.B. L'acquisition de mesures est aisée dans un mortier de type autoplaçant présentant une grande fluidité. L'écoulement du mélange autour de la sphère est caractérisé par un nombre de Reynolds inférieur à 1 et vraisemblablement laminaire. Une courbe d'écoulement peut être ainsi obtenue en faisant simplement varier la vitesse de cisaillement. Par contre, dans un mortier de consistance courante, l'écoulement du matériau autour du système de mesure est difficile et conduit à la formation d'un canal à l'arrière de la boule et à une accumulation de matériau à l'avant. La contrainte de cisaillement mesurée à vitesse de cisaillement constante augmente alors continuellement avec la progression du système de mesure.

– Le mode opératoire développé pour la caractérisation des systèmes ciment/superplastifiant minimise ce phénomène par l'adaptation de la durée d'un point de mesure à la vitesse de cisaillement et limite également l'effet de l'avancement de l'hydratation du ciment. Dans ces conditions, l'erreur réalisée sur la mesure de la contrainte de cisaillement, ainsi que sur le seuil d'écoulement et la viscosité plastique qui en découlent, s'élèvent à plus ou moins 15 %, ce qui est jugé acceptable pour une étude comparative.

– La caractérisation rhéologique de combinaisons ciment/superplastifiant compatibles a été réalisée et a livré différents enseignements. Les rhéogrammes de ces systèmes suivent le modèle de Bingham. Elles présentent ainsi un seuil d'écoulement, en-dessous duquel elles se comportent comme un solide élastique et au-dessus duquel elles se conduisent comme un fluide visqueux caractérisé par une viscosité plastique. D'une part, les grandeurs rhéologiques de ces combinaisons augmentent avec l'avancement de l'hydratation traduisant le développement de la structure des produits d'hydratation. D'autre part, les mesures d'enfoncement au sein des différentes pâtes ont pu, dans une certaine mesure, être corrélées aux valeurs de seuil d'écoulement et de viscosité plastique calculées. Cependant, l'enfoncement de la sonde de consistance fait intervenir vraisemblablement ces deux grandeurs dans des proportions différentes. Une recherche rigoureuse des relations existant entre l'essai de consistance et les courbes d'écoulement nécessiterait, dans une première approche, l'emploi d'un seul ciment afin de constituer une référence.

– Deux combinaisons incompatibles ont été caractérisées au moyen du S.M.B. et deux comportements rhéologiques différents ont été identifiés. Pour la première combinaison, la pâte de ciment présente un écoulement de Bingham. Les valeurs de seuil d'écoulement et de viscosité plastique trouvées sont alors nettement supérieures à celles des combinaisons compatibles. En d'autres termes, cela signifie, d'une part, que la force nécessaire pour initier l'écoulement d'une combinaison incompatible est supérieure à celle nécessaire à une combinaison compatible, et, d'autre part, que la résistance à l'écoulement opposée par une combinaison incompatible est plus grande que celle d'une combinaison compatible. Il peut alors être supposé que les grains de ciment d'une combinaison incompatible voient leur liberté de mouvement diminuée et que leur déplacement les uns par rapport aux autres lors d'un écoulement est difficile en raison de forces de frottement. La consommation de l'eau interstitielle, la dissipation de l'effet dispersif du superplastifiant et la

croissance des produits d'hydratation néfastes à l'ouvabilité constituent autant d'origines possibles à la sévère détérioration des propriétés d'écoulement d'une combinaison incompatible. La deuxième combinaison obéit à un écoulement d'Herschel-Bulkley rhéoépaississant. Dans ce cas, l'incompatibilité se manifeste par un changement des propriétés rhéologiques avant que le raidissement n'apparaisse. Ce type d'écoulement est caractéristique des suspensions très concentrées. Aussi, cette incompatibilité pourrait être due à une consommation importante de l'eau interstitielle pour la formation des produits d'hydratation, ou encore, à la mise en place d'une structure floculante emprisonnant une partie de l'eau libre.

La caractérisation rhéologique de pâtes de ciment superplastifiées compatibles ou incompatibles fournit donc des informations originales sur ce genre de systèmes. Toutefois, les informations obtenues sont à utiliser avec précaution. En effet, les limites imposées par la consistance des mélanges font que les rhéogrammes ne concernent qu'un petit intervalle de vitesses de cisaillement très faibles. Néanmoins, bien que les mélanges étudiés se situent à la limite du domaine d'application du rhéomètre, une validation des mesures de raidissement a pu être réalisée. Le rhéomètre fournit ainsi des informations beaucoup plus précises que celles données par l'essai Van Tousschenbroeck et révèle ainsi toute sa performance pour une étude comparative des cas de compatibilité et d'incompatibilité. Dans la suite de ce travail de recherche, des essais rhéologiques plus conventionnels ont été employés pour étudier les interactions entre le ciment et les superplastifiants. Ces mesures sont ensuite complétées par une caractérisation chimique de la phase solide afin de pouvoir se prononcer sur la nature des hydrates impliqués dans les cas d'incompatibilité.

Chapitre 5.

Caractérisation rhéologique et chimique des systèmes ciment/superplastifiant

Les courbes d'écoulement fondamentales des combinaisons ciment/superplastifiant apportent des informations précieuses sur les propriétés rhéologiques. Il peut, cependant, être nécessaire de revenir à des essais rhéologiques plus traditionnels. Les mesures de consistance sur pâte et celles d'étalement sur mortier sont faciles à mettre en œuvre et constituent des moyens efficaces pour étudier les évolutions rhéologiques des systèmes. Les cas d'incompatibilité peuvent, de cette façon, être facilement identifiés.

Par ailleurs, la caractérisation chimique détaillée des combinaisons ciment/superplastifiant apparaît incontournable pour l'identification des processus mis en jeu lors du développement d'un raidissement prématûre. Les origines et les causes des cas d'incompatibilité ne peuvent être déterminées sans une connaissance approfondie du système réactionnel.

Ainsi, ce cinquième chapitre est consacré à la caractérisation rhéologique et chimique des systèmes ciment/superplastifiant. La rhéologie de pâtes et mortiers de ciment est tout d'abord étudiée, puis des combinaisons ciment/superplastifiant compatibles et incompatibles sont caractérisées grâce à un ensemble de technique d'analyse de la chimie du solide. La réunion de ces deux approches complémentaires est essentielle à une compréhension globale des phénomènes mis en jeu.

5.1. Rhéologie des systèmes ciment/superplastifiant

Une étude approfondie a été consacrée à la rhéologie des systèmes ciment/superplastifiant. La consistance de pâtes de ciment superplastifiées a tout d'abord été analysée, puis la plasticité de mortiers de ciment superplastifiés a été considérée. Les différents essais ont été, pour la plupart, réalisés avec trois ciments spécialement préparés par le partenaire industriel de ce projet de recherche. Ils présentent des teneurs en phase aluminate C_3A et des dosages en anhydrite $CaSO_4$ variables. Deux superplastifiants de type polycarboxylate ont été utilisés à la préparation des mélanges de cette étude rhéologique.

5.1.1. Étude de la consistance de pâtes de ciment

Les interactions existant entre les ciments et les superplastifiants peuvent être étudiées par le suivi de la consistance de pâtes de ciment superplastifiées. L'apparition d'un raidissement indique soit la formation d'hydrates ayant un effet néfaste sur la fluidité soit l'annihilation du pouvoir dispersif des superplastifiants. Dans un premier temps, l'impact de paramètres influents de la formulation des mélanges pour la consistance est étudié et, dans un deuxième temps, des essais de restauration de la plasticité des pâtes sont présentés.

5.1.1.1. Paramètres influents

Deux paramètres influant sur les propriétés rhéologiques des pâtes de ciment ont été étudiés. Le premier concerne la composition minéralogique du liant inorganique avec l'examen de trois ciments ayant des teneurs en C_3A et des dosages en $CaSO_4$ variés. Le

deuxième porte sur le superplastifiant ; différents ciments sont alors étudiés en présence de différents superplastifiants.

– *Composition minéralogique du ciment*

Trois ciments Portland CEM I ont été utilisés pour l'étude de l'influence de la composition minéralogique du ciment sur la consistance des pâtes superplastifiées. Ces trois ciments sont les ciments B, C et G dont les compositions massiques ont été données dans le paragraphe 3.1.1.1 du chapitre 3. Ces ciments présentent des rapports différents entre la teneur en C_3A et le dosage en anhydrite $C_3A/CaSO_4$. Le tableau 23 reprend ces données ainsi que les rapports $C_3A/CaSO_4$ qui en découlent.

Tableau 23 : Rapports de la teneur en C_3A et du dosage en anhydrite $C_3A/CaSO_4$ dans les ciments B, C et G.

Ciments	B	C	G
C_3A (%)	2,8	2,8	2,2
$CaSO_4$ (%)	2,9	1,5	2,9
$C_3A/CaSO_4$	0,97	1,87	0,76

Quantitativement, les valeurs de ces rapports évoluent dans les ciments considérés selon l'ordre suivant :

$$\text{Ciment G} < \text{Ciment B} < \text{Ciment C}.$$

Autrement dit, le ciment G a une teneur en C_3A réduite, le ciment C a un faible dosage en sulfate et le ciment B constitue un intermédiaire.

Trois pâtes sont préparées à partir de ces ciments selon le mode opératoire de l'essai Van Tousschenbroeck en présence du superplastifiant SP2. Les évolutions de la consistance de ces trois différentes pâtes au cours des quinze premières minutes de l'hydratation sont représentées à la figure 67. Les valeurs d'enfoncement détaillées sont rassemblées dans le tableau 24. Elles sont obtenues en calculant la moyenne des mesures réalisées sur deux pâtes de composition identique. L'incertitude liée à la valeur de l'enfoncement est matérialisée par des barres d'erreur sur le graphique et est évaluée à plus ou moins un millimètre.

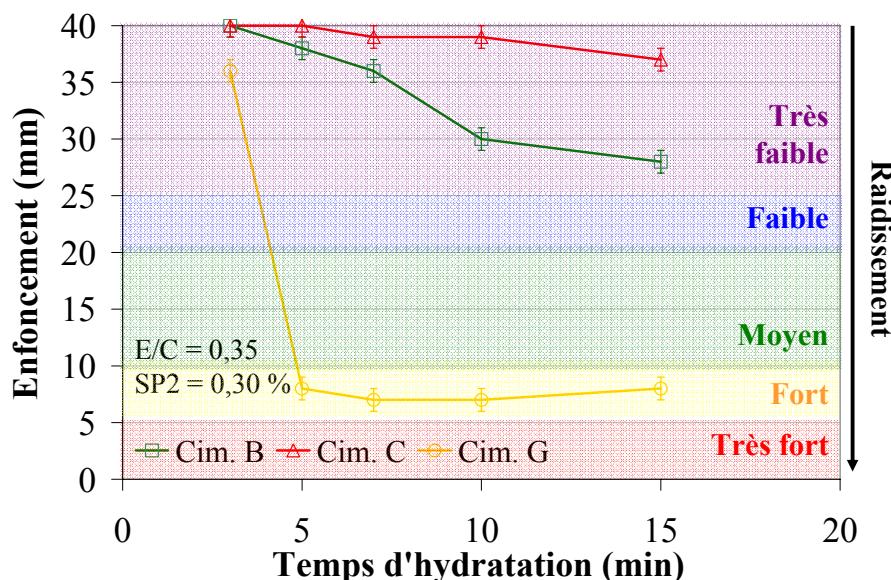


Figure 67 : Essais de raidissement Van Tousschenbroeck sur les pâtes de Ciment B, Ciment C et Ciment G en présence de superplastifiant SP2.

Tableau 24 : Valeurs d'enfoncement de la sonde de consistance dans les pâtes de Ciment B, Ciment C et Ciment G en présence du superplastifiant SP2 ($E/C = 0,35$; $SP = 0,30\%$).

Temps (min)	Ciment B	Ciment C	Ciment G
	Enf. (mm)	Enf. (mm)	Enf. (mm)
3	40	40	36
5	38	40	8
7	36	39	7
10	30	39	7
15	28	37	8

Sur la figure 67, il apparaît que les intensités de raidissement des pâtes de ces trois ciments suivent le même ordre que celui du rapport $C_3A/CaSO_4$. Le ciment G, possédant le plus faible rapport $C_3A/CaSO_4$, conduit à un fort raidissement, alors que les ciments B et C ne présentent qu'un raidissement très faible. Entre ces deux derniers ciments, le ciment C, lequel est sous-dosé en sulfate, montre le plus faible raidissement.

L'action du superplastifiant SP2 semble donc varier selon la composition du ciment. Des comportements rhéologiques très différents sont observés en fonction des rapports entre les quantités de C_3A et de $CaSO_4$ renfermées dans les ciments. Ces deux composés cimentaires jouent des rôles primordiaux lors de la formation des premiers hydrates du ciment [38]. Le rapport entre leurs teneurs respectives déterminent en effet quels types de produits d'hydratation sont formés et dans quelles quantités. Ces paramètres influencent par conséquent directement la plasticité d'un mélange cimentaire.

Le ciment G présente une teneur en C_3A faible par rapport au dosage en $CaSO_4$. Le fort raidissement observé à 15 minutes d'hydratation peut donc être causé par une précipitation du gypse secondaire. Le ciment C possède un dosage réduit en $CaSO_4$ par rapport à la teneur en C_3A . Un raidissement est, par conséquent, attendu dans cette situation, lequel serait dû à la formation de monosulfate ou de phases C-A-H. Or, ce ciment conduit à un raidissement très faible, comme le ciment B qui possède un dosage en $CaSO_4$ adapté à la teneur en C_3A . Deux hypothèses peuvent être alors avancées pour expliquer cette absence de raidissement. Soit le ciment C n'est pas suffisamment sous-dosé en $CaSO_4$ et l'ettringite de gâchage [88] est exclusivement formée pendant les 15 premières minutes de l'hydratation. Soit les molécules de superplastifiant sont adsorbées en plus grand nombre sur le C_3A en raison de la faible concentration en ions SO_4^{2-} . En effet, l'adsorption compétitive des ions SO_4^{2-} et des superplastifiants à la surface du C_3A a été établie par Yamada et al. [97]. Or, il est également admis que seuls les superplastifiants adsorbés exercent un pouvoir dispersant. Par conséquent, la faible quantité d'ions sulfate en solution contribue à augmenter le nombre de polymères adsorbés et ainsi la dispersion des grains de ciment. De cette façon, la fluidité de la pâte est préservée.

– Superplastifiant :

Deux superplastifiants, SP2 et SP3, sont étudiés en présence des ciments B et G à l'aide de l'essai de raidissement. La consistance des pâtes ainsi obtenues est présentée figure 68 pour le ciment B et figure 69 pour le ciment G. La totalité des mesures d'enfoncement sont inscrites dans le tableau 25.

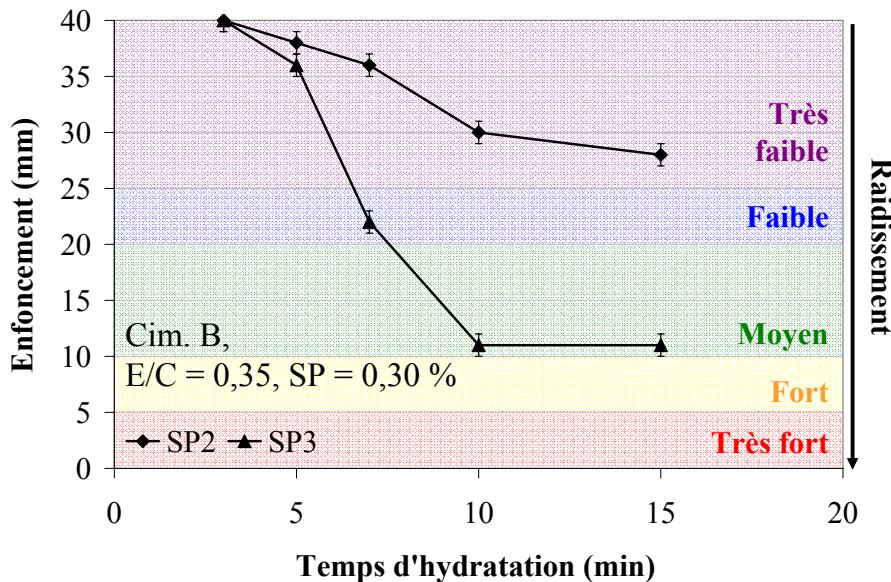


Figure 68 : Essais de raidissement Van Tousschenbroeck sur les pâtes composées du ciment B en présence des superplastifiants SP2 et SP3.

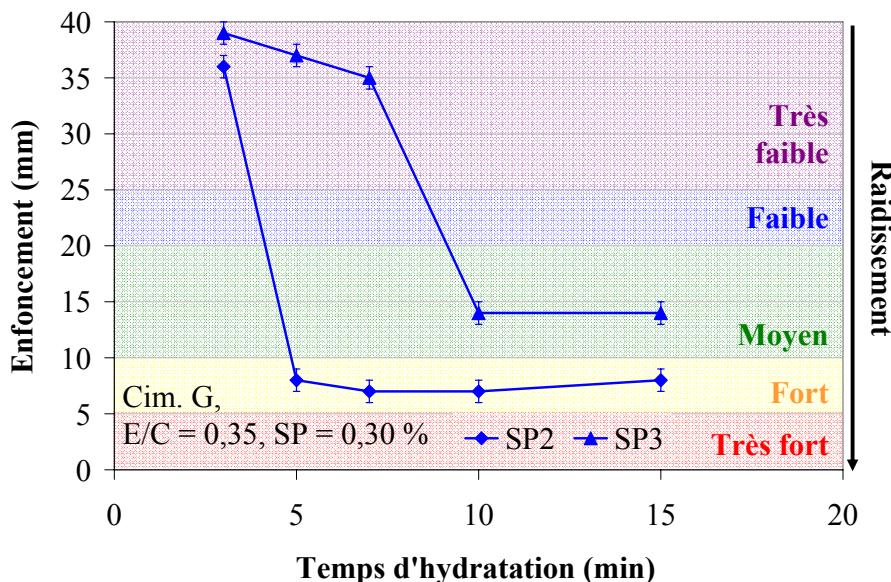


Figure 69 : Essais de raidissement Van Tousschenbroeck sur les pâtes composées du ciment G en présence des superplastifiants SP2 et SP3.

Tableau 25 : Valeurs d'enfoncement de la sonde de consistance dans les pâtes de Ciment B et Ciment G en présence des superplastifiants SP2 et SP3 (E/C = 0,35 ; SP = 0,30%).

Temps (min)	Ciment B		Ciment G	
	SP2 Enf. (mm)	SP3 Enf. (mm)	SP2 Enf. (mm)	SP3 Enf. (mm)
3	40	40	36	39
5	38	36	8	37
7	36	22	7	35
10	30	11	7	14
15	28	11	8	14

Les pâtes préparées à partir du ciment B montrent deux comportements rhéologiques différents selon le superplastifiant utilisé. Avec le superplastifiant SP2, la préparation conserve sa plasticité tout au long de l'essai Van Tousschenbroeck. Le raidissement, à 15 minutes d'hydratation, reste très faible pour ce mélange. En revanche, avec le superplastifiant SP3, une perte de plasticité apparaît dès 7 minutes d'hydratation, laquelle aboutit à un raidissement d'intensité moyenne à 15 minutes.

Pour les mélanges composés du ciment G, des évolutions similaires se dégagent des résultats des essais de raidissement menés en présence du superplastifiant SP2 et SP3. L'ouvrabilité des deux mélanges diminue au cours des 15 minutes d'hydratation. Le raidissement est plus sévère sous l'influence du superplastifiant SP2 ; il apparaît plus tôt et il est plus intense qu'avec le superplastifiant SP3.

Pour comparer l'action de ces deux superplastifiants, à partir des informations disponibles sur ces matériaux, il est nécessaire de prendre en compte, d'une part, l'eau apportée par le superplastifiant dans le milieu réactionnel, et d'autre part, le dosage du superplastifiant en considérant la masse sèche par rapport à la masse de ciment. Ces deux quantités sont calculées à partir des extraits secs des superplastifiants, lesquels s'élèvent à 27,0 % pour le superplastifiant SP2 et à 24,5 % pour le superplastifiant SP3 (tableau 7 du 0).

L'ajout du superplastifiant SP2 entraîne une augmentation de la masse d'eau de 0,88 g, ce qui se traduit par une élévation du rapport E/C de 0,2 %. Le superplastifiant SP3, quant à lui, fournit 0,91 g d'eau supplémentaire à la suspension et provoque ainsi une hausse du rapport E/C de 0,2 % également. Sur cette base, l'influence de l'eau du superplastifiant sur les variations rhéologiques des pâtes étudiées peut donc être considérée comme négligeable.

La masse sèche de superplastifiant introduite dans le mélange réactionnel est égale à 0,32 g dans le cas du superplastifiant SP2 et à 0,29 g dans celui du superplastifiant SP3. Rapportées à la masse de ciment, ces valeurs représentent des dosages de 0,08 % et 0,07 % respectivement. Si cette très faible différence de dosage pourrait justifier la meilleure tenue rhéologique du ciment B en présence du superplastifiant SP2 qu'en présence du superplastifiant SP3, elle n'explique pas la situation opposée observée dans les pâtes de ciment G.

Des hypothèses peuvent être avancées quant à l'origine des différences rhéologiques observées.

Comme il a été précisé précédemment, le ciment G présente une teneur réduite en C₃A par rapport au dosage en CaSO₄. Les raidissements d'intensité moyenne et forte peuvent donc être attribués à la formation de gypse secondaire sous forme de baguettes [38]. Par contre, le ciment B renferme un dosage en CaSO₄ adéquat à la teneur en C₃A et devrait ainsi former de l'ettringite de gâchage [88] sans conséquence sur la plasticité du mélange. Les différents raidissements observés selon le superplastifiant utilisé pourraient être expliqués par les différences structurales existant entre les polymères de ces différents produits. La durée de la fluidification engendrée par les superplastifiants de type polycarboxylate est liée à la longueur des chaînes secondaires d'oxyde de polyéthylène [113]. Plus les chaînes secondaires sont grandes, plus la fluidification est longue. Le superplastifiant SP3 aurait donc des chaînes secondaires plus courtes que celles du superplastifiant SP2 et son pouvoir dispersif se dissiperait plus vite. Les produits de l'hydratation peuvent recouvrir totalement les chaînes d'oxyde de polyéthylène, la répulsion des particules de ciment les unes par rapport aux autres disparaît et il y a flocculation des grains de ciment. Un tel mécanisme peut expliquer le raidissement observé dans le cas de la pâte de Ciment B + SP3.

Selon la composition minéralogique du liant utilisé et selon le superplastifiant introduit, de larges variations rhéologiques peuvent apparaître entre les pâtes de ciment superplastifiées. Des explications sont toutefois possibles en se basant sur ce qui a déjà été décrit dans d'autres études sur la rhéologie des pâtes de ciment. Ainsi, le raidissement provoqué par un déficit du ciment en C₃A peut être attribué à la précipitation du gypse secondaire. De même, la longueur des chaînes secondaires des superplastifiants peut expliquer les variations rhéologiques observées entre deux pâtes de ciment. Ces deux essais démontrent la difficulté de l'étude, et a fortiori de l'emploi, des superplastifiants en présence de ciment. Un même superplastifiant ne conduit pas à un seul résultat avec différents ciments ; de même, différents superplastifiants réagissent différemment avec un même ciment [135].

5.1.1.2. Restauration de la plasticité

Des essais ont été tentés pour restaurer la plasticité de pâtes de ciment superplastifiées présentant un fort raidissement. Deux méthodes ont été employées : l'addition différée du superplastifiant et l'augmentation du dosage en superplastifiant.

– *Par addition différée :*

Il a été démontré précédemment que la combinaison Ciment G + SP2 présentait un fort raidissement. L'influence du mode d'addition du superplastifiant sur cette anomalie rhéologique a été examinée. Le superplastifiant a été introduit dans le mélange après 30 secondes de malaxage. Il s'agit alors d'une addition différée du superplastifiant comparativement à une addition directe pour laquelle le superplastifiant est mélangé à l'eau de malaxage.

Les mesures d'enfoncement de l'essai Van Toussenbroeck sont reportées dans le tableau 26 et leur interprétation quant au raidissement de la pâte se trouvent dans la figure 70.

Tableau 26 : Mesures d'enfoncement de la sonde de consistance dans la combinaison Ciment G + SP2 en fonction du mode d'addition du superplastifiant (E/C = 0,35 ; SP = 0,30%).

Temps (minutes)	Enfoncement (mm)	
	Addition directe	Addition différée
3	36	40
5	8	29
7	7	24
10	7	21
15	8	21

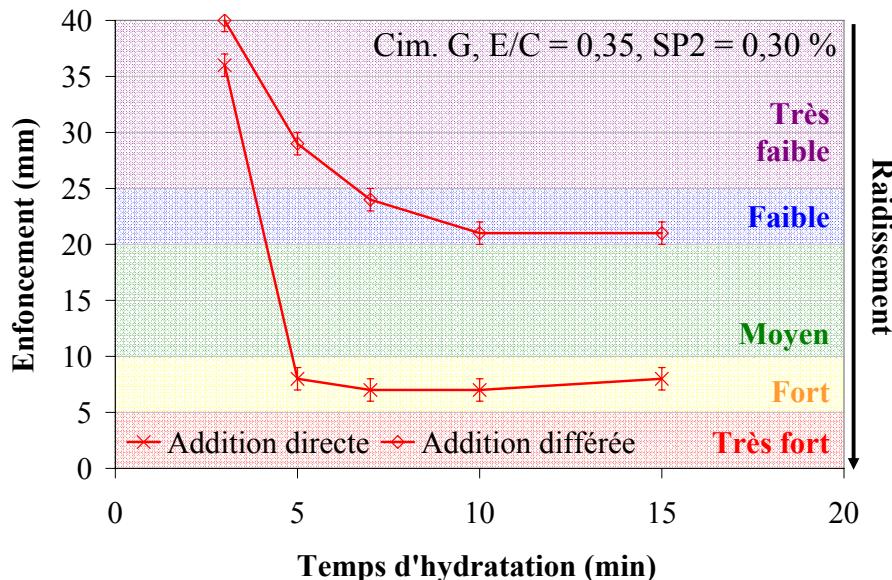


Figure 70 : Influence du mode d'addition du superplastifiant sur le raidissement de la pâte ciment G + SP2 au cours de l'essai Van Toussenbroeck.

La façon selon laquelle le superplastifiant SP2 est introduit dans la pâte du ciment G a clairement un effet sur la tenue rhéologique de cette préparation. Le fort raidissement observé lors de l'addition directe du superplastifiant est réduit lors de l'addition différée. La pâte de ciment ne présente alors qu'un faible raidissement à 15 minutes d'hydratation.

Le superplastifiant SP2 n'est pas en mesure d'exercer son action fluidifiante lorsqu'il est incorporé à l'eau de malaxage. Par contre, s'il est introduit après le début de l'hydratation, son pouvoir défloculant opère correctement. Des interactions avec les toutes premières réactions de l'hydratation sont par conséquent à mettre en cause pour l'apparition du fort raidissement dans le cas de l'addition directe.

Une explication peut être proposée à nouveau en se basant sur l'adsorption compétitive des polymères organiques et des ions sulfate à la surface du C₃A. Lors de l'addition directe du superplastifiant à l'eau de gâchage, les polymères et les ions SO₄²⁻ s'adsorbent sur le C₃A. Du fait de la présence des polymères, peu d'ions SO₄²⁻ ont la possibilité de s'adsorber et beaucoup restent en solution. La concentration critique de précipitation du gypse secondaire est atteinte et la pâte perd sa plasticité. Par contre, lors de l'addition différée, les ions SO₄²⁻ peuvent occuper la totalité des sites d'adsorption présents à la surface du C₃A avant que le superplastifiant ne soit ajouté au mélange réactionnel. Les ions sulfate sont donc consommés au début de l'hydratation pour former de l'ettringite, laquelle n'altère pas les propriétés rhéologiques de la pâte. Les superplastifiants ajoutés s'adsorbent à la surface de cet hydrate, ce qui a également un effet positif sur la fluidité du mélange. Cependant, la quantité de C₃A disponible est faible et une petite proportion de sulfates peut être convertie en gypse. Cela expliquerait le faible raidissement observé à quinze minutes d'hydratation lors de l'addition différée du superplastifiant.

– Par augmentation du dosage en superplastifiant :

La combinaison Ciment E + SP3 préparée selon les directives de l'essai Van Toussenbroeck, soient un rapport E/C de 0,35 et un dosage en SP3 de 0,30%, conduit à un très fort raidissement. Une addition différée du superplastifiant a été essayée afin de vérifier un effet similaire à celui observé sur le précédent système Ciment G + SP2. Ce changement du mode d'addition du superplastifiant n'a pas empêché un raidissement du mélange d'une

très forte intensité à 15 minutes d'hydratation et les mesures d'enfoncement ne sont donc pas représentées.

Des essais utilisant un dosage croissant en superplastifiant SP3 ont donc été conduits dans le but de fournir suffisamment de polymères fluidifiants au mélange pour éliminer la perte de plasticité.

Les valeurs d'enfoncement de la sonde de consistance dans ces différentes formulations sont réunies dans le tableau 27 et représentées graphiquement figure 71.

Tableau 27 : Mesures d'enfoncement de la sonde de consistance dans la pâte Ciment E + SP3 pour des dosages croissants en superplastifiant ($E/C = 0,35$).

Temps (minutes)	Enfoncement (mm)		
	0,3 %	0,6 %	0,9 %
3	40	39	40
5	11	39	40
7	2	36	40
10	0	35	40
15	0	2	37

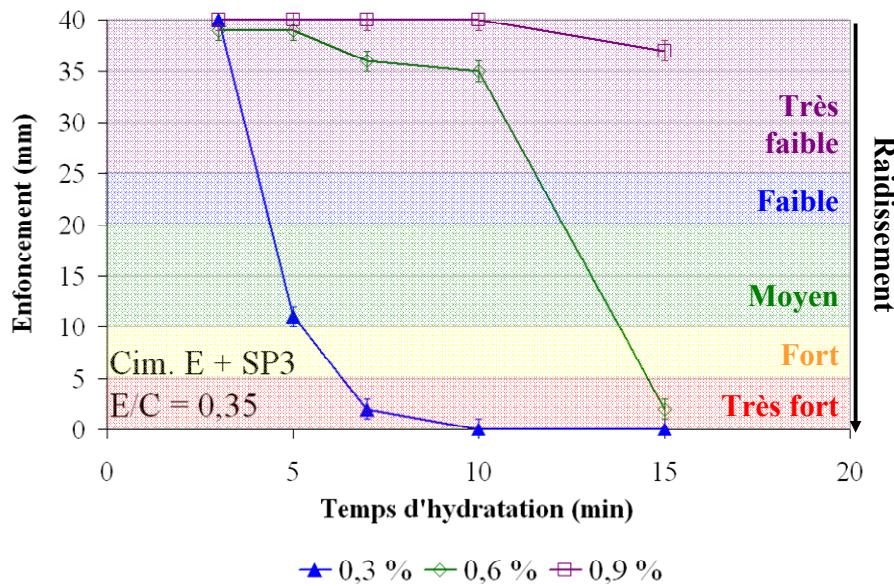


Figure 71 : Influence du dosage en superplastifiant sur le raidissement de la pâte Ciment E + SP3 au cours de l'essai Van Tousschenbroeck.

L'augmentation du dosage exerce un effet fluidifiant sur la pâte de ciment. Le dosage en superplastifiant SP3 de 0,60 % n'empêche pas l'apparition du très fort raidissement mais le retarde néanmoins. Celui-ci ne se manifeste qu'après 15 minutes alors qu'il est déjà présent à 7 minutes pour la pâte ne renfermant que 0,30 % de superplastifiant SP3. En présence de 0,90 % de superplastifiant, le raidissement disparaît complètement pendant la durée de l'essai. Le rapport E/C a été maintenu constant pour ces trois mélanges, c'est-à-dire que la quantité d'eau apportée par le superplastifiant a été prise en compte. L'effet fluidifiant peut donc être attribué assurément au superplastifiant.

La plasticité de ces mélanges n'est conservée qu'en présence d'un dosage conséquent en superplastifiant. Il est raisonnable de supposer que les molécules de polymère sont vite consommées dans la suspension de ciment considérée. En augmentant la concentration en

polymère organique, il reste alors suffisamment de superplastifiant dans la phase aqueuse capable de s'adsorber sur les particules de ciment lorsqu'une partie a déjà été éliminée. L'effet fluidifiant peut alors continuer à s'exercer.

De plus, il a été supposé précédemment que le superplastifiant SP3 présentait des chaînes secondaires plutôt courtes. Les résultats obtenus ici appuient cette hypothèse. Les molécules d'adjvant sont recouvertes de produits d'hydratation et leur effet défloculant est neutralisé. Cependant, le dosage conséquent en superplastifiant nécessaire à l'élimination du raidissement laisse présumer que la production de produits d'hydratation est particulièrement intense dans cette suspension. La microstructure de la combinaison Ciment E + SP3 sera abordée dans le paragraphe 5.2.4.2 de ce chapitre.

Les raidissements observés dans les pâtes de ciment peuvent, le plus souvent, être éliminés par un traitement adéquat. Ici l'addition différée ou l'augmentation du dosage en superplastifiant ont permis d'atténuer les raidissements de pâtes de ciment. La façon dont la pâte de ciment réagit aux tentatives de restauration de la plasticité donne également des indices sur les phénomènes chimiques mis en jeu. Il est alors possible de supposer une adsorption compétitive ou un recouvrement des superplastifiants par les produits d'hydratation comme des causes de détérioration des propriétés rhéologiques.

À partir de simples essais de raidissement consistant en la mesure de l'enfoncement de la sonde de consistance, plusieurs renseignements peuvent être obtenus sur les pâtes de ciment superplastifiées. Ainsi, un raidissement peut être observé lors de la précipitation du gypse secondaire suite à un excès de sulfate dans la phase aqueuse. Dans ce cas, l'addition différée du superplastifiant peut limiter la perte de plasticité si, toutefois, l'excédent d'ions SO_4^{2-} n'est pas trop important. D'autre part, l'adsorption compétitive des polymères organiques et des ions SO_4^{2-} peut être observée. La fluidité d'une pâte de ciment à dosage réduit en CaSO_4 peut être maintenue par un tel mécanisme. Enfin, des informations peuvent être tirées sur la longueur des chaînes secondaires des molécules de superplastifiant. Un polymère présentant de courtes chaînes secondaires voit son pouvoir dispersif se dissiper avant celui d'un polymère avec des chaînes secondaires plus longues. De la même façon, une étude de la plasticité de mortiers superplastifiés devraient apporter des renseignements sur les interactions ciment/superplastifiant.

5.1.2. Étude de la plasticité de mortiers de ciment

L'étude de la plasticité des mortiers est réalisée à partir des ciments B, C et G, lesquels présentent des rapports entre la teneur en C_3A et le dosage en CaSO_4 variables. Les superplastifiants utilisés sont les superplastifiants SP2 et SP3. Dans un premier temps, l'influence du dosage en superplastifiant sur le rapport E/C de mortiers de consistance équivalente est examinée. Dans un deuxième temps, l'évolution de la plasticité avec la durée de l'hydratation de mortiers ayant la même consistance initiale est considérée.

5.1.2.1. Diminution du rapport E/C pour une consistance équivalente

Les superplastifiants sont des matériaux qui permettent de diminuer le rapport E/C d'un béton, mortier ou coulis de ciment pour une même ouvrabilité. Le rapport E/C diminue avec l'augmentation du dosage en superplastifiant jusqu'à atteindre une valeur minimum laquelle n'évolue plus même si une quantité supplémentaire de superplastifiant est ajoutée. Il existe donc un dosage critique en superplastifiant au-delà duquel toute addition d'adjvant

n'améliore plus la rhéologie du coulis. Ce dosage particulier est appelé dosage au point de saturation [136].

La première partie de l'étude rhéologique des mortiers de ciment superplastifiés a donc consisté en la détermination de la teneur en eau nécessaire à un mortier pour présenter une consistance définie. Le dosage en superplastifiant utilisé dans le mortier a ensuite été progressivement augmenté en vue de mettre en évidence une éventuelle saturation.

En pratique, le nombre de cas d'incompatibilité dans un béton augmente au fur et à mesure que le rapport E/C diminue, en particulier quand le rapport E/C du béton est compris entre 0,30 et 0,40. La rhéologie d'un mortier ayant un rapport E/C de l'ordre de 0,50 est surtout contrôlée par l'eau. Les grains de ciment sont relativement trop éloignés les uns des autres pour influencer réellement la rhéologie de la pâte et il faut attendre un certain temps pour que les premiers produits d'hydratation commencent à interférer avec le libre mouvement des grains de ciment [5].

Un mortier possédant un rapport E/C de 0,50 présente, en général, un étalement de 200 mm. Expérimentalement, des mortiers ont été préparés avec des dosages croissants en superplastifiant. La quantité d'eau nécessaire pour obtenir la consistance souhaitée a été déterminée pour un étalement Haegermann (chapitre 3, paragraphe 3.1.3.1) s'élevant à 200 ± 5 mm. Le terme de mortier de consistance courante a alors été employé.

Pour établir expérimentalement la quantité d'eau nécessaire à un mortier composé de 450 g de ciment, 1350 g de sable normalisé et un dosage donné en adjuant, un mélange est préparé avec une teneur en eau volontairement faible. Immédiatement après la fin du malaxage, l'étalement du mortier est mesuré. Une quantité variable d'eau supplémentaire est alors ajoutée à la préparation, le mélange est malaxé pendant une minute à grande vitesse et la mesure d'étalement est renouvelée. L'augmentation de la teneur en eau est réitérée une à deux fois pendant seulement 20 minutes après le début du malaxage. La poursuite des mesures au-delà de cette période conduirait à des résultats erronés en raison du raidissement du mortier dû aux réactions d'hydratation pendant la durée de cet essai.

Les valeurs d'étalement relevées sont alors reportées graphiquement en fonction de la quantité d'eau. Elles suivent le plus souvent une évolution linéaire et l'équation de la droite moyenne permet d'accéder à la quantité d'eau nécessaire pour donner au mortier une consistance équivalente à un étalement de 200 mm. La masse d'eau ainsi calculée est alors vérifiée. Deux mortiers sont préparés en utilisant directement la quantité d'eau précédemment déterminée et l'étalement de 200 mm est contrôlé.

L'évolution de la quantité d'eau dans un mortier de consistance courante en fonction du dosage en superplastifiant a été examinée pour deux superplastifiants, SP2 et SP3, et pour trois ciments, Ciment B, Ciment C et Ciment G. Les résultats obtenus sont représentés pour chacun des ciments utilisés par la diminution du rapport E/C et par la réduction d'eau obtenue lors de l'augmentation du dosage en superplastifiant. La figure 72 correspond au ciment B, la figure 73 au ciment C et la figure 74 au ciment G.

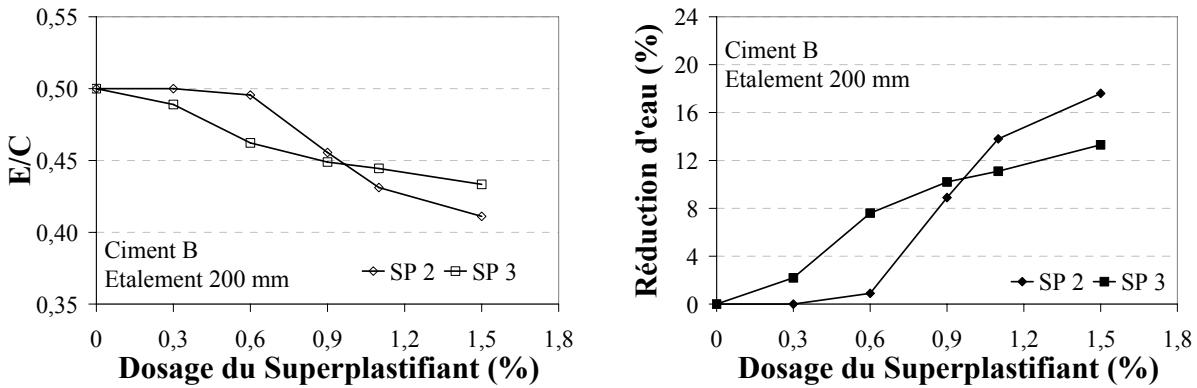


Figure 72 : Évolution du rapport E/C (gauche) et de la réduction de la teneur en eau (droite) avec le dosage en superplastifiants SP2 et SP3 dans des mortiers de ciment B de consistance courante.

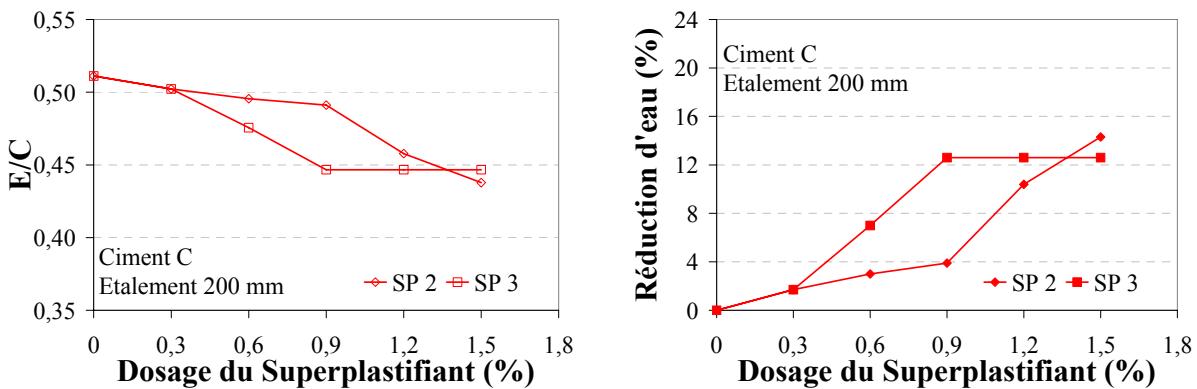


Figure 73 : Évolution du rapport E/C (gauche) et de la réduction de la teneur en eau (droite) avec le dosage en superplastifiants SP2 et SP3 dans des mortiers de ciment C de consistance courante.

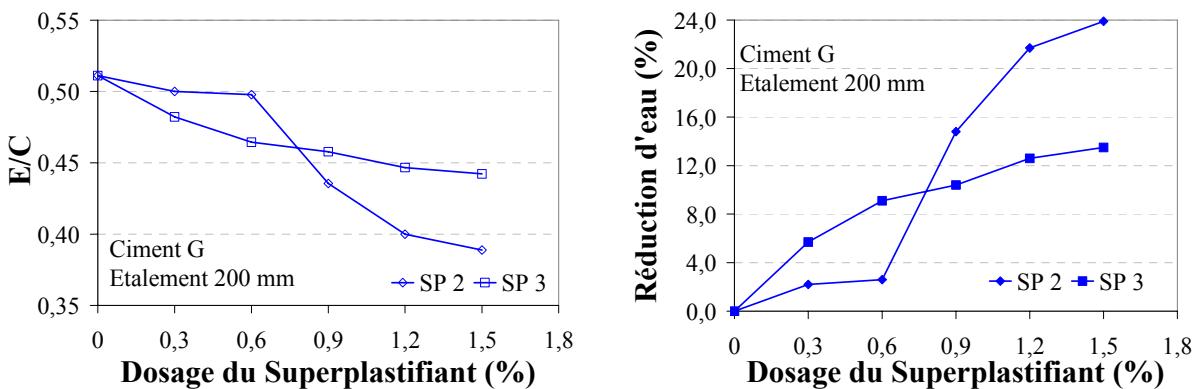


Figure 74 : Évolution du rapport E/C (gauche) et de la réduction de la teneur en eau (droite) avec le dosage en superplastifiants SP2 et SP3 dans des mortiers de ciment G de consistance courante.

L'étalement des mortiers est évalué à 7 minutes d'hydratation, soit très peu de temps après la fin du malaxage. Il s'agit donc d'une mesure de fluidité initiale, laquelle est surtout influencée par l'adsorption des superplastifiants. Ces différents résultats peuvent s'interpréter selon deux points de vue. L'influence de la composition du ciment, puis celle du superplastifiant sont successivement considérées.

– *Influence de la composition du ciment :*

Les deux superplastifiants permettent une diminution de la teneur en eau des mortiers pour une même consistance. Ce phénomène est observé pour les trois ciments étudiés.

La réduction d'eau la plus importante est relevée pour le ciment G en présence de 1,50 % de superplastifiant SP2 et s'élève à 23,9 %, ce qui équivaut à un rapport E/C de 0,39 (figure 74). La plus faible diminution de la quantité d'eau, pour le dosage en superplastifiant de 1,50 %, est rencontrée pour le ciment C combiné au superplastifiant SP3 (figure 73). Elle est, dans ce cas, égale à 12,6 % et le rapport E/C obtenu est alors de 0,45.

Le phénomène de saturation n'est observé que pour une seule combinaison dans la gamme de dosage en superplastifiant étudiée. Il s'agit du mortier du ciment C superplastifié par l'adjuvant SP3. À partir d'un ajout de 0,90 % de superplastifiant, le rapport E/C n'évolue plus et se chiffre à 0,45. La réduction d'eau atteint, dans ces conditions, 12,6 % (figure 73).

Lors de l'introduction du superplastifiant SP2, les rapports E/C obtenus pour un dosage de 1,50 % suivent l'ordre suivant :

$$\text{Ciment G (0,39)} < \text{Ciment B (0,41)} < \text{Ciment C (0,43)}.$$

Les rapports E/C nécessaires à une consistance équivalente suivent le même ordre que les rapports $\text{C}_3\text{A}/\text{CaSO}_4$ des ciments :

$$\text{Ciment G (0,76)} < \text{Ciment B (0,97)} < \text{Ciment C (1,87)}.$$

Lors de l'introduction du superplastifiant SP3, les rapports E/C obtenus pour un dosage de 0,6 %, soit avant la saturation observée pour le ciment C, obéissent au classement suivant :

$$\text{Ciment G (0,46)} < \text{Ciment B (0,46)} < \text{Ciment C (0,48)}.$$

Dans ce cas, la tendance des rapports $\text{C}_3\text{A}/\text{CaSO}_4$ est également suivie.

Par conséquent, plus le rapport $\text{C}_3\text{A}/\text{CaSO}_4$ du ciment est faible, meilleure est la fluidité initiale. D'après Rickert [113], la fluidité initiale d'un mortier superplastifié est principalement gouvernée par l'adsorption des superplastifiants. Une explication des résultats pourrait donc être apportée en se basant sur l'adsorption des superplastifiants et sur sa compétitivité avec l'adsorption des ions SO_4^{2-} .

Le ciment C a un dosage réduit en CaSO_4 par rapport à la teneur en C_3A . Au cours des sept premières minutes de l'hydratation, les ions SO_4^{2-} et les superplastifiants vont s'adsorber sur les sites réactifs du C_3A [97]. Comme les ions SO_4^{2-} disponibles dans la phase aqueuse sont peu nombreux, les superplastifiants s'adsorbent massivement sur le C_3A . Or, l'ettringite de gâchage (définie dans le paragraphe 2.3.3.2 du chapitre 2) se forme simultanément. Cet hydrate recouvre alors les polymères organiques et offre de nouveaux sites d'adsorption disponibles [13]. Les superplastifiants s'adsorbent à nouveau et comme une partie a déjà été consommée, un nombre limité de polymères organiques se fixe à la surface de l'ettringite et l'effet fluidifiant est faible.

Le ciment G présente une teneur en C_3A réduite par rapport au dosage en CaSO_4 . Il devrait contenir du gypse secondaire et sa fluidité devrait être faible. Or au cours du malaxage du mortier, les baguettes de gypse sont continuellement détruites. L'étalement, mesuré directement à la fin du malaxage, n'est donc pas influencé par ce composé. Les ions SO_4^{2-} et les superplastifiants anioniques s'adsorbent à la surface du C_3A . Comme la teneur en C_3A est faible, les sites d'adsorption sont peu nombreux. Peu de superplastifiants peuvent alors s'adsorber à la surface du C_3A anhydre et une quantité importante reste disponible pour

s'adsorber sur l'ettringite de gâchage une fois que celle-ci a recouvert la première couche de superplastifiants adsorbés. L'adsorption des ions SO_4^{2-} est parallèlement diminuée par la précipitation du gypse. La quantité de superplastifiants adsorbés lors de la mesure de l'étalement est alors importante et la fluidité du mortier est élevée.

– *Influence du superplastifiant :*

L'allure des courbes obtenues révèle une action différente des superplastifiants sur le rapport E/C de mortiers de consistance équivalente.

Pour un faible dosage en superplastifiant, c'est-à-dire inférieur à 0,90 %, le superplastifiant SP3 est plus efficace que le superplastifiant SP2. Il conduit à des réductions de la teneur en eau plus importantes et, de ce fait, à des rapports E/C plus faibles. Cette observation se vérifie sur les trois ciments.

En revanche, pour un haut dosage en superplastifiant, supérieur à 0,90 %, le superplastifiant SP2 fournit de meilleurs résultats que le superplastifiant SP3. L'action du superplastifiant SP2 ne devient réellement effective qu'à partir d'un certain dosage, le plus souvent 0,90 %. Pour les trois ciments utilisés, la réduction d'eau obtenue au plus fort dosage en superplastifiant utilisé est toujours plus importante pour le superplastifiant SP2 par rapport au superplastifiant SP3.

Les résultats examinés en fonction du superplastifiant apportent de nouvelles indications sur la structure chimique des superplastifiants utilisés. Le superplastifiant SP3 est efficace dès les faibles dosages, alors que le superplastifiant SP2 n'agit qu'à partir d'un certain dosage. Hirsch [27] a décrit l'influence de la densité de charges anioniques des polymères sur les dosages d'efficacité des adjuvants. Les polymères possédant une densité de charges anioniques élevée sont actifs dès les faibles dosages, alors que ceux possédant une faible densité de charges anioniques nécessitent un dosage relativement important pour être efficace. Il peut donc être supposé que le superplastifiant SP2 présente une faible densité de charges anioniques et que le superplastifiant SP3 possède une densité de charges anioniques élevée. La densité de chaînes secondaires est directement liée à la densité de charges anioniques. L'une augmente quand l'autre diminue et vice versa. Ces longues chaînes d'oxyde de polyéthylène provoquent la répulsion des grains de ciment par encombrement stérique. Le pouvoir fluidifiant le plus important est donc obtenu par le superplastifiant SP2 qui a une densité de chaînes secondaires plus élevée que celle du superplastifiant SP3.

L'influence du dosage en superplastifiant sur les rapports E/C de mortiers de consistance initiale équivalente fournit des informations sur les capacités d'adsorption des polymères organiques. Cette adsorption est influencée, d'une part, par la composition minéralogique du ciment, en particulier le rapport entre la teneur en C_3A et le dosage en CaSO_4 . Lorsque la quantité d'ions SO_4^{2-} est élevée par rapport à la teneur en C_3A , la proportion de superplastifiant adsorbée à la surface du C_3A anhydre et neutralisée par la formation d'ettringite de gâchage est faible. Les polymères s'adsorbant sur l'ettringite sont nombreux et la fluidité est élevée. D'autre part, l'adsorption des polymères organiques est contrôlée par le nombre de charges anioniques présentent sur la chaîne principale. Des polymères avec une forte densité de charges anioniques sont efficaces même pour de faibles dosages, alors que les polymères avec une faible densité de charges anioniques ne sont réellement actifs qu'à partir d'un dosage conséquent. Enfin, l'intensité du pouvoir fluidifiant est gouvernée par la densité de chaînes secondaires. Plus les chaînes d'oxyde de polyéthylène sont nombreuses, plus la fluidité initiale est importante.

5.1.2.2. Évolution de la consistance dans le temps

Le rôle d'un superplastifiant est non seulement de diminuer la teneur en eau d'un mortier pour une même ouvrabilité, mais aussi de maintenir son pouvoir fluidifiant dans le temps. Afin d'étudier cette dernière propriété, la consistance de mortiers préparés en présence de superplastifiant a été évaluée à différents instants de l'hydratation dans une limite de 90 minutes après le début du malaxage. Les mortiers étudiés sont placés dans un simulateur de transport (chapitre 3, paragraphe 3.1.2.3) entre deux mesures dans l'intention de se rapprocher au plus près des conditions rencontrées sur chantier.

Un certain nombre de précautions sont nécessaires pour une telle étude. Les mesures réalisées à différents instants de l'hydratation ne doivent pas être trop nombreuses pour un même mélange. Il est également nécessaire que celles-ci soient mises en œuvre à des temps précis, lesquels ont été fixés à 7, 20, 40, 60 et 90 minutes, le début du malaxage étant pris comme origine du temps. Seulement trois mesures peuvent être accomplies sur une même préparation, sinon le mortier subit trop de manipulations et sa consistance change du fait, entre autres, de la perte d'eau. Les graphiques présentant l'évolution de l'étalement Haegermann sont établis à partir de la moyenne obtenue à partir de mesures réalisées sur des mortiers de composition identique. Chaque valeur a été mesurée deux fois. L'incertitude sur une mesure d'étalement est évaluée à plus ou moins 2 millimètres et est représentée graphiquement par des barres d'erreur.

Les résultats sont présentés en considérant tout d'abord l'influence de la composition du ciment, puis celle du superplastifiant.

– *Influence de la composition du ciment*

Trois mortiers ont été préparés avec 0,30 % de superplastifiant SP3 à partir des ciments B, C et G. Les mesures d'étalement Haegermann obtenues au cours des 90 minutes d'hydratation sont présentées graphiquement figure 75. Tous les mortiers avaient des consistances initiales équivalentes à 7 minutes d'hydratation, leurs étalements s'élevaient alors à 200 ± 5 mm. Les rapports E/C utilisés pour amener chacun de ces mélanges à cette consistance prédéfinie sont rassemblés dans le tableau 28.

Tableau 28 : Rapports E/C des mortiers de ciment B, C et G en présence de 0,30 % de superplastifiant SP3.

Ciment	B	C	G
E/C	0,49	0,50	0,48

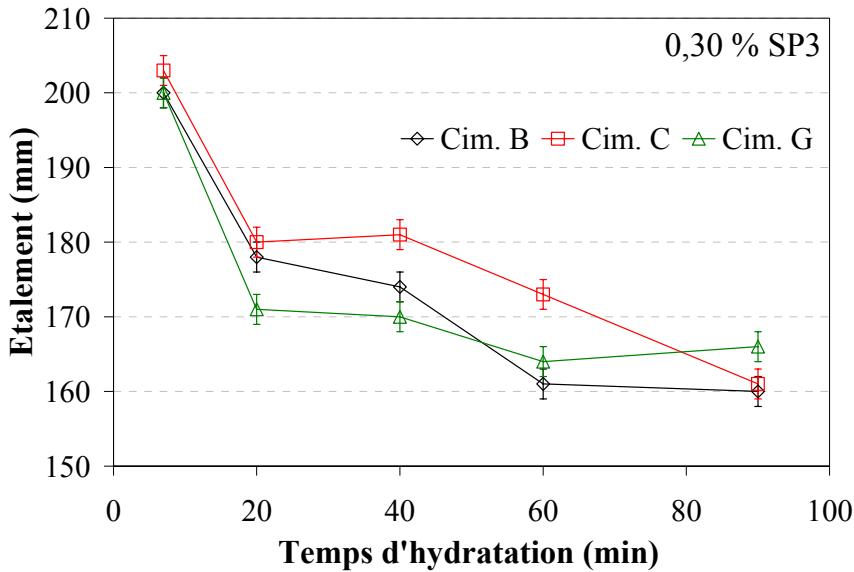


Figure 75 : Évolution de l'ouvrabilité des mortiers de ciment B, C et G en présence de 0,30 % de superplastifiant SP3.

Les mortiers superplastifiés étudiés montrent tous une importante perte d'ouvrabilité avec l'avancement de l'hydratation. Les valeurs d'étalement diminuent pour les ciments B, C et G de 40, 42 et 34 mm respectivement à 90 minutes d'hydratation.

Deux périodes peuvent se différencier sur les graphiques de la figure 75. La première période se situe avant 40 minutes d'hydratation. Les étalements des trois mortiers de ciment suivent alors le même ordre que les rapports E/C. Autrement dit, plus le rapport E/C est faible, plus la perte d'étalement à 20 et 40 minutes est importante. Par contre, au-delà de 40 minutes, si le mortier de ciment C conserve un étalement supérieur aux deux autres à 60 minutes, les mesures à 90 minutes ne suivent plus les rapports E/C.

Jusqu'à 40 minutes d'hydratation, le ciment G présente des valeurs d'étalement plus faibles. Ce ciment possède une teneur réduite en C_3A par rapport au dosage en CaSO_4 . Il est, par conséquent, sujet à la précipitation du gypse secondaire, lequel diminue la plasticité du mélange par sa forme de baguette.

Le ciment B a un dosage en sulfate réduit par rapport à la teneur en C_3A . Il a déjà été supposé, lors des essais de raidissement sur pâtes (paragraphe 5.1.1.1 de ce chapitre), que le dosage en CaSO_4 de ce ciment n'était pas suffisamment faible pour entraîner une formation de monosulfate ou d'aluminate de calcium hydraté. Pourtant, à partir de 40 minutes, la plasticité de ce mortier se détériore. Les molécules de superplastifiant ont vraisemblablement été recouvertes, et ainsi neutralisées par les produits d'hydratation formés. De plus, le faible dosage en sulfate du ciment peut également expliquer la perte soudaine de plasticité. Les ions sulfate disponibles en solution seraient entièrement consommés et la conversion de l'ettringite en monosulfate pourrait avoir débuté.

Enfin, une autre hypothèse pourrait décrire les pertes de plasticité se produisant à 60 minutes pour les ciments B et C. Il s'agit de la recristallisation de l'ettringite de gâchage en ettringite de repos [88] (définie dans le paragraphe 2.3.3.2 du chapitre 2). De plus, cette situation expliquerait pourquoi l'étalement du mortier de ciment G est supérieur à ceux des mortiers de ciment B et C à 90 minutes d'hydratation. Dans le cas du ciment G, la perte de maniabilité est attribuée au gypse secondaire. Or, d'après Regourd [40], les baguettes formées par ce minéral peuvent s'éliminer par l'application de vibrations. Les chocs imposés au mortier lors de la mesure de l'étalement pourraient aussi les détruire en partie et augmenter

légèrement l'étalement obtenu. Par contre, l'ettringite de repos, en forme d'aiguilles, ne peut être détruite une fois que la structure est développée. Les chocs n'ont alors aucune influence bénéfique sur l'étalement mesuré.

– *Influence du superplastifiant*

Le ciment B est employé pour préparer des mortiers contenant les superplastifiants SP2 et SP3 à des dosages de 0,30 et 0,60 %. Les rapports E/C utilisés pour la formulation de ces mélanges sont inscrits dans le tableau 29. Les mesures d'étalement obtenues pour un dosage en superplastifiant de 0,30 % sont présentées figure 76, celles obtenues pour un dosage de 0,60 % figure 77.

Tableau 29 : Rapports E/C des mortiers de ciment B en présence des superplastifiants SP2 et SP3.

Superplastifiant	SP2		SP3	
Dosage (%)	0,30	0,60	0,30	0,60
E/C	0,50	0,50	0,49	0,46

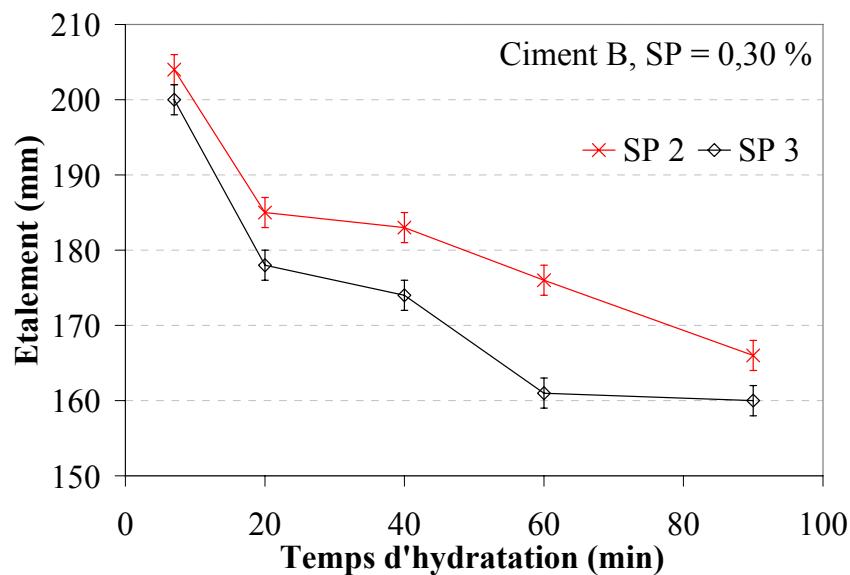


Figure 76 : Évolution de l'ouvrabilité des mortiers de ciment B en présence de 0,30 % des superplastifiants SP2 et SP3.

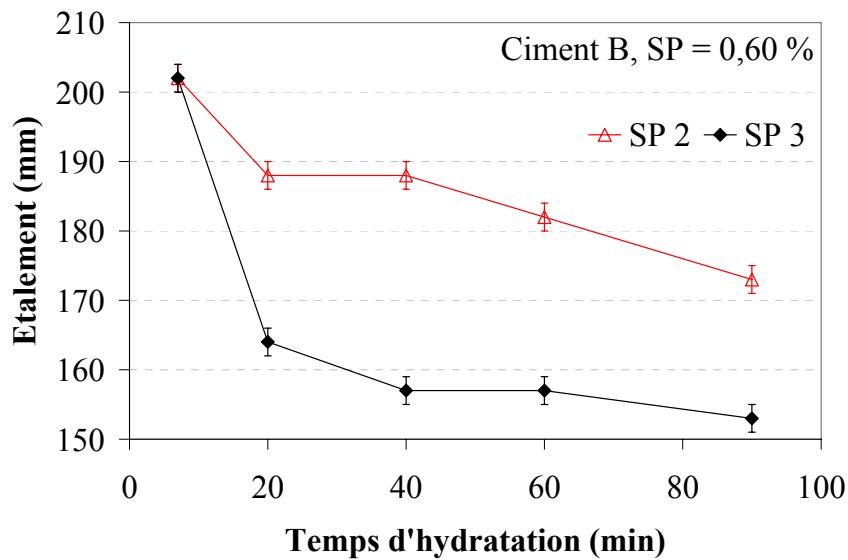


Figure 77 : Évolution de l'ouvrabilité des mortiers de ciment B en présence de 0,60 % de superplastifiants SP2 et SP3.

Il apparaît clairement, sur ces graphiques présentant l'ouvrabilité des mortiers dans le temps, une différence de comportement selon le superplastifiant utilisé. Les mortiers préparés avec le superplastifiant SP3 montrent systématiquement une perte d'ouvrabilité plus forte que les mortiers utilisant le superplastifiant SP2.

Les pertes d'ouvrabilité supérieures observées en présence du superplastifiant SP3 par rapport au superplastifiant SP2 appuient l'hypothèse selon laquelle ces superplastifiants sont composés de polymères différents du point de vue de la structure moléculaire. En accord avec Rickert [113], les superplastifiants présentant une durée de fluidification brève sont composés de polymères à courtes chaînes secondaires, en revanche, les superplastifiants présentant une durée de fluidification prolongée renferment des polymères à longues chaînes secondaires. Il est ainsi supposé que le superplastifiant SP2 possède des polymères avec de longues chaînes secondaires, alors que le superplastifiant SP3 est formé de polymères à courtes chaînes secondaires.

L'évolution de la plasticité de mortiers de consistance initiale équivalente peut s'expliquer à partir de la composition minéralogique des ciments et de la structure moléculaire des superplastifiants. D'une part, les mortiers présentant un dosage en ions SO_4^{2-} élevé par rapport à la teneur en C_3A voient leur plasticité diminuer par la précipitation du gypse secondaire en forme de baguettes. Les mortiers possédant une teneur adéquate en ions SO_4^{2-} par rapport à la teneur en C_3A présentent une perte d'ouvrabilité lors de la recristallisation de l'ettringite de gâchage en ettringite de repos sous forme d'aiguilles. Enfin, les mortiers de ciment ayant une teneur en C_3A élevée par rapport à la quantité d'ions SO_4^{2-} disponibles peuvent subir une détérioration de leur maniabilité en raison de la conversion de l'ettringite en monosulfate. D'autre part, la longueur des chaînes secondaires des superplastifiants influence directement le maintien de la plasticité des mélanges. Un mortier contenant des superplastifiants avec de longues chaînes secondaires conservera une bonne ouvrabilité plus longtemps qu'un mortier renfermant des superplastifiants avec de courtes chaînes secondaires.

L'étude de la plasticité des mortiers superplastifiés a permis de préciser les mécanismes mis en jeu lors de l'adsorption des superplastifiants, les types de produit d'hydratation provoquant des pertes de plasticité et enfin la structure moléculaire des superplastifiants. Il peut alors être pensé que, d'un côté, une compétitivité existe entre l'adsorption des superplastifiants et celles des ions SO_4^{2-} à la surface du C_3A . La quantité d'ions SO_4^{2-} doit donc être adaptée à la teneur en C_3A afin de limiter l'adsorption des superplastifiants au tout début de l'hydratation. En effet, cette première couche de polymères adsorbés est vite recouverte par de l'ettringite. Les polymères dispersant ne sont donc plus actifs et la fluidité est diminuée. D'un autre côté, la nature des hydrates formés au début de l'hydratation du ciment sont directement influencés par le rapport entre la teneur en C_3A et le dosage en CaSO_4 . Un excès ou un manque d'ions SO_4^{2-} conduisent à une détérioration de l'ouvrabilité des mélanges soit par précipitation du gypse secondaire soit par formation de monosulfoaluminate ou de phases C-A-H. L'apport d'ions SO_4^{2-} dédié à la limitation de l'adsorption initiale du superplastifiant doit, par conséquent, être limité pour ne pas provoquer la précipitation du gypse. Enfin, la structure moléculaire des superplastifiants de type polycarboxylate peut être évaluée à partir de simples essais rhéologiques. Des paramètres comme la densité de charges anioniques, la densité de charges secondaires et la longueur des chaînes secondaires peuvent être qualitativement déterminée.

L'étude rhéologique des systèmes ciment/superplastifiant amène aux conclusions suivantes :

– La composition minéralogique du ciment influence l'ouvrabilité des combinaisons ciment/superplastifiant.

La teneur en C_3A et la quantité d'ions sulfate conditionnent le type de produits d'hydratation formés.

Un excès d'ions SO_4^{2-} conduit à la précipitation de gypse secondaire en forme de baguettes ce qui diminue la plasticité de la pâte. Une amélioration de la consistance peut, cependant, être obtenue par une action mécanique comme le malaxage.

Un manque d'ions SO_4^{2-} doit être sévère pour mener à la formation du monosulfoaluminate et des phases C-A-H. Dans le cas contraire, l'ettringite se forme normalement.

Une quantité d'ions SO_4^{2-} adaptée à la teneur en C_3A permet la formation de l'ettringite de gâchage laquelle n'altère pas la consistance. Au cours de la période dormante, cet hydrate recristallise en ettringite de repos en forme d'aiguilles. Une perte de plasticité est alors observée.

– L'adsorption des superplastifiants anioniques et celle des ions SO_4^{2-} sont compétitives.

La quantité d'ions sulfate disponible en solution doit être suffisante pour limiter l'adsorption des superplastifiants sur le C_3A anhydre et ainsi leur neutralisation par les premiers hydrates du ciment.

L'addition différée du superplastifiant peut limiter la précipitation du gypse secondaire en laissant la possibilité aux ions SO_4^{2-} de s'adsorber sur le C_3A et de former l'ettringite.

– La structure moléculaire gouverne le pouvoir fluidifiant des superplastifiants de type polycarboxylate.

Une bonne fluidité pour un faible dosage en superplastifiant indique une adsorption importante de superplastifiant et donc une forte densité de charge anionique du polymère.

Une fluidification élevée laisse supposer un encombrement stérique intense et donc une grande densité de chaînes secondaires.

Une fluidification prolongée est caractéristique de longues chaînes secondaires.

À partir de ces enseignements, les structures moléculaires qualitatives des superplastifiants SP2 et SP3 peuvent être déterminées. Les paramètres structuraux sont indiqués dans le tableau 30, ainsi qu'une représentation schématique des structures chimiques.

Tableau 30 : Structures moléculaires relatives des superplastifiants SP2 et SP3.

Superplastifiant	SP2	SP3
Densité de charges anioniques	Faible	Élevée
Densité de chaînes secondaire	Élevée	Faible
Chaînes secondaires	Longues	Courtes
Structure moléculaire schématique		

Malheureusement, il n'a pas été possible de vérifier par des analyses complémentaires spécifiques ces conclusions relatives aux produits d'hydratation, à l'adsorption et la structure moléculaire des superplastifiants. Par contre, la caractérisation chimique détaillée de combinaisons ciment/superplastifiant compatibles et incompatibles a pu être réalisée.

5.2. Caractérisation chimique des pâtes de ciment superplastifiées

Les propriétés rhéologiques des systèmes ciment/superplastifiant peuvent varier largement selon, entre autres, le ciment, le superplastifiant, le mode de préparation des coulis... Ces changements de plasticité des mélanges ont vraisemblablement pour origine des interactions spécifiques entre le liant inorganique, le ciment, et les polymères organiques, composants du superplastifiant. Une comparaison de la nature physico-chimique des phases solides présentes dans les suspensions de ciment superplastifiées est, par conséquent, indispensable pour mettre en lumière les différents paramètres mis en jeu dans les variations rhéologiques.

Dans ce qui suit, un ensemble de techniques d'analyse de la chimie du solide sont appliquées à la caractérisation des phases cimentaires anhydres et hydratées constitutives des différentes pâtes de ciment. La plupart des résultats présentés ont été obtenus sur trois pâtes de ciment composées des ciments H, I et J ainsi que du superplastifiant SP3. Les ciments utilisés sont des ciments CEM I 42,5 R. Il s'agit de prélèvements réalisés par l'industriel à des périodes de production différentes. Leurs compositions seront présentées dans le paragraphe 5.2.3.

L'essai de raidissement Van Toussenbroeck appliqué à ces formulations a conduit aux mesures inscrites dans le tableau 31 et interprétées dans les graphiques de la figure 78.

Tableau 31 : Mesures d'enfoncement de la sonde de consistance dans les pâtes de ciment H, I et J en présence du superplastifiant SP3 ($E/C = 0,35$; $SP = 0,30\%$).

Temps (minutes)	Enfoncement (mm)		
	Ciment H	Ciment I	Ciment J
3	40	40	40
5	27	40	40
7	6	40	38
10	2	38	38
15	1	31	22

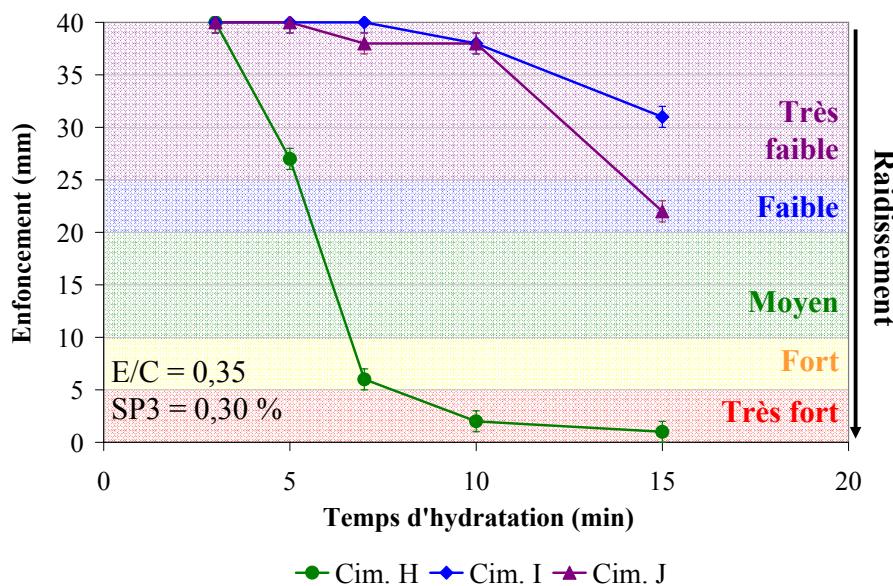


Figure 78 : Raidissement, selon l'essai Van Toussenbroeck, de deux combinaisons compatibles (Ciment I + SP3 et Ciment J + SP3) et d'une combinaison incompatible (Ciment H + SP3).

Ces résultats aboutissent aux conclusions suivantes : le système Ciment I + SP3, présentant un très faible raidissement à 15 minutes d'hydratation, et le système Ciment J + SP3, présentant un faible raidissement à 15 minutes d'hydratation, sont deux combinaisons compatibles et le système Ciment H + SP3, montrant un très fort raidissement pour la même durée d'hydratation, est une combinaison incompatible.

Pour commencer, la composition qualitative des pâtes de ciment est obtenue par Diffraction des Rayons X. Ensuite, la composition quantitative de ces mêmes pâtes est estimée par Analyse Enthalpique Différentielle et Analyse Thermogravimétrique. Les compositions quantitatives des ciments anhydres déterminés par Analyse Rietveld sont présentées. Enfin, la microstructure des différentes pâtes de ciment observées par Microscopie Électronique à Balayage est considérée.

5.2.1. Composition qualitative des pâtes de ciment

Les trois ciments étudiés ont été analysés par diffraction des rayons X (D.R.X.) sous leurs formes anhydres et hydratées. L'hydratation a été stoppée, le cas échéant, par immersion dans l'acétone (chapitre 3, paragraphe 3.2.2). Les objectifs de ce type d'analyse sont, d'une

part l'identification des produits d'hydratation cristallisés et, d'autre part, la détermination des phases du ciment consommées au cours des quinze premières minutes de l'hydratation. C'est pourquoi seuls les pics caractéristiques des phases intéressantes de ce point de vue sont identifiés sur les différents diffractogrammes.

Dans un premier temps, les résultats relatifs aux systèmes compatibles sont présentés, puis, dans un deuxième temps, ceux obtenus pour le système incompatible sont considérés.

5.2.1.1. Systèmes compatibles

Les diffractogrammes correspondant aux deux combinaisons compatibles définies auparavant sont représentés figure 79 pour le système Ciment I + SP3 et figure 80 pour le système Ciment J + SP3.

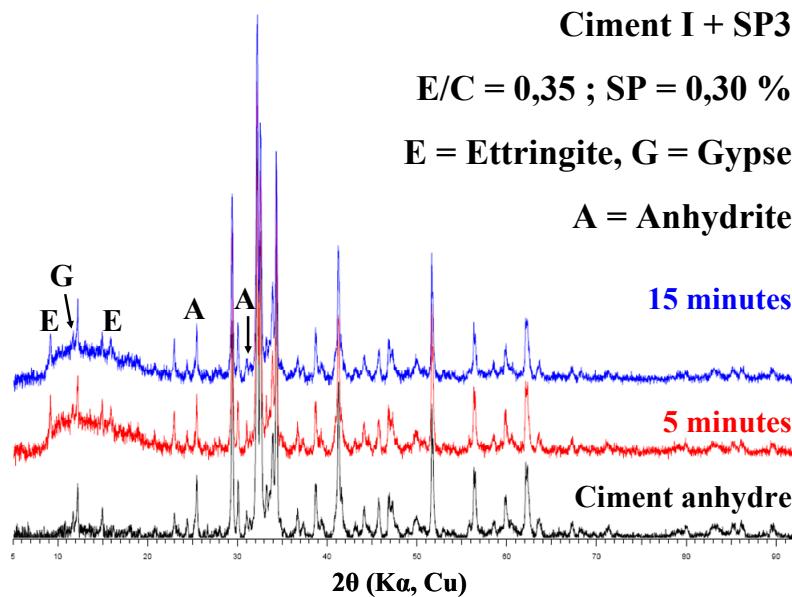


Figure 79 : Diffractogrammes du ciment I anhydre et hydraté en présence du superplastifiant SP3.

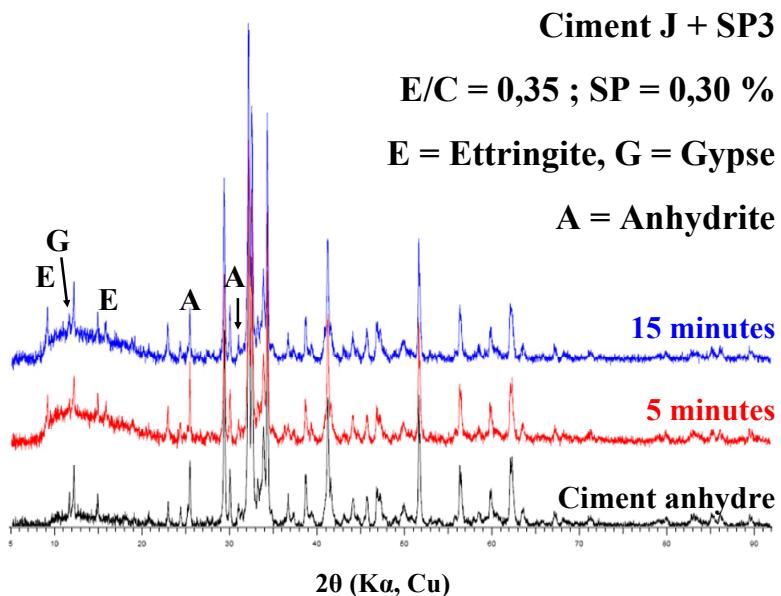


Figure 80 : Diffractogrammes du ciment J anhydre et hydraté en présence du superplastifiant SP3.

Les diffractogrammes obtenus sont similaires et conduisent, de ce fait, aux mêmes observations.

La composition initiale des ciments anhydres sont analogues du point de vue qualitatif. Les deux matériaux contiennent de l'aluminate tricalcique C_3A , du sulfate de calcium anhydre $CaSO_4$ et dihydrate $CaSO_4 \cdot 2H_2O$.

Du point de vue des réactifs, le gypse est la phase cimentaire qui a été la plus consommée compte tenu de la réduction d'intensité de son pic caractéristique par rapport à ceux des autres composés. Il est, toutefois, toujours présent dans le mélange à 15 minutes. L'anhydrite, autre source de sulfate initiale de ces ciments, est également identifiée à 15 minutes d'hydratation, mais les variations d'intensité de ses pics caractéristiques ne sont pas assez nettes pour pouvoir se prononcer quant à sa consommation.

En ce qui concerne les produits d'hydratation, l'ettringite est formellement caractérisée dès 5 minutes par l'apparition de pics de diffraction. La portlandite ne figure sur aucun des diffractogrammes et sa présence sous sa forme cristallisée dans le mélange réactionnel jusqu'à 15 minutes d'hydratation peut, de ce fait, être exclue.

Par ailleurs, les quatre diffractogrammes des pâtes hydratées montrent tous un décollement de l'enregistrement par rapport à la ligne de base pour des valeurs de 2θ inférieures à 25° . Ce type de « bosse » est caractéristique de la présence de composés amorphes dans l'échantillon. Deux hypothèses sont envisageables en ce qui concerne la nature de ces phases peu cristallisées. Il peut s'agir soit de phases C-S-H soit de produits d'hydratation ayant inclus dans leur structure des molécules de superplastifiant. Dans ce dernier cas, les polymères maintiennent les germes d'hydrates dans un état organisé seulement à courte distance et les font ainsi apparaître comme des composés amorphes. Prince et al. [137], en étudiant les interactions entre l'ettringite et un superplastifiant de type polynaphtalène sulfonate, avaient aboutit à cette même conclusion. Toutefois, aucune affirmation avérée ne peut être avancée en ce qui concerne la composition de ces composés amorphes.

5.2.1.2. Système incompatible

La figure 81 montre le diffractogramme enregistré sur le ciment H anhydre ainsi que ceux mesurés sur la combinaison incompatible avec le superplastifiant SP3 hydratée pendant 5, 7, 10 et 15 minutes.

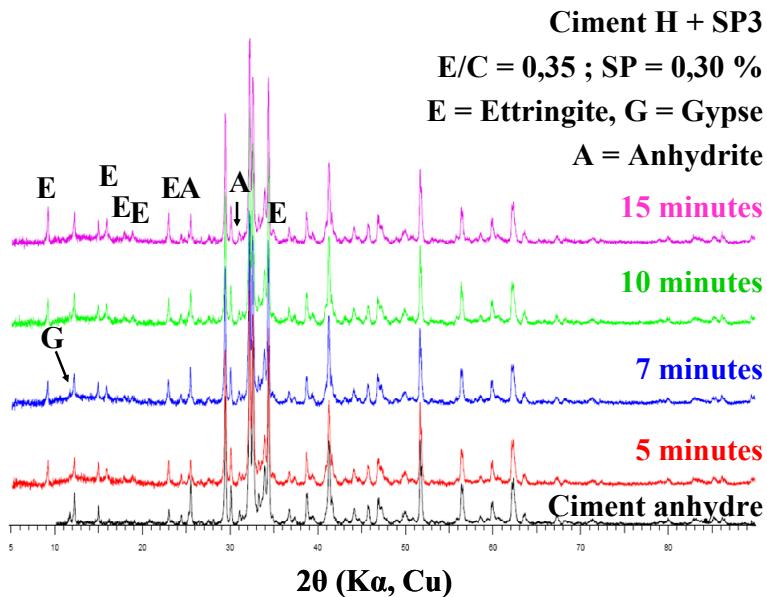


Figure 81 : Diffractogrammes du ciment H anhydre et hydraté en présence du superplastifiant SP3.

La composition du ciment anhydre est qualitativement équivalente à celles des deux précédents ciments. L'aluminat tricalcique C_3A est présent, ainsi que le sulfate de calcium anhydre $CaSO_4$ et dihydrate $CaSO_4 \cdot 2H_2O$.

Le gypse est totalement consommé, son pic disparaît des enregistrements à 10 minutes. Les intensités des pics de l'anhydrite sont réduites par rapport à celles figurant sur le diffractogramme du ciment anhydre.

L'ettringite est clairement présente dans la phase solide de la pâte de ciment dès 5 minutes. Avec la poursuite de l'hydratation, ce produit est de plus en plus présent dans le mélange étant donné que de nombreux pics sont révélés à 15 minutes. La portlandite est absente sous sa forme cristallisée.

Aucune « bosse amorphe » n'apparaît sur les différents diffractogrammes, ce qui élimine la présence de composés amorphes mal cristallisés.

L'analyse par D.R.X. révèle des différences importantes entre les combinaisons compatibles et la combinaison incompatible. La consommation des sulfates de calcium est plus importante dans le système incompatible, cela est confirmé par la disparition complète du gypse à 10 minutes alors qu'il est encore repéré à 15 minutes dans les deux mélanges compatibles. L'ettringite est présente en plus grande quantité et/ou sous une forme mieux cristallisée dans la combinaison incompatible. Les pâtes de ciment compatibles renferment des composés amorphes.

Sur la base de ces observations, certaines hypothèses sur l'origine du très fort raidissement de la combinaison incompatible à 15 minutes peuvent être écartées. D'une part, l'anomalie rhéologique ne peut être due à une prise accélérée du ciment étant donné l'absence

de portlandite dans le mélange. D'autre part, le phénomène de fausse prise est éliminé car le gypse est consommé au cours de l'hydratation et non précipité. Enfin, aucune phase C-A-H n'a été repérée ce qui exclut un raidissement entraîné par une prise flash. Le raidissement d'intensité très forte ne peut donc être attribué qu'à l'ettringite. En effet, il s'agit du seul produit d'hydratation identifié. De plus, les diffractogrammes de la combinaison incompatible montrent que cet hydrate est présent en plus grande quantité et/ou sous une forme mieux cristallisée par rapport à ce qui est observé dans les combinaisons compatibles. Il est donc nécessaire d'évaluer la quantité d'ettringite présente dans les deux combinaisons.

5.2.2. Composition quantitative des pâtes de ciment

La présence et la quantité de produits hydratés dans les trois pâtes de ciment ici étudiées sont déterminées par analyse thermique. Les informations fournies par Analyse Enthalpique Différentielle (A.E.D.) sont tout d'abord présentées ; elles donnent une estimation de la quantité d'ettringite présente dans la pâte hydratée. Les résultats obtenus par Analyse Thermogravimétrique (A.T.G.) sont ensuite commentées ; ils procurent une évaluation indirecte des superplastifiants adsorbés par les produits d'hydratation.

5.2.2.1. Relation entre la quantité d'ettringite et l'intensité du raidissement

Les mesures d'A.E.D. réalisées sur les combinaisons compatibles et incompatible hydratées pendant 15 minutes sont représentées figure 82 (Ciment H + SP3), figure 83 (Ciment I + SP3) et figure 84 (Ciment J + SP3). Au cours de cette analyse, les échantillons sont chauffés de -20°C à 600°C.

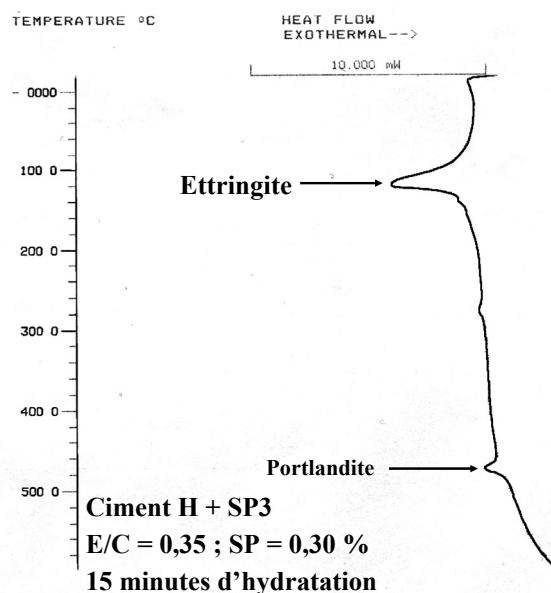


Figure 82 : Courbe d'A.E.D. de la pâte de ciment H + SP3 à 15 minutes d'hydratation.

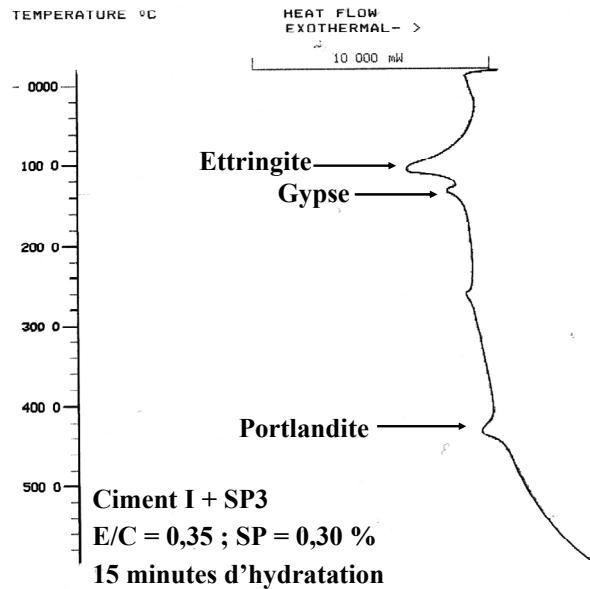


Figure 83 : Courbe d'A.E.D. de la pâte de ciment I + SP3 à 15 minutes d'hydratation.

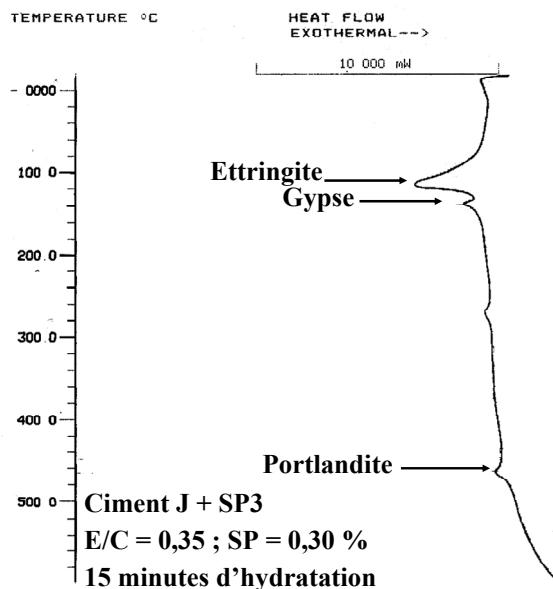


Figure 84 : Courbe d'A.E.D. de la pâte de ciment J + SP3 à 15 minutes d'hydratation.

Les courbes d'A.E.D., réalisées sur les trois pâtes de ciment à 15 minutes d'hydratation, montrent des pics de décomposition endothermiques. Les phases correspondant à chacun de ces pics ont été identifiées à partir de données issues de la littérature [35, 50, 138].

Deux pics sont présents dans chacun des mélanges étudiés. L'un se trouve à 110°C, présente une forte intensité et correspond à la déshydratation partielle de l'ettringite. L'autre, de faible intensité, se situe aux environs de 460°C et est attribué à la décomposition de la portlandite. Cette phase n'est cependant présente qu'en faible quantité, car elle n'apparaît pas sur les précédents diffractogrammes.

Un pic supplémentaire, situé à 130°C, est observé sur les thermogrammes des combinaisons compatibles. Il est rapporté à la déshydratation du gypse.

La variation d'enthalpie ΔH mise en jeu lors de la déshydratation de l'ettringite a été évaluée par l'intégration du pic équivalent. Cette valeur peut être reliée à la quantité d'ettringite engagée lors de la décomposition. Les valeurs d'enthalpie absorbées par le système ainsi calculées sont rassemblées dans le tableau 32 et sont comparées aux valeurs d'enfoncement de la sonde de consistance obtenues lors de l'essai Van Tousschenbroeck.

Tableau 32 : Variations d'enthalpie ΔH due à la décomposition thermique de l'ettringite et valeurs d'enfoncement correspondantes de la sonde de consistance.

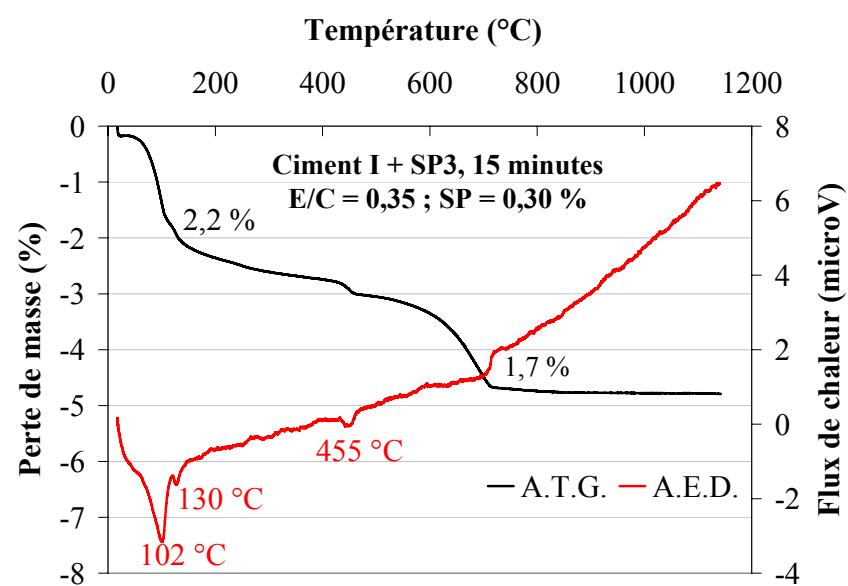
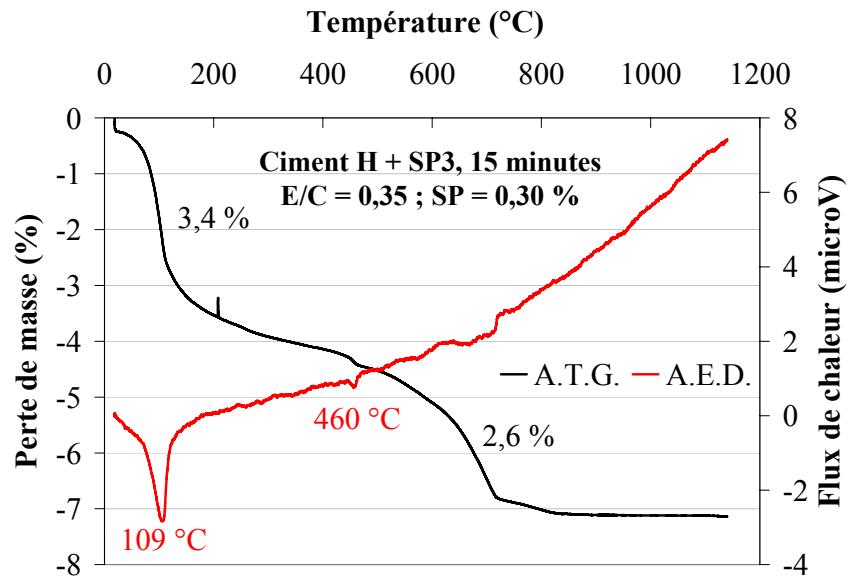
Combinaison	Incompatible	Compatibles	
	Ciment H + SP3	Ciment I + SP3	Ciment J + SP3
ΔH endo (mJ)	498	361	382
Enfoncement (mm)	1	31	22

Les variations d'enthalpie mesurées pour la déshydratation de l'ettringite sont liées aux valeurs d'enfoncement de la sonde de consistance. Plus l'enfoncement est faible, c'est-à-dire plus le raidissement de la pâte est intense, plus la variation d'enthalpie est élevée et, par conséquent, plus la phase solide contient d'ettringite.

La pâte de ciment H + SP3, qui présente un raidissement très fort à 15 minutes d'hydratation, conduit à la variation d'enthalpie la plus élevée. La quantité d'ettringite présente dans la pâte est donc supérieure à celle renfermée par les combinaisons compatibles. La formation de ce produit a, dans ces conditions, nécessité la consommation totale du gypse.

5.2.2.2. Quantité de superplastifiant dans la phase solide

Les thermogrammes mesurés, entre la température ambiante et 1100°C, sur les trois combinaisons comprennent une courbe d'analyse thermogravimétrique, laquelle fournit la perte de masse de l'échantillon au cours d'une décomposition, et une courbe d'analyse enthalpique différentielle qui indique la température à laquelle le processus de décomposition a lieu et permet ainsi d'identifier la phase impliquée. Les mesures obtenues pour la pâte de ciment H + SP3 sont présentées figure 85, celles pour la pâte de ciment I + SP3 figure 86, et celles pour la pâte de ciment J + SP3 figure 87.



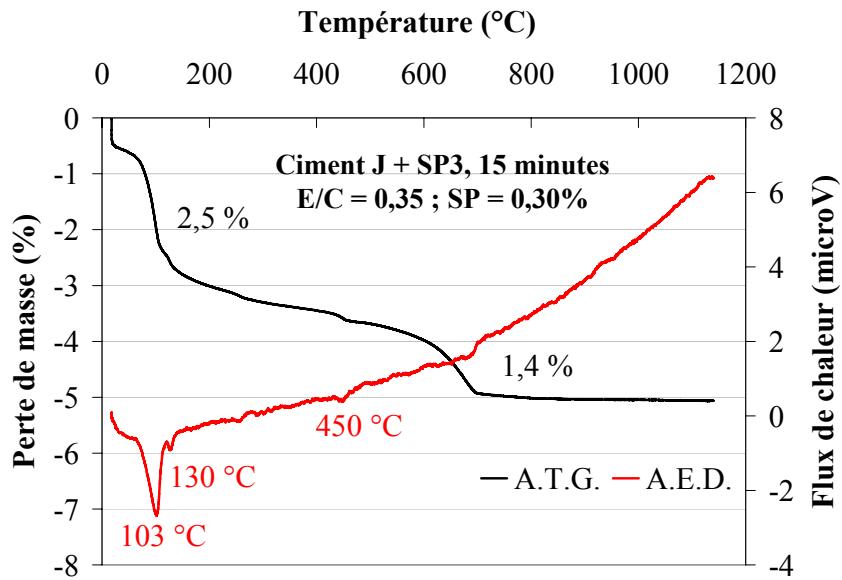


Figure 87 : Analyse Thermogravimétrique (A.T.G.) et Enthalpique Différentielle (A.E.D.) de la pâte de ciment J + SP3 à 15 minutes d'hydratation.

Trois pics endothermiques de décomposition sont à nouveau identifiés sur les différents thermogrammes :

Un premier pic est rencontré entre 102 et 109°C pour les trois pâtes de ciment, il est attribué à l'ettringite.

Un deuxième pic est remarqué à 130°C, seulement pour les combinaisons compatibles, il correspond à la déshydratation du gypse.

Un troisième pic est présent entre 450 et 460°C dans les trois échantillons, il a pour origine la décomposition de la portlandite.

La perte de masse consécutive à la déshydratation de l'ettringite s'élève à 3,4 % pour le système incompatible. Cette valeur est supérieure à celles observées pour les systèmes compatibles, à savoir 2,2 et 2,5 %, lesquelles comprennent, de plus, une proportion due à la déshydratation du gypse. L'hypothèse selon laquelle le système incompatible est plus riche en ettringite que les systèmes compatibles est à nouveau confortée.

Des pertes de masse sont observées entre 600 et 800°C sur les trois thermogrammes. La phase cimentaire pouvant se décomposer dans ce domaine de température est la calcite CaCO_3 [138]. Or, la décomposition de ce composé est normalement accompagnée d'un pic endothermique sur la courbe d'A.E.D. [50]. Par élimination, ces pertes de masse sont donc attribuées à la décomposition de produits d'hydratation contenant des superplastifiants. En effet, les molécules de superplastifiant et certains produits d'hydratation du ciment peuvent former des composés d'intercalation organo-minérales [139]. Une telle association a déjà été observée entre l'ettringite et des superplastifiants de type polyméthacrylate sulfonate [140, 141]. Une intercalation de polycarboxylates dans les phases C-A-H a aussi été rapportée [142]. Ici encore, la combinaison incompatible présente la plus grande perte de masse, d'une valeur égale à 2,6 %, par rapport à celles des combinaisons compatibles qui s'élèvent à 1,7 et 1,4 %. La quantité de superplastifiant adsorbé et incorporé par la phase solide est donc plus importante pour le système incompatible. Cette différence s'explique par la formation d'ettringite plus importante dans ce mélange. En effet, les produits d'hydratation d'un ciment ont la capacité d'adsorber, et a posteriori d'incorporer, plus de superplastifiant que les phases anhydres. D'après Planck et al. [143], un gramme d'ettringite serait ainsi capable d'adsorber

30 mg de superplastifiant, alors qu'un gramme de ciment, même riche en C₃A, n'adsorberait que 2 mg de superplastifiant au maximum.

La combinaison incompatible contient donc plus d'ettringite que les deux combinaisons compatibles. Cette formation additionnelle aurait entraîné la consommation de la totalité du gypse à 15 minutes d'hydratation et occasionné une forte adsorption, puis une incorporation, des superplastifiants par ce produit d'hydratation. La composition minéralogique des ciments anhydres doit donc être déterminée afin d'identifier la cause de cette production importante d'ettringite dans le cas de la combinaison incompatible.

5.2.3. Composition minéralogique des ciments anhydres

Les différences rhéologiques entre les trois pâtes sont attribuées à l'ettringite. Cette phase hydratée est le produit de l'hydratation de l'aluminate tricalcique C₃A en présence d'une source de sulfate. Il est donc intéressant d'examiner la composition minéralogique des trois ciments anhydres, en particulier les teneurs en sulfate et en C₃A.

Ces données ont été obtenues par analyse Rietveld et ont été réalisées par le partenaire industriel de ce projet de recherche. Le tableau 33 rassemble les différentes valeurs mesurées pour les ciments H, I, J, K et L, ainsi que pour deux autres ciments, nommés K et L, lesquels présentaient un très fort raidissement Van Tousshenbroeck à 15 minutes d'hydratation.

Tableau 33 : Compositions minéralogiques des ciments H, I, J, K et L calculées par analyse Rietveld.

Ciments	H	I	J	K	L
Composition massique (%)					
C ₃ S	57,50	59,30	57,70	54,00	58,80
C ₂ S	21,50	21,70	21,30	24,90	20,50
C ₃ A	3,05	2,68	2,83	2,42	2,85
C ₄ AF	12,00	11,90	12,80	12,90	12,10
CaO libre	0,30	0,17	0,27	0,27	0,16
C _– S	2,85	2,45	3,01	3,13	2,83
C _– SH ₂	0,36	0,13	0,38	0,39	0,35
C _– SH _{0,5}	1,00	0,84	0,59	0,74	0,98
K ₂ SO ₄	0,57	0,24	0,52	0,56	0,57
Enfoncement (mm) 15 minutes	1	31	22	0	0

Du point de vue de la composition en sulfate de calcium, les trois variétés (dihydrate, hémihydrate et anhydre) sont présentes dans tous les ciments. Les teneurs en gypse et en hémihydrate sont surprenantes, car l'hémihydrate, qui semble présent en plus grande quantité que le gypse, n'apparaît pas sur les diffractogrammes des ciments anhydres (voir 5.2.1.1 et 5.2.1.2). Quoi qu'il en soit, l'hémihydrate ne peut être mis en cause dans le phénomène de raidissement étant donné que l'hypothèse de la fausse prise a déjà été écartée. Les autres sources de sulfate ont des teneurs qui ne suivent pas réellement les valeurs d'enfoncement et peuvent donc être exclues des origines possibles de l'incompatibilité.

Il ne reste alors que le C₃A comme phase cimentaire pouvant jouer un rôle direct dans la formation de l'ettringite et donc dans l'apparition ou non d'un fort raidissement. Ici encore,

la mise en relation des différentes teneurs avec les valeurs d'enfoncement n'est pas vraiment concluante. Cependant, l'aluminate tricalcique est connu sous deux variétés cristallines dans le clinker : la phase cubique et la phase orthorhombique. Les teneurs de ces deux variétés cristallines dans les différents ciments ont également été calculées par analyse Rietveld. Elles sont réunies dans le tableau 34. Leurs proportions respectives dans l'aluminate tricalcique sont également ajoutées.

Tableau 34 : Teneurs massiques en C_3A cubique et en C_3A orthorhombique dans les ciments H, I, J, K et L.

Ciments	H	I	J	K	L
C_3A total (%)	3,05	2,68	2,83	2,42	2,85
C_3A cubique (%)	1,79	1,78	1,99	1,37	1,72
C_3A orthorhombique (%)	1,26	0,90	0,84	1,05	1,13
$\frac{C_3A_{\text{cubique}}}{C_3A_{\text{total}}}$	59 %	66 %	70 %	57 %	60 %
$\frac{C_3A_{\text{ortho}}}{C_3A_{\text{total}}}$	41 %	34 %	30 %	43 %	40 %
Enfoncement (mm) 15 minutes	1	31	22	0	0

L'examen des différentes teneurs des deux variétés cristallines du C_3A montre une relation entre la quantité de C_3A orthorhombique et l'intensité du raidissement. En effet, les ciments H, K et L, présentant un très fort raidissement à 15 minutes, ont des teneurs en C_3A orthorhombique plus élevées que celles des ciments I et J. Les teneurs en C_3A orthorhombique des ciments H, K et L sont égales, respectivement, à 1,26, 1,05 et 1,13 % massiques, ce qui correspond à 41, 43 et 40 % de la teneur en C_3A . Par contre, les teneurs en C_3A orthorhombique des ciments I et J sont de 0,90 et 0,84 % massique, soit 34 et 30 % de la teneur totale en C_3A . Dans le cas des deux ciments compatibles, les valeurs d'enfoncement suivent plutôt la teneur en C_3A totale. Elle s'élève à 2,83 % massique pour le ciment J, lequel est soumis à un faible raidissement à 15 minutes, contre 2,68 % pour le ciment I, qui lui ne présente qu'un très faible raidissement au même instant.

L'incompatibilité des ciments avec le superplastifiant, laquelle se manifeste par un très fort raidissement, a pour origine une formation importante d'ettringite liée à une présence conséquente de la variété orthorhombique du C_3A . Elle n'apparaît que pour les ciments contenant une teneur en C_3A orthorhombique représentant environ 40 % de la teneur en C_3A . Le C_3A orthorhombique peut, par conséquent, conduire à une production anormalement élevée d'ettringite au tout début de l'hydratation, laquelle conduit à une perte de plasticité du mélange. La microstructure des hydrates formés doit ainsi être observée pour expliquer le très fort raidissement des mélanges incompatibles.

5.2.4. Microstructure des pâtes de ciment

L'origine et la manifestation chimique de l'incompatibilité entre un ciment et un superplastifiant ont été établies. Le C_3A orthorhombique entraîne une formation élevée d'ettringite. Il est nécessaire, à présent, d'observer la microstructure de différentes pâtes

hydratées avec pour objectif la caractérisation de la nature de l'ettringite formée dans le cas de combinaisons compatibles et de combinaisons incompatibles.

5.2.4.1. Systèmes compatibles

Les mélanges Ciment I + SP3 et Ciment J + SP3 ont été observés au Microscope Électronique à Balayage (M.E.B.). Les micrographies, présentées figure 88, sont représentatives de leur microstructure générale.

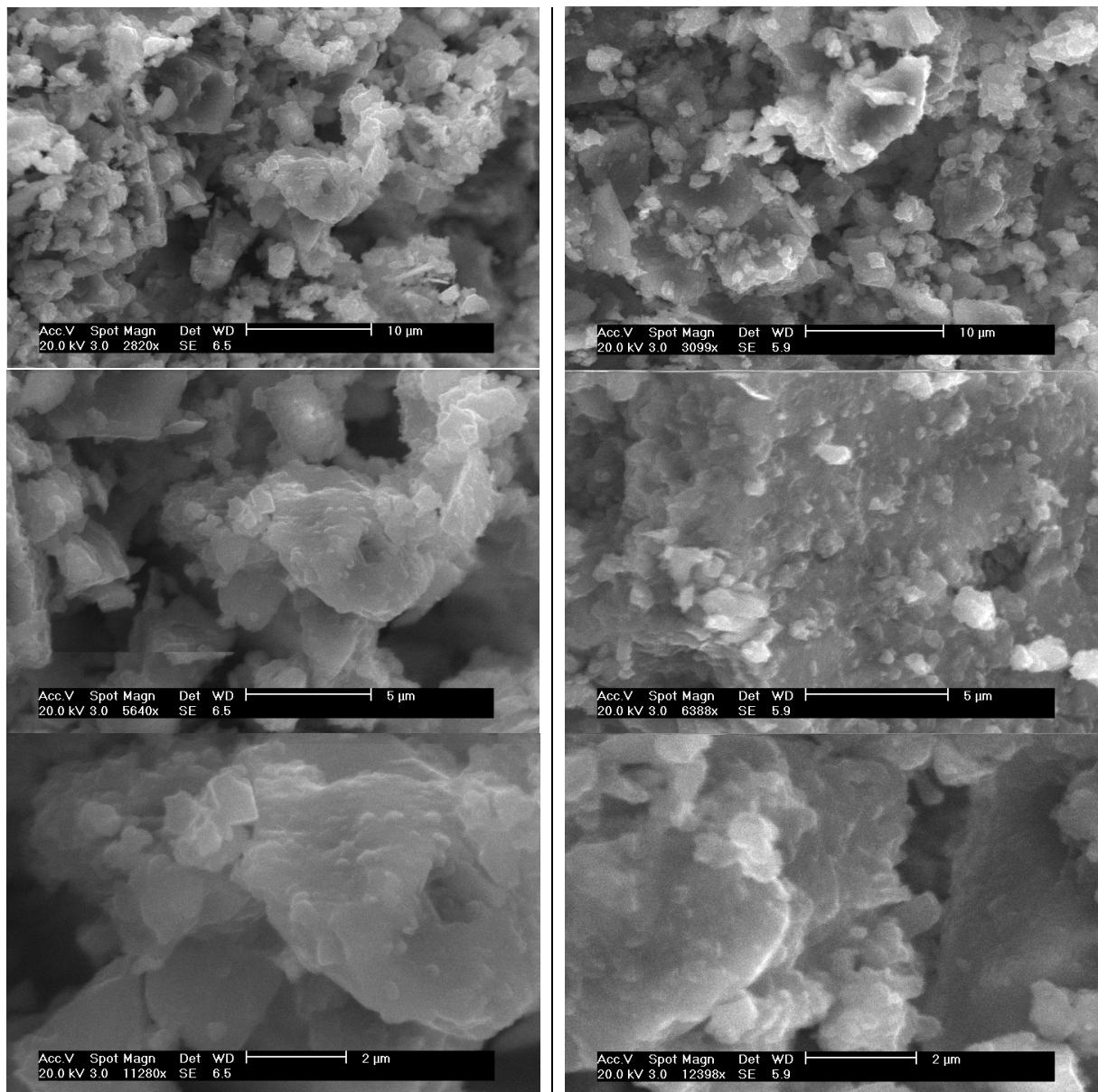


Figure 88 : Micrographies de combinaisons compatibles à 15 minutes d'hydratation (E/C = 0,35 ; SP = 0,30 %) : pâte de ciment I + SP3 (gauche) et la pâte de ciment J + SP3 (droite).

Les grains de ciment sont faiblement recouverts de petits produits d'hydratation, lesquels se différencient peu de la surface. Ces phases hydratées ont la forme de petits cristaux massifs ressemblant à des « pustules ».

La figure 89 montre les micrographies réalisées sur une autre pâte de ciment compatible, le système Ciment G + SP4, présenté chapitre 4 paragraphe 4.3.1.1, à 15 minutes d'hydratation.

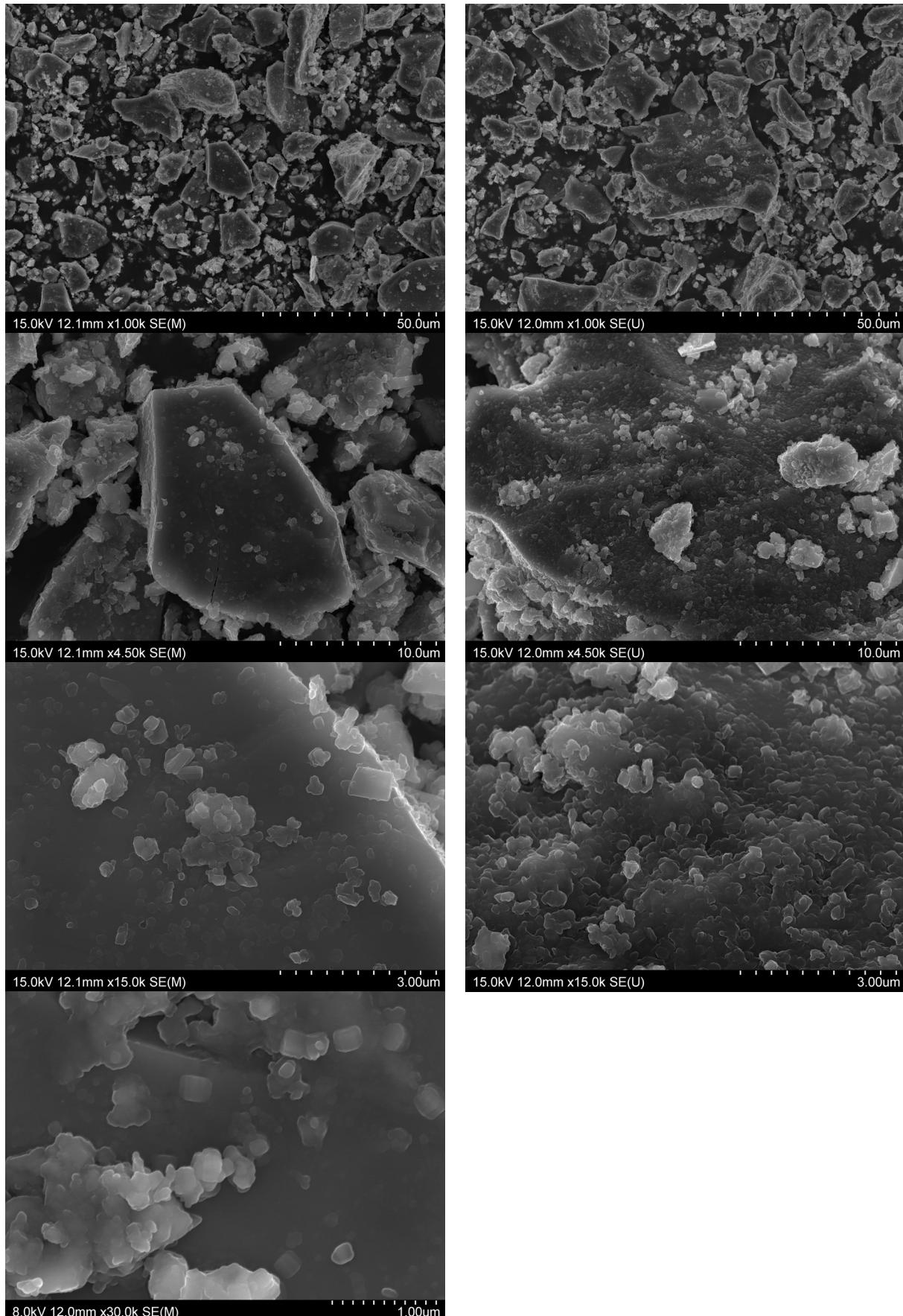


Figure 89 : Microographies d'une pâte de ciment compatible (Ciment G + SP4, E/C = 0,35, SP = 0,30 %, 15 minutes d'hydratation).

Des petits cristaux épars sont également présents à la surface des grains de ciment. Ils semblent faiblement cristallisés.

5.2.4.2. Systèmes incompatibles

L'observation au M.E.B. de la combinaison ciment H + SP3, soumise à un raidissement très fort à 15 minutes d'hydratation, a fourni la micrographie représentée figure 90.

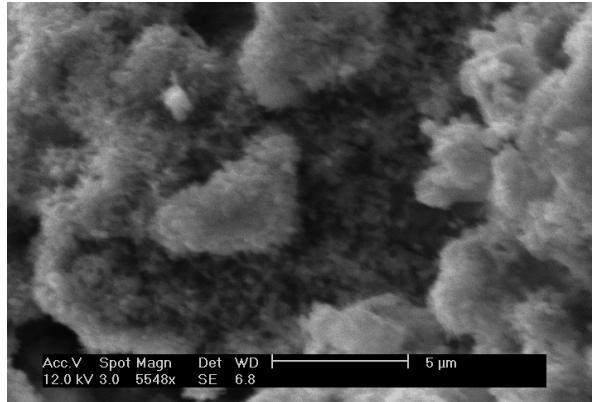


Figure 90 : Microographies de la pâte de ciment H + SP3 à 15 minutes d'hydratation
(E/C = 0,35 ; SP = 0,30 %).

La surface des particules de ciment est densément recouverte de petits cristaux, lesquels sont certainement formés d'ettringite compte tenu des résultats obtenus précédemment. La faible résolution du M.E.B. utilisé dans ce cas conduit à une image mal définie des produits d'hydratation. Il est donc possible que ces derniers présentent une forme d'aiguille mais cela ne peut être vérifié.

La combinaison incompatible, Ciment E + SP3, étudiée chapitre 4 paragraphe 4.3.2.1, a aussi été observée au M.E.B. Différentes micrographies sont réunies figure 91.

La microstructure de cette pâte de ciment est complètement différente de celles relevées jusqu'à présent. De fines aiguilles d'ettringite recouvrent une grande partie de la surface des grains. Au plus fort grossissement, la forme hexagonale de ces cristaux peut même être identifiée.

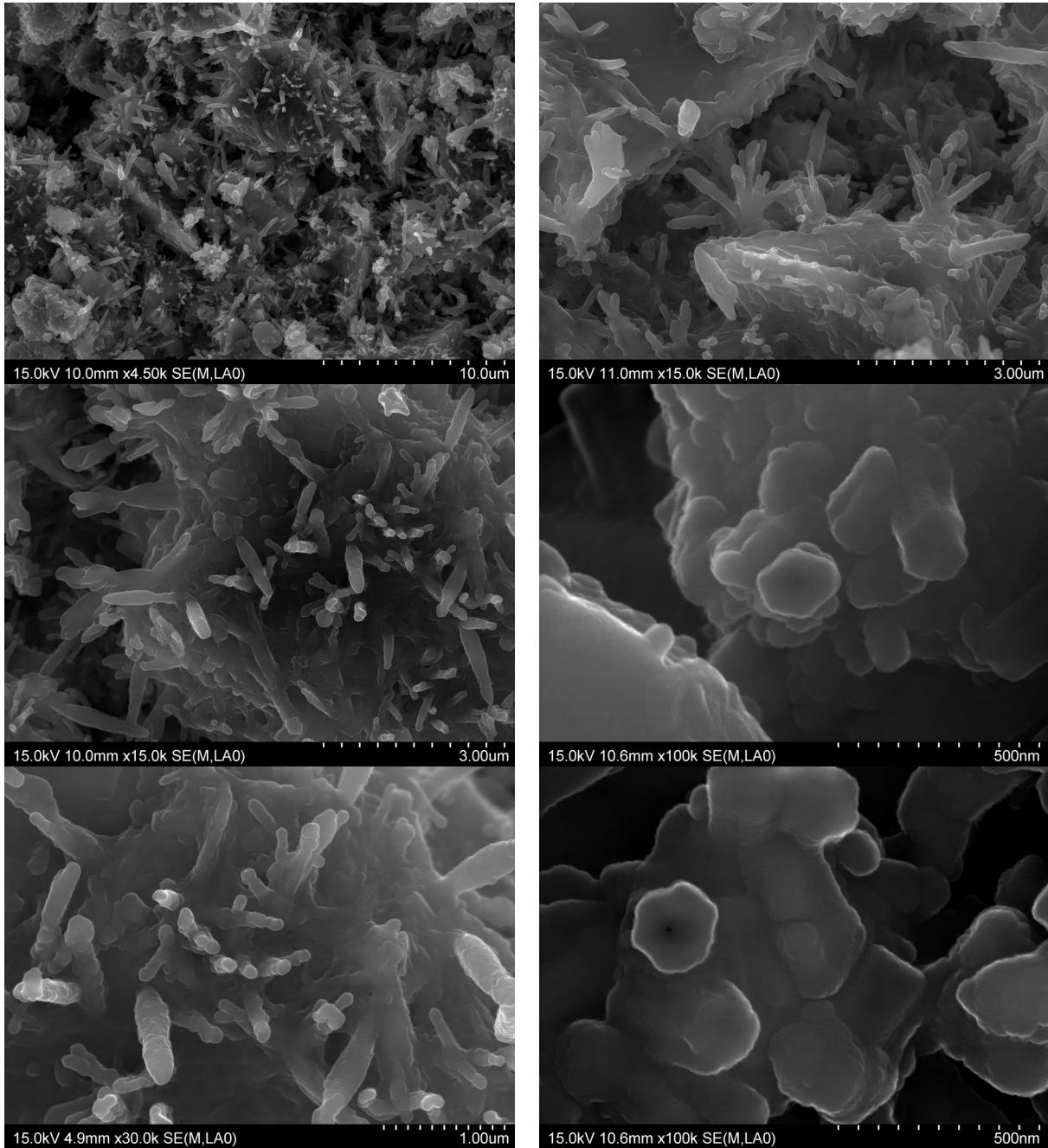


Figure 91 : Microographies d'une pâte de ciment incompatible (Ciment E + SP3, E/C = 0,35, SP = 0,30%, 15 minutes d'hydratation).

La différence de microstructure des pâtes est très marquée. La pâte de ciment compatible présente des petits cristaux massifs à la surface des grains. L'ettringite qui cristallise normalement en présence de superplastifiant perd sa forme d'aiguille caractéristique [144]. Les superplastifiants agissent dans ce cas comme un inhibiteur de la croissance cristalline [139]. Par contre, la pâte de ciment incompatible contient de fines aiguilles d'ettringite, lesquelles connectent les particules de ciment entre elles. La rugosité générée à la surface des grains de ciment va créer des frictions au sein du mélange, lesquelles seraient à l'origine de la perte de plasticité de la formulation.

Le recouplement des différents résultats fournis par cet ensemble de techniques d'analyse de la chimie du solide permet de reconstituer la chronologie des événements ayant

lieu au cours des quinze premières minutes de l'hydratation des pâtes de ciment. Cette description est tout d'abord réalisée pour une combinaison ciment/superplastifiant compatible, puis pour une combinaison ciment/superplastifiant incompatible.

– Combinaison compatible :

Un ciment contenant une phase aluminate renfermant moins de 40 % de C₃A orthorhombique est mélangé à de l'eau et du superplastifiant SP3. La phase aluminate réagit modérément avec l'eau et les sulfates de calcium pour former une quantité réduite d'ettringite en forme de petits cristaux massifs à la surface des grains. Les superplastifiants s'adsorbent à la surface des produits d'hydratation et gênent ainsi leur croissance, ce qui conduit à la formation de phases faiblement cristallisées. Les molécules de superplastifiant ne sont que faiblement incorporées dans les produits d'hydratation dont la formation est mesurée. Les polymères peuvent donc exercer leur pouvoir fluidifiant. La pâte de ciment ainsi obtenue ne présente qu'un très faible raidissement à 15 minutes d'hydratation.

– Combinaison incompatible :

Un ciment contenant une phase aluminate renfermant plus de 40 % de C₃A orthorhombique est mélangé à de l'eau et du superplastifiant SP3. La phase aluminate réagit vivement avec l'eau et les sulfates de calcium pour former une quantité importante d'ettringite en forme d'aiguilles, lesquelles diminuent la liberté de mouvement des grains de ciment. La formation des produits d'hydratation est soutenue et conduit à une forte incorporation des molécules d'adjuvant sous la forme d'une phase organominérale. Les polymères ne peuvent plus disperser les grains de ciment. La pâte de ciment ainsi obtenue présente un très fort raidissement.

Le cas d'incompatibilité étudié peut donc être attribué à une formation importante d'aiguilles d'ettringite bien cristallisées. La phase aluminate, lors de son hydratation en présence de sulfate de calcium, a produit directement de l'ettringite de repos. Il peut alors être supposé que la réactivité élevée de la phase aluminate a pour origine la variété orthorhombique du C₃A.

5.3. Conclusion

La caractérisation rhéologique et chimique des combinaisons ciment/superplastifiant compatibles et incompatibles, présentée dans ce chapitre, fournit de nombreuses informations sur les interactions entre les ciments et les superplastifiants, ainsi que sur les processus chimiques mis en jeu lors de l'apparition d'une incompatibilité. Les données les plus remarquables sont les suivantes :

– La structure moléculaire d'un superplastifiant de type polycarboxylate régit son pouvoir dispersant et peut être qualitativement déterminée par des essais rhéologiques appropriés. L'évolution du rapport E/C d'un mortier en fonction du dosage en superplastifiant pour une consistance équivalente est une mesure indirecte de l'adsorption et de l'encombrement stérique engendré par le polymère. D'une part, le dosage à partir duquel le superplastifiant est efficace indique sa capacité d'adsorption et donc sa densité de charges anioniques. Si un superplastifiant est efficace pour un faible dosage, son adsorption est forte et sa densité de charges anioniques est élevée. Par contre, si un certain dosage en superplastifiant est nécessaire avant de voir apparaître un effet fluidifiant, son adsorption est limitée et sa densité de charges anioniques est faible. D'autre part, si le superplastifiant permet une forte réduction du rapport E/C, alors l'encombrement stérique qu'il génère est

important et sa densité de chaînes secondaires est élevée. En revanche, si le superplastifiant donne lieu à une réduction limitée du rapport E/C, l'encombrement stérique qu'il crée est modéré et sa densité de chaînes secondaires est faible. L'évolution de la consistance d'un mortier superplastifié avec la durée de l'hydratation est une mesure indirecte et qualitative de la longueur des chaînes carbonées secondaires. Le maintien de l'ouvrabilité au cours du temps est révélateur de longues chaînes secondaires, alors qu'une perte de maniabilité est caractéristique de chaînes secondaires courtes. À partir de ces simples essais, la structure moléculaire schématique des superplastifiants utilisés a pu être dessinée.

– Les superplastifiants et les ions sulfate s'adsorbent de façon compétitive à la surface du C₃A. Un manque d'ions sulfate dans la phase aqueuse peut entraîner une adsorption massive du superplastifiant sur le C₃A et entraîner ainsi son recouvrement et sa neutralisation par les premiers hydrates formés. La quantité d'ions SO₄²⁻ doit donc être suffisante pour limiter l'adsorption des superplastifiants aux premiers instants de l'hydratation.

– Le rapport de la teneur en C₃A et de la quantité d'ions SO₄²⁻ conditionne l'ouvrabilité des pâtes de ciment au début de l'hydratation. Une quantité d'ions SO₄²⁻ adaptée à la teneur en C₃A conduit à la formation d'ettringite de gâchage, laquelle n'altère pas la fluidité des mélanges. Un excès d'ions SO₄²⁻ conduit à la cristallisation en baguettes du gypse secondaire et à une perte de plasticité de la pâte de ciment. La consistance peut, dans ce cas, être améliorée soit par la destruction des baguettes avec un nouveau malaxage du mélange, soit par une addition différée de superplastifiant si toutefois l'excès d'ions SO₄²⁻ n'est pas trop élevé. Enfin, un manque d'ions SO₄²⁻ doit être sévère pour mener à la précipitation de monosulfoaluminate ou de phases C-A-H. Les raidissements obtenus en présence de superplastifiant dans cette situation sont plutôt liés à l'adsorption compétitive.

– Lorsque la quantité d'ions SO₄²⁻ est adaptée à la teneur en C₃A et que, malgré cela, un raidissement est observé en présence de superplastifiant, l'incompatibilité est liée à la réactivité de la phase aluminate. Une phase aluminate modérément réactive produit de l'ettringite en forme de petits cristaux massifs, lesquels n'incorporent que peu de superplastifiant et ne modifient pas la plasticité. Par contre, une phase aluminate très réactive forme une grande quantité d'ettringite, laquelle peut renfermer des superplastifiants et cristallise en fines aiguilles. La plasticité de la suspension de ciment est alors fortement altérée. La présence dans la phase aluminate d'une teneur supérieure à 40 % de la variété orthorhombique est supposée être à l'origine de l'élévation de la réactivité.

Le système C₃A/SO₄²⁻/superplastifiant joue donc un rôle central dans les interactions entre le ciment et le superplastifiant au début de l'hydratation. Il apparaît alors intéressant de concentrer les recherches sur l'influence qu'exercent les superplastifiants de type polycarboxylate sur la formation de l'ettringite à partir de phase aluminate et de sulfate de calcium. Le chapitre 6 est consacré à cette étude.

Chapitre 6.

Formation de l'ettringite en présence de superplastifiant : disponibilité des ions sulfate et réactivité de la phase aluminate

L'étude rhéologique des pâtes et mortiers de ciment a mis en évidence le rôle de la teneur en C₃A et de la quantité d'ions SO₄²⁻ disponibles sur le processus d'adsorption des superplastifiants. L'adsorption compétitive des ions sulfate et des polymères peut en effet être à l'origine de variations rhéologiques.

L'étude chimique a révélé l'influence de l'ettringite sur l'ouvrabilité des pâtes de ciment. La réactivité de la phase aluminate conditionne la quantité et la microstructure de l'ettringite formée. L'influence de la variété cristalline du C₃A a été mise en évidence également.

Le système C₃A/SO₄²⁻ joue donc un rôle central dans les phénomènes de compatibilité et d'incompatibilité entre les ciments et les superplastifiants. Aussi, le chapitre 6 de ce travail traite de la formation de l'ettringite en présence de superplastifiant de type polycarboxylate. Cette étude se déroule en deux parties. La première considère l'influence des superplastifiants sur la solubilité des sulfates de calcium. La disponibilité des ions SO₄²⁻ dans une pâte de ciment superplastifiée peut ainsi être évaluée. La deuxième partie est consacrée à la réactivité de la phase aluminate. L'influence de la variété cristalline du C₃A sur la quantité et la microstructure de l'ettringite formée est examinée.

6.1. Influence des superplastifiants sur la solubilité des sulfates de calcium

Les superplastifiants et les ions sulfate s'adsorbent de façon compétitive sur les sites réactifs du C₃A. Ainsi, la quantité d'ions sulfate conditionne l'adsorption des superplastifiants et donc leur pouvoir dispersif. Une influence des superplastifiants sur la solubilité des sulfates de calcium pourrait perturber cet équilibre et provoquer des anomalies rhéologiques. Il est donc nécessaire d'évaluer la solubilité des sulfates de calcium en présence d'adjuvant.

Dans ce qui suit, les différents sulfates de calcium existant et leur solubilité sont d'abord présentés, puis le dosage gravimétrique des ions sulfate par le baryum en présence de superplastifiant est décrit. Ensuite, la solubilité des sulfates de calcium en présence d'adjuvant est déterminée et la cinétique de mise en solution des ions sulfate est évaluée. Enfin, les concentrations en ions SO₄²⁻ obtenues dans des solutions ajoutées sont comparées aux valeurs mesurées dans des suspensions de ciment.

6.1.1. Solubilité des différents sulfates de calcium

Les sulfates de calcium sont ajoutés au clinker afin de réguler la réaction intense d'hydratation de la phase aluminate. Il existe deux formes naturelles stables de sulfate de calcium : le sulfate de calcium dihydrate (CaSO₄.2H₂O) et le sulfate de calcium anhydre (CaSO₄). Le sulfate de calcium hémihydrate (CaSO₄.0,5H₂O) apparaît lors de la déshydratation partielle du dihydrate au cours du broyage du ciment. De l'anhydrite soluble, appelée anhydrite II, peut également être formée.

Les sulfates de calcium sont solubles dans l'eau. L'hémihydrate et l'anhydrite II présentent la plus grande solubilité. Le gypse secondaire précipite lorsque les concentrations en ions Ca²⁺ et SO₄²⁻ dépassent le produit de solubilité du dihydrate.

Tableau 35 : Solubilité à pH 7 des différents sulfates de calcium [145].

Sulfate de calcium	Solubilité (g/L)
dihydrate $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	2,1
hémihydrate $\text{CaSO}_4 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$	6,2 - 8,2
anhydrite naturel CaSO_4	2,7
anhydrite soluble CaSO_4	6,3

La solubilité des sulfates de calcium peut être déterminée expérimentalement en mesurant la concentration en ions SO_4^{2-} dans une solution saturée de sulfate de calcium.

6.1.2. Précipitation de BaSO_4 en présence de superplastifiant

Le dosage gravimétrique des ions sulfate dans une solution diluée de superplastifiant nécessite quelques précautions spécifiques. En effet, le précipité de sulfate de baryum formé dans ces conditions présente une coloration anormalement brunâtre par rapport à la couleur blanche de ce composé pur. Les superplastifiants utilisés étant de couleur brune, la coloration du précipité est liée à la présence de ces adjuvants dans le milieu réactionnel. Une telle observation n'aurait pas été possible en utilisant des superplastifiants incolores.

Les analyses conduites sur ce précipité sont présentées et les conclusions qui en découlent quant à l'origine physico-chimique de la coloration d'une part, et au traitement indispensable pour une quantification correcte de la concentration en sulfate d'autre part, sont expliquées.

6.1.2.1. Présence de superplastifiant entre les grains de précipité

Le sulfate de baryum pur, précipité dans l'eau distillée par exemple, est de couleur blanche. La coloration brunâtre observée en présence de superplastifiant peut donc être attribuée à une interaction entre le sulfate de baryum et les polymères organiques lors de la précipitation.

Le sulfate de baryum formé dans une solution de superplastifiant SP2 a été analysé par diffraction des rayons X et le diffractogramme obtenu est représenté en noir sur la figure 92 ci-dessous.

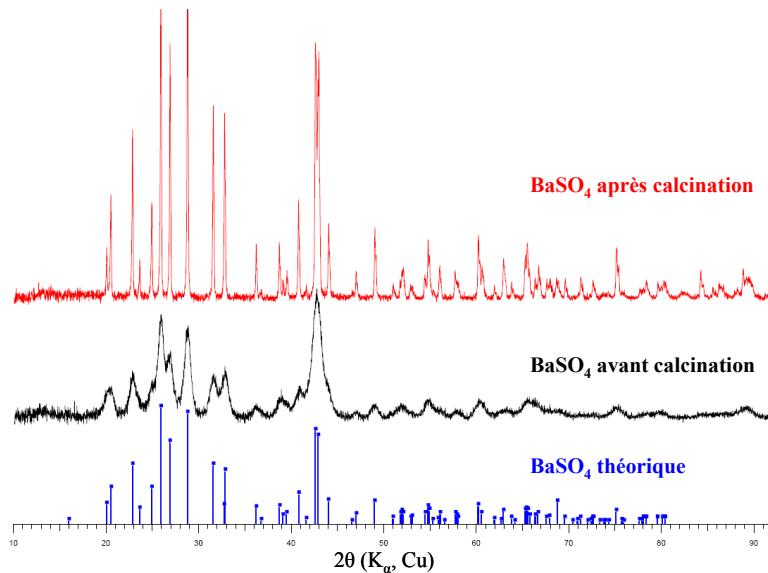


Figure 92 : Diffractogrammes du sulfate de baryum précipité en présence du superplastifiant SP2 avant et après une calcination à 800°C.

La comparaison de l'enregistrement au cliché de diffraction théorique de BaSO₄ confirme que le précipité n'est composé que de sulfate de baryum. Par contre, l'élargissement des pics de diffraction est le signe d'un produit de faible granulométrie. Cela est d'ailleurs remarquable lors du dosage. En effet, la filtration de la solution est délicate et la séparation du composé solide difficile en raison de la finesse des grains formés.

Ces observations laissent supposer que les polymères organiques s'adsorbent sur le sulfate de baryum lors de sa précipitation gênant ainsi sa croissance cristalline. Une fois le composé solide séparé, ces polymères persistent entre les grains du précipité et lui confèrent une coloration brune.

La détermination directe de la concentration en ions sulfate par la méthode gravimétrique est donc faussée dans ces conditions en raison de l'erreur apportée par la masse de superplastifiant. Il convient, par conséquent, d'éliminer les molécules d'adjuvant avant de peser le précipité.

6.1.2.2. Décomposition thermique du précipité

La présence de molécules d'adjuvant entre les grains du précipité ayant été vérifiée, le composé solide a ensuite été analysé par thermogravimétrie dans l'objectif d'éliminer le superplastifiant par calcination. Le sulfate de baryum étant stable dans la gamme de températures utilisées au cours de l'A.T.G., une détérioration du produit indispensable au dosage gravimétrique est écartée.

Les figures ci-dessous rassemblent les analyses gravimétriques couplées à des analyses enthalpiques différentielles menées, sous air, sur du sulfate de baryum précipité en présence de superplastifiant SP2 (figure 93) et SP3 (figure 94). Au cours de cette analyse, l'échantillon est progressivement chauffé de 20 à 1200°C.

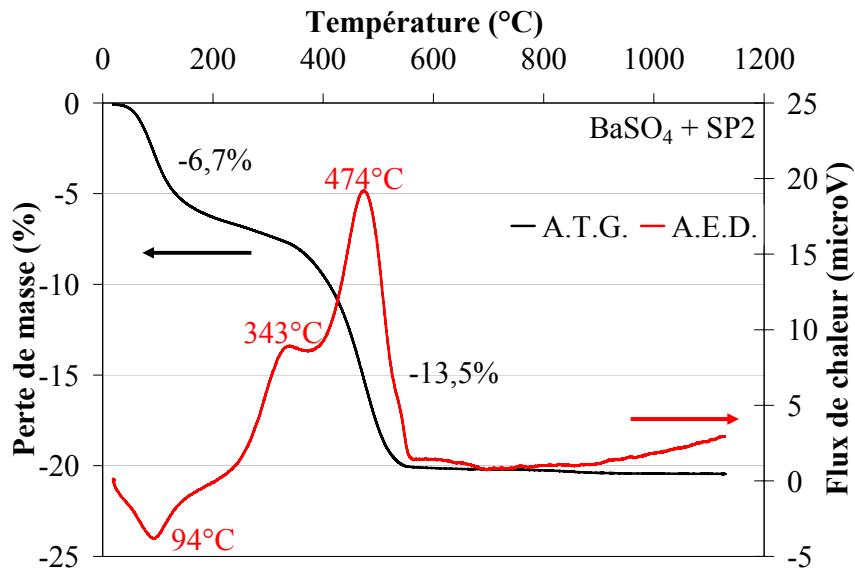


Figure 93 : Décomposition thermique du superplastifiant SP2 dans BaSO₄.

Les thermogrammes obtenus pour BaSO₄ + SP2 montrent trois processus au cours de la montée en température. Un premier pic exothermique est observé à 94°C et entraîne une perte de masse de 6,7 %. Il est attribué au départ de l'eau, car le précipité a été séché dans une étuve à 60°C. Deux pics endothermiques sont ensuite constatés à 343°C et 474°C, lesquels s'accompagnent d'une perte de masse totale de 13,5 %.

À partir de 600°C, la masse de l'échantillon n'évolue quasiment plus. Au cours de la calcination, le précipité a perdu 20,2 % de sa masse.

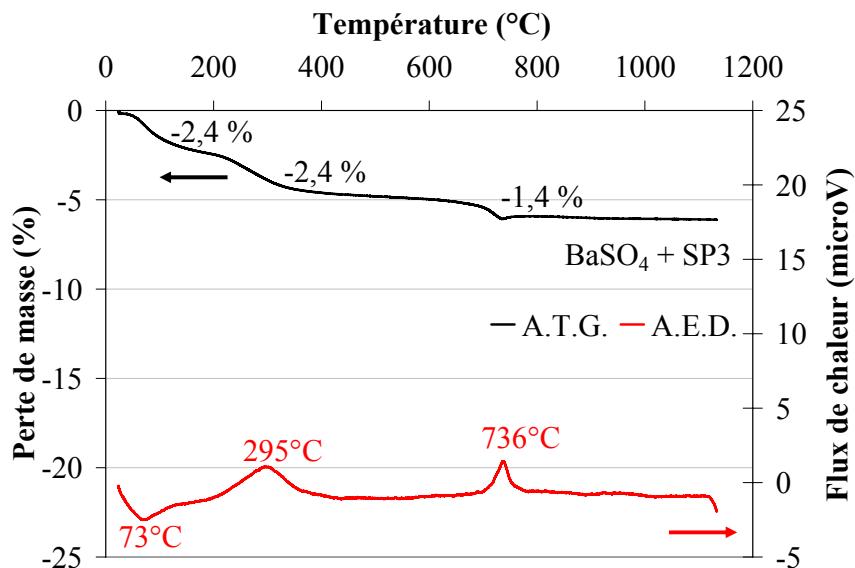


Figure 94 : Décomposition thermique du superplastifiant SP3 dans BaSO₄.

Les thermogrammes recueillis lors de l'analyse de BaSO₄ + SP3 présentent trois processus distincts. Un premier pic exothermique apparaît à 73°C, il correspond à la vaporisation de l'eau et provoque un départ de matière équivalent à 2,4 % de la masse de l'échantillon. Un deuxième pic, relatif à une réaction endothermique, est relevé à 295°C ; la perte de masse est ici encore de 2,4 %. Enfin, à 736°C, un processus endothermique entraîne une perte de masse de 1,4 %.

La masse de l'échantillon reste stable à partir de 800°C. La perte de masse consécutive au traitement thermique s'élève à 6,2 %.

La calcination du précipité de BaSO₄ contenant des superplastifiants conduit à la décomposition thermique des composés organiques. Le produit ainsi obtenu est donc composé de sulfate de baryum pur. Cela a été vérifié par D.R.X. ; le diffractogramme obtenu, en rouge sur la figure 92, confirme la pureté du composé.

Lors du dosage gravimétrique des ions sulfate en présence de superplastifiant, les précipités formés subissent une calcination entre 600°C et 800°C. Les molécules d'adjuvant présentes entre les grains de composés solides sont ainsi éliminées. Le sulfate de baryum retrouve alors sa couleur blanche et la détermination précise de la masse de précipité obtenue est possible. L'évaluation correcte de la solubilité des sulfates de calcium en présence de superplastifiant peut, de cette façon, être réalisée.

6.1.3. Solubilité des sulfates de calcium en présence de superplastifiant

La solubilité des sulfates de calcium est un paramètre important de l'équilibre de formation de l'ettringite. En effet, elle gouverne directement la quantité d'ions sulfate disponibles dans une pâte de ciment et, par conséquent, la nature des premiers produits de l'hydratation du ciment, lesquelles gouvernent l'ouvrabilité du mélange.

Sur cette base, il paraît donc intéressant d'étudier l'influence des superplastifiants sur la solubilité des sulfates de calcium. Les mesures obtenues pour différents sulfates de calcium dans l'eau distillée, ainsi que dans plusieurs solutions de superplastifiant, sont tout d'abord présentées. Les différences observées selon la nature du sulfate de calcium et selon le type et la quantité de superplastifiant sont ensuite commentées. Enfin, un mécanisme expliquant les résultats est proposé.

6.1.3.1. Résultats expérimentaux

Les mesures de solubilité ont été réalisées avec des sulfates de calcium purs d'origine commerciale. Les deux composés étudiés sont le sulfate de calcium dihydrate, CaSO₄.2H₂O (Riedel - de Haën, 99 %), et le sulfate de calcium anhydre, CaSO₄ (Alfa Aesar, 99 %). Dans un premier temps, la solubilité a été évaluée dans l'eau distillée, puis, dans un deuxième temps, dans des solutions diluées de superplastifiant SP2 et SP3. Ces solutions ont été préparées en se plaçant dans le cas d'une pâte de ciment présentant un rapport E/C égal à 0,3 et une teneur en superplastifiant de 0,8 % et 1,2 % relativement à la masse de ciment. Les rapports SP/E des solutions ainsi obtenues s'élèvent à 2,7 % et 4,0 % respectivement. La concentration des ions sulfate a été déterminée dans ces différents mélanges réactionnels à pH 7.

Les solubilités molaires et massiques, en milieu neutre, déterminées pour le sulfate de calcium dihydrate sont présentées dans le tableau 36, celles concernant le sulfate de calcium anhydre sont rassemblées dans le tableau 37.

Tableau 36 : Solubilités molaire et massique de $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ en solution aqueuse et dans différentes solutions de superplastifiant (pH 7, 20°C).

Solvant	H_2O	2,7 % de SP2	4 % de SP2	2,7% de SP3
Solubilité molaire (mol.L^{-1})	$1,46 \cdot 10^{-2}$	$2,75 \cdot 10^{-2}$	$3,12 \cdot 10^{-2}$	$2,18 \cdot 10^{-2}$
Solubilité massique (g.L^{-1})	2,51	4,73	5,37	3,75

Tableau 37 : Solubilités molaire et massique de CaSO_4 en solution aqueuse et dans différentes solutions d'adjuvant (pH 7, 20°C).

Solvant	H_2O	2,7 % de SP2	2,7% de SP3
Solubilité molaire (mol.L^{-1})	$2,17 \cdot 10^{-2}$	$2,81 \cdot 10^{-2}$	$2,65 \cdot 10^{-2}$
Solubilité massique (g.L^{-1})	2,95	3,82	3,60

6.1.3.2. Influence du type de sulfate de calcium

Comme il a été décrit dans le paragraphe 6.1.1, les sulfates de calcium présentent des solubilités dans l'eau différentes selon leur nature. Les solubilités observées dans deux solutions de superplastifiant sont présentées graphiquement figure 95. Elles sont comparées selon qu'il s'agit de sulfate de calcium dihydrate ou anhydre.

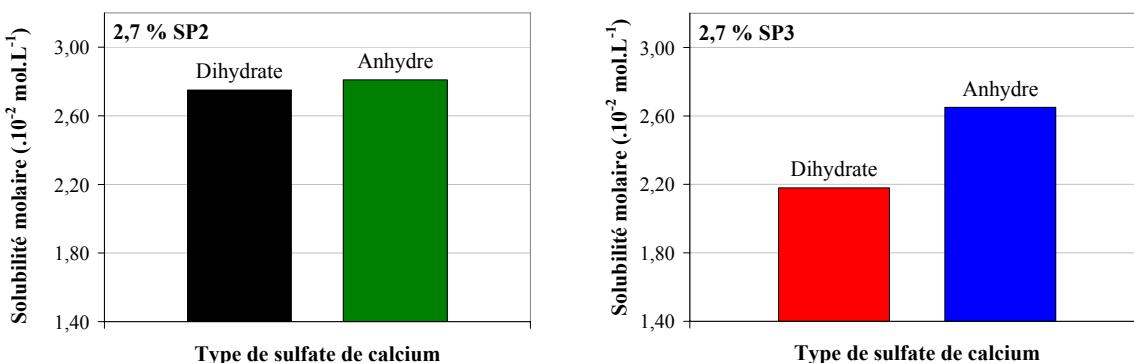


Figure 95 : Influence de la nature des sulfates de calcium sur la solubilité dans des solutions de superplastifiant SP2 (droite) et SP3 (gauche).

Dans les deux solutions de superplastifiant, le sulfate de calcium anhydre présente une solubilité supérieure à celle du sulfate de calcium dihydrate. Cette différence est toutefois plus marquée dans la solution de superplastifiant SP3. En effet, en présence de 2,7 % de superplastifiant SP3, la solubilité molaire de l'anhydrite est supérieure de 22 % à celle du gypse, alors que dans une même solution de superplastifiant SP2, cet écart n'est que de 2 %.

La solubilité des sulfates de calcium en présence de superplastifiant dépend de la nature de ces composés minéraux. Par conséquent, dans une pâte de ciment superplastifiée, le choix du superplastifiant doit prendre en compte la façon dont la solubilité de la source de sulfate évolue en présence de l'adjvant.

6.1.3.3. Influence du superplastifiant

La solubilité des sulfates de calcium, en milieu neutre, est ici étudiée en fonction du superplastifiant. Dans un premier temps, l'influence du type de superplastifiant est considérée. Dans un deuxième temps, l'effet de la quantité de superplastifiant présente dans la phase aqueuse est examiné.

– *Comparaison des superplastifiants*

La figure 96, ci-dessous, comporte les solubilités molaires de $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ et de CaSO_4 mesurées dans l'eau distillée et dans des solutions comportant 2,7 % de superplastifiant SP2 et SP3.

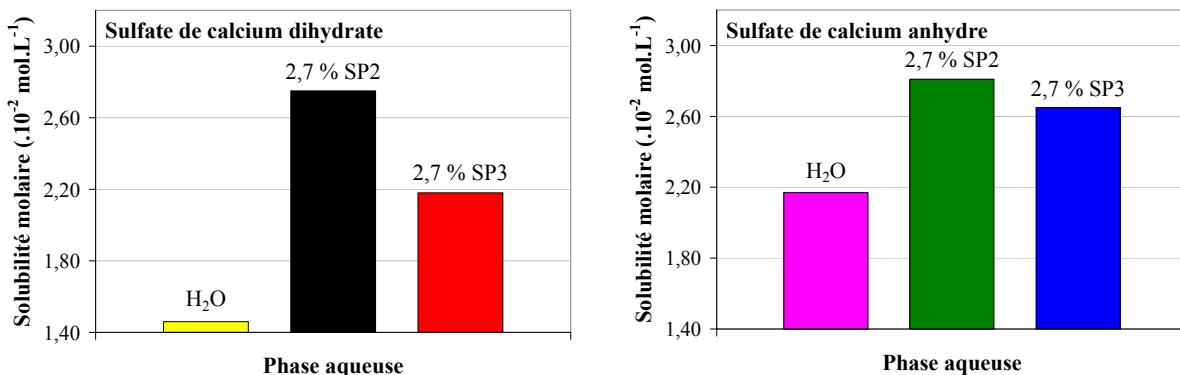


Figure 96 : Influence de la phase aqueuse sur la solubilité du sulfate de calcium dihydrate (droite) et du sulfate de calcium anhydre (gauche).

La présence de superplastifiant dans la phase aqueuse entraîne une augmentation de la solubilité des sulfates de calcium. Cependant, l'intensité de cet effet diffère en fonction du superplastifiant utilisé. Le superplastifiant SP2 augmente la solubilité de $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ et CaSO_4 de 88 % et de 29 % respectivement par rapport aux valeurs mesurées dans l'eau distillée. Les hausses relevées lors de l'utilisation du superplastifiant SP3 sont égales à 49 % pour le gypse et à 22 % pour l'anhydrite.

Le superplastifiant SP2 exerce donc une action plus importante sur la solubilité des sulfates de calcium que le superplastifiant SP3. Cet adjvant montre, par ailleurs, un effet équivalent sur les deux sulfates de calcium.

Sur la base de ces observations réalisées en milieu neutre, il est légitime de supposer qu'un superplastifiant entrant dans la préparation d'un mélange cimentaire conduit à une augmentation de la solubilité de la source de sulfate. L'intensité de l'élévation de la quantité d'ions sulfate dissous peut cependant varier selon le superplastifiant utilisé.

– *Influence du dosage*

La solubilité du sulfate de calcium dihydrate a été mesurée dans deux solutions adjuantées contenant 2,7 % et 4,0 % de superplastifiant SP2. Les résultats sont portés sur la figure 97 avec la valeur de solubilité dans l'eau distillée.

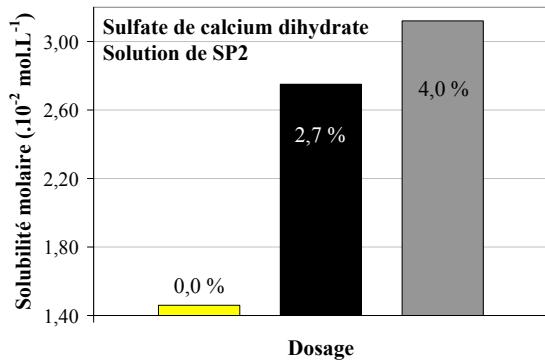


Figure 97 : Influence du dosage en superplastifiant SP2 sur la solubilité du sulfate de calcium dihydrate.

Les résultats obtenus indiquent que la solubilité du gypse augmente avec le dosage en superplastifiant SP2. En comparaison avec la valeur dans l'eau distillée, la solubilité augmente de 88 % en présence de 2,7 % de superplastifiant SP2 et de 114 % dans une solution à 4,0 %. L'intensité de l'augmentation s'atténuant entre 2,7 et 4,0 % de superplastifiant, une tendance à la saturation peut donc être supposée.

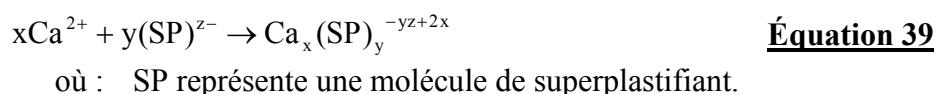
La présence du superplastifiant SP2 engendre une augmentation de la solubilité du gypse d'autant plus importante que la phase aqueuse est riche en polymères organiques. Plus ces polyélectrolytes sont nombreux, plus la concentration en ions sulfate en solution est élevée.

Les superplastifiants de type polycarboxylate provoquent une augmentation de la solubilité des sulfates de calcium. Cela se traduit par une augmentation de la concentration des espèces ioniques dans la phase aqueuse. De plus, cette influence est plus forte lorsque le nombre de polymères organiques augmente. Il est connu que les superplastifiants exercent un effet retardateur sur l'hydratation du ciment pour des dosages élevés. Le retard de prise peut être expliqué par la stabilisation des espèces ioniques sous leur forme dissoute. La précipitation des hydrates est ainsi retardée. La complexation des ions Ca^{2+} par les fonctions $-\text{COO}^-$ des polymères anioniques constitue une explication plausible de l'augmentation de la solubilité des sulfates de calcium en présence de superplastifiant.

6.1.3.4. Complexation des ions Ca^{2+} par les groupements COO^-

L'effet des superplastifiants sur la solubilité des sulfates de calcium peut s'expliquer par une interaction spécifique entre les polymères organiques et les ions Ca^{2+} . Il s'agit de la complexation des ions Ca^{2+} par les molécules de superplastifiant.

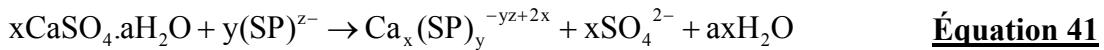
Un superplastifiant de type polycarboxylate est représenté par une molécule en forme de « peigne » constituée de chaînes secondaires d'oxyde de polyéthylènes et d'une chaîne principale portant des groupements anioniques COO^- à intervalles réguliers. Les doublets électroniques portés par le polymère vont pouvoir interagir avec les lacunes électroniques des ions Ca^{2+} et former ainsi une liaison de coordination donnant naissance à un ion complexe stable en solution aqueuse [146]. Une représentation de la réaction de complexation est donnée par l'équation 39.



Cette équation est caractérisée par une constante de formation β , laquelle est définie par l'équation 40 :

$$\beta = \frac{[\text{Ca}_x(\text{SP})_y]^{-yz+2x}}{[\text{Ca}^{2+}]^x \cdot [(\text{SP})^{z-}]^y} \quad \underline{\text{Équation 40}}$$

Lors de la dissolution des sulfates de calcium dans une solution de superplastifiant, le processus de complexation interagit avec celui de solubilisation et conduit à l'équilibre représenté par l'équation 41 :



Cet équilibre est caractérisé par une constante de solubilité apparente $K_{S_{\text{app}}}$ défini par l'équation 42 :

$$K_{S_{\text{app}}} = \frac{[\text{Ca}_x(\text{SP})_y]^{-yz+2x} [\text{SO}_4^{2-}]^x [\text{H}_2\text{O}]^a}{[(\text{SP})^{z-}]^y} = \beta \cdot K_s^x \quad \underline{\text{Équation 42}}$$

où : K_s est la constante de solubilité de $\text{CaSO}_4 \cdot a\text{H}_2\text{O}$.

D'après les résultats obtenus précédemment, la solubilité apparente des sulfates de calcium dans les solutions de superplastifiant est supérieure à celle dans l'eau distillée. La constante de formation β du complexe est ainsi supérieure à 1 et est favorable à la formation du complexe.

Un tel phénomène a été observé par différents auteurs. Aïtcin et al. [17] ont montré par des mesures de conductimétrie en solution agitée que l'addition de superplastifiant augmente la solubilité des sulfates de calcium. Uchikawa et al. [146] ont, quant à eux, mis en évidence la formation d'un complexe chélatant du calcium par les superplastifiants de type polycarboxylate. Une représentation schématique de ce composé de coordination est donnée figure 98.

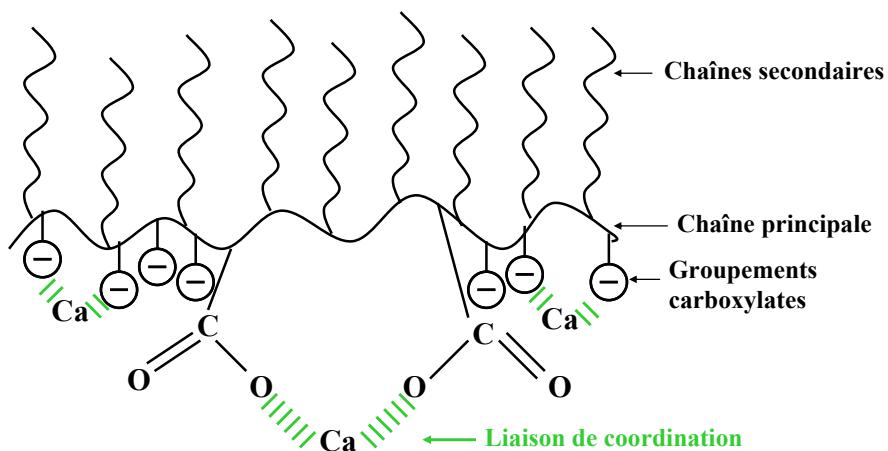


Figure 98 : Représentation schématique du complexe chélatant du calcium par un polycarboxylate.

En quelque sorte, les ions calcium, en se liant avec les polymères, ne sont plus en équilibre avec le sulfate de calcium solide, lequel se dissout à nouveau pour retrouver les conditions d'équilibre et c'est ainsi que la solubilité augmente.

6.1.4. Cinétique de solubilisation des sulfates de calcium en présence de superplastifiant

Les superplastifiants augmentent la solubilité des sulfates de calcium et élèvent ainsi la concentration en ions sulfate dans la phase aqueuse. Ces polymères organiques sont en mesure d'agir également sur la vitesse de dissolution des sulfates de calcium. Afin d'étudier cette interaction spécifique, la cinétique de solubilisation du gypse est mesurée dans l'eau distillée et dans deux solutions diluées de superplastifiant. La phase solide présente dans le mélange réactionnel est analysée par thermogravimétrie pour caractériser la présence éventuelle de superplastifiant.

6.1.4.1. Vitesse de dissolution de $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

Le sulfate de calcium dihydrate est dissout dans l'eau distillée et dans des solutions de 2,7 % de superplastifiant SP2 et SP3 à pH neutre. La concentration en ions sulfate est mesurée à 1, 5, 10, 15, 20 et 25 minutes, le mélange de $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ à la phase aqueuse étant pris comme origine du temps. Les valeurs obtenues sont représentées graphiquement sur la figure 99.

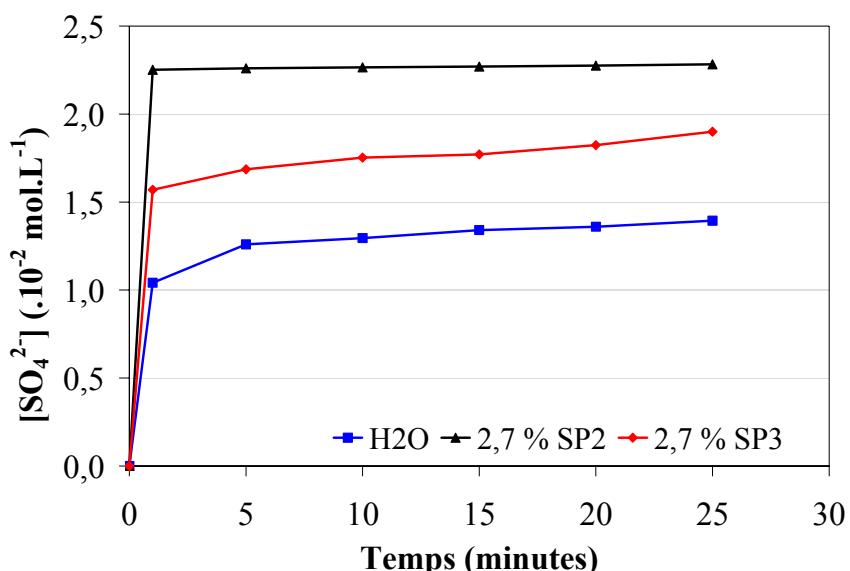


Figure 99 : Vitesse de solubilisation du sulfate de calcium dihydrate dans l'eau distillée et dans des solutions diluées de superplastifiant SP2 et SP3.

La solubilisation des sulfates de calcium est un processus rapide. En effet, après une minute de mise en solution, la majorité des ions sulfate pouvant être dissous sont passés en solution.

6.1.4.2. Adsorption des superplastifiants sur les sulfates de calcium

La phase solide en équilibre avec la phase aqueuse lors des mesures de solubilité du sulfate de calcium dihydrate en présence de superplastifiant est examinée à l'aide de l'analyse thermique. Les thermogrammes A.T.G. et A.E.D. sont présentés ci-dessous. La figure 100 concerne la phase solide en équilibre avec une solution de SP2 et la figure 101 est relative à la phase solide en équilibre avec une solution de SP3.

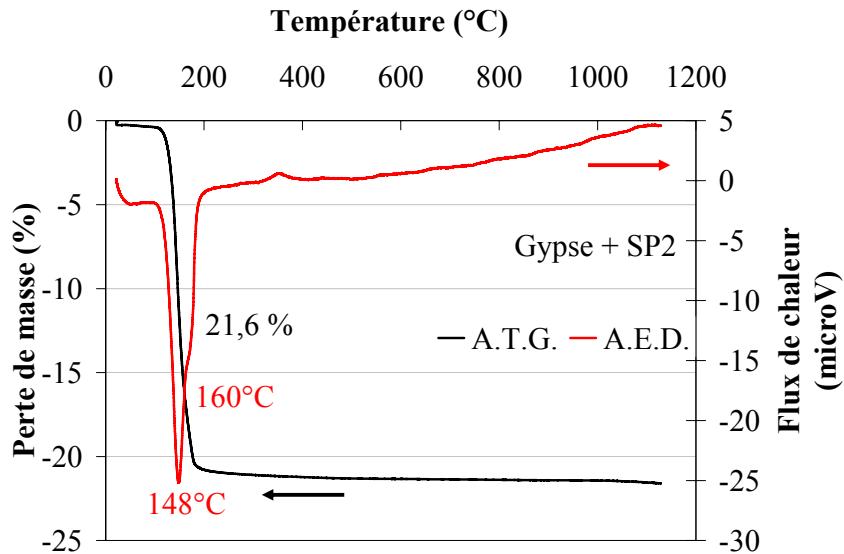


Figure 100 : Décomposition thermique du gypse dissout en présence du superplastifiant SP2.

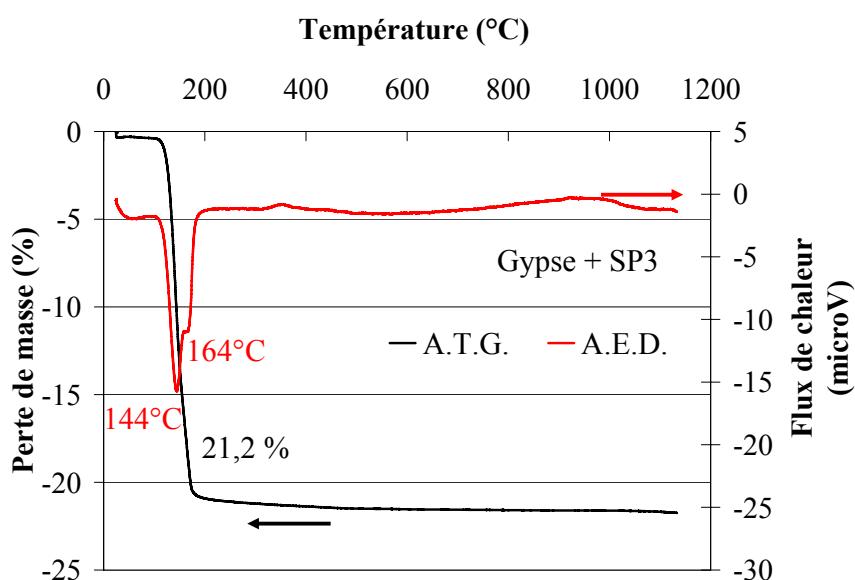


Figure 101 : Décomposition thermique du gypse dissout en présence du superplastifiant SP3.

Les thermogrammes présentent une allure similaire quelque soit le superplastifiant. Dans les deux cas, un pic exothermique se manifeste d'abord, à 148°C sur la figure 100 et à 144°C sur la Figure 101. Il accompagne la transformation de $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ en $\text{CaSO}_4 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$. Ensuite, un épaulement apparaît à 160°C sur la Figure 100 et à 164°C sur la figure 101. Ce dégagement de chaleur est produit par la déshydratation de $\text{CaSO}_4 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$ en CaSO_4 .

Les pertes de masse relevées sont égales à 21,6 % pour le gypse en présence de SP2 et à 21,2 % pour le gypse en présence de SP3. Elles correspondent à la teneur massique en H_2O dans $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, laquelle est théoriquement de 20,9 %.

Aucune perte de masse supplémentaire n'est observée. Cela exclut l'adsorption massive de polymères organiques sur le sulfate de calcium dihydrate, laquelle pourrait être à l'origine d'un ralentissement du passage en solution des ions sulfate.

Les superplastifiants agissent sur la solubilité du sulfate de calcium dihydrate en milieu neutre. La présence des polymères anioniques augmente la concentration en ions sulfate dans la phase aqueuse, mais retarde la saturation de la solution. L'adsorption des molécules organiques sur les grains de gypse ne peut être mise en cause dans ce phénomène.

6.1.5. Concentration en ions sulfate dans la phase aqueuse de pâtes de ciment

Des mesures de concentration en ions sulfate dans la phase aqueuse de pâtes de ciment ont été réalisées afin de contrôler si les tendances observées en solution aqueuse agitée étaient retrouvées dans des suspensions de ciment.

Ces essais ont été menés sur un ciment CEM I contenant un mélange de sulfate de calcium dihydrate et anhydre. Les suspensions étudiées ont un rapport E/C égale à 20 et le pH de la phase aqueuse est basique. Le cas échéant, la teneur en superplastifiant SP3 est de 0,8 % par rapport à la masse de ciment. Les suspensions sont mélangées pendant dix minutes dans un bêcher avec un agitateur magnétique puis filtrées en vue d'analyser la phase aqueuse. Les concentrations en ions sulfate sont déterminées par gravimétrie et sont présentées figure 102.

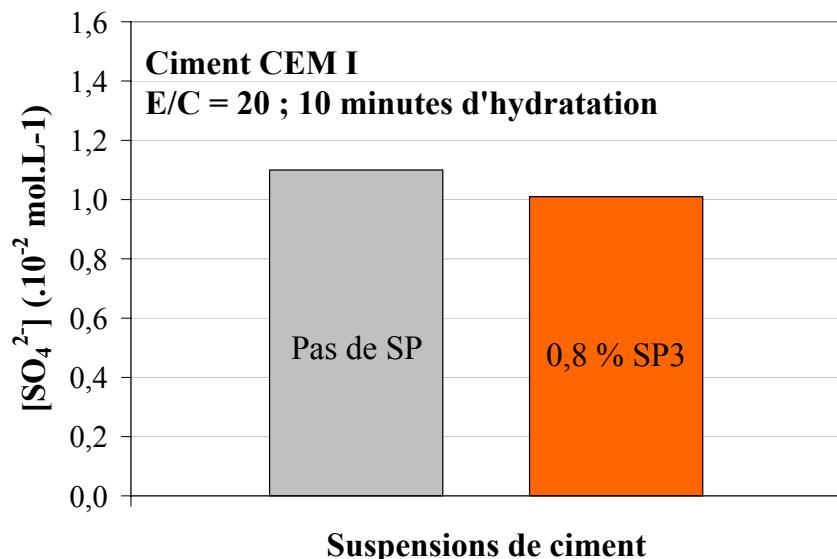


Figure 102 : Concentration en SO_4^{2-} dans la phase aqueuse de pâtes de ciment.

Les concentrations en ions sulfate dans la phase aqueuse des pâtes de ciment s'élèvent à $1,1 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$ en l'absence de superplastifiant et à $1,01 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$ en présence de 0,8 % de superplastifiant. Ces résultats semblent, par conséquent, contredire les tendances observées précédemment en ce qui concerne la solubilité des sulfates de calcium.

Une explication peut provenir des conditions expérimentales qui diffèrent entre les mesures. D'après Prince et al. [50], dans une solution agitée, la vitesse de dissolution est principalement contrôlée par les espèces minérales et leurs surfaces spécifiques. Alors que dans une pâte de ciment, la vitesse de diffusion des ions peut devenir un facteur limitant si une barrière diffusionnelle constituée de produits d'hydratation est formée à la surface des réactifs.

D'autre part, les concentrations molaires en sulfate mesurées dans les suspensions de ciment sont plus faibles que celles rencontrées en solution aqueuse, et cela avec ou sans superplastifiant. Ici encore, la différence de milieu réactionnel est à l'origine du phénomène.

Les ions sulfate présents dans l'eau interstitielle d'une pâte de ciment entrent dans la formation de certains produits d'hydratation, notamment l'ettringite et le gypse recristallisé. Leur concentration n'est donc plus uniquement gouvernée par les constantes de solubilité des sulfates de calcium mais également par celles des hydrates. Les produits d'hydratation étant moins solubles que les sulfates de calcium, la concentration en ions sulfate dans l'eau interstitielle est donc plus faible.

Les sulfates de calcium se dissolvent dans l'eau des pores et libèrent ainsi des ions SO_4^{2-} , lesquels régulent la forte réactivité du C_3A . En présence de superplastifiant, la concentration en ions SO_4^{2-} peut être évaluée par précipitation du sulfate de baryum et élimination des polymères présent entre les grains par calcination du précipité entre 600 et 800°C. La solubilité des sulfates de calcium en présence de superplastifiant, à pH 7, a ainsi été évaluée. La présence des polymères organiques augmente la solubilité des sulfates de calcium. Le superplastifiant SP2 a, sur ce paramètre, une action plus marquée que le superplastifiant SP3. Une augmentation du dosage en superplastifiant entraîne une augmentation consécutive de la solubilité, avec cependant une légère tendance à la saturation. L'augmentation de la solubilité des sulfates de calcium par les polycarboxylates peut être justifiée par la formation de complexes chélatants du calcium par les fonctions $-\text{COO}^-$ des polymères. La cinétique de mise en solution des ions sulfate n'est que peu influencée par les superplastifiants. Aucun ralentissement de la dissolution des sulfates de calcium n'a été constaté. La solubilisation des sulfates de calcium est un processus rapide avec ou sans superplastifiants. Enfin, les concentrations en ions SO_4^{2-} dans des suspensions de ciment basiques sont inférieures à celles mesurées dans des solutions agitées. Un nivelingement des concentrations en sulfate par rapport aux constantes de solubilité des hydrates peut expliquer ce phénomène.

6.2. Réactivité des phases aluminales

Les cas d'incompatibilité étudiés dans le chapitre 5 ont mis en évidence la présence d'une teneur en C_3A orthorhombique supérieure à 40 % dans la phase aluminate des ciments considérés. L'influence de la variété cristalline du C_3A sur la réactivité de la phase aluminate est, par conséquent, étudiée.

Dans un premier temps, la synthèse des phases aluminales est réalisée. Ces trois phases consistent en une phase aluminate cubique, une phase aluminate orthorhombique et une phase aluminate cubique et orthorhombique. Dans un deuxième temps, la composition minéralogique de ces phases cristallines est déterminée par analyse Rietveld. Enfin, les trois phases aluminales sont hydratées séparément en présence ou non de superplastifiant et l'impact de la variété cristalline orthorhombique sur la réactivité de la phase aluminate est commenté.

6.2.1. Synthèse des différentes variétés cristallines du C_3A

De l'oxyde d'aluminium Al_2O_3 (Riedel-de-Haën, 98%), du carbonate de calcium précipité CaCO_3 (Prolabo, 99%) et du carbonate de sodium Na_2CO_3 sont utilisés pour la préparation des différentes phases aluminales.

La synthèse de la phase aluminate cubique est réalisée à partir de carbonate de calcium CaCO_3 et d'alumine Al_2O_3 introduits dans les proportions stœchiométriques, selon l'équation 43, soient respectivement 74,65 % et 25,35 % en masse.

**Équation 43**

Les poudres sont intimement mélangées par un agitateur type « Turbula » pendant 12 heures. Le mélange pulvérulent est compacté sous forme de pastilles cylindriques, d'environ 10 mm de diamètre et 15 mm de hauteur, et chauffé dans un creuset en platine pendant une heure à 1350 °C. Comme il apparaît sur la figure 103, trois traitements thermiques d'une heure sont nécessaires pour éliminer la phase C_{12}A_7 ($\text{Ca}_{12}\text{Al}_{14}\text{O}_{33}$) parasite et assurer une bonne homogénéité du matériau. Entre chaque recuit, le composé est finement broyé dans un mortier en agate et à nouveau pastillé. Le produit obtenu est enfin stocké à température ambiante dans des flacons étanches en verre.

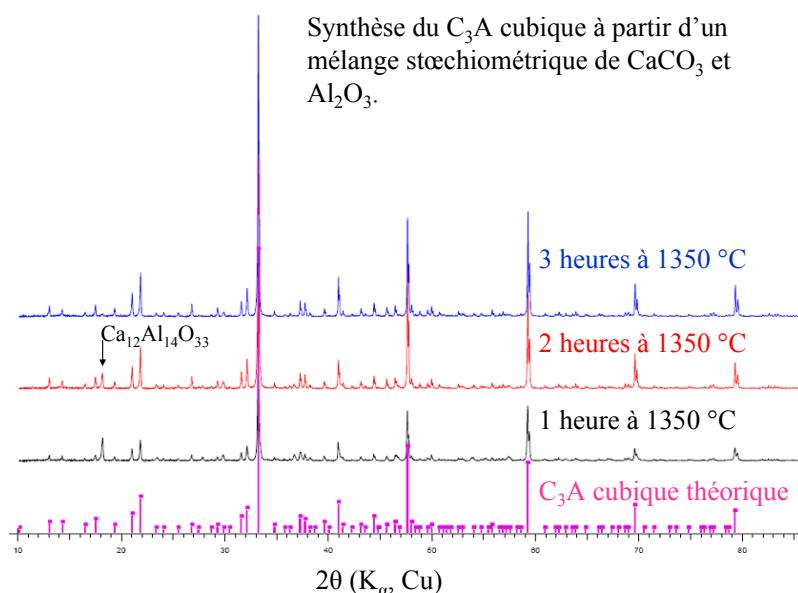
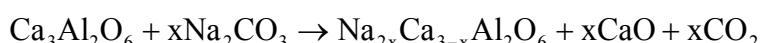


Figure 103 : Diffractogrammes des produits obtenus au cours de la synthèse du C_3A cubique.

La synthèse de la phase aluminate orthorhombique est réalisée selon un mode opératoire similaire à la synthèse de la phase cubique à partir d'un mélange de C_3A cubique et une quantité de Na_2CO_3 variables selon que l'on souhaite conserver ou non une fraction de phase aluminate cubique dans le produit final. La réaction mise en jeu est décrite par l'équation 44.

**Équation 44**

La structure cristalline du C_3A varie selon la teneur massique en oxyde de sodium Na_2O inséré dans le réseau :

- Jusqu'à 1,9 % de Na_2O , le réseau reste cubique et le paramètre a décroît de 15,262 à 15,246 Å.
- De 1,9 à 3,7 % de Na_2O , les diffractogrammes sont ceux d'un mélange de la phase cubique et d'une phase orthorhombique (notée O_{I}). La phase la plus riche en alcalin est la phase O_{I} .
- De 3,7 à 4,6 % de Na_2O , le réseau cristallin est uniquement orthorhombique.
- De 4,6 à 5,7 % de Na_2O , le réseau est orthorhombique mais différent du précédent, il est noté O_{II} .

– Au-delà de 5,7 % de Na₂O, la limite de solubilité est atteinte, les paramètres de maille ne varient plus en fonction de l'addition en Na₂O [40].

Une première synthèse a été réalisée à partir d'un mélange de 93 % en masse de C₃A cubique et de 7 % de Na₂CO₃. Une fois compacté, le mélange est chauffé pendant 15 minutes à 1350°C. Le temps de chauffage doit en effet être limité en raison de la volatilisation des composés alcalins à haute température comme le montre la figure 104.

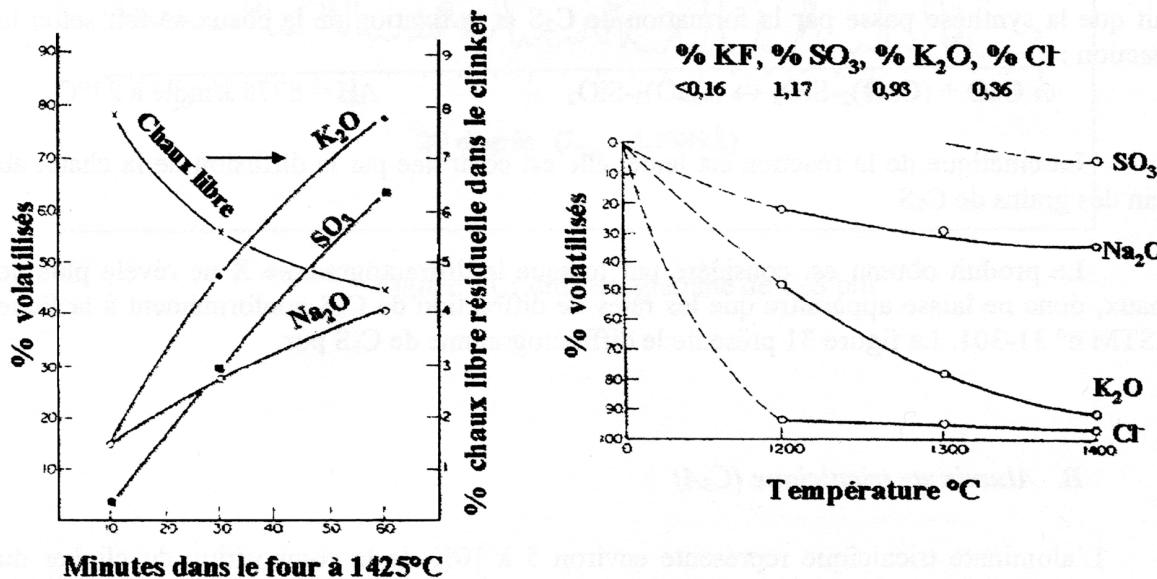


Figure 104 : Volatilisation à 1425°C des alcalins en fonction du temps (gauche), volatilisation des alcalins pendant 30 minutes en fonction de la température (droite), d'après [147].

En tenant compte d'une volatilisation d'environ 10 % de Na₂O au cours du traitement thermique, le produit préparé correspond au C₃A dopé à environ 3,8 % de Na₂O. Dans ces conditions, la phase aluminate cristallise uniquement dans le réseau orthorhombique.

Enfin, une synthèse a été menée à partir d'un mélange de 95 % en masse de C₃A cubique et de 5 % de Na₂CO₃. Après un traitement thermique de 1350°C pendant 15 minutes, lequel entraîne une perte de 10 % de l'oxyde de sodium, le composé obtenu est le C₃A dopé à environ 2,7 % de Na₂O. Ce produit est un mélange de phase cubique et de phase orthorhombique.

6.2.2. Composition des phases aluminales de synthèse

Les phases aluminales synthétisées selon le mode opératoire décrit auparavant sont analysées par D.R.X. et leurs compositions minéralogiques sont calculées par le logiciel FullProf [125] selon la méthode Rietveld. Les diffractogrammes enregistrés sur poudre et ceux calculés sont présentés pour chacune des phases. Les teneurs massiques des différents composés ainsi que les paramètres de maille sont également fournis dans le tableau 38, le tableau 39 et le tableau 40. Les facteurs de confiance R_{Bragg} et R_F sont aussi indiqués. Il s'agit de paramètres statistiques qui mesurent l'accord entre le diffractogramme calculé et le diffractogramme mesuré. Plus leurs valeurs sont faibles, plus l'accord entre le calcul et la mesure est satisfaisant. Le facteur R_{Bragg} est relatif aux intensités et le facteur R_F aux facteurs de structure.

La figure 105 présente les diffractogrammes relatifs à la phase aluminate cubique. Les données calculées pour cette phase sont inscrites dans le tableau 38.

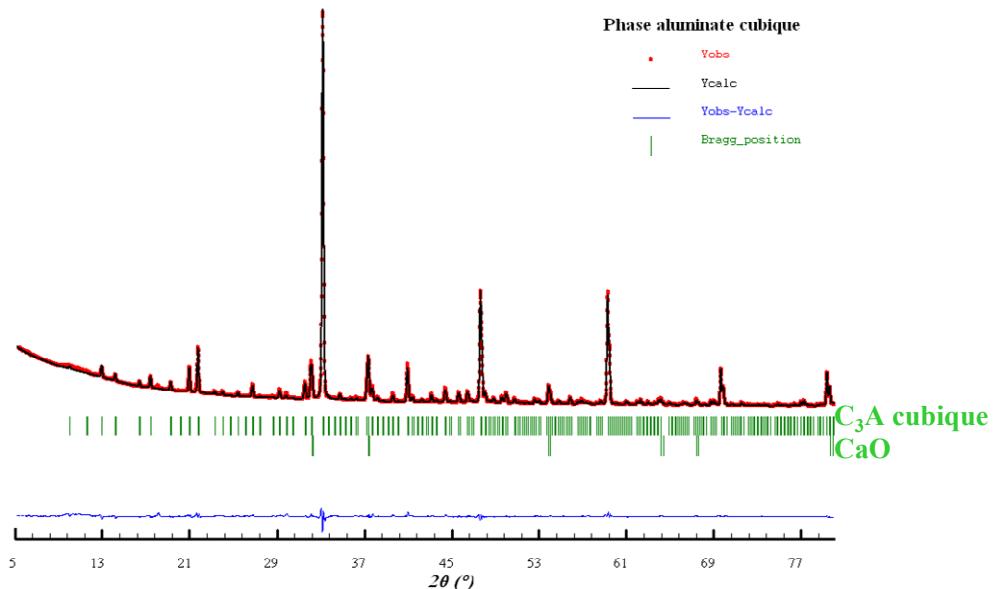


Figure 105 : Diffractogrammes mesuré et calculé de la phase aluminate cubique.

Tableau 38 : Fractions massiques et paramètres de maille des composés présents dans la phase aluminate cubique.

Phase	C_3A cubique	CaO
Fraction massique (%)	91,9	8,1
Symétrie	Cubique	Cubique
Paramètres de maille	$a = 15,259 \text{ \AA}$	$a = 4,809 \text{ \AA}$
R_{Bragg}	7,2	3,0
R_F	6,6	4,6

Les diffractogrammes de la phase aluminate orthorhombique sont représentés figure 106 et le tableau 39 rassemble les données obtenues par analyse Rietveld.

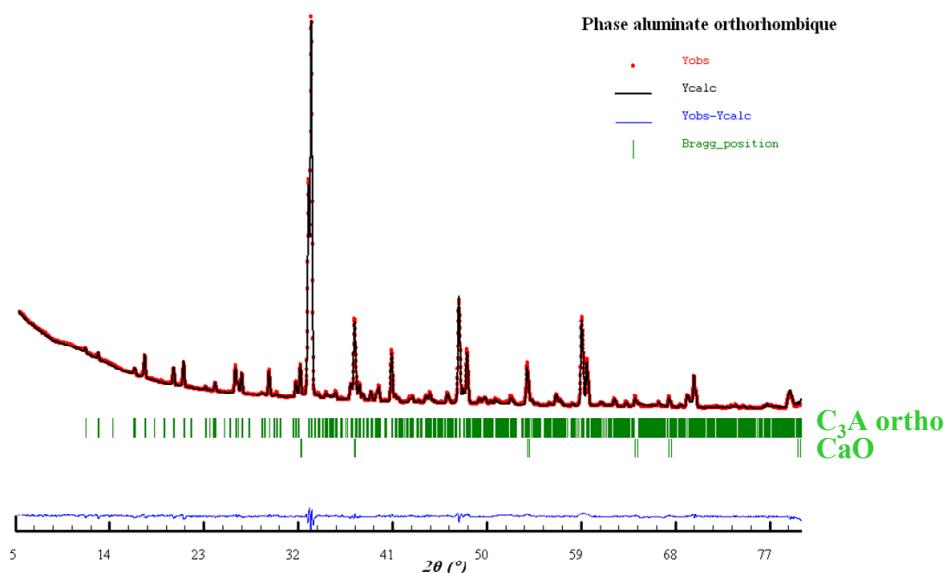


Figure 106 : Diffractogrammes mesuré et calculé de la phase aluminate orthorhombique.

Tableau 39 : Fractions massiques et paramètres de maille des composés présents dans la phase aluminate orthorhombique.

Phase	C ₃ A orthorhombique	CaO
Fraction massique (%)	81,1	18,9
Symétrie	Orthorhombique	Cubique
Paramètres de maille	a = 10,863 Å b = 10,846 Å c = 15,121 Å	a = 4,810 Å
R _{Bragg}	6,6	5,4
R _F	8,0	12,2

Enfin, les diffractogrammes se rapportant à la phase aluminate cubique et orthorhombique sont donnés à la figure 107. Les données trouvées dans le cas de ce composé sont regroupées dans le tableau 40.

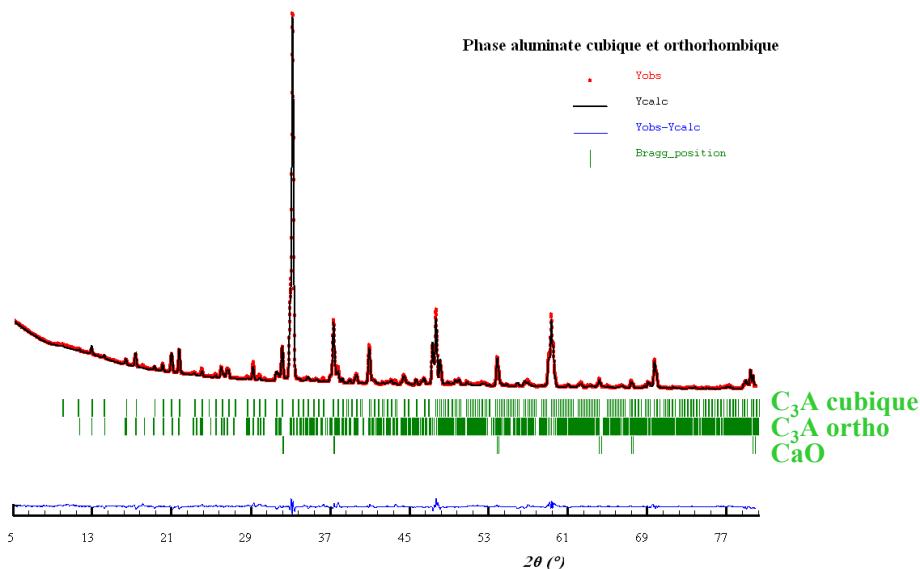


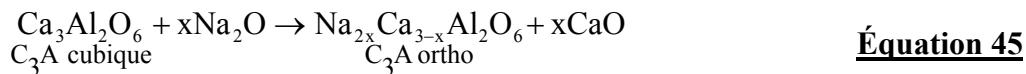
Figure 107 : Diffractogrammes mesurés et calculés de la phase aluminate cubique et orthorhombique.

Tableau 40 : Fractions massiques et paramètres de maille des composés présents dans la phase aluminate cubique et orthorhombique.

Phase	C ₃ A cubique	C ₃ A orthorhombique	CaO
Fraction massique (%)	57,1	30,8	12,1
Symétrie	C cubique	Orthorhombique	C cubique
Paramètres de maille	a = 15,245 Å	a = 10,865 Å b = 10,837 Å c = 15,116 Å	a = 4,809 Å
R _{Bragg}	9,8	9,0	2,5
R _F	9,4	8,8	5,0

Les trois phases aluminate synthétisées renferment de la chaux CaO. La teneur en ce composé s'élève à 8,1 % pour la phase aluminate cubique, à 12,1 % pour la phase aluminate cubique et orthorhombique et à 18,9 % pour la phase aluminate orthorhombique. La teneur en chaux augmente, par conséquent, avec la teneur en C₃A orthorhombique. Cette augmentation

s'explique par le mécanisme de formation de la variété orthorhombique : un ion Na^+ se substitue à un ion Ca^{2+} et un autre ion Na^+ occupe un site vacant du réseau cristallin [148]. Cette réaction de substitution, représentée par l'équation 45, conduit à une solution solide de formule générale $\text{Na}_{2x}\text{Ca}_{3-x}\text{Al}_2\text{O}_6$.



Ainsi, la présence de chaux apparaît comme inévitable lors de la synthèse du C₃A orthorhombique.

Les paramètres de maille du C₃A évoluent avec le dopage par Na₂O.

Le C₃A de la phase aluminate cubique possède un paramètre de maille a égal à 15,259 Å, celui du C₃A cubique de la phase aluminate cubique et orthorhombique s'élève à 15,245 Å. De cette façon, le paramètre de maille du C₃A cubique diminue légèrement avec la teneur en Na₂O.

Dans le cas de la phase orthorhombique, les paramètres b et c augmentent avec la teneur en oxyde de sodium. En effet, les valeurs calculées pour le C₃A orthorhombique de la phase aluminate cubique et orthorhombique sont 10,837 Å pour le paramètre b et 15,116 Å pour le paramètre c. Celles obtenues pour la phase aluminate orthorhombique sont 10,846 Å pour le paramètre b et 15,121 Å pour le paramètre c.

Ces résultats sont en accord avec les données publiées par Boikova et al. [149].

La composition des phases alumates synthétisées étant connue, leur réactivité lors de l'hydratation en présence de sulfate de calcium et de superplastifiant peut, à présent, être étudiée.

6.2.3. Hydratation des phases alumates

Le système réactionnel choisi pour l'étude de l'hydratation des phases alumates, ainsi que le mode opératoire utilisé, sont d'abord présentés. Ensuite, les compositions de produits hydratés calculées par analyse Rietveld sont données et commentées. Enfin, la microstructure des produits d'hydratation observée au Microscope Électronique à Balayage est considérée.

6.2.3.1. Système réactionnel et protocole expérimental

Les mélanges utilisés pour l'étude de la réactivité de la phase alumate se composent de trois phases cimentaires solides, le sulfate de calcium anhydre CaSO₄, l'aluminate tricalcique C₃A et la chaux produite lors de la synthèse, ainsi que d'une phase aqueuse avec ou sans superplastifiant.

Les proportions relatives des constituants ont été calculées en se basant sur la composition moyenne d'un ciment et d'un béton. La masse de ciment considérée pour les calculs s'élèvent à 5 grammes. La teneur moyenne en phase alumate dans un ciment étant de 10 %, 500 milligrammes sont introduits dans le mélange. La teneur moyenne en CaSO₄ est de 5 %, le système réactionnel comporte donc 250 milligrammes. Les compositions massiques Tm et molaires x des mélanges cimentaires anhydres utilisés lors de l'hydratation des phases alumates sont inscrites dans le tableau 41. Le rapport E/C d'un béton a été évalué à 0,3 ; la masse d'eau utilisée est donc de 1,5 grammes. La teneur maximale en

superplastifiant s'élève à 3 % de la masse de ciment, sur cette base, 150 milligrammes ont été mélangés à l'eau distillée.

Tableau 41 : Composition des mélanges de phases cimentaires anhydres.

Phases aluminales	Composés minéraux	Teneurs massiques <i>Tm (%)</i>	Teneurs molaires <i>x (%)</i>
Cubique	C_3A cubique	61,3	40,0
	CaO	5,4	17,0
	CaSO_4	33,3	43,3
Cubique et Orthorhombique	C_3A cubique	38,1	23,3
	C_3A orthorhombique	20,5	12,5
	CaO	8,1	23,8
	CaSO_4	33,3	40,3
Orthorhombique	C_3A orthorhombique	54,1	29,9
	CaO	12,6	33,6
	CaSO_4	33,3	36,5

Les composés solides sont tout d'abord mélangés dans un mortier en agate. L'eau et le superplastifiant sont mélangés dans un bêcher avec un agitateur magnétique. Les phases solides sont introduites dans le bêcher et la pâte ainsi formée est continuellement homogénéisée à l'aide d'un agitateur magnétique. Après 15 minutes d'hydratation, la pâte est filtrée et le composé solide isolé est stocké dans une fiole en verre pour être analysé ultérieurement.

L'ensemble des phases solides renferment une certaine quantité de chaux. Le pH des solutions interstitielles, obtenues pour chacune des phases aluminales, a été calculé à partir de la quantité de chaux. Les valeurs obtenues sont égales à 12,3 ; 12,7 et 12,9 respectivement pour la phase cubique, la phase cubique et orthorhombique et la phase orthorhombique. L'influence des quantités variables de chaux sur les conditions de réaction de la phase aluminate est donc modérée.

Les études portant sur la réactivité des phases cimentaires sont généralement menées sur des suspensions diluées et agitées. Dans ces conditions, il est très facile de suivre l'évolution de la phase liquide, laquelle est le vecteur d'échange de matière entre les solides pendant la réaction. En effet, faire une pâte avec deux poudres très réactives et une petite quantité d'eau entraîne inévitablement des hétérogénéités locales [150]. L'agitation permanente des mélanges étudiés ici minimise ce phénomène et permet ainsi la mise en place de conditions expérimentales plus proches de la réalité. De plus, une analyse approfondie de la composition et de la microstructure de la phase solide présente dans le mélange réactionnel apporte un point de vue nouveau à l'étude de la réactivité des composés du ciment.

6.2.3.2. Composition des produits hydratés

Les phases solides recueillies après hydratation sont analysées par D.R.X. et leurs compositions massiques sont évaluées par analyse Rietveld des diffractogrammes enregistrés. Le tableau 42 réunit ces différentes valeurs calculées. Le tableau 43 rassemble les compositions molaires de ces mêmes phases directement déduites des données précédentes à partir de l'équation 46.

$$x(A_1) = \frac{\frac{Tm(A_1)}{M(A_1)}}{\frac{Tm(A_1)}{M(A_1)} + \frac{Tm(A_2)}{M(A_2)} + \dots + \frac{Tm(A_n)}{M(A_n)}} \quad \text{Équation 46}$$

Pourcentage molaire de la phase A_1 dans un mélange de n phases solides.

où : x est fraction molaire,

Tm est le titre massique ou pourcentage en masse,

M est la masse molaire.

Les différents diffractogrammes obtenus sont fournis en annexe 2, ainsi que les facteurs de confiance R_{Bragg} et R_F correspondant à chaque quantification. Sur l'ensemble des mesures, R_{Bragg} est en moyenne égale à 7 pour le C_3A cubique, 9 pour le C_3A orthorhombique, 7 pour $CaSO_4$ et 14,8 pour l'ettringite. De même, R_F est en moyenne égale à 9 pour le C_3A cubique, 9 pour les C_3A orthorhombique, 5,8 pour $CaSO_4$ et 12 pour l'ettringite. Ces valeurs de facteurs de confiance sont relativement importantes. Une étude purement quantitative est donc exclue, par contre une étude comparative est envisageable.

Tableau 42 : Composition massique (en %) de la phase solide lors de l'hydratation des phases aluminales de synthèse pendant 15 minutes.

Phases Aluminates	Composés minéraux	Eau distillée	Solution de SP2	Solution de SP3
		15 min	15 min	15 min
Cubique	C_3A cub	47,1	45,1	35,7
	$CaSO_4$	26,6	32,4	20,9
	Ettringite	26,4	22,5	43,5
Cubique et Orthorhombique	C_3A cub	25,4	28,2	23,6
	C_3A ortho	12,3	14,9	10,7
	$CaSO_4$	25,2	34,0	29,5
	Ettringite	37,1	22,9	36,2
Orthorhombique	C_3A ortho	28,2	25,6	24,6
	$CaSO_4$	30,8	31,6	41,7
	Ettringite	41,0	42,8	33,7

Tableau 43 : Composition molaire (en %) de la phase solide lors de l'hydratation des phases aluminales de synthèse pendant 15 minutes.

Phases Aluminates	Composés minéraux	Eau Distillée	Solution de SP2	Solution de SP3
Cubique	C_3A cub	44,6	39,5	41,3
	$CaSO_4$	50,0	56,3	47,9
	Ettringite	5,4	4,2	10,8
Cubique et Orthorhombique	C_3A cub	26,5	24,4	23,5
	C_3A ortho	12,9	12,9	10,6
	$CaSO_4$	52,3	58,4	58,2
	Ettringite	8,3	4,3	7,7
Orthorhombique	C_3A ortho	28,7	26,2	21,5
	$CaSO_4$	62,3	64,3	72,2
	Ettringite	9,0	9,5	6,3

L'influence de la variété cristalline de la phase aluminate et celle des superplastifiants sur la composition de la phase solide au cours de l'hydratation sont successivement commentées.

– *Influence de la variété cristalline*

Les teneurs massiques en ettringite dans les différents mélanges sont reportées graphiquement selon la nature de la phase aluminate. Les résultats obtenus dans l'eau distillée, dans une solution de superplastifiant SP2 et dans une solution de superplastifiant SP3 sont présentés respectivement figure 108, figure 109 et figure 110.

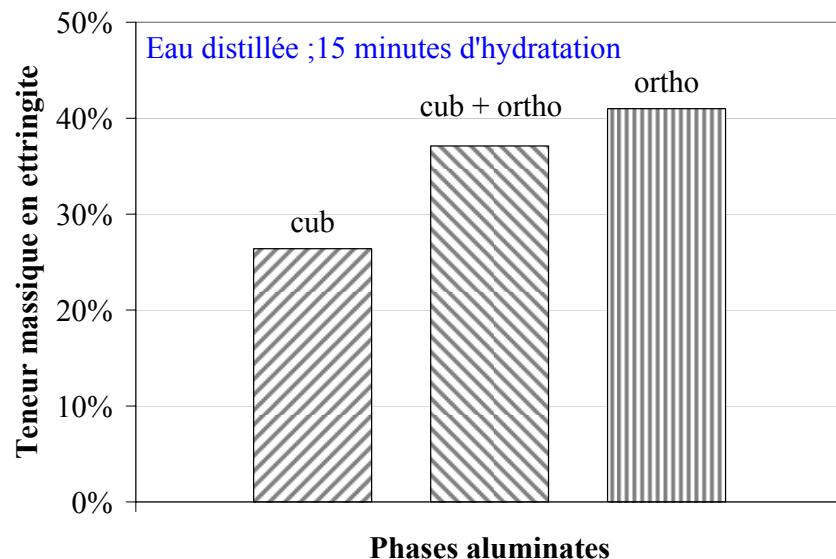


Figure 108 : Teneur massique en ettringite dans la phase solide en fonction de la variété de la phase aluminate après 15 minutes d'hydratation dans l'eau distillée.

Dans l'eau distillée, la teneur en ettringite augmente régulièrement avec la teneur en C₃A orthorhombique dans la phase aluminate. Elle s'élève à 26,4 % pour le mélange comportant la phase aluminate cubique, à 37,1 % pour celui contenant la phase aluminate cubique et orthorhombique et à 41,0 % pour celui ne présentant que du C₃A orthorhombique.

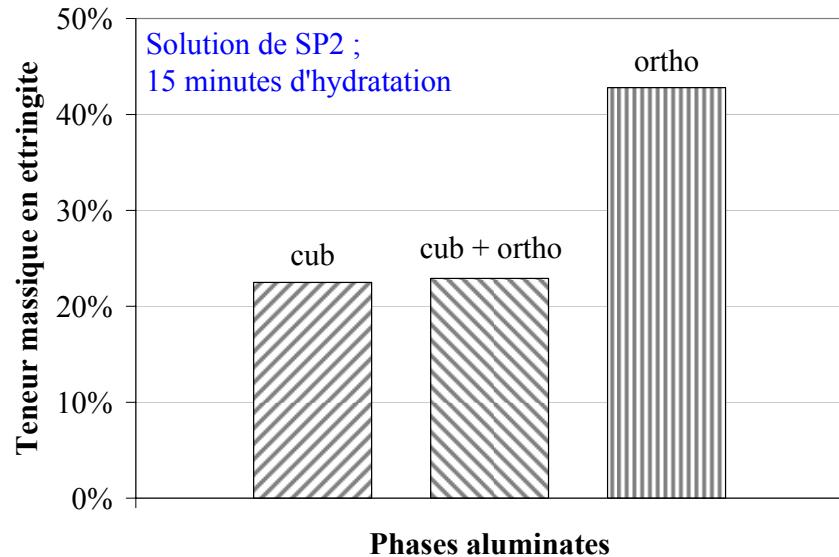


Figure 109 : Teneur massique en ettringite dans la phase solide en fonction de la variété de la phase aluminate après 15 minutes d'hydratation dans une solution de superplastifiant SP2.

En présence de superplastifiant SP2, la phase solide obtenue après 15 minutes d'hydratation est également plus riche en ettringite lorsque le mélange anhydre renferme du C₃A orthorhombique. En présence de la seule variété cubique, la teneur massique en ettringite est de 22,5 %, pour le mélange de C₃A cubique et orthorhombique, cette teneur s'élève à 22,9 % et lorsque seul le C₃A orthorhombique compose la phase aluminate, l'ettringite représente 42,8 % du mélange cimentaire.

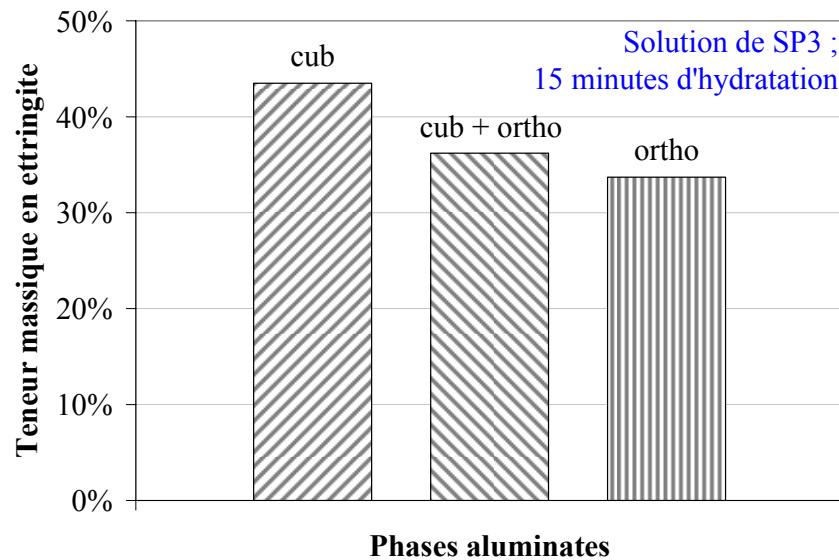


Figure 110 : Teneur massique en ettringite dans la phase solide en fonction de la variété de la phase aluminate après 15 minutes d'hydratation dans une solution de superplastifiant SP3.

Dans le cas d'une hydratation dans une solution de superplastifiant SP3, une tendance inverse à celle observée précédemment apparaît. Ici la phase aluminate cubique conduit à une teneur en ettringite de 43,5 %, cette teneur diminue à 36,2 % pour la phase aluminate cubique et orthorhombique et à 33,7 % pour la phase aluminate orthorhombique.

Dans les trois milieux réactionnels étudiés, la phase orthorhombique présente deux fois la réactivité la plus importante. La phase aluminate cubique et orthorhombique a

systématiquement un comportement intermédiaire par rapport aux deux autres variétés. Toutefois, une tendance inverse est trouvée en présence de superplastifiant SP3. Dans ce cas, la phase aluminate cubique conduit à une formation plus élevée d'ettringite et est donc la plus réactive.

La considération du rapport entre les teneurs molaires en CaSO_4 et en C_3A $x(\text{CaSO}_4)/x(\text{C}_3\text{A})$ peut apporter une information supplémentaire sur la réactivité des différents systèmes. En effet, l'évolution de ce rapport entre le mélange anhydre et le mélange hydraté fournit un éclairage sur un possible enrichissement ou appauvrissement en une des phases cimentaires. Le tableau 44 réunit les valeurs calculées pour ce rapport dans les mélanges étudiés.

Tableau 44 : Rapports des fractions molaires en CaSO_4 et en C_3A $x(\text{CaSO}_4)/x(\text{C}_3\text{A})$ dans les mélanges cimentaires anhydres et hydratés pendant 15 minutes.

	Mélange anhydre	Hydratation dans		
		Eau distillée	Solution de SP2	Solution de SP3
Cubique	1,08	1,12	1,43	1,16
Cubique et Orthorhombique	1,13	1,33	1,57	1,71
Orthorhombique	1,22	2,17	2,45	3,36

Au cours des quinze premières minutes d'hydratation, qu'elles se déroulent dans l'eau distillée ou dans des solutions de superplastifiant, le rapport $x(\text{CaSO}_4)/x(\text{C}_3\text{A})$ augmente par rapport à sa valeur initiale dans le mélange anhydre. La formation de l'ettringite devrait cependant entraîner une diminution de ce rapport en raison de la stoechiométrie de la réaction mise en jeu présentée dans l'équation 47 ci-dessous :



L'augmentation du rapport des fractions molaires de CaSO_4 et de C_3A ne peut en aucun cas être due à un enrichissement de la phase solide en sulfate de calcium. La seule raison envisageable est, par conséquent, un appauvrissement de la phase solide en phase aluminate. Il ressort ainsi du tableau 44 que plus la phase aluminate anhydre est riche en C_3A orthorhombique, plus le rapport $x(\text{CaSO}_4)/x(\text{C}_3\text{A})$ dans le mélange hydraté est élevé.

L'aluminate tricalcique orthorhombique passerait ainsi plus facilement en solution au cours des quinze premières minutes de l'hydratation, ce qui le rendrait de cette façon plus réactif. Il reste alors à vérifier l'évolution du rapport des fractions molaires du C_3A cubique et du C_3A orthorhombique $x(\text{C}_3\text{A}_{\text{cub}})/x(\text{C}_3\text{A}_{\text{ortho}})$ dans la phase aluminate cubique et orthorhombique. Ces données sont rassemblées dans le tableau 45.

Tableau 45 : $x(\text{C}_3\text{A}_{\text{cub}})/x(\text{C}_3\text{A}_{\text{ortho}})$ dans la phase aluminate cubique et orthorhombique anhydre et hydratée pendant 15 minutes.

	Mélange anhydre	Hydratation dans :		
		Eau distillée	Solution de SP2	Solution de SP3
$\frac{x(\text{C}_3\text{Acub})}{x(\text{C}_3\text{Aortho})}$	1,86	2,07	1,89	2,21

Les valeurs du rapport $x(\text{C}_3\text{A}_{\text{cub}})/x(\text{C}_3\text{A}_{\text{ortho}})$ sont plus élevées dans les mélanges cimentaires hydratés que dans le mélange anhydre. Une réserve peut cependant être émise en présence de superplastifiant SP2 en raison de la très faible différence. Un appauvrissement de la phase aluminate cubique et orthorhombique en C_3A orthorhombique a donc lieu au cours

des quinze premières minutes de l'hydratation. Ces résultats confirment le fait que la variété orthorhombique de l'aluminate tricalcique se dissout plus rapidement que la variété cubique et présente, de cette façon, une réactivité plus vive.

- Influence des superplastifiants

Les superplastifiants peuvent modifier les premières réactions de l'hydratation d'un ciment en interagissant avec les réactifs anhydres et/ou les produits hydratés. Afin de vérifier l'influence des ces adjuvants organiques sur la réactivité des phases aluminates de synthèse, la teneur massique en ettringite mesurée dans les mélanges cimentaires hydratés pendant 15 minutes dans les différentes phases aqueuses sont regroupées selon la variété de la phase aluminate. Ce graphique apparaît figure 111.

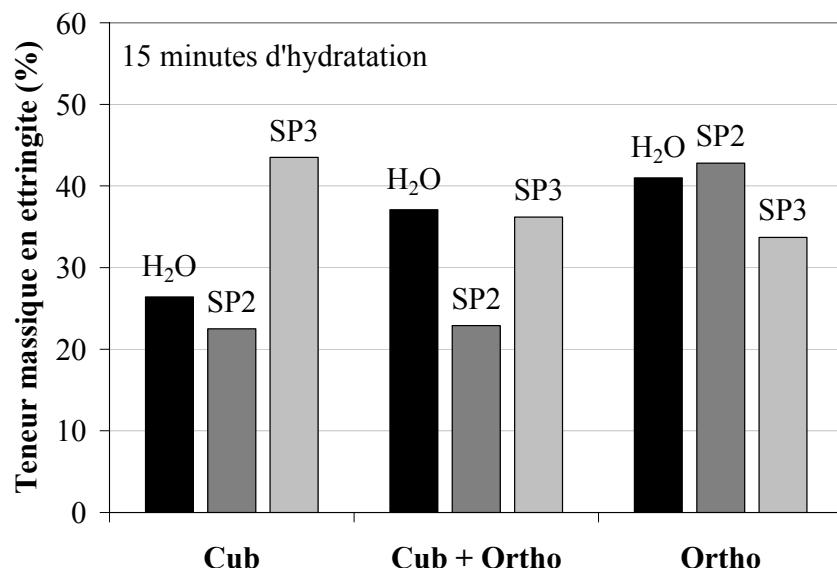


Figure 111 : Teneur massique en ettringite dans les phases aluminates de synthèse à 15 minutes d'hydratation en fonction de la phase aqueuse.

Les deux superplastifiants exercent des effets opposés en ce qui concerne la production d'ettringite dans les phases aluminates ne comportant qu'une seule variété cristalline. En effet, la phase aluminate cubique produit moins d'ettringite en présence du superplastifiant SP2 par rapport à ce qui est observé dans l'eau distillée. Par contre, cette même phase forme plus d'ettringite dans une solution de superplastifiant SP3 qu'en l'absence de superplastifiant. À l'inverse, la phase aluminate orthorhombique voit sa production d'ettringite augmentée par le superplastifiant SP2 et diminuée par le superplastifiant SP3 comparativement à la teneur calculée en phase aqueuse.

La phase aluminate cubique et orthorhombique a, quant à elle, une réaction intermédiaire. Les deux superplastifiants diminuent la teneur en ettringite relativement au mélange hydraté dans l'eau distillée. En présence du superplastifiant SP2, cette teneur se rapproche de celle produite par la phase aluminate cubique dans les mêmes conditions, alors que dans une solution de superplastifiant SP3, elle s'apparente à celle formée par la phase aluminate orthorhombique.

Les rapports des fractions molaires de CaSO₄ et de C₃A $x(\text{CaSO}_4)/x(\text{C}_3\text{A})$ calculés dans les différents mélanges solides anhydres et hydratés sont représentés graphiquement pour chacune des phases aluminates. La figure 112 comprend les données relatives à la phase aluminate cubique, la figure 113 celles de la phase aluminate cubique et orthorhombique et enfin la figure 114 celles de la phase aluminate orthorhombique.

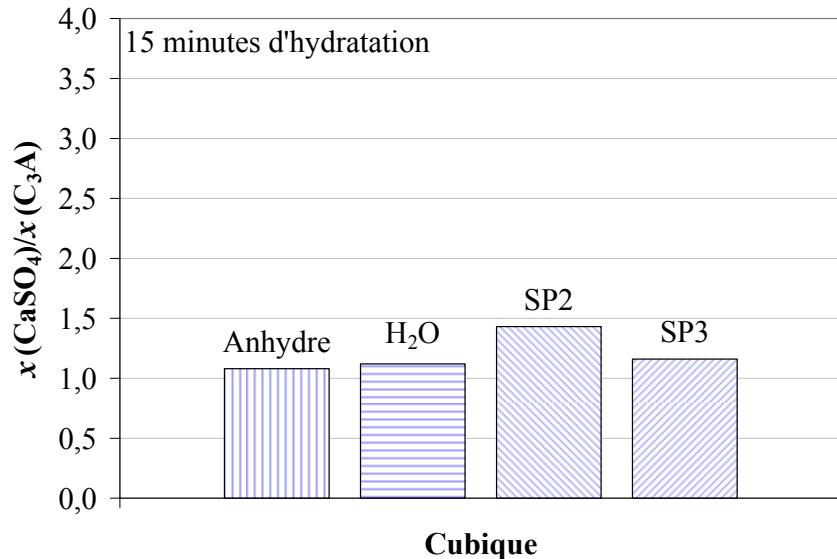


Figure 112 : $x(\text{CaSO}_4)/x(\text{C}_3\text{A})$ dans la phase aluminate cubique anhydre et hydratée pendant 15 minutes dans différentes solutions.

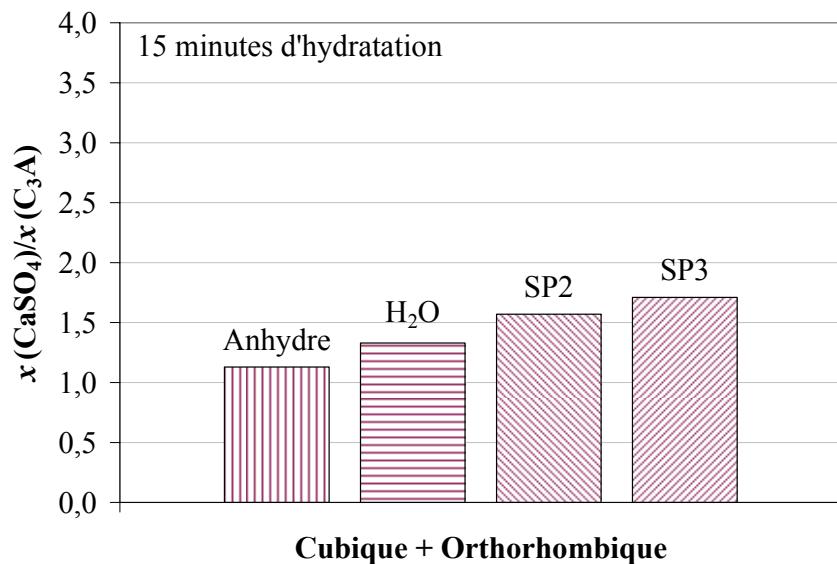


Figure 113 : $x(\text{CaSO}_4)/x(\text{C}_3\text{A})$ dans la phase aluminate cubique et orthorhombique anhydre et hydratée pendant 15 minutes dans différentes solutions.

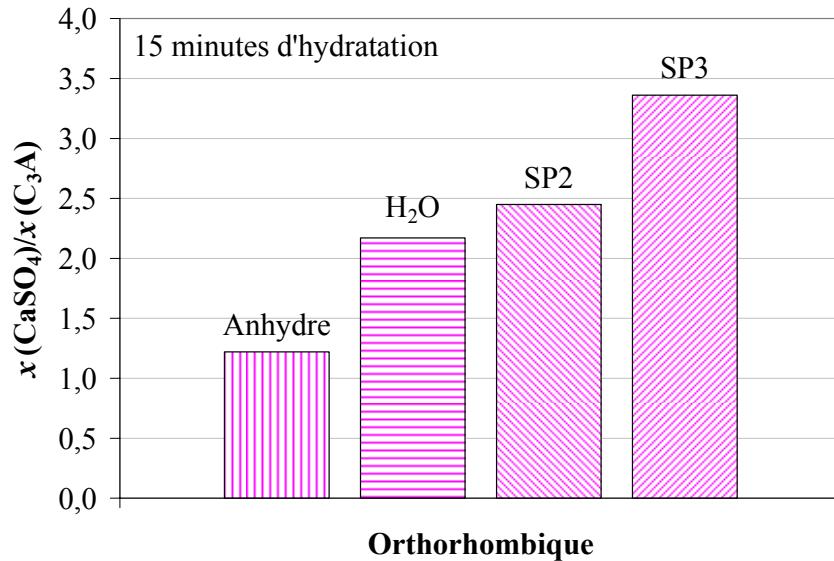


Figure 114 : $x(\text{CaSO}_4)/x(\text{C}_3\text{A})$ dans la phase aluminate orthorhombique anhydre et hydratée pendant 15 minutes dans différentes solutions.

Les trois phases aluminales de synthèse ont des rapports $x(\text{CaSO}_4)/x(\text{C}_3\text{A})$ plus élevés lorsqu'elles sont hydratées dans des solutions de superplastifiant que dans l'eau distillée. Cette différence a tendance à augmenter avec la variété orthorhombique. L'aluminate tricalcique se solubilise ainsi en plus grande quantité dans une solution contenant des polymères organiques.

Les superplastifiants favorisent la solubilisation des phases cimentaires. Ils interagissent avec les ions en solution et peuvent vraisemblablement former des complexes avec les cations. Cependant, cette augmentation des concentrations ioniques en phase aqueuse peut ne pas conduire à une précipitation de l'ettringite. Le plus souvent, les superplastifiants inhibent la nucléation et la croissance des hydrates.

Les observations suivantes ressortent de ces différents résultats :

- Dans l'eau distillée, la teneur en ettringite dans la phase solide augmente avec la teneur en C_3A orthorhombique. La dissolution du C_3A orthorhombique est plus forte que celle du C_3A cubique. Le C_3A orthorhombique est préférentiellement consommé dans la phase aluminate cubique et orthorhombique.
- Dans la solution de superplastifiant SP2, la teneur en ettringite est plus importante pour la phase aluminate orthorhombique que pour la phase aluminate cubique. La dissolution du C_3A orthorhombique est plus forte que celle du C_3A cubique. Par contre, le C_3A cubique et le C_3A orthorhombique semblent se dissoudre dans les mêmes proportions dans la phase aluminate cubique et orthorhombique.
- Dans la solution de superplastifiant SP3, la teneur en ettringite diminue avec la teneur en C_3A orthorhombique, la dissolution du C_3A orthorhombique est plus forte que celle du C_3A cubique et le C_3A orthorhombique est préférentiellement dissout dans la phase cubique et orthorhombique.

Il peut donc être conclu, d'une part, que la dissolution du C₃A orthorhombique est plus rapide que celle du C₃A cubique. D'autre part, en présence d'un mélange de C₃A orthorhombique et de C₃A cubique, la variété orthorhombique est préférentiellement consommée. Enfin, la teneur en ettringite d'un mélange de C₃A orthorhombique et de C₃A cubique a toujours une valeur intermédiaire entre les deux variétés pures. Il y a donc une continuité dans la réactivité de la phase aluminate en fonction des teneurs en C₃A cubique et en C₃A orthorhombique.

6.2.3.3. Microstructure des produits hydratés

La microstructure des produits d'hydratation est un paramètre essentiel de la stabilité plastique des mélanges cimentaires. Les systèmes d'aluminate tricalcique et de sulfate de calcium précédemment étudiés ont été observés au Microscope Électronique à Balayage afin de caractériser la morphologie des hydrates formés après 15 minutes d'hydratation. Dans un premier temps, l'influence de la variété cristalline sur la microstructure des produits d'hydratation est étudiée dans l'eau distillée. Dans un deuxième temps, l'influence des superplastifiants sur la morphologie des hydrates est considérée.

– Influence de la variété cristalline

Les micrographies obtenues sur les mélanges de CaSO₄ et de phase aluminate cubique (figure 115), de phase aluminate cubique et orthorhombique (figure 116) et de la phase aluminate orthorhombique (figure 117) hydratés pendant 15 minutes dans l'eau distillée sont présentées ci-après. De nettes différences apparaissent dans la microstructure des produits d'hydratation selon le type de la phase aluminate utilisée.

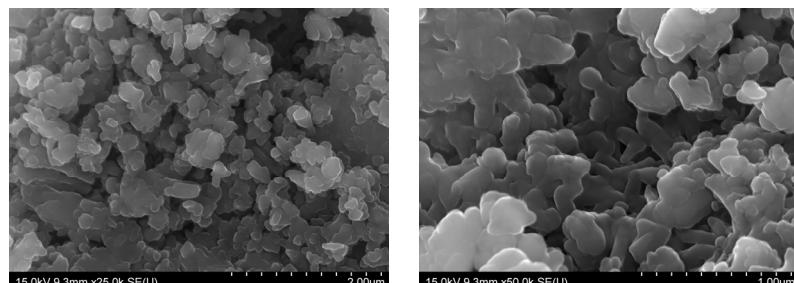


Figure 115 : Micrographies du mélange C₃A cubique + CaSO₄ après 15 minutes d'hydratation dans l'eau distillée

Les grains du mélange composés de C₃A cubique sont recouverts de petits produits d'hydratation massifs ayant l'apparence de pustules. Leur répartition est assez homogène.

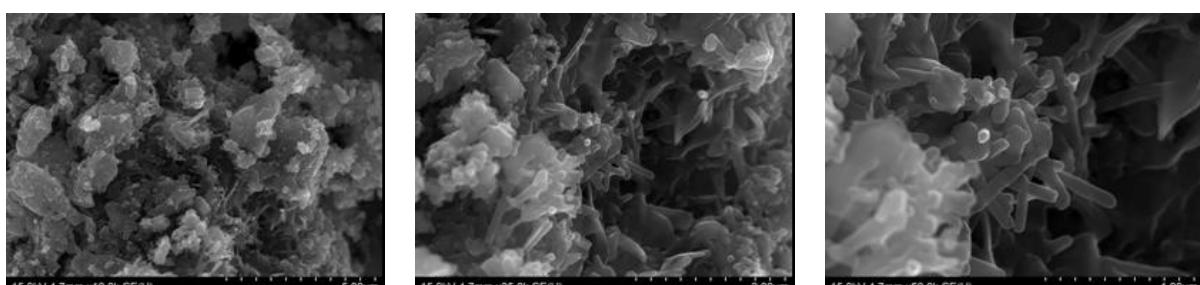


Figure 116 : Micrographies du mélange C₃A cubique et orthorhombique + CaSO₄ après 15 minutes d'hydratation dans l'eau distillée.

Deux morphologies sont identifiées pour les produits d'hydratation du mélange contenant la phase aluminate cubique et orthorhombique. Des pustules recouvrent la majorité de la surface des grains, cependant des aiguilles apparaissent à certains endroits.

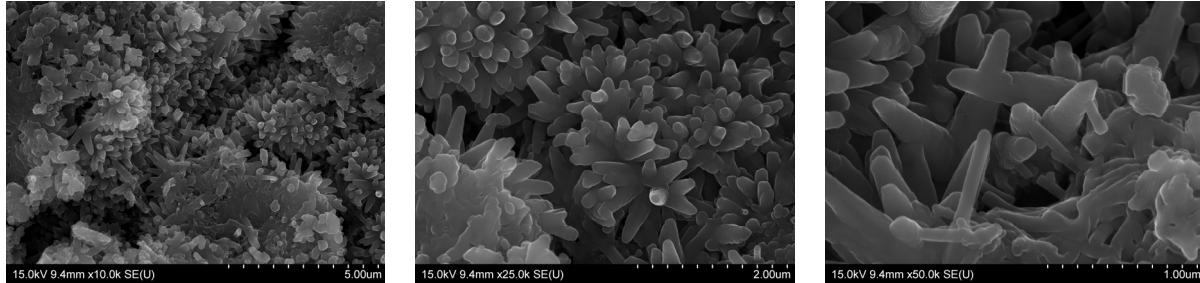


Figure 117 : Micrographies du mélange C_3A orthorhombique + $CaSO_4$ après 15 minutes d'hydratation dans l'eau distillée.

Dans le cas du mélange constitué de la phase aluminate orthorhombique, les produits d'hydratation ont très clairement une forme d'aiguille et recouvrent la quasi-totalité de la surface des grains.

La variété cristalline de la phase aluminate influence incontestablement la morphologie de l'ettringite formée. La variété orthorhombique conduit à une ettringite en forme d'aiguille et la variété cubique à une ettringite en forme de pustule. Des conséquences sur la plasticité de pâtes de ciment contenant ces composés sont donc attendues. En effet, la présence d'aiguilles conduit à un raidissement des mélanges du fait de la plus faible liberté de mouvement des grains.

- *Influence des superplastifiants*

Les micrographies observées sur les mélanges de phase aluminate de synthèse et de $CaSO_4$ hydratés pendant 15 minutes en présence du superplastifiant SP2 sont réunies dans les figures ci-dessous. La figure 118 comporte les micrographies relatives à la phase aluminate cubique, la figure 119 celles relatives à la phase aluminate cubique et orthorhombique et la figure 120 celles relatives à la phase aluminate orthorhombique. Ici encore, la morphologie des hydrates varie grandement selon la phase aluminate présente dans le mélange.

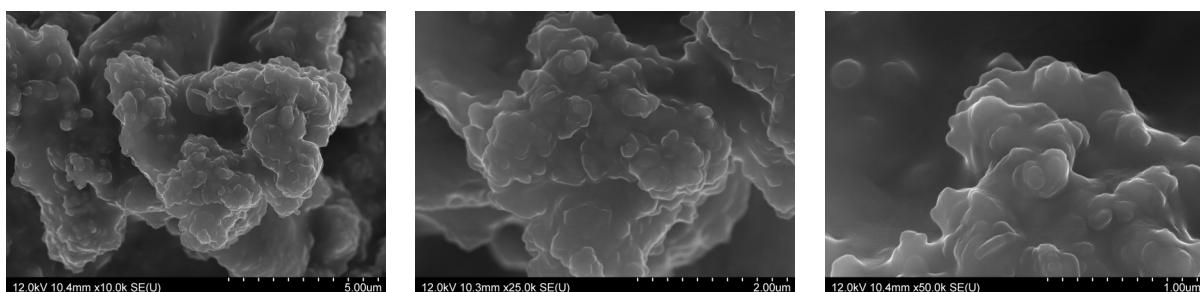


Figure 118 : Micrographies du mélange C_3A cubique + $CaSO_4$ après 15 minutes d'hydratation dans la solution de superplastifiant SP2.

La phase aluminate cubique conduit à la formation de produits d'hydratation très fins ne recouvrant pas l'ensemble de la surface des grains.

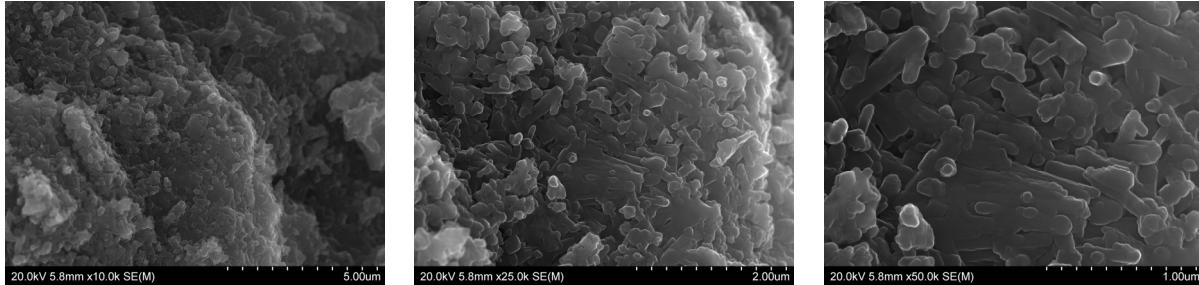


Figure 119 : Micrographies du mélange C_3A cubique et orthorhombique + $CaSO_4$ après 15 minutes d'hydratation dans la solution de superplastifiant SP2.

La surface des grains du mélange composé de la phase aluminate cubique et orthorhombique est densément tapissée de petits produits d'hydratation massifs. De fines baguettes apparaissent également au plus fort grossissement.

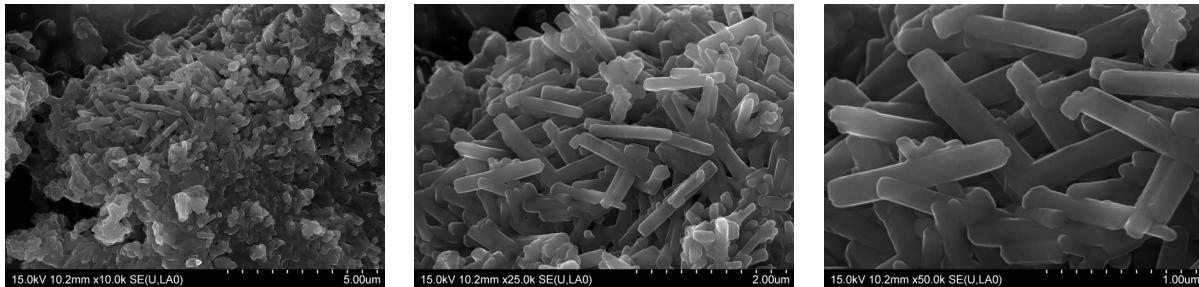


Figure 120 : Micrographies du mélange C_3A orthorhombique + $CaSO_4$ après 15 minutes d'hydratation dans la solution de superplastifiant SP2.

Le mélange constitué de la phase aluminate orthorhombique comporte des grains couverts de produits d'hydratation dont la plupart présente une forme aciculaire.

De la même manière que dans l'eau distillée, la variété orthorhombique favorise la cristallisation de l'ettringite sous forme d'aiguille. Le superplastifiant SP2 semble, par contre, entraver la formation de l'ettringite, en particulier en présence de la phase aluminate cubique.

Les mélanges hydratés dans la solution de superplastifiant SP3 ont été également analysés par M.E.B. La figure 121 propose les micrographies relatives à la phase cubique, la figure 122 celles relatives à la phase aluminate cubique et orthorhombique et la figure 123 celles relatives à la phase aluminate orthorhombique.

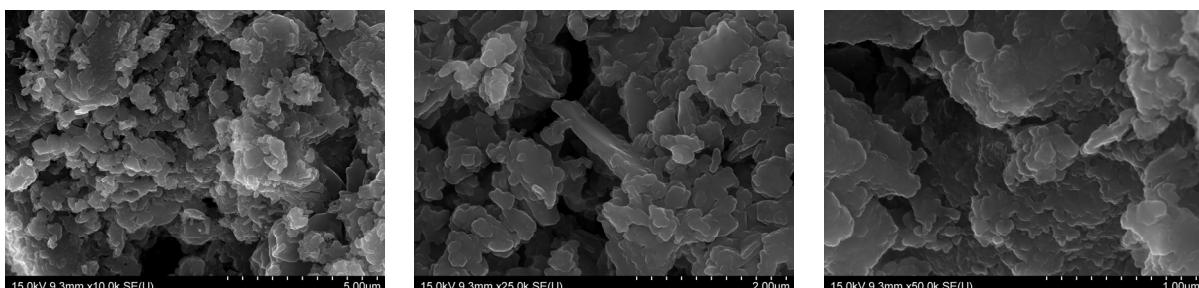


Figure 121 : Micrographies du mélange C_3A cubique + $CaSO_4$ après 15 minutes d'hydratation dans la solution de superplastifiant SP3.

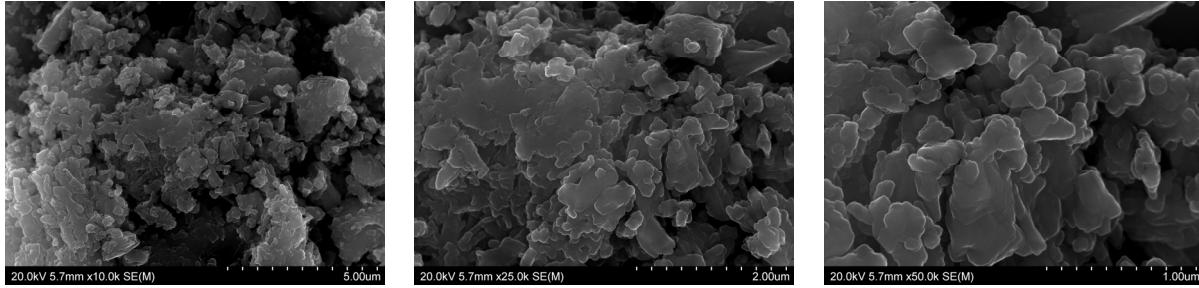


Figure 122 : Micrographies du mélange C_3A cubique et orthorhombique + $CaSO_4$ après 15 minutes d'hydratation dans la solution de superplastifiant SP3.

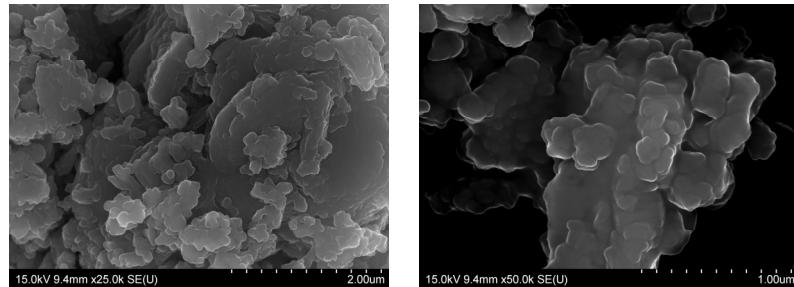


Figure 123 : Micrographies du mélange C_3A orthorhombique + $CaSO_4$ après 15 minutes d'hydratation dans la solution de superplastifiant SP3.

L'ensemble des micrographies ici présentées révèlent une forte influence du superplastifiant SP3 sur la morphologie des produits d'hydratation. En effet, la variété orthorhombique ne montre plus d'hydrates en forme d'aiguille mais seulement de fins cristaux massifs. Une microstructure similaire est révélée sur les grains des mélanges de phase cubique et de phase orthorhombique.

La microstructure de l'ettringite formée à partir des phases aluminaires de synthèse et le sulfate de calcium est fortement influencée par la variété cristalline du C_3A . Dans l'eau et dans une solution de superplastifiant SP2, l'ettringite produite à partir de la phase aluminate cubique est sous la forme de petits cristaux, dont la structure n'a aucune incidence sur la plasticité d'un mélange cimentaire. Par contre, dans les mêmes conditions, l'ettringite obtenue à partir de la phase aluminate orthorhombique est en forme de fines aiguilles, lesquelles peuvent être à l'origine d'un raidissement des mélanges. La phase aluminate cubique et orthorhombique présente une microstructure intermédiaire avec de fines aiguilles et des petits cristaux. Par contre, en présence de superplastifiant SP3, l'ettringite est toujours présente sous la forme de fins cristaux, quelle que soit la phase aluminate utilisée.

6.2.4. Augmentation de la réactivité de la phase aluminate par la variété orthorhombique

Les résultats de l'étude de l'influence de la variété cristalline du C_3A sur la réactivité de la phase aluminate conduisent à séparer les données obtenues dans l'eau et dans la solution de superplastifiant SP2 de celles trouvées dans la solution de superplastifiant SP3.

Dans l'eau distillée, milieu qui peut être considéré comme une référence, la teneur en ettringite de la phase solide augmente régulièrement avec la teneur en C_3A orthorhombique de la phase aluminate. Ce résultat indique clairement une plus grande réactivité de la variété orthorhombique par rapport à la variété cubique au cours des quinze premières minutes de l'hydratation. Par ailleurs, la microstructure de l'ettringite formée dans le cas de la variété

orthorhombique est sous forme d'aiguilles, alors qu'elle se présente sous la forme de petits cristaux dans le cas de la variété cubique. Sur la base de ces observations, le mécanisme suivant peut être proposé. La présence de sodium dans le réseau cristallin de la variété orthorhombique rend la surface plus sensible à l'hydrolyse. Une quantité importante d'ions Ca^{2+} , AlO_2^- et OH^- passent en solution et précipitent avec les ions SO_4^{2-} pour former l'ettringite. Une couche de produit d'hydratation se forme alors à la surface du C_3A . L'oxyde de sodium Na_2O présent dans le C_3A est à l'origine de changements morphologiques dans la couche protectrice [151], lesquels diminuent la perméabilité à la diffusion de l'eau. Une rupture de la couche se produit alors rapidement et l'hydratation du C_3A s'intensifie. La recristallisation de l'ettringite a lieu et la croissance des aiguilles débute. Cela se traduit par un raidissement dans une suspension de ciment. Dans le cas de la variété cubique et orthorhombique, les aiguilles ne sont pas uniformément réparties à la surface des grains. Elles n'apparaissent que dans les régions riches en oxyde alcalin. Enfin, le C_3A cubique ne contient aucune aiguille, la recristallisation de l'ettringite n'a pas encore eu lieu. La couche de produit d'hydratation à la surface du C_3A est stable et imperméable. Le composé anhydre est alors correctement isolé de la solution aqueuse.

Des résultats similaires à ceux obtenus dans l'eau distillée sont trouvés dans la solution de superplastifiant SP2. La teneur en ettringite de la phase solide hydratée est nettement plus importante lors de l'utilisation du C_3A orthorhombique et du C_3A cubique. Par contre, l'augmentation n'est plus régulière entre les phases. La présence d'ettringite aciculaire est à nouveau mise en évidence sur la surface des grains de C_3A orthorhombique. Le processus de recristallisation a donc eu lieu. Le C_3A cubique et le C_3A cubique et orthorhombique présentent des comportements similaires tant au niveau de la quantité d'ettringite produite qu'au niveau de la microstructure des produits d'hydratation.

Les résultats obtenus lors de l'hydratation des phases aluminales de synthèse en présence de superplastifiant SP3 sont surprenants. Une tendance complètement inversée par rapport aux deux systèmes réactionnels précédents est observée. La teneur en ettringite de la phase solide diminue lorsque la teneur en C_3A orthorhombique augmente dans la phase aluminate. La microstructure des produits d'hydratation n'est plus influencée par la variété cristalline de la phase aluminate. Aucune aiguille n'est observée, seuls de petits cristaux se différencient faiblement de la surface des grains. Une explication possible de ces résultats peut être fournie en se basant sur la structure moléculaire du superplastifiant SP3, mais surtout sur le dosage employé lors de la préparation des mélanges. L'étude rhéologique, menée au chapitre 5, a permis de présumer une structure moléculaire schématique du superplastifiant SP3. Ce polymère posséderait une grande densité de charges anioniques, ce qui lui confère un fort potentiel d'adsorption. Le dosage de superplastifiant utilisé correspond à un rapport de la masse de superplastifiant sur la masse de solide anhydre SP/Solide de 20 %. D'une part, l'adsorption du superplastifiant à la surface des grains de solide anhydre et hydraté est vraisemblablement considérable dans ces conditions. Les polymères organiques inhibent alors fortement la nucléation et la croissance des hydrates [50]. Cela explique la microstructure des produits d'hydratation et l'absence d'ettringite aciculaire. D'autre part, une forte proportion des polymères anioniques peut interagir avec les produits d'hydratation et former une phase organominérale [89]. Or cette phase n'est pas détectable par D.R.X. et ne peut donc être prise en compte dans la composition lors de l'analyse Rietveld. Enfin, ces superplastifiants ont un fort pouvoir solubilisant sur les phases cimentaires présentes. La forte teneur en ettringite peut alors s'expliquer par une dissolution massive des produits anhydres et donc une diminution consécutive de la masse de la phase solide. Tous ces phénomènes se produisent également en présence de superplastifiant SP2 mais, dans des proportions

beaucoup moins marquées en raison de la faible densité de charges anioniques de ce polymère qui limite les interactions.

En conclusion, la réactivité de la phase aluminate est augmentée par la variété orthorhombique. L'ettringite formée, dans ces conditions, recristallise rapidement en fines aiguilles néfastes à la plasticité des suspensions, comme cela avait été observé dans les combinaisons incompatibles présentées dans le chapitre 5 et contenant un dosage raisonnable en superplastifiant SP3. La plus forte réactivité de la variété orthorhombique serait due à une hydrolyse marquée et à la formation d'une couche d'hydrate faiblement imperméable.

6.3. Conclusion

La formation de l'ettringite conditionne l'ouvrabilité des suspensions de ciment au début de l'hydratation. Elle fait intervenir la phase aluminate et les sulfates de calcium. La quantité d'ions sulfate disponibles dans l'eau interstitielle détermine sa précipitation. Cette quantité doit donc être adaptée à la teneur en C₃A du ciment. L'influence des superplastifiants et de la variété cristalline de la phase aluminate sur cet équilibre a été étudiée. Les conclusions suivantes se dégagent de ce travail :

- La solubilité des sulfates de calcium à pH neutre augmente en présence de superplastifiant. Les fonctions carboxylates —COO⁻ des polymères organiques auraient la capacité de complexer les ions Ca²⁺ et de déplacer ainsi l'équilibre de solubilisation des sulfates de calcium. L'existence de complexes chélatants est fortement présumée en s'appuyant sur les travaux d'Uchikawa [146]. Cependant, une preuve expérimentale de ce complexe n'a pu être apportée. Des mesures par spectroscopie UV-visible sur des solutions de sulfates de calcium en présence de superplastifiant ont été essayées mais n'ont malheureusement pas abouties. En ce qui concerne l'ouvrabilité d'une pâte de ciment, l'augmentation de la solubilité des sulfates de calcium par les superplastifiants a des effets limités. Compte tenu que l'hydrolyse de toutes les phases cimentaires libère des ions Ca²⁺ dans l'eau des pores, l'équilibre de complexation est relativement vite atteint. La concentration en ions SO₄²⁻ est donc principalement influencée par la précipitation des produits d'hydratation comme l'ettringite ou le gypse secondaire.

- La variété cristalline de la phase aluminate influence directement la réaction de formation de l'ettringite et donc la maniabilité de la pâte de ciment au début de l'hydratation. La synthèse de phases aluminates a été réalisée et une phase cubique, une phase cubique et orthorhombique et une phase orthorhombique ont ainsi été obtenue. La synthèse de ces composés doit, toutefois, être améliorée afin de limiter la présence de chaux dans le produit, en particulier dans la variété cubique. L'étude de la réactivité des phases aluminates a été conduite en hydratant les produits de synthèse en présence de CaSO₄ dans des solutions contenant ou non des superplastifiants. La composition de la phase solide après quinze minutes d'hydratation a été déterminée par analyse Rietveld. Dans l'eau distillée, la teneur en ettringite augmente avec la teneur en C₃A orthorhombique de la phase aluminate. La microstructure en forme d'aiguille de ce produit d'hydratation est également plus présente dans les mélanges contenant la variété orthorhombique. Des résultats similaires sont obtenus en présence de superplastifiant SP2, par contre une tendance inverse est observée dans les solutions de superplastifiant SP3. La structure moléculaire de ce superplastifiant, ainsi que le dosage utilisé pour préparer les mélanges, sont probablement à l'origine de ce renversement. La densité de charges anioniques élevée de ce superplastifiant expliquerait une forte adsorption à la surface des hydrates formés et ainsi une inhibition de la croissance cristalline

ralentissant l'apparition d'aiguilles. Les polymères de superplastifiant pourraient également former une phase organominérale avec les produits d'hydratation laquelle serait indétectable par diffraction des rayons X. Sur la base des résultats obtenus dans l'eau distillée et dans la solution de superplastifiant SP2, il peut être conclu que la variété orthorhombique du C₃A augmente la réactivité de la phase aluminate et le mécanisme suivant peut être proposé. La quantité de phase aluminate hydrolysée augmente en raison de la présence de Na⁺ dans le réseau cristallin. L'élévation des concentrations ioniques dans la phase aqueuse entraîne une précipitation importante de l'ettringite. La couche d'hydrates formée à la surface des grains de ciment est moins imperméable à l'eau en raison de changements morphologiques liés à la présence de Na₂O dans le C₃A. Une rupture de la couche intervient alors rapidement provoquant la recristallisation de l'ettringite en fines aiguilles, lesquelles diminuent la fluidité du mélange.

Il peut donc être retenu de ce 0 que les superplastifiants augmentent la solubilité des sulfates de calcium et que la variété orthorhombique augmente la réactivité de la phase aluminate. Ces deux données sont à prendre en compte pour garantir la plasticité des pâtes de ciment. La quantité d'ions SO₄²⁻ en solution doit non seulement être adaptée à la teneur en C₃A mais aussi à sa réactivité. La conclusion générale de la totalité de ce travail est présentée dans le chapitre 7.

Chapitre 7. Conclusions et Perspectives

Les exigences sur la durabilité et la résistance mécanique des bétons sont de plus en plus élevées. L'amélioration de ces caractéristiques techniques est obtenue en diminuant le rapport E/C du béton et en utilisant des superplastifiants pour assurer une mise en œuvre correcte. Les superplastifiants de type polycarboxylate présentent une grande efficacité à court terme, mais parfois le pouvoir fluidifiant n'est pas maintenu dans le temps pour des raisons d'incompatibilité entre le liant et le superplastifiant. Afin de réduire ces risques, il est nécessaire de déterminer les phénomènes chimiques mis en jeu dans les variations rhéologiques observées. À cette fin, les propriétés rhéologiques de combinaisons ciment/superplastifiant compatibles et incompatibles ont été caractérisées et confrontées à des analyses chimiques de la phase solide des mélanges.

Un rhéomètre rotationnel muni d'un système de mesure original consistant en une sphère en rotation excentrique a été utilisé pour évaluer les propriétés d'écoulement de pâtes de ciment superplastifiées. Cette approche constitue une innovation, car la plupart des études rhéologiques sont réalisées avec des rhéomètres rotationnels classiques et sur des mélanges cimentaires fluides. Les difficultés expérimentales liées à la consistance des systèmes ont été minimisées en développant un mode opératoire spécialement adapté et les courbes d'écoulement ont ainsi pu être mesurées. Les écoulements déterminés pour les combinaisons compatibles suivent le modèle de Bingham, ce qui conforte la validité de la démarche suivie. La manifestation des cas d'incompatibilité a pu être identifiée par comparaison avec les systèmes compatibles : soit les pâtes de ciment incompatibles sont des fluides de Bingham et, dans ce cas, leurs seuils d'écoulement et leurs viscosités plastiques sont nettement supérieurs à ceux des combinaisons compatibles, soit les pâtes de ciment incompatibles s'écoulent selon le modèle d'Herschel-Bulkley et alors les propriétés d'écoulement sont différentes de celles des systèmes compatibles. Cependant, des réserves peuvent être émises sur les résultats obtenus en raison des incertitudes élevées sur les mesures. Ce problème est directement lié à la consistance des matériaux étudiés qui ne permet pas un écoulement homogène. De plus, les courbes d'écoulement sont établies à partir de vitesses de cisaillement très faibles et ne reflètent pas l'ensemble des propriétés des mélanges. Néanmoins, bien que les mélanges étudiés se situent à la limite du domaine d'application du rhéomètre, une validation des mesures de raidissement a pu être réalisée. Le rhéomètre fournit ainsi des informations beaucoup plus précises que celles données par l'essai Van Tousschenbroeck et révèle ainsi toute l'efficacité du Système de Mesure à Boule pour une étude comparative des cas de compatibilité et d'incompatibilité. Les perspectives relatives à ce système de mesure devraient, tout d'abord, concerner l'étendue du domaine des vitesses de cisaillement balayé, en particulier les valeurs de vitesse de cisaillement élevées qui correspondent à un cisaillement rencontré dans un malaxeur. Des mesures devraient également être menées sur des mélanges plus fluides et une étude de la relation entre des mesures rhéologiques, comme l'étalement, et les grandeurs rhéologiques fondamentales pourrait être réalisée. Enfin, une caractérisation des différents types de raidissement (ettringite, gypse secondaire, monosulfate et phases C-A-H) pourrait être menée conjointement à des analyses chimiques.

De simples mesures d'étalement sur mortier ont permis de restituer une structure moléculaire schématique des superplastifiants utilisés. D'une façon indirecte et comparative, le dosage d'efficacité des superplastifiants indique la densité de charges anioniques, le pouvoir fluidifiant initial est fonction de la densité de chaînes secondaires et le maintien du pouvoir fluidifiant dans le temps dépend de la longueur des chaînes secondaires. De tels

essais pourraient être réalisés à partir de superplastifiants connus pour valider cette approche. La fluidité serait évaluée directement par des mesures d'étalement pour un rapport E/C constant afin de faciliter la mise en œuvre.

Les essais rhéologiques de mesure de consistance sur pâte et d'étalement sur mortier ont mis en évidence que les raidissements des systèmes ciment/superplastifiant incompatibles étaient gouvernés par la phase aluminate et la quantité d'ions sulfate disponibles dans l'eau interstitielle. Un manque d'ions sulfate doit être élevé pour conduire à la précipitation de baguettes de gypse secondaire. Les rapports entre la teneur en C₃A et la quantité d'ions SO₄²⁻ délimitant les domaines de précipitation de ces différents hydrates devraient pouvoir être quantifiés et les utilisateurs du ciment pourraient alors s'y référer. Enfin, lorsque la quantité d'ions SO₄²⁻ est adaptée à la teneur en C₃A et qu'un raidissement est quand même observé le produit d'hydratation mis en cause dans ce phénomène est l'ettringite, laquelle recristallise en aiguilles anormalement rapidement.

Deux types d'interaction entre le sulfate de calcium et les superplastifiants ont été identifiés. D'une part, la solubilité des sulfates de calcium est augmentée en présence de superplastifiant à pH neutre. La formation de complexes chélatants est fortement présumée et des analyses complémentaires de spectroscopie UV-visible, Infrarouge et Raman devraient permettre de l'identifier. D'autre part, les adsorptions des ions sulfate et des superplastifiants anioniques à la surface du C₃A sont compétitives. Un défaut en ions SO₄²⁻ rapidement solubles pourrait entraîner une adsorption massive des molécules de superplastifiant à la surface des grains anhydres, conduire à un recouvrement des polymères par les premiers hydrates et ainsi neutraliser le pouvoir fluidifiant. Dans ces conditions, une addition de sulfates solubles devrait limiter le phénomène, ce qui devrait être vérifié.

La réactivité de la phase aluminate en fonction de la variété cristalline du C₃A a été étudiée à partir de produits de synthèse. L'hydratation de ces composés en présence ou non de superplastifiant a révélé une production importante de fines aiguilles d'ettringite à partir du C₃A orthorhombique. Une réactivité plus importante de la variété orthorhombique par rapport à la variété cubique du C₃A a ainsi été conclue. Cependant, ces expériences peuvent être encore améliorées en essayant d'une part, d'éliminer la chaux des produits synthétisés, en particulier dans le cas du C₃A cubique, et d'autre part, en diminuant le dosage en superplastifiant afin de limiter l'inhibition de la croissance cristalline. Enfin, des analyses complémentaires de l'hydratation des phases aluminates à l'aide d'un microscope électronique à balayage environnemental permettrait de voir «en direct» la recristallisation rapide de l'ettringite produite par du C₃A orthorhombique. La réactivité du C₃A, et donc la teneur en C₃A orthorhombique, est un paramètre important pour les producteurs de ciment et l'analyse de ce paramètre peut les aider à produire un ciment d'une qualité constante. Aussi, les cimenteries sont de plus en plus équipées pour réaliser une analyse régulière du ciment produit par diffraction des rayons X et analyse Rietveld.

La poursuite de l'étude des cas de compatibilité et d'incompatibilité des combinaisons liants/superplastifiants s'appuyant sur la base de ce travail de recherche pourrait suivre la démarche suivante. Différents ciments seraient soumis à une analyse minéralogique approfondie et classés, selon leurs teneurs en C₃A cubique et orthorhombique, comme potentiellement compatible ou incompatible. Leurs comportements rhéologiques seraient alors évalués sur pâtes et leurs propriétés d'écoulement déterminées à l'aide du rhéomètre muni du Système de Mesure à Boule. L'hydratation des différents mélanges serait stoppée et leurs compositions minéralogiques, ainsi que leurs microstructures, seraient identifiées à l'aide des différentes techniques d'analyse de la chimie du solide. Une fois la présence d'une certaine quantité d'ettringite en forme d'aiguilles confirmée dans les combinaisons

incompatibles, deux approches peuvent être envisagées pour éliminer le raidissement. La première consiste à agir sur le ciment en surveillant la teneur en alcalins présente dans les argiles utilisées pour sa fabrication et en adaptant la température et la durée de calcination afin de se prémunir d'une teneur élevée en C₃A orthorhombique. La deuxième approche porte sur le choix du superplastifiant. Des polymères présentant une grande densité de charges anioniques doivent alors être préférés. En effet, l'adsorption massive de ces molécules inhiberait ainsi la cristallisation, mais également la croissance de l'ettringite. Le raidissement de la pâte serait alors limité. Quelle que soit la méthode choisie pour contrecarrer l'incompatibilité entre le liant et le superplastifiant, les propriétés d'écoulement des pâtes devraient à nouveau être mesurées par le rhéomètre afin de valider un retour complet à des caractéristiques de compatibilité.

Références bibliographiques

1. PERCHE F. : Adsorption de polycarboxylates et de lignosulfonates sur poudre modèle et ciments. Thèse de Doctorat, École Polytechnique Fédérale de Lausanne, 2004.
2. KANTRO D.L. : Influence of water-reducing admixtures on properties of cement paste - A miniature slump test. Journal of Cement, Concrete and Aggregates, Vol. 2, No. 2, pp. 95-102, 1980.
3. RAMACHANDRAN V.S., MALHOTRA V.M., JOLICOEUR C., SPIRATOS N. : Superplasticizers : properties and applications in concrete. CANMET, 404 pages, 1998.
4. AÏTCIN P.C. : High-performance concrete. E & F Spon, London, UK, 1998.
5. AÏTCIN P. C., JIANG S., KIM B. G., NKİNAMUBANZI P.C., PÉTROV N. : L'interaction ciment/superplastifiant. Cas des polysulfonates. Bulletin des Laboratoires des Ponts et Chaussées, No. 233, pp. 87 – 98 + 109-114, 2001.
6. BERKE N.S., DALLAIRE M.C., HICKS M.C., KERKAR A. : New developments in shrinkage-reducing admixtures. Proceedings Fifth CANMET/ACI International Conference, Roma. Superplasticizers and Other Chemical Admixtures in Concrete, pp. 971-998, 1997.
7. OHTA A., SUGIYAMA T., TANAKA Y. : Fluidizing mechanism and application of polycarboxylate-based superplasticizers. Proceedings Fifth CANMET/ACI International Conference, Roma. Superplasticizers and Other Chemical Admixtures in Concrete, pp. 359-378, 1997.
8. LIM G., HONG S., KIM D., LEE B.-J., RHO J. : Slump loss control of cement paste by adding polycarboxylic type slump-releasing dispersant. Cement and Concrete Research, Vol. 29, No. 2, pp. 223-229, 1999.
9. CHUN B.-W. : Paste fluidity of two component cement dispersant formulation - Another additivity rule. Cement and Concrete Research, Vol. 31, No. 6, pp. 959-963, 2001.
10. SAKAI E., DAIMON M. : Dispersion mechanisms of alite stabilized by superplasticizers containing polyethylene oxide graft chains. Proceedings Fifth CANMET/ACI International Conference, Roma. Superplasticizers and Other Chemical Admixtures in Concrete, pp. 187-201, 1997.
11. UCHIKAWA H., HANEHARA S., SAWAKI D. : Effect of electrostatic and steric repulsive force of organic admixture on the dispersion of cement particles in fresh cement paste. Proceedings in 10th International Congress of Chemistry of Cement, Göteborg, 1997.
12. FLATT R.J. : Polymeric dispersants in concrete. Dans : Polymers in particulate systems: properties and applications. Editeurs V.A. Hackley, V., P. Somasundaran, J.A. Lewis, Edition Marcel Dekker, New York, U.S.A., 2002.
13. MOLLAH M. Y. A., ADAMS W.J., SCHENNACH R., COCKE D.L. : A review of cement - superplasticizer interactions and their models. Advances in Cement Research, Vol. 12, No. 4, p. 153-161, 2000.
14. COLLEPARDI M. : Admixtures Used to Enhance Placing Characteristics of Concrete. Cement and Concrete Composites, Vol. 20, No. 2-3, pp. 103-112, 1998.
15. SAKAI E., DAIMON M. : Mechanisms of superplastification. Materials Science Concrete Vol. IV, The American Ceramic Society, pp. 91-111, 1999.
16. NKİNAMUBANZI P.-C. : Influence des dispersants polymériques (superplastifiants) sur les suspensions concentrées et les pâtes de ciment. Ph.D. Thesis, Université de Sherbrooke, Canada, 1993.
17. AÏTCIN P.C., JOLICOEUR C., MACGREGOR J.G. : Superplasticizers : How they work and why they occasionally don't. Concrete International, Vol. 16, No. 5, pp. 45-52, 1994.

18. HUYNH H.T. : La compatibilité ciment-superplastifiant dans les bétons à hautes performance : Synthèse bibliographique. Bulletin des Laboratoires des Ponts et Chaussées, No. 206, pp. 63-73, 1996.
19. HANEHARA S. et YAMADA K. : Interaction between cement and chemical admixture from the point of cement hydration, adsorption behaviour of admixture, and paste rheology. Cement and Concrete Research, Vol. 29, No. 8, pp. 1159 – 1165, 1999.
20. TAYLOR H.F.W. : Cement Chemistry. Academic Press Limited, San Diego, 1992.
21. NF EN 197-1 : Ciment - Partie 1 : composition, spécifications et critères de conformité des ciments courants.
22. GRIESSEMER A. : Cement-Superplasticizer Interactions at Ambient Temperatures. Rheology, Phase Composition, Pore Water and Heat of Hydration of Cementitious Systems. Thèse de Doctorat, Swiss Federal Institute of Technology, Zürich, 2002.
23. LOTA J.S., KENDALL K., BENSTED J. : Mechanism for the modification of Portland cement hydration using polyacrylic acid. Advances in Cement Research, Vol. 12, No. 12, pp. 45-46, 2000.
24. STARK J., WICHT B. : Zement und Kalk; Der Baustoff als Werkstoff. Birkhäuser Verlag, pp. 25-50, 2000.
25. BIGARE M., GUINIER A., MAZIERES C. REGOURD M., YANNAQUIS N., EYSEL W., HAHN T., WOERMANN E. : Polymorphism of tricalciumsilicate and its solid solutions. Journal of American Ceramic Society, Vol. 50, No. 11, pp. 609-619, 1967.
26. LOCHER F.W. : Zement - Grundlagen der Herstellung und Verwendung. Verlag Bau + Technik GmbH, Düsseldorf, 2000.
27. HIRSCH C.M. : Untersuchungen zur Wechselwirkung zwischen polymeren Fliessmitteln und Zementen bzw. Mineralphasen der frühen Zementhydratation. Thèse de Doctorat, Technischen Universität, München, 2005.
28. WOERMANN E., HAHN I., EYSEL W. : Chemische und strukturelle Untersuchungen der Mischkristallbildung von Tricalciumsilikat – 1. Bericht. Zement Kalk Gips International, No. 9, p. 370, 1963.
29. LOCHER F.W., RICHARTZ W., SPRUNG S. : Studies on the behaviour of C_3A in the early stages of cement hydration. Seminar on the reaction of aluminates during the setting of cements. Editions Cembureau, Eindhoven, Netherlands, April 13-14, 1970.
30. STARK J., WICHT B. : Anorganische Bindemittel, Schriften der Bauhausuniversität, Weimar, pp. 18-19, 1998.
31. BAROGHEL-BOUNY V. : Caractérisation des pâtes de ciment et des bétons. Méthode, analyse, interprétations. Editions LCPC, Paris, 1995.
32. BENSTED J., BARNES P. : Structure and Performance of Cements. Spon Press, New York, U.S.A., pp. 20-50, 2000.
33. PÖLLMANN H. Composition of cement phases in Structure and Performance of Cements. Spon Press, London, 2002.
34. ODLER I. : Special inorganic cements. E&F Spon, New York, U.S.A., 395 pages, 2000.
35. PAPAYANNAKIS S. : Réactivité de l'anhydrite naturelle et sa valorisation en tant que matériau de construction. Thèse de Doctorat, Université Henri Poincaré, Nancy, 1991.
36. MURAT M., ARNAUD Y. : Étude des caractéristiques texturales et morphologiques des sulfates de calcium naturels (Gypse et Anhydrite). R.I.L.E.M. International Symposia, pp. 27-55, 1977.
37. MURAT M. : Structure cristallochimie et réactivité des sulfates de calcium. R.I.L.E.M. International Symposia, pp. 59-172, 1977.
38. LOCHER F.W., RICHARTZ W., SPRUNG S. : Erstarren von Zement; Teil 2 : Einfluss des Calciumsulfatzusatzes. Zement Kalk Gips International, No. 6, pp. 271-277, 1980.

39. RICKERT J. : Zum Einfluss von Langzeitverzögerern auf der Basis von Phosphonsäure auf die Hydratation einzelner Klinkerphasen, Portland Zementklinker und Portlandzemente. Schriftenreihe der Zementindustrie, Heft65/2004, 2004.
40. REGOURD M. : Microstructures et propriétés des ciments, mortiers et bétons. Ciments, Bétons, Plâtres, Chaux, No. 734, pp. 41-48, 1982.
41. DIAMOND S. : Cement pastes : rheology, evolution of the properties and structures. 7^e Congrès International de la Chimie des Ciments. Editions Septima Paris, Vol. 4, pp. 113-128, 1980.
42. GARTNER E.M., YOUNG J.F., DAMIDOT D.A., JAWED I. : Structure and Performance of Cement. Spon Press, New York, U.S.A., p. 57, 2002.
43. CHRISTENSEN A.N., LEHMANN M.S. : Rate of reactions between D_2O and $Ca_xAl_yO_z$. Journal of Solid State Chemistry, Vol. 51, No. 2, pp. 196-204, 1984.
44. CHRISTENSEN A.N., JENSEN T.R., HANSON J.C. : Formation of ettringite, $Ca_6Al_2(SO_4)_3(OH)_{12}.26H_2O$, AFt, and monosulfate, $Ca_4Al_2O_6(SO_4).14H_2O$, AFm-14, in hydrothermal hydration of Portland cement and of calcium aluminum oxide-calcium sulfate dehydrate mixtures studied by in situ synchrotron X-ray powder diffraction. Journal of Solid State Chemistry, Vol. 177, No. 6, pp. 1944-1951, 2004.
45. EVJU C., HANSEN S. : Expansive properties of ettringite in a mixture of calcium aluminate cement, Portland cement and β -calcium sulfate hemihydrate. Cement and Concrete Research, Vol. 31, No. 2, pp. 257-261, 2001.
46. BENSTED, J. : Structure and Performance of Cement. Spon Press, New York, U.S.A., p. 253, 2002.
47. BARNETT S. J., ADAM C. D., JACKSON A. R. W. : An XRPD profile fitting investigation of the solid solution between ettringite, $Ca_6Al_2(SO_4)_3(OH)_{12}.26H_2O$, and carbonate ettringite, $Ca_6Al_2(CO_3)_3(OH)_{12}.26H_2O$. Cement and Concrete Research, Vol. 31, No. 1, pp. 13-17, 2001.
48. POELLMANN H., KUZEL H.-J., WENDA R. : Solid solution of ettringites. Part I: incorporation of OH^- and CO_3^{2-} in $3CaO.A1_2O_3.32H_2O$. Cement and Concrete Research, Vol. 20, No. 6, pp. 941-947, 1990.
49. BROWN P.W., LIBERMAN L.O., FROHNSDORFF G. : Kinetics of the early hydration of tricalcium aluminate in solution containing calcium sulfate. Journal of the American Ceramic Society, Vol. 67, No. 12, pp. 793-795, 1984.
50. PRINCE W., ESPAGNE M., AITCIN P.C. : Ettringite formation : A crucial step in cement superplasticizer compatibility. Cement and Concrete Research, Vol. 33, No. 5, pp. 635-641, 2003.
51. JAWED, I.; SKALNY, J.; YOUNG, J.F., Hydration of Portland cement, Dans: Structure and Performance of Cements. Editeur P. Barnes, Applied Science Publishers Ltd., pp. 20-30, 1983.
52. OLDER I. : Hydration, Setting and Hardening of Portland Cement. Dans : Lea's Chemistry of Cement and Concrete. Editions Hewlett P.C., London, 1998.
53. JAWED I., GOTO S., KONDO R. : Hydration of Tetracalcium Aluminoferrite in Presence of Lime and Sulfates. Cement and Concrete Research. Vol. 6, No. 4, pp. 441-453, 1976.
54. COLLEPARDI M., BALDINI G., PAURI M., CORRADI M.: Retardation of tricalcium hydration by calcium sulfate. Journal of the American Ceramic Society, Vol. 62, No. 1-2, pp. 33-35, 1979.
55. COLLEPARDI M., MONOSI S., MORICONI G., CORRADI M. : Tetracalcium aluminoferrite hydration in the presence of lime and gypsum. Cement and Concrete Research, Vol. 9, No. 4, pp. 431-437, 1979.

56. STRASSEN H. : Die chemischen Reaktionen bei der zementerhärtung. Zement Kalk Gips International, No. 4, pp. 137-143, 1958.
57. SCHWIETE H.E., IWAI T. : Über das Verhalten der ferritischen Phase in Zement während der Hydratation. Zement Kalk Gips International, No. 9, pp. 379-386, 1964.
58. ROGERS D.E., ALDRIGE L.P. : Hydrates of calcium ferrites and calcium aluminoferrites. Cement and Concrete Research, Vol. 7, No. 4, pp. 399-409, 1977.
59. NEGRO A., STAFFERI L. : Über die Hydratation der Calcium Ferrite und Calciumaluminate-Ferrite. Zement Kalk Gips International, No. 2, pp. 83-88, 1972.
60. STARK J., MÖSER B., ECHART A. : Neue Ansätze zur Zementhydratation, Teil 1. Zement Kalk Gips International, No. 1, pp. 52-60, 2001.
61. STARK J., MÖSER B., ECHART A. : Neue Ansätze zur Zementhydratation, Teil 2. Zement Kalk Gips International, No. 2, pp. 114-119, 2001.
62. LONGUET P., BURGLEN L., ZWEILER A. : La phase liquide du ciment hydraté. Publication technique CERILH, No. 219, 1974.
63. PENKO M. : Some early hydration processes in cement paste as monitored by liquid phase composition measurements. Thèse de doctorat, Purdue University, 1983.
64. GUNKEL P. : Die Zusammensetzung der flüssigen Phase erstarrender und erhärtender Zemente. Beton-Informationen, Vol. 29, No.1, pp. 3-8, 1983.
65. SMOLCZYK H.G. : Flüssigkeit in den Poren des Betons - Zusammensetzung und Transportvorgänge in der flüssigen Phase des Zementsteins. Beton-Information, Vol. 24, No. 1, pp. 3-10, 1984.
66. TANG F.J., GARTNER E.M. : Influence of sulfate source on Portland cement hydration. Advances in Cement Research, Vol. 1, No. 2, p. 67-74, 1988.
67. KELZENBERG A.L., TRACY S.L., CHRISTIANSEN B.J., THOMAS J.J., CLARAGE M.E., HODSON S., JENNINGS H.M. : Chemistry of the aqueous phase of ordinary Portland pastes at early reaction times. Journal American Society, Vol. 81, No. 9, pp. 2349-2359, 1998.
68. JOLICOEUR C., SIMARD M.A. : Chemical admixture-cement interactions : phenomenology and physico-chemical concepts. Cement and Concrete Composite, Vol. 20, No. 2-3, pp. 87-101, 1998.
69. DAMIDOT, D., NONAT, A. : Investigations of the C₃S hydration process during the first hours of hydration. Hydration and Setting of Cements. Proceedings of the International RILEM Workshop on Hydration and Setting, pp. 23-35, 1991.
70. SCRIVENER K. L. : The development of microstructure during the hydration of Portland cement. Thèse de Doctorat, Imperial College of Science and Technology London, London, 1984.
71. SKALNY J.P., YOUNG J.F. : Mechanisms of Portland Cement hydration. Editions Septima Paris, Vol. 1, No. 2, pp. 256-260, 1980.
72. MÖSER B., Betrachtung der frühen Hydratation von Klinkerphasen im ESEM-FEG, 13 International Baustofftagung ibausil, Weimar, Allemagne, Vol. 1, pp. 791-81, 11997.
73. VERNET C., DEMOULIAN E., GOURDIN P., HAWTHORN F. : Cinétique de l'hydratation du ciment Portland. 7^e Congrès International de la Chimie des Ciments. Editions Septima Paris, Vol. 2, No. 2, pp. 219-224, 1980.
74. VERNET C., NOWORYTA G. : Conductometric test for cement-admixture systems. Proceedings of 9th International Congress on the Chemistry of Cement, New Delhi, Vol. 4, pp. 627-633, 1992.
75. BLASK O. : Zur Rheologie von polymermodifizierten Bindemittelleimen und Mörtelsystemen. Thèse de Doctorat, Universität Gesamthochschule Siegen, 2002.
76. LOCHER F.W., RICHARTZ W., SPRUNG S. : Erstarren von Zement; Teil 1 : Reaktion und Gefügeentwicklung. Zement Kalk Gips International, No. 10, pp. 435-442, 1976.

77. CHEN Y., ODLER I. : On the origin of Portland cement setting. *Cement and Concrete Research*, Vol. 22, No. 6, pp. 1130-1140, 1992.
78. TAYLOR H.F.W., BARRET P., BROWN P.W., DOUBLE D.D., FROHNSDORFF G., JOHANSEN V., SMITH F.L., MÉNÉTRIER-SORRENTINO D., OLDER I., PARROTT L.J., POMMERSHEIM J.M., REGOURD M., YOUNG, J.F. : The hydration of tricalcium silicate - RILEM committee 68-MMH, Task Group 3, *Matériaux et Constructions*, Vol. 17, No. 6, pp. 457-468, 1984.
79. HANSEN W.C. : Actions of calcium sulfate and admixtures in Portland cement pastes. *ASTM Special Technical Publication*, pp. 3-25, 1960.
80. SCHÄFER E., MENG B., SYLLA H.-M. : Alkalihaushalt der Porenlösung - Beitrag verschiedener Zementkomponenten. 14. Internationale Baustofftagung, p. 949-957, 2000.
81. NEVILLE A., AITCIN, P.-C. : High performance concrete - An overview. *Materials and Structures/Matériaux et Constructions*, Vol. 31, No. 206, p. 111-117, 1998.
82. HACKLEY V.A., FERRARIS C.F. : The use of nomenclature in dispersion science and technology. NIST recommended practice guide 960-3, National Institute of Standards and Technology, Washington, U.S.A., 2001.
83. PUNKKI J., GOLASZEWSKI J., GIORV, O.E. : Workability loss of high-strength concrete. *ACI Materials Journals*, Vol. 93, No.5, p. 427-431, 1996.
84. TATTERSALL G.H., BANFILL P.F.G. : The rheology of fresh concrete. Pitman Publishing Inc., Londres, Royaume-Uni, 356 pages, 1983.
85. LEEMANN A., WINNEFELD F. : The effect of viscosity agents on mortar and concrete. *Cement & Concrete Composites*, Vol. 29, No. 5, pp. 341-349, 2007.
86. SPANKA G., GRUBE H., THIELEN G. : Wirkungsmechanismen verflüssigender Betonzusatzmittel. *Beton*, Vol. 45, No. 11, pp. 802-808, 1995.
87. SPANKA G., GRUBE H., THIELEN G. : Wirkungsmechanismen verflüssigender Betonzusatzmittel. *Beton*, Vol. 45, No. 12, pp. 876-881, 1995.
88. BONIN A. : Éventement et raidissement des ciments. 7^e Congrès International de la Chimie des Ciments. Éditions Septima Paris, Vol. 3, No. 6, pp. 37-42, 1980.
89. FLATT R.J., HOUST Y.F., BOWEN, P., HOFMANN, H., WIDMER, J., SULSER, U., MAEDER, U., BURGE, T.A. "Interaction of superplasticizers with model powders in a high alkaline medium". 5th CANMET/ACI International Conference on Superplasticizers and Other Chemical Admixtures in Concrete, Rome, Italie, pp. 743-762, 1997.
90. ROUSSEL N., STEFANI C, LEROY R. : From mini cone test to Abrams cone test : measurement of cement based materials yield stress using slump tests, *Cement and Concrete Research*, Vol. 35, No. 5, pp. 817-822, 2005.
91. PASHIAS N., BOGER D.V., SUMMERS J., GLENISTER D.J. : A fifty cent rheometer for yield stress measurement, *Journal of Rheology*, Vol. 40, No. 6, pp. 1179-1189, 1996.
92. RIXOM M. R. et MAILVAGANAM N. P. : Chemical admixture for concrete. E. & F. N. Spon Ltd, New York, U.S.A., 1986.
93. EDMEADES R.M., HEWLETT P.C. : Cement Admixtures. Dans : Lea's Chemistry of Cement and Concrete, Edition Arnold, Londres, Royaume-Uni, 1998.
94. TUCKER G. R. : Concrete and Hydraulic Cement, US Patent 2141569, 1938.
95. RIXOM R., MAILVAGANAM N. : Chemical Admixtures for Concrete. E & FN Spon, Londres, Royaume-Uni, 1999.
96. PLANK J., STEPHAN D., HIRSCH C.M. : Bauchemie. Dans : Winnacker/Küchler : Chemische Technik – Prozesse und Produkte. Wiley – VCH, Weinheim, pp. 1-168, 2004.
97. YAMADA K., OGAWA S., HANEHARA S. : Controlling of the adsorption and dispersing force of polycarboxylate-type superplasticizer by sulfate ion concentration in aqueous phase *Cement and Concrete Research*, Vol. 31, No. 3, pp. 375-383, 2001.

98. JOLICOEUR C., NKİNAMUBANZI P.-C., SIMARD M.-A., PIOTTE, M. : Progress in understanding the functional properties of superplasticizers in fresh concrete. Proceedings of 4th CANMET/ACI International Conference on Superplasticizers and Other Chemical Admixtures in Concrete, ACI SP-148, pp. 63-88, 1994.
99. FLATT R.J., HOUST Y.F. : A simplified view on chemical effects perturbing the action of superplasticizers. Cement and Concrete Research, Vol. 31, No. 8, pp. 1169-1176, 2001.
100. KREIJGER P.C. : Plasticizers and dispersing admixtures. International congress on admixtures, Londres, Royaume-Uni, 1980.
101. TADMOR, R.; HERNAÁNDEZ-ZAPATA, E.; CHEN, N.; PINCUS, P.; ISRAELACHVILI, J. N. : Debye length and double-layer forces in polyelectrolyte solutions. Macromolecules, Vol. 35, No. 6, pp. 2380-2388, 2002.
102. STANKOVICH, J.; CARNIE, S. L., Electrical Double Layer Interaction between Dissimilar Spherical Colloidal Particles and between a Sphere and a Plate: Nonlinear Poisson-Boltzmann Theory. Langmuir, Vol. 12, No. 6, pp. 1453-1461, 1996.
103. SALMANG H., SCHOLZE H. : Keramik. 3^{ème} édition, Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 2007.
104. GOUY, G. J. : Sur la constitution de la charge électrique à la surface d'un électrolyte. Journal de Physique, Vol. 9, pp. 457-468, 1910.
105. CHAPMAN D. L. : A contribution to the theory of electrocapillarity. Philosophical Magazine, Vol. 25, pp. 475-481, 1913.
106. HOUST Y. F., FLATT R. J., BOWEN, P., HOFMANN H., MAEDER U., WIDMER J., SULSER U., BUERGE T. A. : Optimization of superplasticizers: From research to application. Proceeding of the International RILEM Conference on the role of admixtures in High Performance Concrete, RILEM Publications s.a.r.l., Cachan, France, pp. 121-134, 1999.
107. NAWA T., EGUCHI H. : Effect of cement characteristics on the fluidity of cement paste containing an organic admixture". Proceeding of the 9th International Congress on Cement Chemistry, New Dehli, Inde, Vol. 4, pp. 579-603, 1992.
108. YOSHIOKA K., TAZAWA E.-I., KAWAI K., ENOHATA T. : Adsorption characteristics of superplasticizers on cement component minerals. Cement and Concrete Research, Vol. 32, No. 10, pp. 1507-1513, 2002.
109. UCHIKAWA H., UCHIDA S., OGAWA K., HANEHARA S. : Influence of CaSO₄.2H₂O, CaSO₄.1/2H₂O and CaSO₄ on the initial hydration of clinker having different burning degree. Cement and Concrete Research, Vol. 14, No. 5, pp. 645-656, 1984.
110. YOSHIOKA K., SAKAI E., DAIMON M., KITAHARA A. : Role of steric hindrance in the performance of superplasticizers for concrete. Journal of the American Ceramic Society, Vol. 80, No. 10, pp. 2667-2671, 1997.
111. PLANK, J.; SCHWERD, R.; VLAD, D.; BRANDL, A.; CHATZIAGORASTOU, P., Kolloidchemische Aspekte zur Verflüssigung von Zementleimen mit Polycarboxylaten, GDCh-Monographie, Vol. 31, pp. 58 -69, 2004.
112. PLANK, J., Current Developments on Concrete Admixtures in Europe Proceeding of the Symposium on Chemical Admixtures in Concrete, Dalian, Chine, pp. 13-27, 2004.
113. RICKERT J. : Wechselwirkungen zwischen Zementen und Betonzusatzmitteln. Technisch-wissenschaftliche Zementtagung, Nuremberg, Allemagne, 2005.
114. YAMADA K., TAKAHASHI T., HANEHARA S., MATSUHISA M. : Effects of the chemical structure on the properties of polycarboxylate-type superplasticizer. Cement and Concrete Research, Vol. 30, No. 2, pp.197-207, 2000.
115. VENUAT M. Adjuvants et Traitements. Editions Eyrolles, Paris, 1984.
116. PALACIOS M., PUERTAS F. : Effect of superplasticizer and shrinkage-reducing admixtures on alkali-activated slag pastes and mortars. Cement and Concrete Research, Vol. 35, No. 7, pp. 1358-1367, 2005.

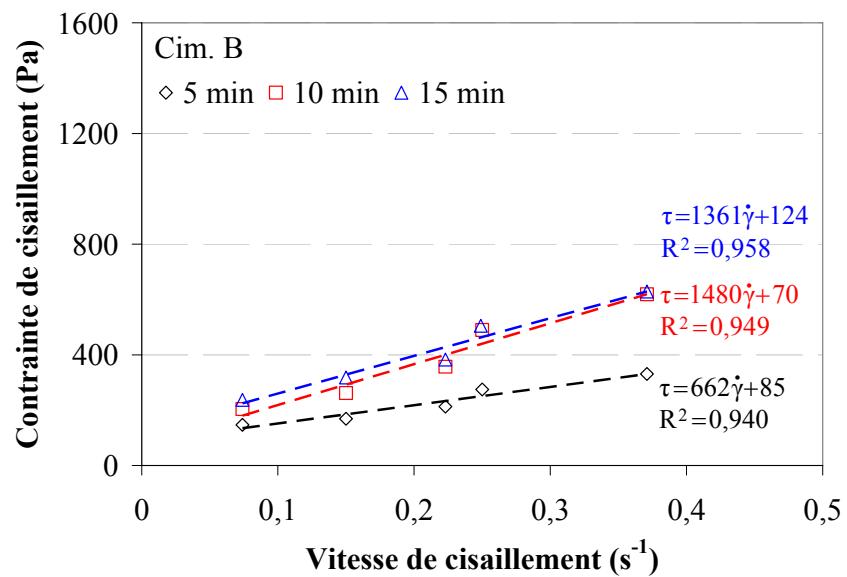
117. SPIRATOS N., PAGÉ M., MAILVAGANAM N.P., MALHOTRA V.M., JOLICOEUR C. : Superplasticizers for Concrete: Fundamentals, Technology, and Practice, Ed. CANMET, Ottawa, Canada, 2003.
118. MEHTA P.K. : Role of Pozzolanic and Cementitious Material in Sustainable Development of the Concrete Industry. Proceedings of the 6th CANMET/ACI International Conference Fly Ash, Silica Fume, Slag and Natural Pozzolans in Concrete, Ed. Malhotra V.M., American Concrete Institute, Detroit, U.S.A, SP-178, pp. 1-20, 1998.
119. DIN/EN 196 Prüfverfahren für Zemente, Teil 1 - Bestimmung der Festigkeit, Mai 1995.
120. EN 1015-3, Méthodes d'essai des mortiers pour maçonnerie - Partie 3 : Détermination de la consistance du mortier frais (à la table à secousses). Institut Belge de Normalisation, Bruxelles, Mars 2004.
121. www.phaar-scientific.com.
122. TYRACH J. : Rheologische Charakterisierung von zementären Baustoffsystem. Thèse de doctorat. Universität Erlangen-Nürnberg, Allemagne, 2001.
123. SCHWEDT G. : Analytische Chemie : Grundlagen, Methoden und Praxis. Thieme Verlag, Stuttgart, pp. 161-177 et 293-345, 1995.
124. HEMMINGER W., CAMMENGA H.K. : Methoden der Termischen Analyse. Anleitung für die chemische Laboratoriumspraxis, Berlin, Allemagne, Vol. 24, 1989.
125. RODRÍGUEZ-CARVAJAL J. : Recent advances in magnetic structure determination by neutron powder diffraction. Physica B : Physics of Condensed Matter, Vol. 192, No. 1-2, pp. 55-69, 1993.
126. AWKES P. : Électrons et microscopes, vers les nanosciences. Croisées des sciences, CNRS édition, 1996.
127. Chemical Analysis of Gypsum and Gypsum Products. ASTM C471, Section 12.
128. GOSWAMI S., CHANDRA D. : Determination of Sulfur Trioxide in Gypsum. Dans : The Chemistry and Technology of Gypsum, ASTM STP 861. R.A. Kuntze. Ed., American Society for Testing and Materials, pp. 67-71, 1984.
129. DE LARRARD F., SEDRAN T., HU C. : Conception d'un rhéomètre pour bétons fluides. Bulletin de Liaison des Laboratoires des Ponts et Chaussées, No 215, pp. 55-59, 1993.
130. MIDOUX N. : Mécanique et rhéologie des fluides en génier chimique. Éditions TEC & DOC, Paris, France, 1993.
131. KAUFMANN J.P., WINNEFELD F., HESSELBARTH D., TRINDLER W. : Evaluation of the consistency of fiber reinforced cementitious composites. Materials and Structures/Matériaux et Constructions, Vol. 39, No. 290, pp. 645-654, 2006.
132. SCHATZMANN M., FISCHER P., BEZZOLA G.R. : Rheological Behavior of Fine and Large Particle Suspensions. Journal of Hydraulic Engineering, Vol. 129, No. 10, pp. 796-803, 2003.
133. STRUBLE L. J., LEI W.-G. : Rheological changes associated with setting of cement paste. Advanced Cement Based Materials, Vol. 2, pp. 224-230, 1995.
134. COUARRAZE G., GROSSIORD J.L. : Initiation à la rhéologie, 3^e éd., Editions TEC & DOC, Paris, France, 2000.
135. RAMACHANDRAN V.S. : Concrete admixtures handbook : properties, science, and technology. 1984.
136. DE LARRARD F. : Formulation et propriétés des bétons à très hautes performances. Thèse de doctorat de l'école nationale des Ponts et Chaussées publiée en rapport de recherche des LPC, 1987.
137. PRINCE W., EDWAEDS-LAJNEF M., AÏTCIN P.-C. : Interaction between ettringite and a polynaphthalene sulfonate superplasticizer in a cementitious paste. Cement and Concrete Research, Vol. 32, No. 1, pp. 79-85, 2002.

138. TAYLOR H.F.W., MOHAN K. : Analytical study of pure and extended Portland cement pastes : I, pure Portland cement paste. *Journal of the American Ceramic Society*, Vol. 68, No. 12, pp. 680 - 685, 1985.
139. FERNON V., VICHOT A., LE GOANVIC N., COLOMBET P., CORAZZA F., COSTA U. : Interaction between Portland cement hydrates and polynaphthalene sulfonates. Proceeding of the 5th CANMET/ACI International Conference on Superplasticizers and Other Chemical Admixtures in Concrete, Rome, Italie, pp. 225-248, 1997.
140. YILMAZ V.T., GLASSER F.P. : Early hydration of tricalcium aluminate-gypsum mixtures in the presence of sulfonated melamine formaldehyde superplasticizer. *Cement and Concrete Research*, Vol. 21, No. 5, pp. 765-776, 1991.
141. HEKAL E.E., KISHAR E.A. : Effect of sodium salt of naphthalene-formaldehyde polycondensate on ettringite formation. *Cement and Concrete Research*, Vol. 29, No. 10, pp. 1535-1540, 1999.
142. EICHNER T., DAI Z., BRANDL A., V. HOESSLE F., VLAD D., ZOUAOUI N., PLANK J. : Intercalation von Polycarboxylat-basierten Fliessétteln in lamellare Calciumaluminathydrat-Phasen. *Gesellschaft Deutscher Chemiker - Fachgruppe Bauchemie, Tagung Bauchemie*, Berlin, Allemagne, Vol. 35, pp. 231-239, 2005.
143. PLANK, J.; HIRSCH, C.M. : Superplasticizer Adsorption on Synthetic Ettringite, Seventh CANMET/ACI Conference on Superplasticizers in Concrete, Berlin, Allemagne, pp. 283 - 298, 2003.
144. MASSAZZA F., COSTA U. : Effect of superplasticizers on the C_3A hydration. 7^e Congrès International de la Chimie des Ciments. Editions Septima Paris, Vol. 4, pp. 529-534, 1980.
145. Kim B.-G. : Compatibility between cements and superplasticizers in highperformance concrete: influence of alkali content in cement and of the molecular weight of PNS on the properties of cement pastes and concretes. Thèse de Doctorat, Université de Sherbrooke, Canada, 2000.
146. UCHIKAWA H., SAWAKI D et HANEHARA S. : Influence of kind and added timing of organic admixture on the composition, structure and property of fresh cement paste. *Cement and Concrete Research*, Vol. 25, No. 2, pp. 353 – 364, 1995.
147. CHATTERJEE A. K. : Role of volatiles in cement manufacture. *Advances in Cement Technology*, pp. 203 - 263, 1983.
148. NISHI F., TAKEUCHI Y. : The Al_6O_{18} rings of tetrahedra in the structure of $\text{Ca}_{8.5}\text{NaAl}_6\text{O}_{18}$. *Acta Crystallographica, Section B Structural Science*, Vol. 31, pp. 1169 - 1173, 1975.
149. BOIKOVA A.I., DOMANSKY A.I., PARAMONOVA V.A., STAVITSKAJA G. P., NIKUSHCHENKO V.M. : The influence of Na_2O on the structure and properties of $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$. *Cement and Concrete Research*, Vol. 7, No. 5, pp. 483-491, 1977.
150. MINARD H., GARRAULT S., REGNAUD L. NONAT A. : Mechanisms and parameters controlling the tricalcium aluminate reactivity in the presence of gypsum. *Cement and Concrete Research*. Vol. 37, No. 10, pp. 1418-1426, 2007.
151. STEPHAN D., WISTUBA S. : Crystal structure refinement and hydration behaviour of doped tricalcium aluminate. *Cement and Concrete Research*, Vol. 36, No. 11, pp. 2011-2020, 2006.

Annexe 1

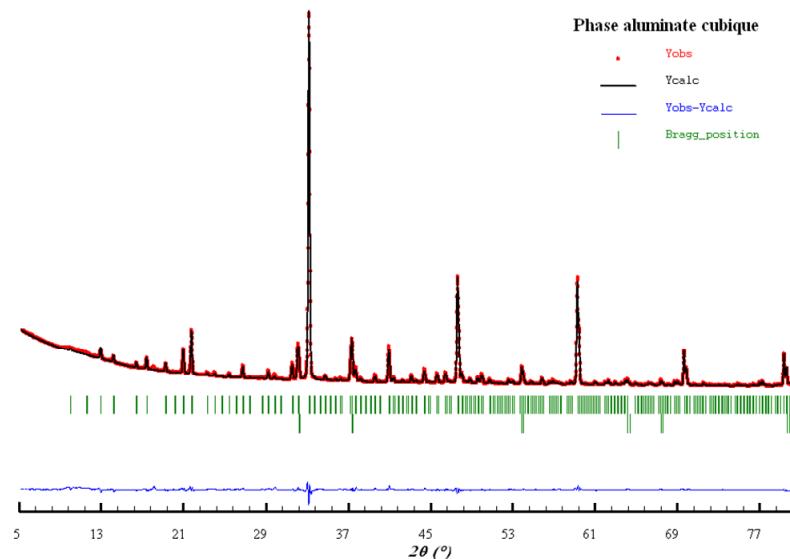
Valeurs d'enfoncement de la sonde de consistance de Vicat dans la pâte de ciment B
(E/C = 0,35)

Temps (minutes)	Enfoncement (mm)
3	40
5	39
7	39
10	39
15	37

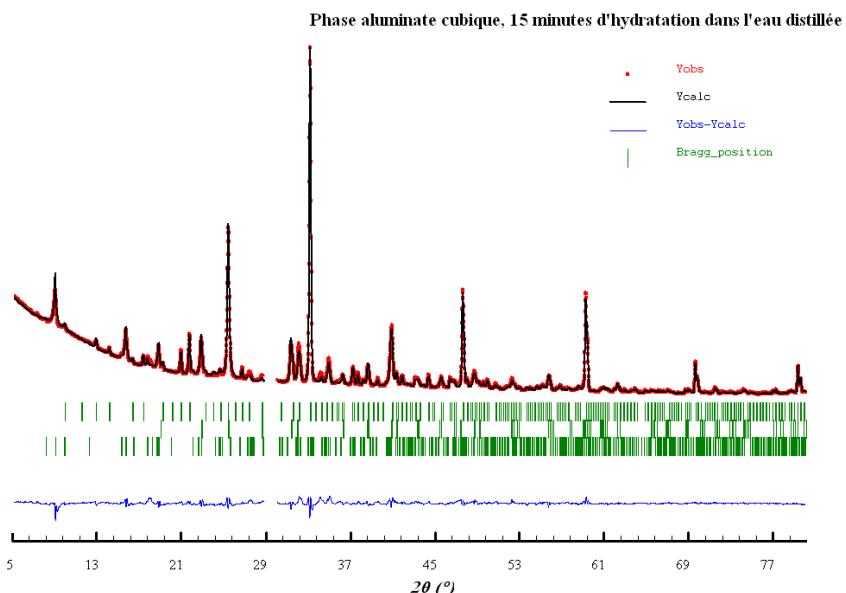


Courbes d'écoulement de la pâte de ciment B à 5, 10 et 15 minutes d'hydratation
(E/C = 0,35).

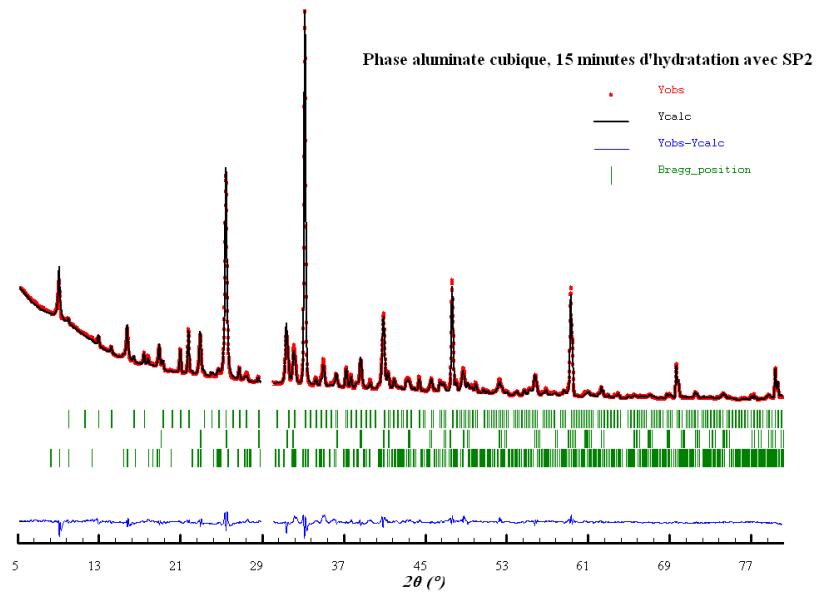
Annexe 2



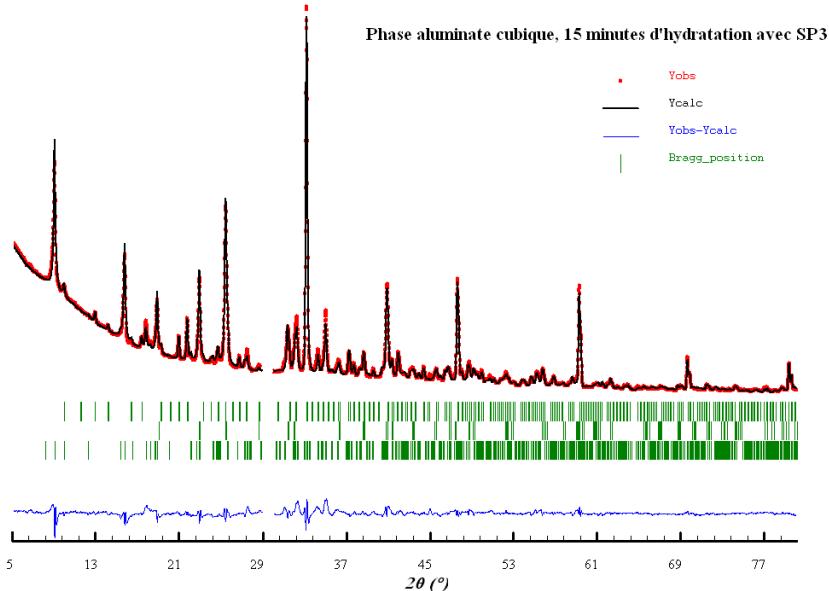
Phases	C ₃ A cubique	CaO
Fraction massique (%)	91,9	8,1
R _{Bragg}	7,2	3,0
R _F	6,6	4,6



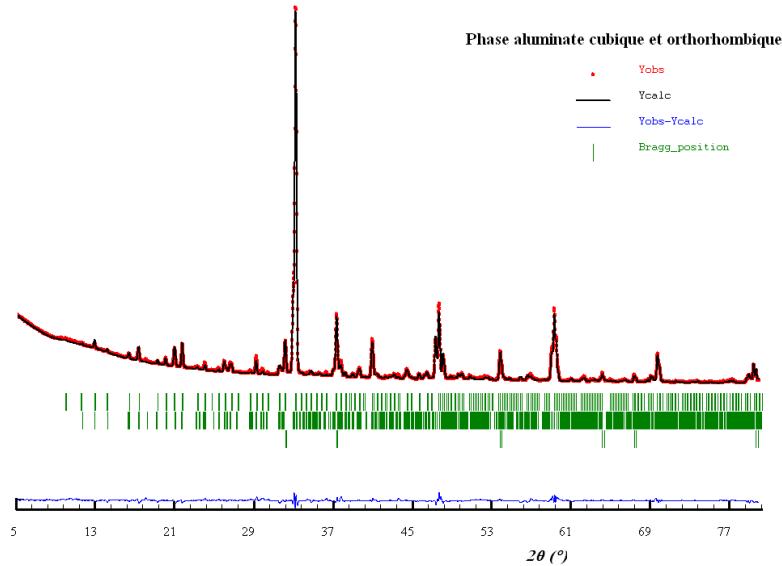
Phases	C ₃ A cubique	CaSO ₄	Ettringite
Fraction massique (%)	47,1	26,6	26,4
R _{Bragg}	5,5	6,0	16,6
R _F	6,4	4,5	9,5



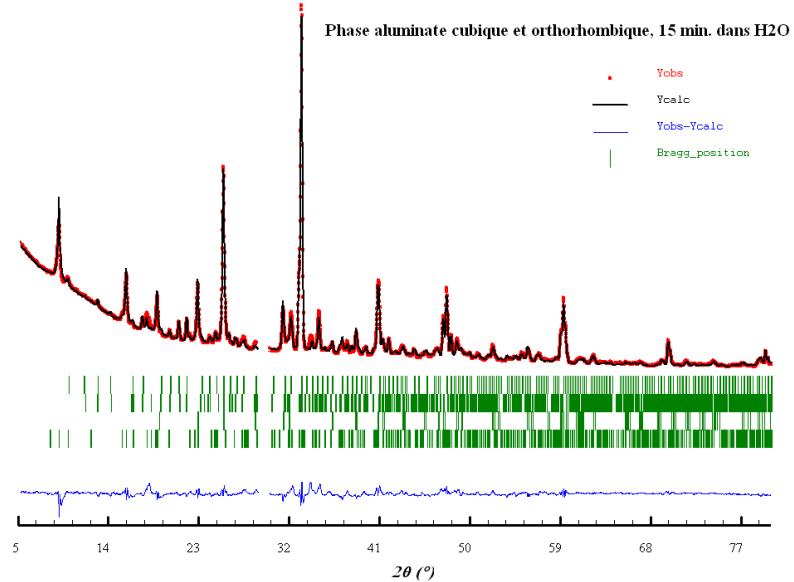
Phases	C_3A cubique	CaSO_4	Ettringite
Fraction massique (%)	45,1	32,4	22,5
R_{Bragg}	6,6	7,6	13,3
R_F	8,0	6,0	11,5



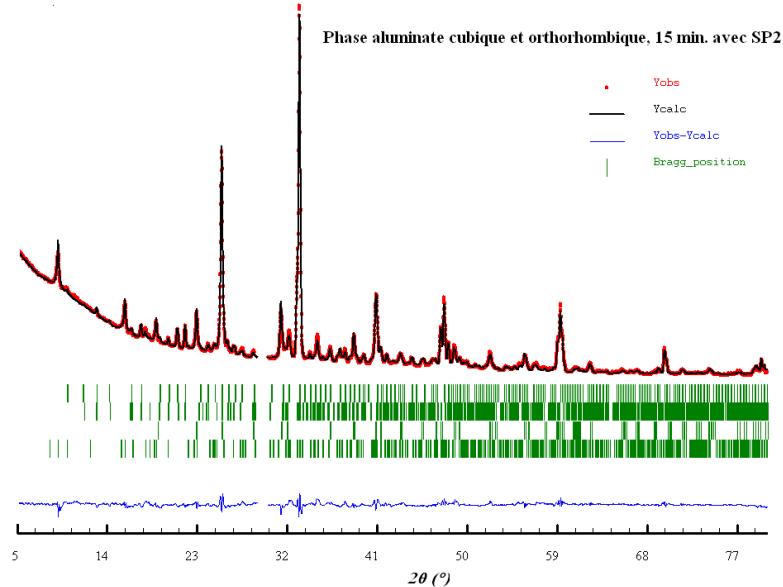
Phases	C_3A cubique	CaSO_4	Ettringite
Fraction massique (%)	35,7	20,9	43,5
R_{Bragg}	6,2	8,6	15,6
R_F	9,8	7,2	13,1



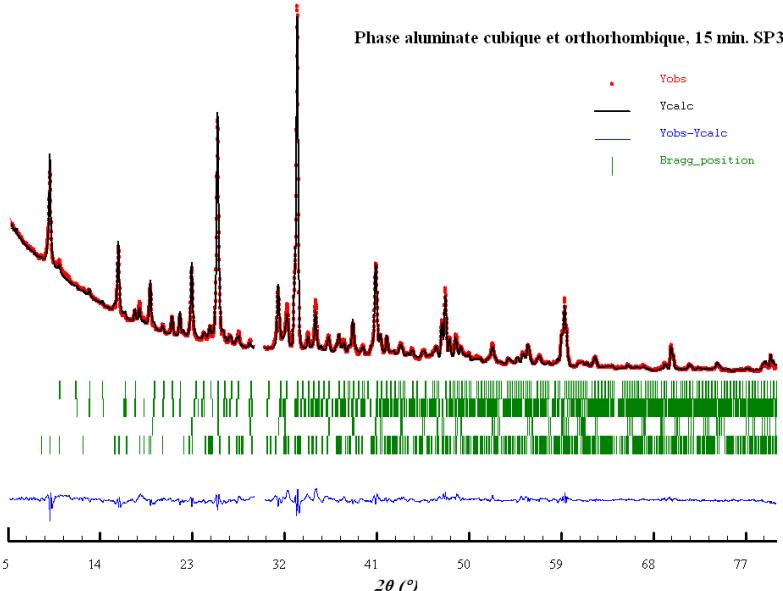
Phases	C_3A cubique	C_3A orthorhombique	CaO
Fraction massique (%)	57,1	30,8	12,1
R_{Bragg}	9,8	9,0	2,5
R_F	9,4	8,8	5,0



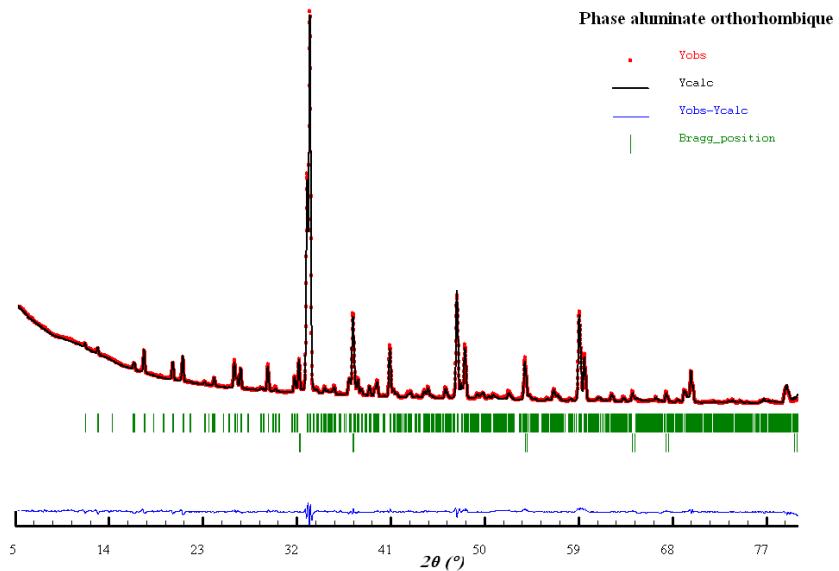
Phases	C_3A cubique	C_3A orthorhombique	CaSO_4	Ettringite
Fraction massique (%)	25,4	12,3	25,2	37,1
R_{Bragg}	8,5	10,4	8,2	14,1
R_F	9,8	10,3	6,3	10,9



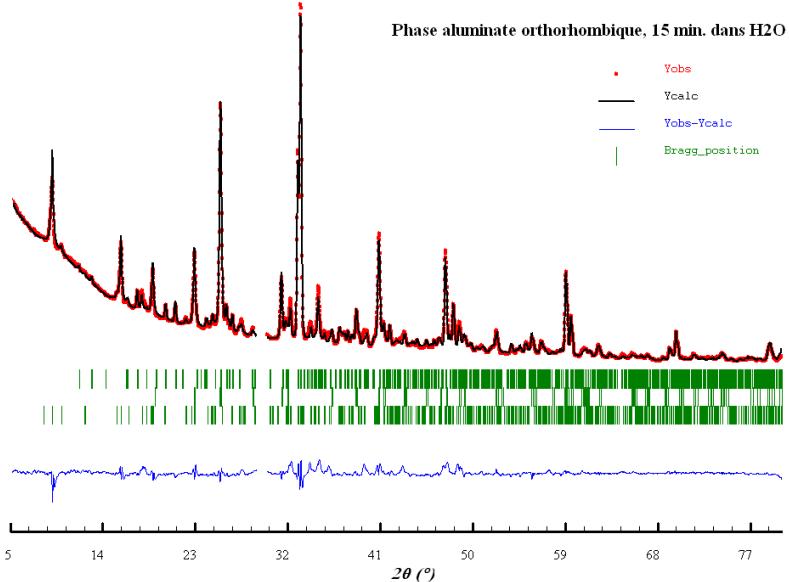
Phases	C_3A cubique	C_3A orthorhombique	CaSO_4	Ettringite
Fraction massique (%)	28,2	14,9	34,0	22,9
R_{Bragg}	7,9	9,1	6,1	13,3
R_F	10,3	10,4	5,4	12,1



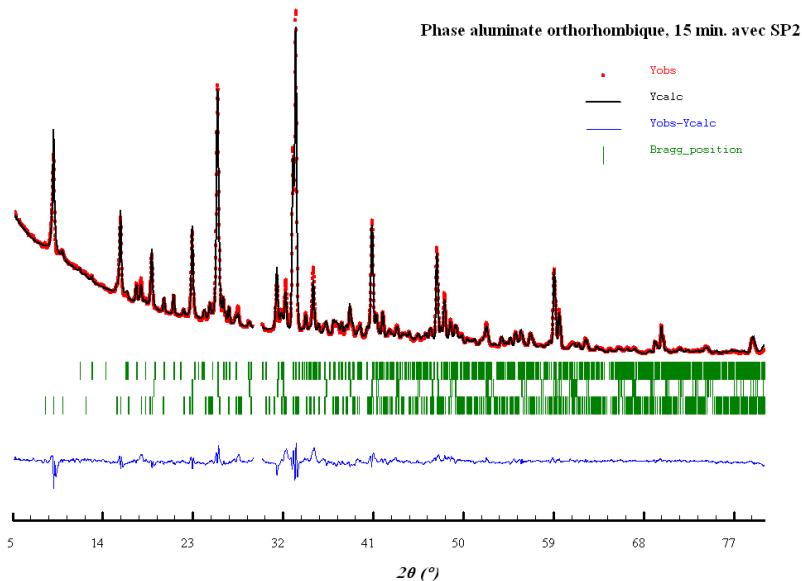
Phases	C_3A cubique	C_3A orthorhombique	CaSO_4	Ettringite
Fraction massique (%)	23,6	10,7	29,5	36,2
R_{Bragg}	8,4	9,6	7,2	14,8
R_F	8,9	9,0	5,6	9,8



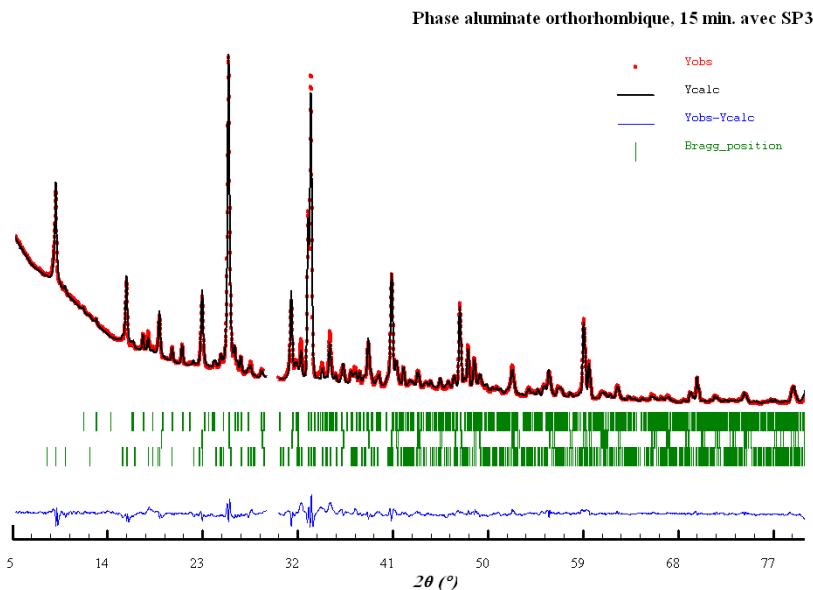
Phases	C ₃ A orthorhombique	CaO
Fraction massique (%)	81,1	18,9
R _{Bragg}	6,6	5,4
R _F	8,0	12,2



Phases	C ₃ A orthorhombique	CaSO ₄	Ettringite
Fraction massique (%)	28,2	30,8	41,0
R _{Bragg}	9,4	7,4	14,9
R _F	8,4	5,6	10,8



Phases	C_3A orthorhombique	CaSO_4	Ettringite
Fraction massique (%)	25,6	31,6	42,8
R_{Bragg}	8,1	8,2	13,2
R_F	8,9	6,2	10,9



Phases	C_3A orthorhombique	CaSO_4	Ettringite
Fraction massique (%)	24,6	41,7	33,7
R_{Bragg}	6,8	4,1	14,6
R_F	8,4	4,1	12,6