

Compatibilités et Incompatibilités Liants / Superplastifiants

Edwige Nicolas

LCSM. – Université Henri Poincaré – Bd des Aiguillettes 54006 Vandoeuvre- lès-Nancy Cedex
LABORATOIRE BETON. – Université du Luxembourg – Rue Richard Coudenhove – Kalergi L – 1359
Luxembourg

RESUME.

Les superplastifiants de type polycarboxylate permettent de produire des bétons de faible rapport eau/liant. Ces matériaux présentent une grande efficacité à court terme mais peuvent également conduire à une perte de plasticité pour des raisons d'incompatibilité liant/superplastifiant. Des pâtes superplastifiées ont été caractérisées d'un point de vue rhéologique par un rhéomètre muni d'un système de mesure à boule. Les pâtes incompatibles, par comparaison à des pâtes compatibles, présentent soit des grandeurs rhéologiques importantes, soit des propriétés d'écoulement différentes. Ces changements d'ouvrabilité sont attribués à une formation excessive d'ettringite sous forme d'aiguille. Les phases anhydres impliquées dans la réaction de formation de cet hydrate interagissent avec les polycarboxylates. Les équilibres de dissolution des sulfates de calcium sont modifiés du fait de la complexation des ions Ca^{2+} par les polymères. La variété cristallographique du C_3A influence également la formation de l'ettringite. La structure orthorhombique étant plus réactive que la structure cubique, sa présence dans un ciment peut être à l'origine d'une perte rapide d'ouvrabilité en présence de superplastifiant.

MOTS-CLÉS : incompatibilité, rhéomètre, ettringite.

ABSTRACT.

Polycarboxylate-type superplasticizers allow to produce low water/binder concrete. These materials show a great efficiency at short term but they can also lead to a plasticity loss for binder/superplasticizer incompatibility reasons. Superplasticized pastes have been characterized from a rheological point of view by a rheometer provided with a ball measuring system. Incompatible pastes, in comparison with compatible pastes, show either significant rheological values or different flow properties. These workability changes are attributed to an excessive formation of needle like ettringite. Anhydrous pastes, implicated in formation reaction of this hydrate, interact with polycarboxylates. Dissolution equilibriums of calcium sulphates are altered by Ca^{2+} ions Complexation with polymers. C_3A crystallographic variety influences also ettringite formation. Orthorhombic structure being more reactive than the cubic one, its presence in a cement paste could be at the origin of a fast workability loss in presence of superplasticizers.

KEYWORDS: incompatibility, rheometer, ettringite.

1. INTRODUCTION

La plupart des bétons modernes incorpore des superplastifiants dans leur formulation. Ces produits "défloculants" améliorent l'ouvrabilité sans excès d'eau. Ils permettent d'atteindre des rapports eau/liant inférieurs à 0,50, en conformité avec les spécifications de la norme NF EN 206 pour certaines classes d'exposition, et de fabriquer des bétons compacts de résistance élevée. Les superplastifiants actuels sont principalement des polycarboxylates. Ils présentent une grande efficacité à court terme. Mais, dans certains cas, la plasticité n'est pas maintenue dans le temps pour des raisons d'incompatibilité entre le superplastifiant et le liant, voire le granulat. Plusieurs essais rhéologiques classiques (cône d'Abrams, étalement, etc.) sont utilisés sur chantier pour caractériser l'ouvrabilité des bétons. Cependant les résultats obtenus sont souvent entachés d'une part de subjectivité et ne caractérisent pas réellement les propriétés d'écoulement.

Les rhéomètres donnent une meilleure définition des propriétés d'écoulement des matériaux cimentaires. Ils fournissent les grandeurs rhéologiques fondamentales (seuil d'écoulement, viscosité plastique) et permettent de tracer des courbes d'écoulement caractéristiques des différents types de fluide. Ce sont donc des appareils de mesure très utiles pour optimiser la conception des mélanges, étudier les incompatibilités et fournir des données précises.

Les interactions ciment / superplastifiant sont des processus très complexes. En effet, le ciment Portland est un matériau inorganique polyphasique, composé des phases du clinker majoritaires (C_3S , C_2S , C_3A , C_4AF) et de phases minoritaires ($CaSO_4 \cdot xH_2O$, CaO , $(Na,K)_2SO_4 \dots$). Il en est de même pour les adjuvants organiques souvent constitués de plusieurs composants du fait de la nature des produits ou résultants de leurs procédés de fabrication.

Le but de ce travail est, dans un premier temps, la caractérisation des propriétés rhéologiques de pâtes de ciment incorporant des superplastifiants de type polycarboxylate et présentant un caractère compatible ou incompatible. Pour cela, un rhéomètre muni d'un système de mesure original, consistant en une sphère en rotation excentrique, a été utilisé. Les différents mélanges sont ensuite analysés par des techniques de la chimie du solide afin d'identifier les phases anhydres et hydratées impliquées dans le raidissement. L'ettringite, produit d'hydratation du C_3A en présence d'une source d'ions sulfate, se rencontre alors de façon excessive ou sous forme d'aiguille à la surface des grains de ciment dans les combinaisons incompatibles. Dans un deuxième temps, les interactions entre les superplastifiants et les phases anhydres du ciment intervenant dans la formation de l'ettringite sont étudiées dans des conditions expérimentales particulières.

2. MATERIAUX ET TECHNIQUES EXPERIMENTALES

2.1. MATERIAUX

Les liants utilisés sont des Ciments Portland Ordinaires. Ils comprennent un ciment CEM I 42,5 R (ciment A) et deux ciments CEM I 52,5 R (ciments B et C) d'origine commerciale différente. Les adjuvants choisis sont des produits du commerce, référencés SP1, SP2 et SP3. Ils sont conditionnés sous forme d'une solution aqueuse de superplastifiant de type polycarboxylate.

2.2. ESSAIS RHEOLOGIQUES

Les essais présentés ont été menés sur pâtes de ciment. La caractérisation de l'ouvrabilité des mélanges est réalisée par l'essai Van Tousshenbroeck (inspiré de la norme EN 196-2). Ce test permet d'évaluer l'intensité du raidissement d'une pâte de ciment en fonction de la valeur d'enfoncement de la sonde de consistance de Vicat. Les préparations sont malaxées pendant 15 secondes à petite vitesse (140 rpm) et 45 secondes à grandes vitesses (285 rpm). La pénétration de la sonde de consistance est mesurée à 5, 10 et 15 minutes après le début du malaxage.

2.3. MESURES RHEOMETRIQUES

Les propriétés d'écoulement des pâtes de ciment, des mortiers et des bétons peuvent être décrites avec une précision suffisante dans la plupart des cas par le modèle de Bingham :

$$\tau = \tau_0 + \eta_{pl} \dot{\gamma} \quad [\text{Eq. 1}]$$

où τ est la contrainte de cisaillement (Pa), τ_0 le seuil d'écoulement (Pa), η_{pl} la viscosité plastique (Pa.s) et $\dot{\gamma}$ la vitesse de cisaillement (s^{-1}).

Les courbes d'écoulement de différentes pâtes de ciment ont été mesurées par un rhéomètre Paar Physica UDS 200 équipé d'un système de mesure à boule (Ball Measuring System BMS). Ce système de mesure original a été développé spécialement pour les pâtes de ciment et mortier. Le principe de mesure est présenté Figure 1. Au lieu d'un écoulement laminaire, rencontré dans les géométries classiques cylindriques ou plateau/plateau, l'écoulement est causé par la rotation excentrique de la sphère (Leeman *et al.*, 2007).

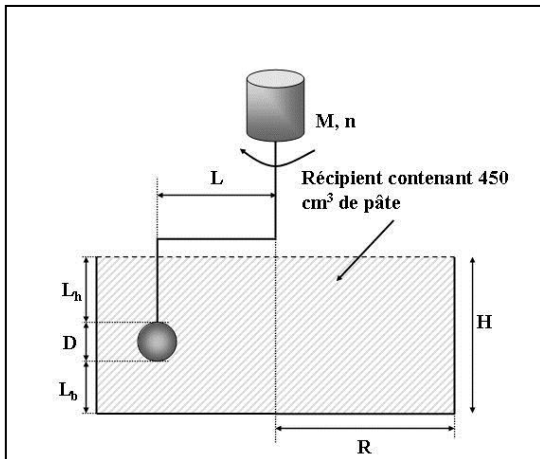


Figure 1 : Principe du rhéomètre avec système de mesure à boule

La sphère se déplace dans la pâte à une distance suffisante des parois du récipient afin que l'écoulement ne subisse pas leurs influences. Pendant ce mouvement, la vitesse n appliquée à la sphère est constante et le moment M est mesuré. Les équations gouvernant ce système de mesure ont été démontrées (Tyrach, 2001) et permettent de calculer la contrainte de cisaillement et la vitesse de cisaillement respectivement à partir du moment et de la vitesse de rotation du système de mesure. En bref, 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. Il est alors supposé que cette

description est également valable dans le cas d'un matériau non-Newtonien comme une pâte de ciment. En appliquant la définition de la viscosité dynamique, on démontre l'existence d'une relation linéaire entre la contrainte de cisaillement et le moment d'une part (Eq. 2), et entre la vitesse de rotation de la sphère et la vitesse de cisaillement d'autre part (Eq. 3).

$$\dot{\gamma} = K_{\dot{\gamma}} \cdot n \quad [\text{Eq. 2}]$$

$$\tau = K_{\tau} \cdot M \quad [\text{Eq. 3}]$$

Les facteurs de proportionnalité, $K\dot{\gamma}$ et K_τ , dépendent de la géométrie du système de mesure : influence de l'épaisseur du support de la sphère, paroi du fond du récipient, diamètre de la sphère.

2.4. ANALYSES CHIMIQUES DES PÂTES DE CIMENT

Le processus d'hydratation des pâtes de ciment est stoppé par immersion des suspensions dans l'acétone. Les phases solides ainsi obtenues peuvent être soumises à différentes techniques d'analyse de la chimie du solide. Les phases cristallisées du ciment anhydre ou hydraté sont identifiées par diffraction des rayons X. La microstructure des pâtes de ciment est observée par microscopie électronique à balayage.

3. CARACTERISATIONS RHEOMETRIQUES ET MICROSTRUCTURALES D'INCOMPATIBILITES LIANT / SUPERPLASTIFIANT

Différentes pâtes de ciment ont été soumises à l'essai Van Tousshenbroeck afin d'évaluer leur raidissement au cours des 15 premières minutes d'hydratation. Les courbes d'écoulement de ces mêmes pâtes ont ensuite été déterminées à l'aide du rhéomètre. Les exemples présentés montrent les changements rhéologiques observés entre combinaisons compatibles et incompatibles.

3.1. EVOLUTION DES GRANDEURS RHEOLOGIQUES

Les deux mélanges présentés sont composés des ciments A et B et des superplastifiants SP1 et SP2. Les résultats des essais de raidissement sont réunis dans le Tableau 1 et montrent que la pâte 1 est un mélange compatible et la pâte 2 un mélange incompatible. Les courbes d'écoulement à différents temps d'hydratation sont présentées Figure 2 et Figure 3.

Tableau 1 : Raidissement des pâtes de ciment A+SP1 et B+SP2 ($E/C = 0,35$; $SP = 0,3\%$)

Pâte n° : Composition	Temps d'hydratation (min)	Enfoncement (mm)	Raidissement Tousshenbroeck
Pâte n°1 : Ciment A + SP1	5	36	Très faible
	10	32	
	15	26	
Pâte n°2 : Ciment B + SP2	5	18	Moyen
	10	9	Fort
	15	9	

Pour ces deux pâtes de ciments, les mesures rhéométriques enregistrées sont en accord avec la loi de comportement de Bingham. Les seuils de cisaillements déterminés sont d'environ 100 – 150 Pa pour la pâte 1 et de 750 – 820 Pa pour la pâte 2. Pour chacun des mélanges, τ_0 conserve le même ordre de grandeur au cours de l'hydratation, avec une légère augmentation. Les viscosités plastiques augmentent également, mais de manière plus marquée. En effet, η_{pl} de la pâte 1 évolue de 456 à 1350 Pa.s et celle de la pâte 2 de 820 à 4000 Pa.s environ pendant les 15 premières minutes d'hydratation. Ces observations triviales confirment la validité de la technique expérimentale utilisée.

Dans le contexte de notre étude, le principal intérêt de cette série de mesures réside dans la comparaison des données enregistrées entre systèmes compatibles et incompatibles. Il apparaît alors une très forte augmentation des grandeurs rhéologiques fondamentales pour un mélange incompatible, incarné ici par la pâte 2. Pour une même durée d'hydratation, la pâte incompatible présente des

viscosités plastiques de 1,8 à 5,2 fois supérieures à celles de la pâte compatible. Concernant le seuil de cisaillement, l'augmentation entre ces deux pâtes s'élève de 5,0 à 7,6 fois.

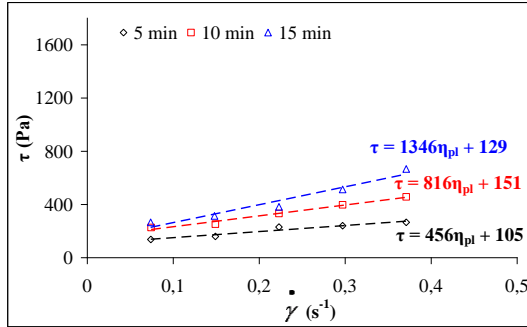


Figure 2 : Courbe d'écoulement d'un mélange compatible (pâte 1)

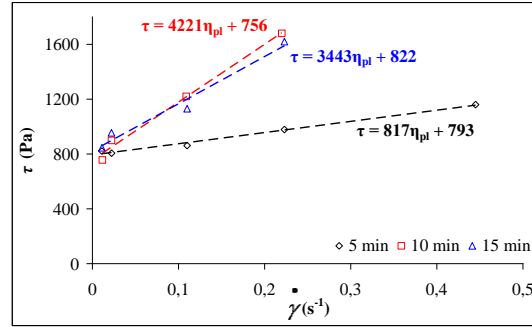


Figure 3 : Courbes d'écoulement d'un mélange incompatible (pâte 2)

Un mélange incompatible peut donc être clairement caractérisé par ses propriétés d'écoulement déterminées par le rhéomètre. L'intervalle de mesure, de τ_0 et $\eta_p l$, offert par le rhéomètre est aussi plus étendu que celui de l'enfoncement par la sonde de consistance de Vicat. Enfin, les classements qualitatifs et quantitatifs entre mélanges sont plus précis avec cette technique expérimentale originale.

3.2. CHANGEMENT DES PROPRIÉTÉS D'ÉCOULEMENT

Dans cet exemple, le comportement rhéologique d'une pâte préparée avec le ciment C et le superplastifiant SP1 est comparé à une pâte du même ciment sans adjuvant. Les valeurs de raidissement à différents temps d'hydratation sont réunies dans le tableau 2. Ces deux pâtes présentent un très fort raidissement à 15 minutes d'hydratation, bien qu'elles n'aient pas le même comportement à 5 minutes.

Tableau 2 : Raidissement des pâtes de ciment C ($E/C = 0,35$; $SP = 0,3\%$)

Pâte n° : composition	Temps d'hydratation (min)	Enfoncement (mm)	Raidissement Tousshenbroeck
Pâte n°3 : Ciment C sans SP	5	7	Fort
	10	6	
	15	4	Très fort
Pâte n°4 : Ciment C + SP1	5	11	Moyen
	10	0	Très fort
	15	0	

Les mesures rhéométriques sont menées à 5 minutes d'hydratation seulement du fait du très fort raidissement des pâtes qui empêche le mouvement de la sphère de mesure. Les courbes obtenues sont présentées Figure 4. Deux comportements rhéologiques différents sont distingués. D'une part, la courbe d'écoulement de la pâte 3 (sans SP) concorde bien avec le modèle de Bingham. La valeur plutôt élevée du seuil d'écoulement est liée ici au fort raidissement de la pâte. D'autre part, la courbe d'écoulement de la pâte 4 superplastifiée ne montre pas le même comportement, mais typiquement celui d'un fluide de type Herschel – Buckley défini par :

$$\tau = \tau_h + m \dot{\gamma}^p \quad [\text{Eq. 4}]$$

où τ_h est le seuil d'écoulement selon Herschel – Buckley (Pa), m le coefficient d'écoulement et p l'exposant.

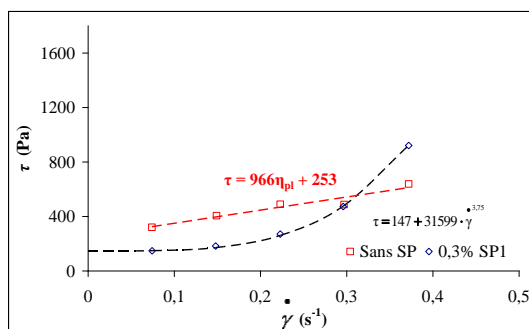


Figure 4 : Courbes d'écoulement des pâtes de ciment C

Le seuil d'écoulement s'élève à 147 Pa. Cette valeur est comparable à celle trouvée pour le mélange compatible présenté Figure 2 (pâte 1) et correspond à une intensité de raidissement moyenne. Le très fort raidissement, qui se développe à 10 minutes d'hydratation, est pressenti par le changement de comportement observé dès 5 minutes sur le rhéogramme. Un mélange incompatible peut donc être détecté par le rhéomètre avant que le raidissement n'apparaisse physiquement.

3.3. MICROSTRUCTURE D'UNE PÂTE INCOMPATIBLE

La microstructure de la pâte de ciment C incorporant le superplastifiant SP1, étudiée précédemment, a été observée par microscopie électronique à balayage (Figure 6). Cette pâte présentait un très fort raidissement à 15 minutes d'hydratation (Tableau 2).

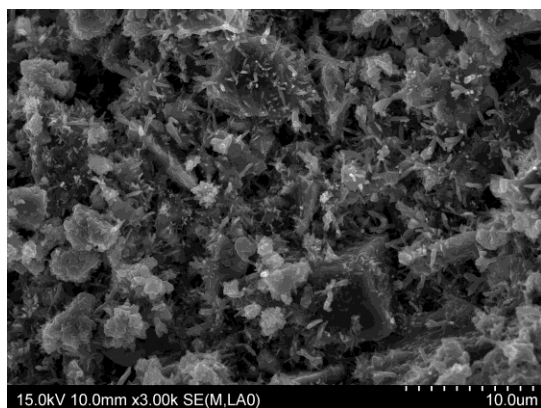


Figure 6 : Micrographie de la pâte 4
(E/C = 0,35 ; SP1 = 0,3% ; 15 minutes)

La surface des grains est recouverte d'une grande quantité d'ettringite. Ce produit d'hydratation croît sous la forme d'aiguille comme le révèle la micrographie. Les grains de ciment en suspension dans la pâte présentent donc une forte rugosité, laquelle conduit à la perte de plasticité prématurée du mélange. L'enchevêtrement des aiguilles cause manifestement la rigidification du système.

Des analyses complémentaires (ATD, ATG, DRX) ont confirmé la présence importante d'ettringite dans les pâtes présentant un fort raidissement. La cause des cas d'incompatibilité rencontrés dans cette étude est

donc attribuée à la formation excessive de ce produit d'hydratation.

4. INTERACTIONS ENTRE LES SUPERPLASTIFIANTS ET LES PHASES ANHYDRES IMPLIQUÉES DANS LA FORMATION DE L'ETTRINGITE

L'équilibre de formation de l'ettringite (Eq. 4) joue un rôle primordial dans les phénomènes d'incompatibilité. La disponibilité des ions sulfate et la réactivité de la phase aluminatée C_3A sont deux facteurs déterminant de cet équilibre.



Dans une première étape, l'influence des superplastifiants sur la solubilité du gypse a été étudiée. Dans une deuxième étape, des phases aluminates de synthèse, cubique et orthorhombique, ont été hydratées en présence d'ions sulfate et de superplastifiant. Le rôle de la variété cristallographique sur la réactivité du C_3A dans ces conditions expérimentales a été ainsi examiné.

4.1. INFLUENCE DES SUPERPLASTIFIANTS SUR LA SOLUBILITE DU GYPSE

La dissolution du gypse est suivie sur une fraction de 20 à 40 μm dans l'eau distillée et dans deux solutions diluées de polycarboxylate (SP1 et SP3). Les concentrations en fonction du temps sont mesurées par gravimétrie. Les résultats sont présentés Figure 7.

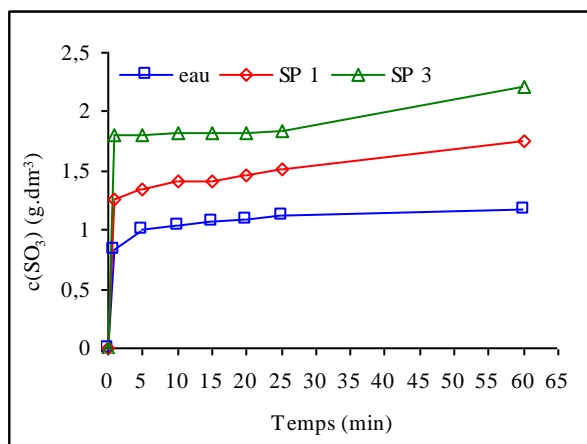


Figure 7 : Dissolution du gypse dans l'eau et dans des solutions de superplastifiants

Pour les deux superplastifiants étudiés, la solubilité du gypse est formellement augmentée par la présence de polycarboxylate. Les valeurs de solubilité après 60 minutes augmentent de 40% et 88% respectivement dans les solutions de SP1 et de SP3 par rapport à l'eau distillée. Cette augmentation est probablement due à la complexation des ions Ca^{2+} par les polymères anioniques (Uchikawa *et al.*, 1995). Les charges anioniques des groupements carboxylates ont la capacité de former une liaison de coordination avec l'ion calcium et de stabiliser ainsi cette espèce dans la phase aqueuse. Les ions Ca^{2+} n'étant plus disponibles pour précipiter sous la forme de gypse, la solubilité augmente.

4.2. REACTIVITE DE LA PHASE ALUMINATE SELON SA VARIETE CRISTALLOGRAPHIQUE

Des analyses Rietveld ont été réalisées sur des ciments anhydres, présentant des raidissements différents en présence de superplastifiant, afin de quantifier les phases cimentaires et plus spécialement les deux variétés cristallographiques, cubique et orthorhombique, de la phase aluminate. Les compositions minéralogiques de ces deux ciments étaient très comparables. Toutefois, le ciment qui présentait un fort raidissement contenait une teneur plus élevée en C_3A orthorhombique que le ciment qui ne raidissait que faiblement. Le fort raidissement de la pâte de ciment a donc été attribué à une formation excessive d'ettringite liée à la plus forte teneur en C_3A orthorhombique.

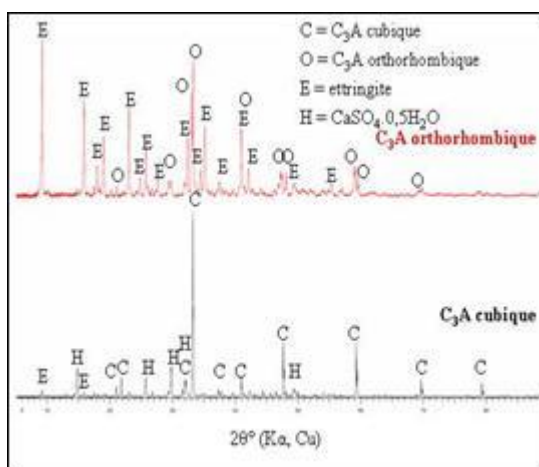


Figure 9 : Réactivité du C_3A (cubique et orthorhombique) en présence de SP1

Les deux variétés cristallographiques de la phase aluminate ont été synthétisées en laboratoire à partir de réactifs purs. Elles ont ensuite été placées dans des conditions expérimentales proches de celles rencontrées dans une pâte de ciment : rapport E/C, dosage en superplastifiant, teneur en sulfate. Les diffractogrammes des phases solides obtenues par filtration de ces mélanges après 15 minutes d'hydratation sont présentés Figure 9.

La formation d'ettringite apparaît comme beaucoup plus marquée dans le cas du C_3A orthorhombique. La réactivité de cette phase se révèle plus importante que celle de la phase cubique (Plank

et al., 2006). La présence de chaux dans le C₃A orthorhombique de synthèse, lié à substitution des ions Ca²⁺ par Na⁺ dans la structure cristalline, contribue également à augmenter la réactivité de cette phase.

La présence de la variété orthorhombique dans un ciment peut donc mener à la formation d'ettringite en excès et conduire à une perte de plasticité des pâtes.

5. CONCLUSION

Les cas d'incompatibilités rencontrés entre les ciments et les superplastifiants ont été examinés selon deux approches complémentaires : la rhéologie et la chimie inorganique.

La rhéologie particulière de ces mélanges présentant de forts raidissements a été déterminée au moyen d'un rhéomètre muni d'un système de mesure original rarement rencontré dans ce domaine de recherche. Cet appareil a permis de tracer les profils d'écoulement de différents mélanges. Ainsi les pâtes incompatibles ont présenté soit des valeurs de seuil d'écoulement et de viscosité plastique importantes, soit des propriétés d'écoulement différentes. Le système de mesure à boule se révèle donc être un outil très utile pour la caractérisation complète de la rhéologie des pâtes de ciment et pour l'identification de combinaisons incompatibles.

Les techniques d'analyse de la chimie du solide sont aussi particulièrement pertinentes pour les matériaux cimentaires. Elles permettent la caractérisation des phases anhydres ou hydratées, cristallisées ou amorphes, d'un point de vue qualitatif et quantitatif. La microstructure des pâtes de ciment peut être également révélée. Ainsi l'origine des raidissements prématurés des mélanges a pu être attribuée à la formation d'ettringite en quantité excessive et/ou sous une morphologie en forme d'aiguille.

La simplification du milieu réactionnel par l'utilisation de phases cimentaires pures ou de synthèse a permis une étude approfondie des interactions entre les polycarboxylates et les réactifs impliqués dans la formation de l'ettringite. Il en est ressorti que ces polymères organiques pouvaient modifier les équilibres de solubilisation des sulfates de calcium par la formation de composés de coordination. D'autre part, la composition minéralogique du ciment a aussi son importance dans les phénomènes d'incompatibilité. Plus particulièrement, la phase aluminat joue un rôle prépondérant dans la tenue rhéologique des systèmes dès les premiers instants de l'hydratation. La présence de cette phase sous la variété orthorhombique entraînerait apparemment une réactivité excessive des mélanges conduisant à une formation importante d'ettringite et ainsi à une perte de plasticité des pâtes de ciment.

6. BIBLIOGRAPHIE

- Leeman A., Winnefeld F. (2007) « The effect of viscosity agents on mortar and concrete » *Cement & Concrete Composites*, vol. 29, n° 5, p. 252-258.
- Plank J., Wistuba S., Stephan D. (2006) « Portland cement clinker with a defined cubic and orthorhombic aluminat content » *ZKG International*, vol. 57, n° 7, p. 70-80.
- Tyrach J. (2001) « Rheological characterization of cementitious building material », Thèse de doctorat, Université de Erlangen-Nürnberg, Allemagne.
- Uchikawa H., Sawaki D., Hanehara A. (1995) « 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, n° 2, p. 353-364.