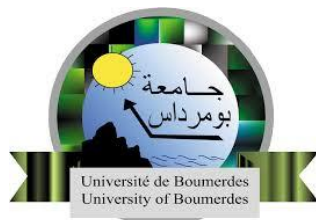


REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE
MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE LA RECHERCHE
SCIENTIFIQUE

UNIVERSITE M'HAMED BOUGARA-BOUMERDES



Faculté de Technologie

Thèse de Doctorat

Présentée par :

Alya HARICHANE

En vue de l'obtention du diplôme de **DOCTORAT SCIENCE** en :

Filière : Science et Génie des Matériaux

Spécialité : Physico-Chimie des Matériaux

**INFLUENCE DES SUPERPLASTIFIANTS DE TYPE ETHER
POLYCARBOXYLIQUE (EPC) SUR LES PROPRIETES RHEOLOGIQUES,
PHYSICO-MECANIKES DES PATES CIMENTAIRES**

Devant le jury composé de :

M. SAFI Brahim	Professeur	UMBB	Président
M. DEBIEB Farid	Professeur	Univ Médéa	Examineur
M. AIT TAHAR Kamel	Professeur	Univ Bouira	Examineur
M. KHERIBET Rabia	Professeur	UMBB	Examineur
M. ARIBI Chouaib	MCA	Univ Bouira	Examineur
M. BENMOUNAH Abdelbaki	Professeur	UMBB	Directeur de thèse

Remerciements

Je remercie en tout premier lieu le bon DIEU, tout puissant de m'avoir prêté santé et volonté pour mener à terme ce travail.

Je remercie vivement mon directeur de thèse : Monsieur BENMOUNAH Abdelbaki, Professeur à l'université M'Hamed Bougara - Boumerdes et directeur de l'Unité de Recherche: Matériaux, Procédés et environnement, qui m'a accueilli dans son unité et qui m'a donné l'opportunité d'effectuer ce travail. Il m'a fait découvrir le monde de la recherche, m'a transmis sa curiosité. Je tiens également à le remercier de sa gentillesse, sa grande disponibilité, ses encouragements et ses précieux conseils.

Je souhaite également exprimer mes sincères remerciements à Monsieur SAFI Brahim, Professeur à l'université M'Hamed Bougara Boumerdes pour m'avoir fait l'honneur de présider mon jury.

Je suis honorée de la présence de Monsieur DEBIEB Farid, Professeur à l'université de Médéa, de Monsieur AIT TAHAR Kamel, Professeur à l'université de Bouira, de Monsieur KHERIBET Rabia, Professeur à l'université de Boumerdes et de Monsieur ARIBI Chouaib, Maître de Conférence à l'université de Bouira et tiens à leur exprimer toute ma reconnaissance pour avoir accepté d'évaluer mon travail.

Merci à l'ensemble des chercheurs, enseignants, techniciens, ingénieurs et (post)- doctorants rencontrés dans l'Unité de Recherche: Matériaux, Procédés et environnement de l'université M'Hamed Bougara de Boumerdes et surtout Fatiha et Djouhar.

Je remercie sincèrement Monsieur AHMED ZAID Toudert, Professeur à l'Ecole Nationale Polytechnique - Alger, pour ses conseils scientifiques et ses encouragements.

Je remercie également Monsieur BOYRON Olivier, Ingénieur de recherche en caractérisation des polymères, laboratoire C2P2, Lyon – France, pour la caractérisation des différents superplastifiants utilisés dans ce travail de recherche.

Je remercie tous les membres de ma famille qui m'ont soutenue tout au long de mes travaux de thèse.

ملخص

تتطلب تقنية الخرسانة قابلية تشغيل عالية وقوة ميكانيكية للمواد ، مما يستلزم استخدام الملدنات الفائقة. تعتبر بوليمرات الإيثر متعدد الكربوكسيل EPC هي الأكثر فاعلية ، فهي تجعل من الممكن صياغة خرسانة ذات نسبة W / C منخفضة مع الحفاظ على قابلية التشغيل الجيدة والأداء الميكانيكي العالي. تتأثر قدرة EPC على الامتصاص على جزيئات الأسمنت وتفريقها بهيكلها. في الواقع ، يؤثر الوزن الجزيئي والكثافة وطول السلاسل الجانبية على قوة التسييل للملدن الفائقة.

الهدف الرئيسي من هذا العمل هو دراسة كفاءة بوليمرات الإيثر متعدد الكربوكسيل EPC التجارية ذات الأوزان الجزيئية المختلفة ومحتويات مجموعة الكربوكسيل المختلفة في معاجين الأسمنت الطازجة والمصلدة. تمت دراسة تأثير EPCs على الأسمنت الطازج من خلال قياس السيولة وريولوجيا وإمكانات زيتا. في الحالة المتصلبة ، تم تقييم الخواص الميكانيكية عن طريق قياس قوة الانضغاط وقوة الانتشاء. تمت دراسة التوافق بين EPCs والأسمنت المعوض بـ 10٪ من دخان السيليكا (FS). أظهرت النتائج أن دخان السيليكا FS تزيد جرعة تشبع SP EPC4 من 1.25 إلى 1.5 ، وتقلل من قدرتها على التسييل.

كلمات مفتاح: الملدن الفائقة للإيثر متعدد الكربوكسيل (EPC) ، الوزن الجزيئي ، الريولوجيا ، السيولة ، الكثافة الكربوكسيلية.

RESUME

La technologie du béton exige une ouvrabilité et une résistance mécanique des matériaux élevées, ce qui nécessite l'utilisation de superplastifiants. Les polymères de type éther polycarboxylique EPC sont les plus efficaces, ils permettent, de formuler des bétons à plus faible rapport E/C tout en conservant une bonne ouvrabilité et des performances mécaniques élevées. La capacité d'un EPC à s'adsorber sur les particules du ciment et à les disperser est influencée par sa structure. En effet le poids moléculaire, la densité et la longueur des chaînes latérales influencent le pouvoir fluidifiant du superplastifiant.

L'objectif principal de ce travail est l'étude de l'efficacité des EPCs commerciaux avec différents poids moléculaires et différents teneurs en groupes carboxyles dans des pâtes de ciment à l'état frais et durci. L'impact des EPCs sur le ciment frais a été étudié par mesure de la fluidité, la rhéologie et le potentiel zêta. A l'état durci, les propriétés mécaniques ont été évaluées par la mesure de la résistance à la compression et à la flexion. La compatibilité entre les EPCs et le ciment substitué par 10% de fumée de silice (FS) est aussi étudiée. Les résultats montrent que la FS augmente le dosage de saturation de SP EPC4 de 1.25 à 1.5, et diminue leur pouvoir fluidifiant.

Mots clés: Superplastifiant à base d'Ether Polycarboxylique (EPC), Poids Moléculaire, Rhéologie, Fluidité, Densité Carboxylique.

ABSTRACT

Concrete technology demands higher workability and mechanical strength of materials, which necessitates the use of superplasticizers. The Polycarboxylate-Ether PCE type polymers are the most effective; they make it possible to formulate concretes with a lower W/C ratio while maintaining good workability and high mechanical performance. The capacity of PCE to adsorb on the cement particles and to disperse them is influenced by its structure; in fact the molecular weight, the density and the length of the side chains influence the fluidifying power of the superplasticizer. The main objective of this work is to study the efficiency of commercial PCE with different molecular weights and different carboxyl group contents in fresh and hardened cement pastes. The impact of EPCs on fresh cement was studied by measuring fluidity, rheology and zeta potential. In the hardened state, the mechanical properties were evaluated by measuring the compressive and flexural strength. The compatibility between PCEs and cement substituted with 10% silica fume (SF) is also studied. The results show that SF increases the saturation dosage of SP PCE4 from 1.25 to 1.5, and decreases their fluidifying power.

Keywords: Polycarboxylate-Ether Superplasticizer (PCE), Molecular Weight, Rheology, Fluidity, Carboxylic Density

Sommaire

Liste des Figures	1
Liste des Tableaux	4
Abréviations	5
Introduction Générale	6
Chapitre I : Etude Bibliographique	
I.1 Ciment.....	9
I.1.1 Définition et historique.....	9
I.1.2 Fabrication du ciment Portland.....	9
I.1.2.1 Elaboration du Clinker.....	9
I.1.2.2 Le broyage du Clinker.....	11
I.1.3 Principaux constituants.....	11
I.1.3.1 Le Clinker.....	11
I.1.3.2 Le Gypse.....	13
I.1.3.3 Les ajouts minéraux.....	13
I.1.4 Classification des ajouts minéraux dans le ciment Portland.....	13
I.1.4.1 Principaux ajouts minéraux inertes.....	13
I.1.4.2 Principaux ajouts minéraux actifs.....	14
I.1.5 Types de ciments fabriqués.....	15
I.1.5.1 Classification selon la composition minéralogique.....	15
I.1.5.2 Classification selon la résistance à la compression.....	17
I.2 L'hydratation du Ciment Portland.....	17
I.2.1 Période de gâchage.....	18
I.2.2 Période dormante.....	18
I.2.3 Période de la prise ou d'accélération.....	18
I.2.4 Période de durcissement.....	18
I.2.5 Période de ralentissement.....	19
I.2.6 Les différents hydrates formés lors de l'hydratation du ciment.....	19
I.2.7 Influence du rapport C_3A/SO_4 sur l'hydratation initiale.....	21
I.3 Les Superplastifiants.....	22
I.3.1 Classification et caractéristiques structurales.....	23
I.3.1.1 Superplastifiants à base de sulfonates.....	23

I.3.1.2 Superplastifiants à base de carboxylates.....	30
I.3.2 Etat de l'art sur les polycarboxylates.	37
I.3.2.1 Paramètres influençant les performances d'un polycarboxylate..	37
I.3.2.2 Comportement dans une pâte de ciment.....	40
I.3.3 Potentiel Zeta.....	42
I.4 Rhéologie et Rhéométrie.....	43
I.4.1. Notions de rhéologie et modèles de comportement.....	44
I.4.1.1. Fluides newtoniens.....	44
I.4.1.2. Les fluides non-newtoniens.....	45
I.4.1.3. Thixotropie.....	47
I.4.2 Méthodes et outils de mesure.....	48
I.4.2.1 Géométrie plan/plan.....	48
I.4.2.2 Géométrie Couette.....	49
I.4.2.3 Géométrie Vane ou ailettes.....	50
I.4.2.4 Cône de Marsh.....	51
I.4.3 Comportement rhéologique d'une pâte cimentaire.....	52
I.4.4. Facteurs influençant la rhéologie des coulis cimentaires.....	55
I.5 Conclusion.....	55

Chapitre II : Matériaux et Méthodes Expérimentales

II.1 Présentation des Matériaux de L'étude.....	57
II.1.1 Matériaux cimentaires.....	57
II.1.2 Superplastifiant.....	57
II.1.3 Fumée de silice (FS).....	58
II.1.4 Les granulats.....	59
II.1.5 Eau de gâchage.....	60
II.2 Matériels et Méthodes.....	60
II.2.1 Chromatographie d'Exclusion Stérique Multi-Détection.....	60
II.2.2 Dosage acido-basique.....	61
II.2.3 Fluidité.....	61
II.2.3.1 Préparation des coulis de ciment.....	62
II.2.4 Rhéologie.....	64
II.2.4.1 Formulation et malaxage des pâtes de ciment.....	65
II.2.5 Potentiel Zêta.....	65

II.2.5.1 Principe.....	65
II.2.5.2 Préparation des suspensions cimentaires.....	66
II.2.6 Résistance mécanique.....	67
II.2.6.1 Formulation et malaxage des mortiers.....	67
II.2.6.2 Conservation des mélanges.....	68
II.3 Conclusion.....	68
Chapitre III : Influence de Superplastifiants sur les Propriétés Rhéologiques, Physico-mécaniques des Pâtes de Ciments	
III.1 Introduction.....	69
III.2 Résultats D'analyse du Poids Moléculaire et La Dispersité Par Chromatographie (CES).....	69
III.3 Influence du Poids Moléculaire et La Densité Anionique Sur La Fluidité....	71
III.4 Influence du Poids Moléculaire et la Densité Anionique sur la Rhéologie....	72
III.5 Influence du Poids Moléculaire et la Densité Anionique sur le Potentiel Zêta.....	78
III.6 Influence du Poids Moléculaire et la Densité Anionique sur les Résistances Mécaniques.....	78
III.7 Conclusion.....	80
Chapitre IV : Compatibilités et Incompatibilités Ciment/Superplastifiants	
IV.1 INTRODUCTION.....	81
IV.2 Compatibilité du couple ciment-superplastifiant.....	82
IV.3 Influence du dosage et le type de superplastifiant sur la fluidité des pâtes cimentaires.....	82
IV.4 Influence du rapport E/C sur la fluidité des pâtes cimentaires.....	83
IV.5 Etude des effets du rapport E/C, du dosage EPC/C % et du type EPC et leurs interactions sur la fluidité de la pâte cimentaire.....	85
IV.6 Effet de la Fumée de silice.....	90
IV.6.1 Etude les effets interactions entre la FS et le SP EPC.....	91
IV.7 DISCUSSION.....	94
IV.8 CONCLUSION.....	95
Conclusion Générale et Perspectives.....	97
Référence.....	99
Annexes.....	112

Liste des Figures

Figure I.1 :	Micrographie de clinker montrant ses quatre principales phases cristallines.....	13
Figure I.2 :	Influence du rapport C_3A/SO_4 sur la cinétique d'hydratation.....	22
Figure I.3 :	Exemple d'un lignosulfonate.....	24
Figure I.4 :	Structure chimique des polynaphtalènes sulfonates α et β	25
Figure I.5 :	Synthèse des sels de PNS.....	26
Figure I.6 :	Structure chimique des polymélamines sulfonates.....	27
Figure I.7 :	Synthèse de sel de PMS de Na.....	28
Figure I.8 :	Schéma représentant la répulsion électrostatique produit entre les grains de ciment par l'utilisation de PNS ou PMS par exemple.....	29
Figure I.10 :	Structure schématique d'un superplastifiant de type polycarboxylate de configuration peigne. Le taux de greffage, la longueur des greffons et la longueur.....	30
Figure I.10:	Synthèse des polycarboxylates ($R_1 = H$ ou CH_3 ; $R_2 = H$ ou oxyde de polyéthylène).....	32
Figure I.11 :	Structure chimique d'un polycarboxylate de première génération ($R = H$, CH_3).....	33
Figure I.12 :	Structure chimique d'un polycarboxylate de deuxième génération de type éther d'allyle.....	34
Figure I.13 :	Structure chimique d'un polycarboxylate de deuxième génération développé par W.R. Grace.....	35
Figure I.14 :	Structure chimique d'un polycarboxylate de troisième génération.....	36
Figure I.15 :	Schéma de l'adsorption du polycarboxylate sur les grains de ciment et la répulsion stérique entre les particules.....	37
Figure I.16 :	Complexation des fonctions carboxyles du polycarboxylate avec l'ion calcium présent dans l'eau interstitielle.....	41
Figure I.17 :	Représentation schématique d'un grain de ciment et de l'adsorption préférentielle des superplastifiants sur l'ettringite.....	41
Figure I.18 :	Adsorption des ions et polycarboxylates sur les phases majoritaires au jeune âge.....	43
Figure I.19 :	Illustration schématique des différents comportements rhéologiques.....	45

Figure I.20 :	Schéma de principe du comportement d'un fluide à seuil thixotrope.....	47
Figure I.21 :	Géométrie plan/plan (a), couette ou cylindres coaxiaux (b), vane ou à ailettes rotatives (c) et ruban ou double-hélices (d).....	48
Figure I.22 :	Géométrie plan/plan.....	49
Figure I.23 :	Géométrie Couette à cylindres coaxiaux.....	50
Figure I.24 :	Géométrie Vane.....	51
Figure I.25 :	Représentation schématique de la géométrie (en millimètre) du cône de Marsh normalisé muni d'un ajutage de 8 mm de diamètre.....	52
Figure I.26 :	Classification rhéo-physique des coulis cimentaires.....	54
Figure II.1 :	Structure chimique des Superplastifiants étudiés.....	58
Figure II.2 :	Courbe granulométrique du sable normalisé.....	60
Figure II.3 :	Cône de Marsh.....	62
Figure II.4 :	Présentation de Viscosimètre Haake VT 550 et la géométrie utilisée.....	64
Figure II.6 :	Schéma de la double couche et du potentiel Zêta.....	66
Figure II.7 :	Zétamètre de type Malvern.....	67
Figure III.1 :	Chromatogrammes d'exclusion stérique de SP EPC ₁	70
Figure III.2 :	Chromatogrammes d'exclusion stérique de SP EPC ₂	70
Figure III.3 :	Chromatogrammes d'exclusion stérique de SP EPC ₃	71
Figure III.4 :	Variation du temps d'écoulement pour différents EPC (E/C = 0,35).....	72
Figure III.5 :	Viscosité plastique en fonction de la vitesse de cisaillement des coulis adjuvantés par EPC ₁	73
Figure III.6 :	Contrainte de cisaillement en fonction de la vitesse de cisaillement des coulis adjuvantés par EPC ₁	73
Figure III.7 :	Viscosité plastique en fonction de la vitesse de cisaillement des coulis adjuvantés par EPC ₂	74
Figure III.8 :	Contrainte de cisaillement en fonction de la vitesse de cisaillement des coulis adjuvantés par EPC ₂	74
Figure III.9 :	Viscosité plastique en fonction de la vitesse de cisaillement des coulis adjuvantés par EPC ₃	75
Figure III.10 :	Contrainte de cisaillement en fonction de la vitesse de cisaillement des coulis Adjuvantés par EPC ₃	75
Figure III.11 :	Influence de type de superplastifiant sur la viscosité plastique.....	77

Figure III.12 :	Influence de type de superplastifiant sur la contrainte de cisaillement....	77
Figure III.13 :	Potentiel zêta de la pâte de ciment en fonction du type de SP EPC.....	78
Figure III.14 :	Résistances à la compression d'un mortier de ciment contenant différents superplastifiants après hydratation pendant différentes durées.....	79
Figure III.15 :	Résistances à la flexion d'un mortier de ciment contenant différents superplastifiants après hydratation pendant différentes durées.....	79
Figure IV.1 :	Variation de la fluidité en fonction du dosage de superplastifiant.....	82
Figure IV.2 :	Variation du temps d'écoulement pour différents dosages des deux superplastifiants (E/C = 0.4).....	83
Figure IV.3 :	Variation du temps d'écoulement pour différents dosages de superplastifiant avec différents rapports E/C.....	84
Figure IV.4 :	Espace expérimental en cube pour les temps d'écoulement (s).....	86
Figure IV.5 :	Diagramme de Pareto des Effets pour le temps d'écoulement.....	87
Figure IV.6 :	Diagramme des interactions pour le temps d'écoulement.....	88
Figure IV.7 :	Diagramme d'optimisation de la fluidité.....	90
Figure IV.8 :	Variation du temps d'écoulement pour les deux superplastifiants sans et avec 10 % de fumée de silice.....	91
Figure IV.9 :	Digramme des interactions FS-EPC.....	93
Figure IV.10 :	Diagramme d'optimisation de la fluidité.....	94

Liste des Tableaux

Tableau I.1 :	Matières premières pour la fabrication du clinker.....	10
Tableau I.2 :	Les quatre phases principales, produits de cuisson dans le clinker.....	12
Tableau I.3 :	Composition des ciments courants selon la norme européenne NF EN 197-1.....	15
Tableau I.4 :	Composition minéralogique des ciments courants.....	17
Tableau I.5 :	Classe des résistances de ciments à la compression en (MPa).....	17
Tableau I.6 :	Principaux hydrates formés lors de l'hydratation du ciment.....	20
Tableau. II.1:	Composition et propriétés des ciments.....	57
Tableau. II.2:	Caractéristiques des superplastifiants.....	58
Tableau. II.3:	Caractéristiques de Fumée de Silice étudié.....	59
Tableau. II.4:	Les conditions analytiques de la technique de chromatographie d'exclusion stérique.....	61
Tableau. II.5:	Paramètres d'essais de la fluidité des coulis.....	63
Tableau. II.6:	Procédure de malaxage et mode d'introduction du SP EPC.....	63
Tableau. II.7:	Paramètres d'essais de la rhéologie des coulis.....	65
Tableau III.1:	Résultats d'analyse de chromatogrammes d'exclusion stérique.....	69
Tableau IV.1 :	Tableau d'expérimentation (unités courantes).....	85
Tableau IV.2 :	Plan d'expériences (unités codées).....	86
Tableau IV.3 :	Tableau d'expérimentation (unités courantes).....	92
Tableau IV.4 :	Plan d'expériences (unités codées).....	92

Abréviations

Afm	Monosulfoaluminate de calcium
Aft	Ettringite
C	Ciment
C₃A	Aluminate tricalcique
C₄AF	Aluminoferrite tétracalcique,
CES	Chromatographie d'exclusion stérique
CH	Portlandite
C₃S	Silicate tricalcique
C₂S	Silicate bicalcique
(C-S-H)	silicates de calcium hydratés
D	Dispersité
DP_n	Degré de polymérisation moyen en nombre
E/C	Rapport eau/ciment
EPC	Superplastifiant à base d'ether polycarboxylique
FS	Fumée de silice
LS	Lignosulfonate
M_n	Masse molaire moyenne en nombre
M_w	Masse molaire moyenne en poids
NaOH	Hydroxyde de sodium
PEG	Poly(éthylène glycol)
PEO	Poly(éthylène oxyde)
PMS	Polymélamines sulfonates
PNS	Polynaphtalènes sulfonates
SP	Superplastifiant
THF	Tétrahydrofurane

Introduction Générale

Introduction Générale

Aujourd'hui, le béton est le matériau de construction le plus utilisé au monde; il est fabriqué à partir de matières premières naturelles (sable, granulats) ajoutés à une pâte de ciment. Ses performances mécaniques, sa facilité de mise en œuvre, sa disponibilité dans le monde et son faible coût en font un matériau couramment utilisé pour la réalisation d'ouvrages résidentiels et d'infrastructures. Il est le fruit de toutes les recherches ; on ne parle plus du béton mais d'une multitude de bétons qui répondent à des besoins particuliers (à haute performance, autoplaçants, fibrés, ultra haute performance, légers, adaptables à toutes les formes, des plus simples aux plus complexes). Le béton est le matériau de la liberté architecturale par excellence. Il se coule et se moule à volonté et prend la forme et l'aspect qu'on veut lui donner. Ces avancées techniques ont nécessité la mise au point d'adjuvants dont l'incorporation dans les formulations est aujourd'hui encadrée par différentes normes.

Un superplastifiant est un polymère faisant partie de la catégorie des adjuvants appelés hauts réducteurs d'eau. Des réducteurs d'eau normaux peuvent réduire d'environ 10 à 15% les besoins en eau. Les superplastifiants, quant à eux, sont chimiquement différents des réducteurs d'eau normaux et peuvent réduire d'environ 30% les besoins en eau. Utilisés dans les matériaux cimentaires et incorporés au moment du malaxage à une dose inférieure ou égale à 5% en masse de la teneur en ciment, ils améliorent leurs caractéristiques [1]. Ils permettent, par exemple, de mettre au point des bétons à plus faible rapport E/C tout en conservant une bonne ouvrabilité et des performances mécaniques adéquates [2] [3]. Ils peuvent également améliorer la résistance et la durabilité d'un béton en diminuant la quantité d'eau nécessaire, et donc la porosité et la perméabilité, tout en maintenant une bonne ouvrabilité.

Les superplastifiants s'inscrivent aussi dans une démarche écologique. En effet, l'industrie cimentaire est responsable de 5 % de l'émission anthropique mondiale de dioxyde de carbone; cette dernière cherche à réduire fortement son impact carbone. L'une des solutions envisagée consiste à substituer une partie du ciment par des ajouts minéraux, qui sont souvent des sous-produits d'autres industries que l'on cherche à valoriser. Cependant l'addition d'ajouts minéraux modifie fortement les propriétés de la pâte de ciment, et un important travail de formulation doit être réalisé pour retrouver des propriétés similaires voire supérieures aux ciments classiques. L'utilisation de superplastifiant, et plus particulièrement de polycarboxylate est absolument nécessaire à ce travail de formulation, même si leur efficacité vis-à-vis des ajouts minéraux fait encore l'objet de nombreuses études.

Introduction Générale

Les superplastifiants de type éther polycarboxylique (EPC) sont actuellement les plus performants, Ils permettent de réduire la teneur en eau jusqu'à 40%. Ces copolymères présentent une structure en peigne [4]; leur chaîne principale porte un groupement carboxylique chargé négativement ce qui facilite l'adsorption de la molécule sur la surface des particules de ciment par interaction électrostatique; les chaînes latérales contiennent des structures de polyéthylène glycol (PEG) qui favorisent la dispersion des particules de ciment en raison de l'encombrement stérique qu'ils produisent [5-11].

La capacité d'un EPC à s'adsorber sur les particules de ciment et à les disperser est influencée par sa structure. De nombreuses études ont été réalisées pour déterminer les meilleures architectures moléculaires et structures des polycarboxylates qui permettent d'obtenir des résultats plus satisfaisants [12]. En effet le poids moléculaire du polymère, la densité et la longueur des chaînes latérales influencent le pouvoir fluidifiant d'un EPC.

Cette thèse porte sur l'étude de l'influence de l'incorporation de superplastifiants, de type éther polycarboxylique EPC, dans des pâtes cimentaires. L'objectif principal de ce travail est la caractérisation rhéologique, physico-mécanique des coulis cimentaires adjuvantés par quatre type de polycarboxylates de structures chimiques différentes (poids moléculaire, rapport carboxylique). La caractérisation fondamentale des propriétés d'écoulement de combinaisons liant/polycarboxylate compatibles et incompatibles est étudiée.

Ce manuscrit est composé de quatre chapitres :

Le premier chapitre de synthèse bibliographique se compose de trois volets. Dans une première partie seront rappelées les généralités concernant les matériaux cimentaires (composition, réactivité, hydratation, comportement...). Un second volet présentera les superplastifiants et plus particulièrement les polycarboxylates, les structures de ces derniers et leurs modes de dispersions sont également détaillés. Enfin, un troisième volet rappellera les notions générales de la rhéologie (les modèles de comportement, rhéométrie, etc.)

Le deuxième chapitre présentera les matériaux utilisés et les méthodologies expérimentales. Nous présentons les appareils utilisés, les protocoles de préparation des systèmes testés ainsi que les protocoles d'essai. Par ailleurs, nous mettons en évidence le rôle crucial joué par le protocole ainsi que le mode de préparation des pâtes de ciment.

Dans le troisième chapitre l'effet de la structure chimique (poids moléculaire, teneurs en carboxyles) de trois superplastifiants à base d'éther polycarboxylique sur le comportement rhéologique, physico-mécaniques des pâtes de ciment sera étudié.

Introduction Générale

Le quatrième chapitre aborde les interactions liant-polycarboxylate dont le but est d'étudier la compatibilité entre le liant et le superplastifiant et d'optimiser le dosage et le choix de superplastifiant. Ce chapitre réunit des résultats obtenus par des essais rhéologiques «classiques» et des analyses statistiques par logiciel Minitab. Enfin, les conclusions et les perspectives de ce travail seront abordées.

Chapitre I

Etude Bibliographique

8I.1 CIMENT

I.1.1 Définition et historique

Le ciment est un liant hydraulique, c'est-à-dire un matériau finement moulu qui, gâché avec de l'eau, forme une pâte qui fait prise et durcit par suite de réactions et de processus d'hydratation et qui, après durcissement conserve sa résistance et sa stabilité même sous l'eau.

En 1824, l'écossois Aspdin obtint un brevet d'invention, sur la fabrication d'un liant à partir du mélange de chaux et d'argile qu'il appela "ciment Portland" à cause de l'aspect présenté par ce liant durci qui rappelait celui de la pierre calcaire de la Presqu'île de Portland [13,14].

Ainsi, le XXe siècle a ouvert la voie aux ciments artificiels qui prendront progressivement le pas sur les liants à base de chaux [14]. L'utilisation de ces ciments artificiels sera plus manifeste à l'issue de la deuxième guerre mondiale lorsque le secteur du bâtiment produisit essentiellement des logements neufs bâtis à partir d'éléments préfabriqués et, n'utilisant plus de liants à base de chaux.

I.1.2 Fabrication du ciment portland

La fabrication du ciment est un procédé complexe qui exige un savoir-faire, une maîtrise des outils et des techniques de production, des contrôles rigoureux et continus de la qualité. Le processus de fabrication du ciment peut se diviser en deux étapes principales. La première concerne la fabrication de la roche artificielle appelée clinker, constituant principal du ciment. La deuxième étape consiste à broyer finement ce clinker avec d'autres constituants minéraux pour obtenir un ciment ayant des propriétés bien déterminées.

I.1.2.1 Elaboration du clinker

La fabrication du clinker est un processus qui se déroule en trois grandes étapes qui sont:

a) L'extraction et la préparation des matières premières

Les matières premières qui apportent les oxydes nécessaires pour synthétiser le clinker sont issues de carrières. Le calcaire est la matière première principale et est introduite à raison de 75 à 80 % dans le mélange cru. Il contient majoritairement de la calcite CaCO_3 . Les autres oxydes sont en général apportés par l'argile (SiO_2 , Al_2O_3), le sable (SiO_2) et le minerai de fer (Fe_2O_3). Les carrières de calcaire et d'argile sont proches de la cimenterie pour éviter des coûts de transport trop élevés. Les matières premières sont concassées afin de disposer des particules de taille inférieure à 50 mm. Un mélange de 80% de calcaire et de 20% d'argile est réalisé dans un

Chapitre I: Etude Bibliographique

hall de préhomogénéisation. La préhomogénéisation assure la micro homogénéité du mélange cru ainsi que la régularité de sa composition chimique [15].

Les matières premières sources des différents oxydes entrant dans la fabrication du clinker sont récapitulées dans le tableau I.1.

Tableau I.1 : Matières premières pour la fabrication du clinker [16].

Oxyde	Matière première naturelle	Déchets industriels/sous-produits
CaO	Calcaire, craie, marbre, coquillages, marnes	Carbonate provenant de coquillages marins, industries du papier chiné, du sucre et des engrais
Al ₂ O ₃ +SiO ₂	Argile, sol, schiste, argilite, phyllite, ardoise, roches volcaniques	Cendres volantes des centrales thermiques
CaO+SiO ₂	Roches ou minéraux de silicate de calcium, scories métallurgiques à savoir, wollastonite	Scories métallurgiques
SiO ₂	Sable et grés	Sable de fonderie
Al ₂ O ₃	Bauxite	
Al ₂ O ₃ +Fe ₂ O ₃	Latérite	
Fe ₂ O ₃	Minerai de fer, poussière bleu	Cendre de pyrite, boue rouge, balance de moulin

b) Le séchage et le broyage

La matière crue est reprise dans les tas de pré homogénéisation par des roues pelle, puis elle est broyée et séchée. A ce stade, des ajouts peuvent être nécessaires pour ajuster la composition du mélange cru. Ainsi l'alumine peut être apportée grâce à la bauxite ou au laitier de haut-fourneau. Le refus au tamis de 160 µm doit être inférieur à 1,5%. Le broyeur à cru assure également le séchage de la mouture, appelée aussi farine [15].

c) La cuisson

L'étape de cuisson du cru comporte deux phases : une phase de décarbonatation partielle de la poudre crue dans un précalcinateur et une étape de cuisson dans un four rotatif. Le préchauffeur est une succession d'échangeurs à cyclone, qui chauffent progressivement la farine arrivant par le haut, de 50 jusqu'à 850°C. Ce sont les gaz chauds provenant du four rotatif qui assurent ce

préchauffage. Cette étape assure la décarbonatation partielle du cru avant l'entrée dans le four. Le four cylindrique, de longueur comprise entre 40 et 70 mètres, tourne à la vitesse de 1,5 à 3,5 tr/min. Grâce à la légère inclinaison du four, la matière transite pendant 30 à 60 minutes, vers la partie la plus chaude à 1450°C. Dès l'entrée dans le four à 1050°C, il se produit des réactions chimiques. La matière achève sa décarbonatation et subit plusieurs réactions à l'état solide jusqu'à 1250°C. Pour la suite un ensemble de réactions solide-liquide constituant la clinkérisation, conduit à la formation des minéraux constitutifs du clinker.

Le refroidisseur fige par trempe le clinker à l'état où il se trouve aux températures élevées de cuisson. La vitesse de refroidissement, particulièrement aux hautes températures, affecte le mode et la texture de cristallisation des composés du clinker, et par là-même, leur réactivité. Le choc thermique au cours du refroidissement provoque aussi un réseau de microfissures, qui sera utile par la suite, car il favorise le broyage du clinker.

1.1.2.2 Le broyage du clinker

A la sortie du four, la granulométrie du clinker est trop grossière pour que sa réactivité soit suffisante. Le broyage du clinker développe les propriétés hydrauliques du ciment et lui confère ses principales propriétés rhéologiques. A cette étape, différents minéraux naturels ou artificiels sont ajoutés simultanément pour ajuster la composition du mélange. Ainsi, 5% de sulfate de calcium sont ajoutés sous forme de gypse ($\text{CaSO}_4, 2\text{H}_2\text{O}$) ou d'hémihydrate ($\text{CaSO}_4, 1/2 \text{H}_2\text{O}$) ou d'un mélange des deux. Ce composé sert à réguler la prise du ciment en agissant sur la réaction d'hydratation du C_3A .

Le clinker et ses additifs sont réduits finement dans un broyeur à boulets. Celui-ci comporte un compartiment dégrossisseur et un compartiment finisseur. Un séparateur à cyclone récupère les particules les plus fines afin que le broyage soit plus efficace. Une valeur de surface spécifique courante du ciment après le broyage, mesurée par la méthode de Blaine est de 3200 cm^2/g . Pour atteindre cette surface, appelée finesse, une énergie électrique spécifique de l'ordre de 50 kWh/T doit être fournie.

1.1.3 Principaux constituants

1.1.3.1 Le Clinker

Le clinker est obtenu après la cuisson d'un mélange de calcaire et d'argile dans un rapport massique précis et comportant les oxydes suivants : CaO , SiO_2 , Al_2O_3 et de Fe_2O_3 . Le clinker

Chapitre I: Etude Bibliographique

entre dans la composition de tous les ciments (NF EN 197 1).

Après son refroidissement, le clinker comporte quatre phases cristallines synthétisées lors de la cuisson (Tableau I.2) : deux silicates de calcium C_3S et C_2S ($C = CaO$; $S = SiO_2$), et deux aluminates de calcium C_3A et C_4AF ($A = Al_2O_3$; $F = Fe_2O_3$). Chaque phase possède ses propriétés hydrauliques spécifiques.

Abréviation des formules chimiques :

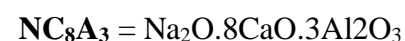
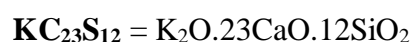
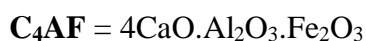


Tableau I.2 : Les quatre phases principales, produits de cuisson dans le clinker.

Notation cimentaire	Silicates		Aluminates		Références
	C_3S	C_2S	C_3A	C_4AF	
(%) Massique des phases	50 - 75	15 - 30	05 - 10	05 - 10	[17]
	45 - 79.7	5.7 - 29.8	1.1 - 14.9	2.2 - 16.5	[18]
	60 - 65	10 - 20	08 - 10	08 - 10	[19]
	55 - 65	15 - 20	08 - 12	08 - 12	[20]
	50 - 70	05 - 25	02 - 12	00 - 15	[21]

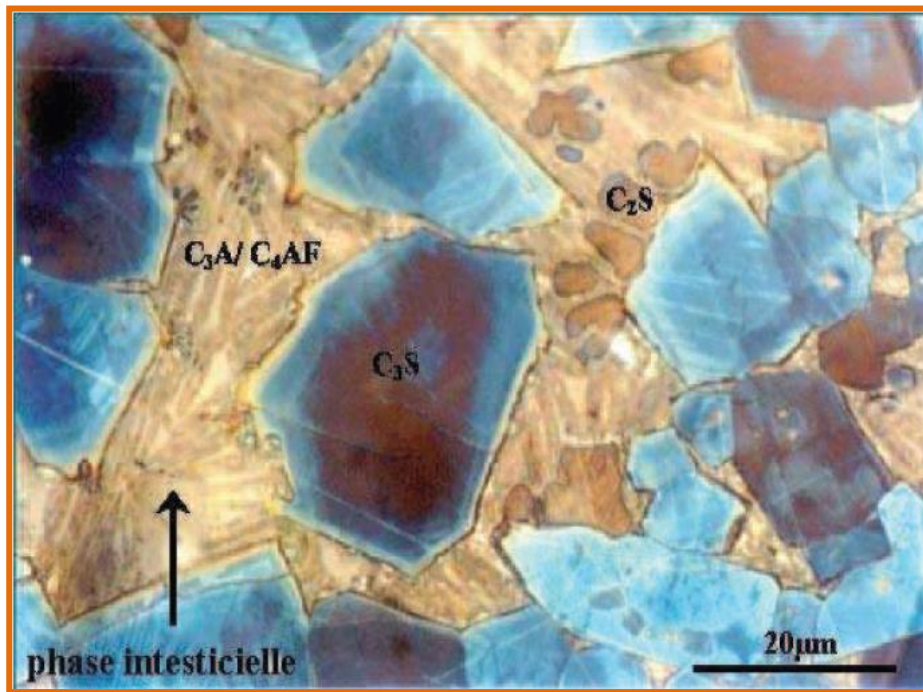


Figure I.1. Micrographie de clinker montrant ses quatre principales phases cristallines [17].

I.1.3.2 Le Gypse

Le gypse doit être ajouté en faible quantité (moins de 5%) au clinker pour régulariser la prise.

I.1.3.3 Les ajouts minéraux

D'après leur composition, les ajouts minéraux contiennent principalement de la silice amorphe qui réagit activement avec l'hydroxyde de calcium qui se forme lors de l'hydratation des minéraux faisant partie du clinker. Le rapport entre le clinker et l'adjuvant hydraulique (ajout minéral) est établi en fonction de l'activité de l'adjuvant et de la composition minéralogique du clinker.

I.1.4 Classification des ajouts minéraux dans le ciment portland

Ces matériaux proviennent principalement des sous-produits de l'industrie métallurgique, des centrales thermiques à charbon, de la nature et sont classés selon la norme NF EN 197-1 [21] en ajouts minéraux inertes et actifs.

I.1.4.1 Principaux ajouts minéraux inertes

Ce sont des matériaux quasiment inertes, naturels ou synthétiques spécialement sélectionnés et

qui par leur composition granulométrique, améliorent les propriétés physiques du ciment Portland: ouvrabilité, pouvoir de rétention d'eau. Parmi ces additifs on distingue les fillers calcaires et les Schistes calcinés.

- **Fillers Calcaires (L, LL)**

Les fillers calcaires sont des produits obtenus par broyage fin de roches naturelles (calcaires, basalte, bentonite, etc.) présentant une teneur en carbonate de calcium CaCO_3 supérieure à 75%. Ces produits désignés dans le commerce comme fillers sont des poudres fines à granulométries contrôlées et dont les plus gros grains ne dépassent pas 80 microns.

Le taux de carbone organique total (TOC) ne doit pas dépasser 20% pour les filler calcaire (LL) et 50% pour le calcaire (L).

- **Schistes Calcinés (T)**

Les schistes acquièrent des propriétés hydrauliques et pouzzolaniques lorsqu'ils sont thermiquement activés. C'est en particulier le cas des schistes houillers brûlés dans les chaudières.

1.1.4.2 Principaux ajouts minéraux actifs

✓ **Le laitier granulé de haut fourneau (S)**

Le laitier granulé est obtenu par refroidissement rapide de scorie fondue provenant de la fusion du minéral de fer dans un haut fourneau. Il doit présenter des propriétés hydrauliques latentes (c'est-à-dire qui se manifestent lorsqu'il a subi une activation convenable) pour convenir à son emploi comme constituant du ciment.

✓ **La pouzzolane naturelle (P) ou naturelle calcinée (Q)**

Les pouzzolanes naturelles sont des produits essentiellement composés de silice, d'alumine et d'oxyde de fer, présentant soit naturellement (lorsqu'elles sont d'origine volcanique) soit après activation thermique des propriétés pouzzolaniques.

✓ **La fumée de silice (D)**

Les fumées de silice sont des particules très fines (environ 1 μm) présentant une très forte teneur en silice amorphe. Elles proviennent de la réduction de quartz de grande pureté par du charbon dans les fours à arc électrique utilisés pour la production de silicium et d'alliage Ferro silicium.

✓ **Les cendres volantes siliceuses (V) ou calciques (W)**

Les cendres volantes sont des particules pulvérulentes obtenues par dépoussiérage électrostatique ou mécanique des gaz de chaudières alimentés au charbon pulvérisé.

I.1.5 Types de ciments fabriqués

Différents types de ciment peuvent être obtenus en mélangeant le clinker broyé avec d'autres constituants broyés également, qui présentent des propriétés hydrauliques.

I.1.5.1 Classification selon la composition minéralogique

La norme européenne NF EN 197-1, mise en vigueur depuis février 2001, classe les ciments en 27 types de ciments courants regroupés en cinq types principaux selon le dosage en masse des constituants minéraux et illustrés sur le tableau I.3.

Tableau I.3: Composition des ciments courants selon la norme européenne NF EN 197-1 [22]

Type de ciment	Notation		Clinker K %	Addition en %
CEM I (CPA)	Ciment Portland	CEM I	95-100	-
CEM II (CPJ)	Ciment portland au laitier	CEM II /A-S	80-94	6-20
		CEM II /B-S	65-79	21-35
	Ciment portland à la fumée de silice	CEM II /A-D	90-94	6-10
	Ciment portland à la pouzzolane naturelle	CEM II /A-P	80-94	6-20
		CEM II /B-P	65-79	21-35
	Ciment portland à la pouzzolane naturelle calcinée	CEM II /A-Q	80-94	6-20
		CEM II /B-Q	65-79	21-35
	Ciment portland aux cendres volantes siliceuses	CEM II /A-V	80-94	6-20
		CEM II /B-V	67-79	21-35
	Ciment portland aux cendres volantes calciques	CEM II /A-W	80-94	6-20
		CEM II /B-W	65-79	21-35
	Ciment portland au schiste calciné	CEM II /A-T	80-94	6-20
		CEM II /B-T	65-79	21-35
	Ciment Portland au calcaire	CEM II /A-L	80-94	6-20
		CEM II /B-L	65-79	21-35
		CEM II /A-LL	80-94	6-20
CEM II /B-LL		65-79	21-35	
Ciment Portland compose	CEM II /A-M	80-94	6-20	
	CEM II /B-M	65-79	21-35	
CEM III (CLK)	Ciment de haut fourneau	CEM III /A	35-64	36-65
		CEM III/B	20-34	66-80
		CEM III/C	5-19	81-95
CEMIV (CPZ)	Ciment pouzzolanique	CEM IV/A	65-89	11-35
		CEM IV/B	45-64	36-55
CEM V	Ciment compose	CEM V/A	40-64	36-60
		CEM V/B	20-38	61-80

K : Clinker

S : Laitier de haut fourneau

D : Fumée de silice

P : Pouzzolanes naturelles

Q : Pouzzolanes naturelles calcinées

V : Cendres volantes siliceuses

W : Cendres volantes calciques

T : Schiste calcinée

L et **LL** : Calcaire

- ✓ **Le CEM I ou ciment Portland** : contient au moins 95 % de clinker et au plus 5% de constituants secondaires. Les CEM I conviennent pour le béton armé ou le béton précontraint où une résistance élevée est recherchée.
- ✓ **Le CEM II A ou B ou Ciment Portland composé** : contient au moins 65% de clinker et au plus 35 % d'autres constituants : laitier de haut-fourneau, fumée de silice (limitée à 10%), pouzzolane naturelle, cendres volantes, calcaires. Les CEM II sont bien adaptés pour les travaux massifs
- ✓ **Le CEM III A ou B ou ciment de haut-fourneau** : contient entre 36 et 80% de laitier de haut-fourneau et 20 à 64% de clinker.
- ✓ **Le CEM III C ou ciment de haut-fourneau** : contient au moins 81% de laitier et 5 à 19% de clinker
- ✓ **Le CEM IV A ou B est un ciment de type pouzzolanique** : avant l'introduction de la NF EN 197-1, il était connu sous l'appellation CPZ.
- ✓ **Le CEM V A ou B ou ciment composé** : (anciennement ciment au laitier et aux cendres) contient de 20 à 64 % de clinker, de 18 à 50% de cendres volantes et de 18 à 50% de laitier de haut-fourneau.
- ✓ **Les CEM III et CEM V** : qui comportent du laitier de haut-fourneau sont bien adaptés aux travaux hydrauliques souterrains, aux fondations et aux travaux en milieu agressif. Leur utilisation permet de réduire considérablement les émissions de CO₂ grâce à la substitution du clinker par d'autres constituants. Entre 2000 et 2008, la part de production de ce type de ciment est ainsi passée de 5 à 11%. Tous les ciments courants peuvent contenir jusqu'à 5% de constituants secondaires. Le CEM V/A contient entre 18%-30 % de laitier de haut fourneau tandis que le CEM V/B contient entre 31%-50 % de laitier de haut fourneau.

La composition minéralogique des différents types de ciments est donnée dans le tableau I.4.

Tableau I.4 : Composition minéralogique des ciments courants.

Type	Finesse Blaine m ² /Kg	Valeurs des composants en %			
		C ₃ S	C ₂ S	C ₃ A	C ₄ AF
CEM I	369	54	18	10	8
CEM II	377	55	19	6	11
CEM III	548	55	17	9	8
CEM IV	340	42	32	4	15
CEM V	373	54	22	4	13
Ciment blanc		33	46	15	2

1.1.5.2 Classification selon la résistance à la compression

La norme européenne NF EN 197-1 classe les ciments selon leurs résistances normales à la compression à 28 jours en MPa, conformément à la norme NF EN 196-1 [23], en trois classes notées, classe 32,5, classe 42,5, classe 52,5. Deux sous classes de résistance au jeune âge sont associées à ces trois classes principales, définies par ordinaire N ou rapide R comme c'est indiqué dans le tableau I.5.

Tableau I.5: Classe des résistances de ciments à la compression en (MPa) [23].

La classe de résistance	Résistance à la compression		Résistance à 28 jours	
	à 2 jours	à 7 jours		
32,5 N	–	≥16	≥ 32,5	≤ 52,5
32,5 R	≥ 10	–		
42,5 N	≥ 10	–	≥ 42,5	≤ 62,5
42,5 R	≥ 20	–		
52,5 N	≥ 20	–	≥ 52,5	
52,5 R	≥ 30	–		

I.2 L'HYDRATATION DU CIMENT PORTLAND

L'hydratation du ciment commence dès le gâchage, c'est-à-dire lorsque le ciment anhydre est mis en contact avec de l'eau, et s'accompagne d'un dégagement de chaleur. Cette chaleur provient de la réaction des quatre phases minérales qui composent le ciment, mais essentiellement du C₃A. L'hydratation du ciment présente les mêmes étapes que celles des phases seules, mais il existe une synergie entre les différentes réactions des quatre phases cimentaires. En résumé, dès le contact du ciment avec l'eau on observe une dissolution des différentes espèces, les C-S-H et l'ettringite se forment et la vitesse de la réaction d'hydratation diminue. La précipitation de la portlandite provoque l'accélération de l'hydratation et les hydrates formés sont

la portlandite (CH), les silicates de calcium hydratés (C-S-H) et l'ettringite (Aft). À l'épuisement du gypse, l'ettringite se dissout et libère des ions sulfates qui réagissent avec l'excès de C_3A pour former le monosulfoaluminate de calcium (Afm) [24].

D'un point de vue cinétique, le processus d'hydratation s'articule autour de cinq phases:

I.2.1 Période de gâchage

C'est la dissolution initiale des constituants du ciment. Elle est très rapide et exothermique. Le C_3S et le C_3A des grains de ciment réagissent immédiatement avec l'eau, formant de l'ettringite et des C-S-H (métastables).

I.2.2 Période dormante

Sa durée est de quelques heures et le dégagement de chaleur est faible. Aucune évolution de la pâte ne semble se produire, mais les réactions chimiques ont pourtant commencé : des ions passent en solution dans l'eau durant cette phase (ions calcium, silicates, hydroxydes et sulfates). Le pH de la solution augmente, ce qui ralentit la dissolution des constituants du ciment. Par conséquent, la formation des C-S-H et d'ettringite se poursuit lentement et la phase aqueuse devient sursaturée en chaux.

I.2.3 Période de la prise ou d'accélération

Cette période débute lorsque la concentration en ions Ca^{2+} et OH^- de la solution devient critique. Cette sursaturation induit la précipitation de la portlandite qui consomme ces ions. La chute de la teneur en Ca^{2+} et OH^- dans l'eau de gâchage accélère la dissolution de tous les constituants du ciment. Il s'ensuit alors les mécanismes de dissolution, de nucléation et de précipitation des différentes phases, permettant la formation des hydrates (ettringite, portlandite, C-S-H). Cette activité chimique dégage beaucoup de chaleur. Les hydrates formés commencent à s'enchevêtrer et la pâte devient de plus en plus solide. La fin de période de prise est caractérisée par une accélération de l'hydratation.

I.2.4 Période de durcissement

Les résistances mécaniques se développent et la porosité se remplit progressivement des C-S-H. Les grains anhydres se trouvent recouverts d'une couche d'hydrates qui s'épaissit de plus en plus. Pour que l'hydratation se poursuive, il faut que l'eau diffuse à travers les pores de gel de C-S-H. La chaleur dégagée diminue. Le gypse est épuisé, le C_3A résiduel réagit avec l'ettringite pour former du monosulfoaluminate de calcium.

I.2.5 Période de ralentissement

La diffusion de l'eau vers l'interface réactionnelle des grains de ciment devient de plus en plus lente, par conséquent, les réactions d'hydratation sont limitées.

I.2.6 Les différents hydrates formés lors de l'hydratation du ciment

Lorsque le ciment Portland est mélangé avec de l'eau, il se produit plusieurs réactions chimiques qui sont plus ou moins rapides. Ces réactions font intervenir les différents constituants du ciment et aboutissent à la formation de plusieurs hydrates.

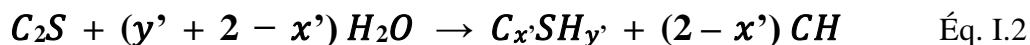
Le C3S est la phase la plus importante du ciment. La chaleur dégagée par cette phase est l'une des plus élevées. La majeure partie de son hydratation se passe dans les 28 premiers jours et sa réaction complète peut prendre jusqu'à une année [25]. L'hydratation du C3S se produit suivant la réaction principale suivante :

Dissolution du C3S, précipitation des C-S-H et précipitation de la portlandite [26]



L'hydratation du C3S est responsable des performances mécaniques des pâtes de ciment aux échéances courtes et moyennes.

Le C2S a une vitesse d'hydratation beaucoup plus faible que celle du C3S. Il participe surtout au développement des résistances après 28 jours et dégage une très faible chaleur [27]. Les produits d'hydratation du C2S sont également le silicate de calcium hydraté (C-S-H) et l'hydroxyde de calcium ou portlandite (CH) [25].

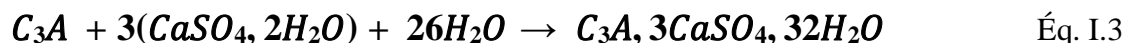


Selon des calculs de stœchiométrie, l'hydratation de C3S produirait 61% de gel de C-S-H et 39% de CH alors que l'hydratation de C2S produirait 82% de gel de C-S-H et seulement 18% de CH. Ainsi le C2S produit plus de C-S-H, mais sa réaction étant plus lente que celle du C3S, il agit principalement sur les résistances à long terme.

L'hydratation des aluminates est considérablement influencée par la présence du gypse (CaSO4 2H2O). La réaction du C3A avec l'eau est très violente et exothermique en l'absence de

Chapitre I: Etude Bibliographique

gypse et mène au raidissement immédiat de la pâte, connu sous le nom de prise éclair. En présence du gypse, les C₃A réagissent d'abord pour former le trisulfoaluminate hydraté (Ettringite : C₃A. 3CaSO₄. 32H₂O). L'ettringite réagit par la suite avec le C₃A excédentaire pour former du monosulfoaluminate (C₃A. CaSO₄.12H₂O) de calcium hydraté [26].



Le C₃A a une influence sur la prise initiale de la pâte, mais passée cette étape, il influence peu le comportement de la pâte sauf en cas d'attaque par les sulfates. Il contribue peu à la résistance de la pâte. L'hydratation du C₄AF est similaire à celle du C₃A, mais la réaction est beaucoup plus lente. Tout comme dans le C₃A, le C₄AF produit une forme élevée de sulfoaluminate de calcium qui réagit avec l'excès de C₄AF pour donner une basse forme de sulfoaluminate. Ces sulfoaluminates occupent environ 15-20% du volume de solide dans la pâte.

Tableau I.6 : Principaux hydrates formés lors de l'hydratation du ciment.

Hydrates	Formule Chimique	Notation
Portlandite	Ca(OH) ₂	CH
Silicate de calcium hydraté	(CaO) _x SiO ₂ (H ₂ O) _y	C-S-H
Trisulfoaluminate de calcium hydraté ou ettringite	[Ca ₃ Al(OH) ₆] ₂ , 3SO ₄ , 26H ₂ O	C ₃ A(C \bar{S}) ₃ H ₃₂
Monosulfoaluminate de calcium hydraté	[Ca ₂ Al(OH) ₆] ₂ , SO ₄ , 6H ₂ O	C ₃ A(C \bar{S})H ₁₂
Aluminate bicalcique hydraté	(CaO) ₂ Al ₂ O ₃ (H ₂ O) ₈	C ₂ AH ₈
Hydrogrenat	(CaO) ₃ Al ₂ O ₃ (H ₂ O) ₆	C ₃ AH ₆
Aluminate tétracalcique hydraté	(CaO) ₄ Al ₂ O ₃ (H ₂ O) ₁₃	C ₃ AH ₆

I.2.7 Influence du rapport C_3A/SO_4 sur l'hydratation initiale

Le comportement de la pâte de ciment lors de l'hydratation initiale et son ouvrabilité dépend directement du rapport C_3A/SO_4 du système. Il s'agit non seulement des quantités de C_3A et de sulfate de calcium, mais aussi de leur réactivité et disponibilité au moment donné. La réactivité de sulfate de calcium est déterminée par la vitesse de la production des ions sulfates, tandis que la réactivité de C_3A est déterminée par la vitesse de la consommation de ces ions. La réactivité initiale de C_3A dépend de sa forme cristallographique : cubique, orthorhombique ou monoclinique, dont les deux dernières ont lieu lorsque les ions étrangers sont incorporés dans le réseau cristallin de C_3A (comme Na^+ ou K^+). La qualité et la quantité des alcalis incorporés affectent la réactivité de C_3A . En même temps, les sulfates de calcium également existent sous différentes formes dont les niveaux de solubilité se diffèrent (en ordre croissant : anhydrite, gypse et hémihydrate).

Les conséquences de la variation du rapport C_3A/SO_4 sont présentées sur la figure I.2. Les sulfates de calcium agissent comme régulateurs de prise. Lorsque Ca^{2+} et SO_4^{2-} sont présents en quantités suffisantes dans la solution, la quantité de C_3A hydraté initialement diminue et la formation de l'ettringite a lieu. L'ettringite se précipite sur la surface des particules de ciment en formant une couche protectrice. Ainsi, la plasticité de la pâte est préservée jusqu'à la formation d'autres hydrates (du C-S-H en particulier) qui provoque une prise normale. Dans le cas de manque de sulfates, il y a la formation des cristaux de C_4AH_x (C_4AH_{13} qui est une phase d'hydrocalumite sous forme des plaquettes hexagonales, stable dans le milieu alcalin [28] qui provoque une prise éclair de la pâte. Cette réaction est accompagnée d'un fort dégagement de chaleur immédiatement après le contact avec l'eau. Par la suite, le développement de résistance est réduit, ce qui est probablement dû à l'affaiblissement de la microstructure par les plaquettes de C_4AH_x [29]. Lorsque la quantité et/ou la réactivité de C_3A est faible, une partie d'hémihydrate (ou d'anhydrite soluble) [28] peut se précipiter sous forme de gypse secondaire, dont les cristaux peuvent provoquer une perte de plasticité ou une fausse prise de la pâte. Dans le cas de la fausse prise, contrairement à la prise éclair, la plasticité du mélange peut être renouvelée par le malaxage. Ce phénomène n'est pas associé avec un fort dégagement de chaleur et le développement de résistance n'est pas affecté.

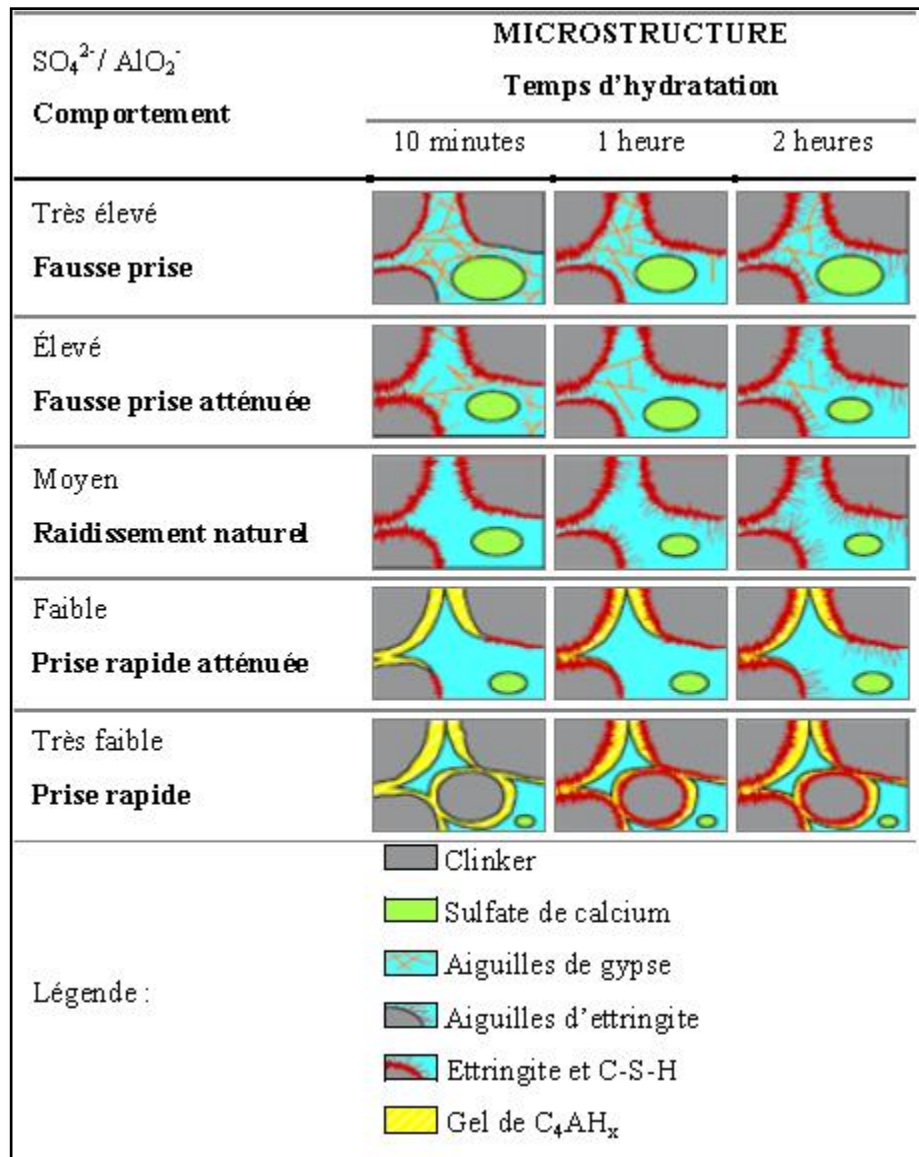


Figure I.2. Influence du rapport C₃A/SO₄ sur la cinétique d'hydratation [30].

I.3 LES SUPERPLASTIFIANTS

Sont des polymères solubles dans l'eau, lesquels possèdent de nombreuses applications dans l'industrie de la construction [31, 32]. Ces matériaux sont également appelés réducteurs d'eau de haut rang. Ils font partie des adjuvants 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.

I.3.1 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 —SO_3^{2-} et la deuxième des polymères munis des fonctions carboxylate —COO^- .

I.3.1.1 Superplastifiants à base de sulfonates

Ces matériaux sont des polymères anioniques avec des groupes sulfonates SO_3^{2-} à intervalles réguliers. Il existe trois principaux types de superplastifiant à base de sulfonates : les lignosulfonates, les polynaphtalènes sulfonates et les polymélamines sulfonates.

A- Lignosulfonates (LS)

Les lignosulfonates (LS) ont été les premiers à être utilisés dans le béton comme plastifiants ou réducteurs d'eau. Ils sont fabriqués à partir de sous-produits de l'industrie du bois purifiés et traités, ils ont pour effets de retarder la prise, de réduire la quantité d'eau nécessaire au mélange, d'améliorer la maniabilité du béton frais pendant le coulage dans les coffrages et d'augmenter la teneur en air. Le retard de prise causé par l'ajout de cet adjuvant peut cependant être relativement long et constitué un sérieux désavantage. Les LS sont de larges macromolécules branchées et sont formés d'unités de 36 phénylpropane connectées de façon irrégulière par des liaisons éther (-C-O-C-) ou carbone (-CC-) (fig I.3). Leur faible performance vient notamment de la variation inévitable de leur composition due à leur origine naturelle.

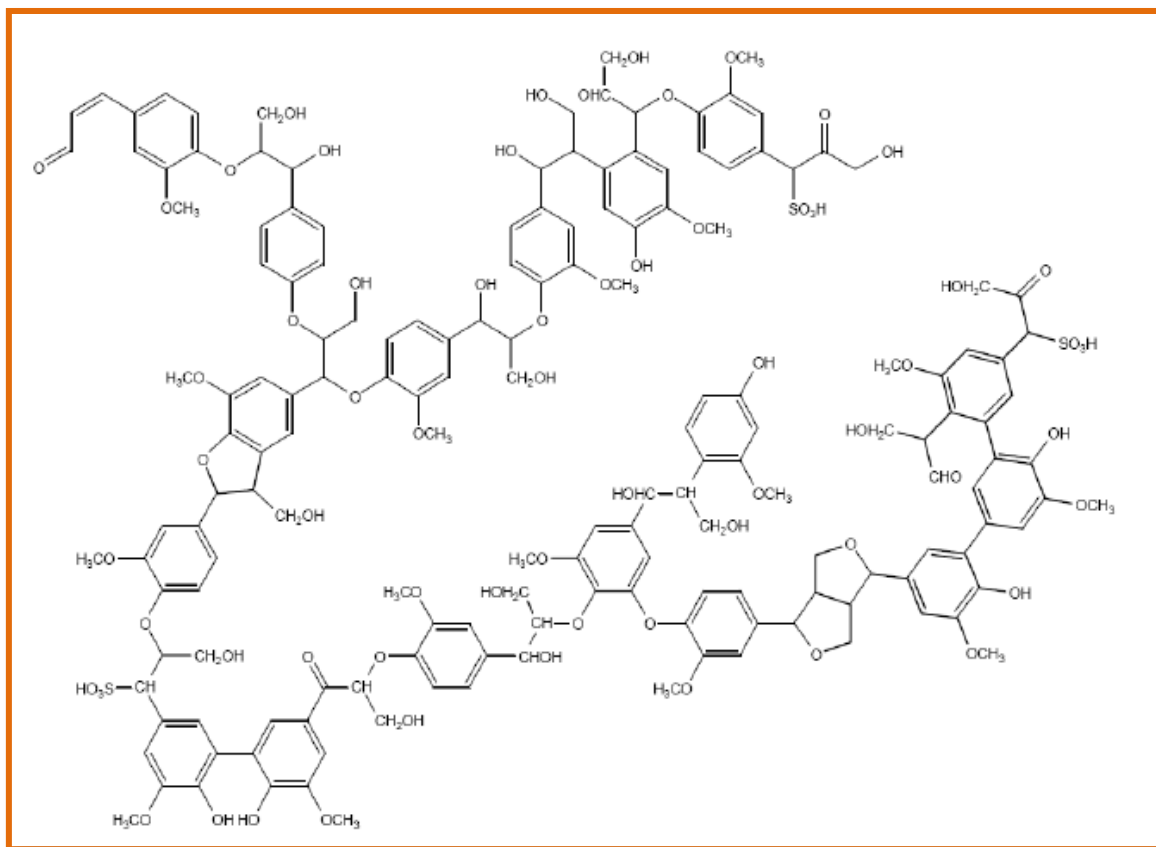


Figure I.3. Exemple d'un lignosulfonate [33].

Les LS permettent une réduction de la teneur en eau dans les mortiers et bétons de 5 à 15 % en moyenne et de 20 % au maximum [34]. Cependant, des effets secondaires néfastes sont occasionnés lors de leur utilisation. Ils ont tendance à entraîner de grandes quantités d'air [35]. Ils entraînent également un fort retard de l'hydratation lorsqu'ils sont utilisés à un haut dosage.

B- Polynaphtalènes sulfonates (PNS)

Les polynaphtalènes sulfonates (PNS), ou polycondensats de formaldéhyde et de naphthalène sulfoné, ont été introduits sur le marché dans les années 60 et sont largement utilisés de nos jours. Ils sont plus efficaces que les LS et permettent ainsi une réduction d'eau plus importante. Les PNS sont des polymères linéaires constitués de la répétition d'un même motif composé d'un groupement naphthalène sur lequel est greffée une fonction sulfonate (fig I.4). Leur efficacité dépend cependant de la nature du ciment utilisé et de nombreux problèmes d'incompatibilités ont été reportés [36-39].

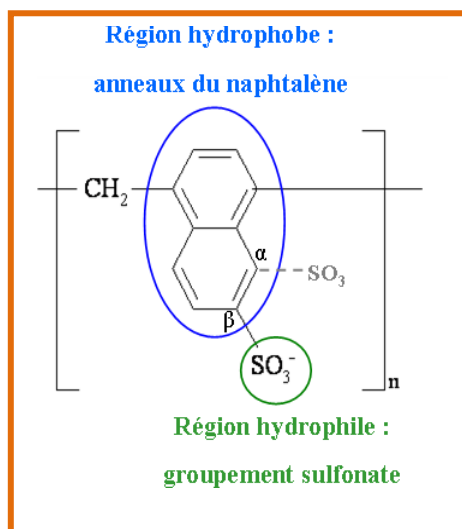


Figure I.4. Structure chimique des polynaphtalènes sulfonates α et β [40].

La synthèse des PNS [31, 41] se déroulent en quatre étapes successives, lesquelles sont résumées dans la figure I.5.

- La première étape consiste en la sulfonation du naphthalène par l'acide sulfurique pour former l'acide naphthalène sulfonique.
- La deuxième étape, le formaldéhyde réagit avec l'acide naphthalène sulfonique, ce qui conduit à la fixation d'une fonction méthanol sur l'anneau non substitué du naphthalène.
- La troisième étape est la polymérisation, réalisée par condensation acide, jusqu'à obtention du polycondensat de formaldéhyde et d'acide β -naphthalène sulfonique.
- La quatrième étape est la neutralisation de la forme acide de la résine de PNS par une base organique ou minérale.

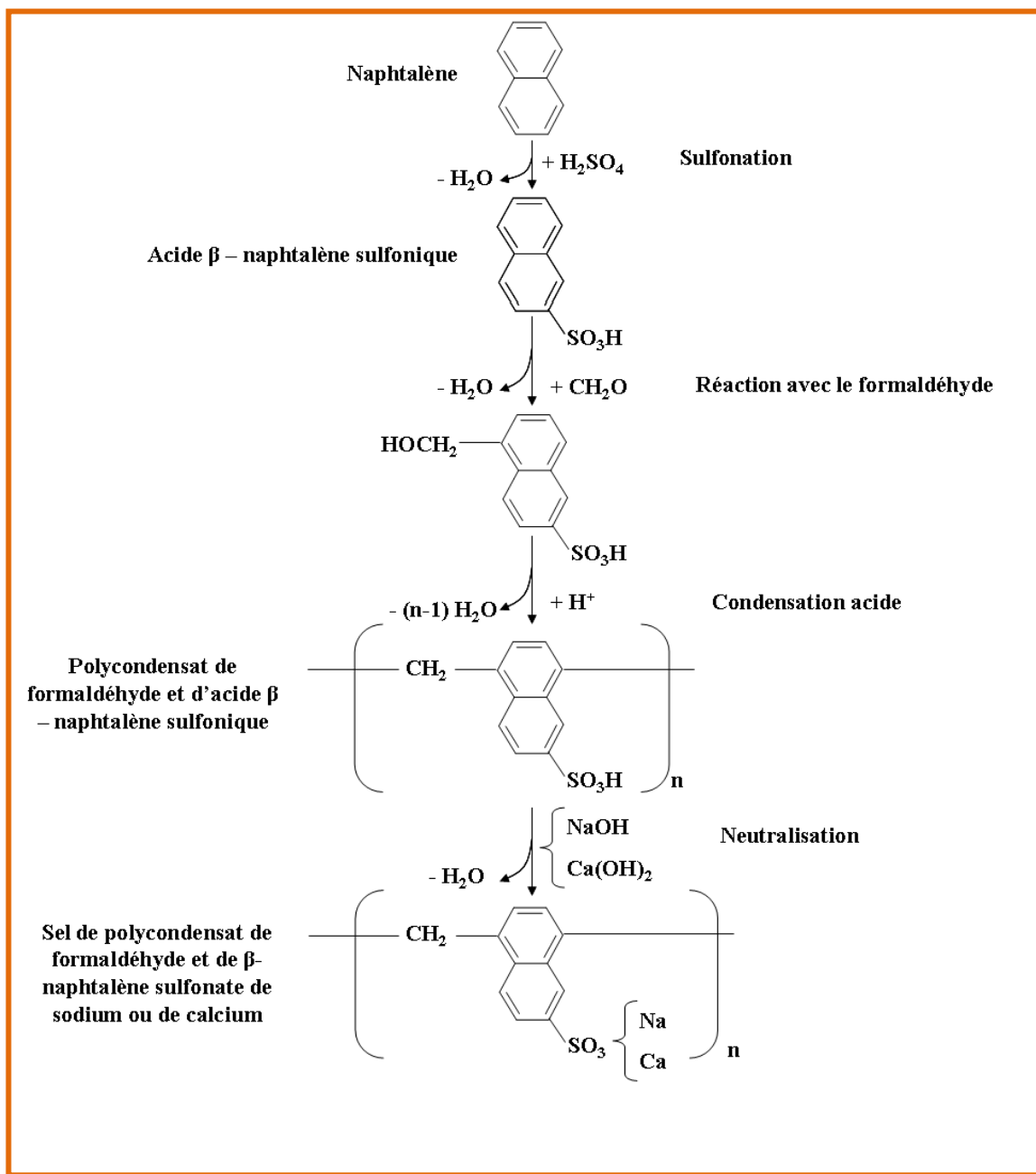


Figure I.5. Synthèse des sels de PNS [40].

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.

C- Polyméamines sulfonates (PMS)

Chapitre I: Etude Bibliographique

Les polymélamines sulfonates (PMS), ou polycondensats de formaldéhyde et de mélamine sulfonée, sont apparus au milieu des années 70. Ces polymères sont également constitués de la répétition d'une même unité composée d'une molécule de mélamine sulfonée. Leur efficacité, en tant que réducteur d'eau, est comparable à celle des PNS. Le maintien de la consistance dans le temps est cependant légèrement meilleur avec les PNS. Par ailleurs, ils sont préférés aux PNS pour des résistances aux jeunes âges car ils retardent très peu la prise du ciment.

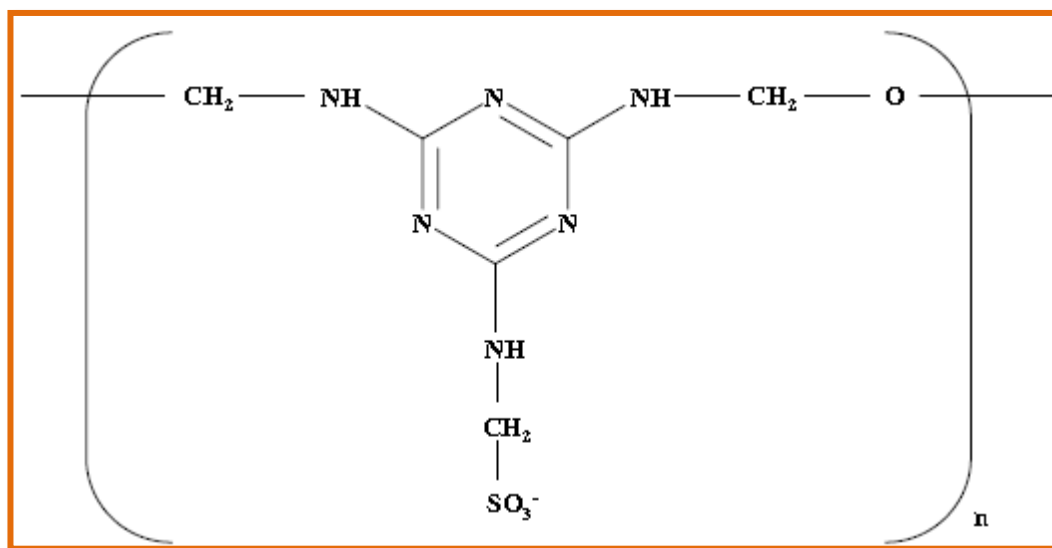


Figure I.6. Structure chimique des polymélamines sulfonates [40].

La synthèse des PMS [31, 41] s'effectue suivant quatre étapes successives, lesquelles sont résumées à la figure I.7.

- La première étape consiste en la fixation de fonctions méthoxyle —CH₂OH sur les fonctions amine —NH₂ de la mélamine par réaction avec le formaldéhyde en milieu alcalin.
- 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.
- La troisième étape, il y a polymérisation par condensation acide via des liaisons éthers (—CH₂—O—CH₂—).
- La quatrième étape est la neutralisation de la forme acide de la résine de PMS.

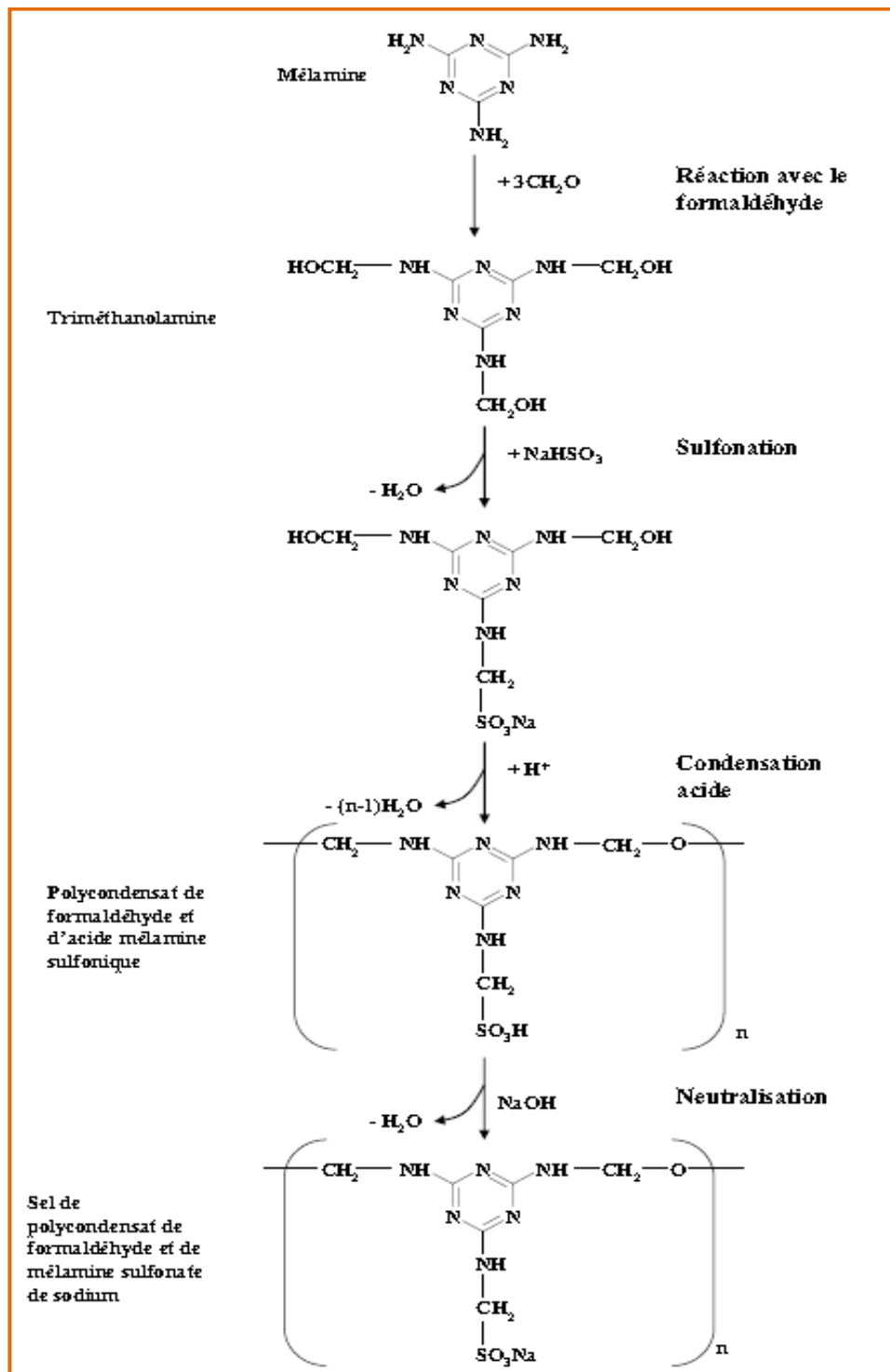


Figure I.7. Synthèse de sel de PMS de Na [40].

❖ Mode d'action Superplastifiants à base de sulfonates

Les superplastifiants ioniques décrits précédemment (LS, PNS, PMS) ont une propriété dispersante. Ils s'adsorbent sur les particules de ciment fournissant alors un potentiel négatif grâce au groupe sulfonique. La fluidification de la pâte de ciment est permise par la répulsion électrostatique, repoussant les particules les unes les autres (Fig I.8).

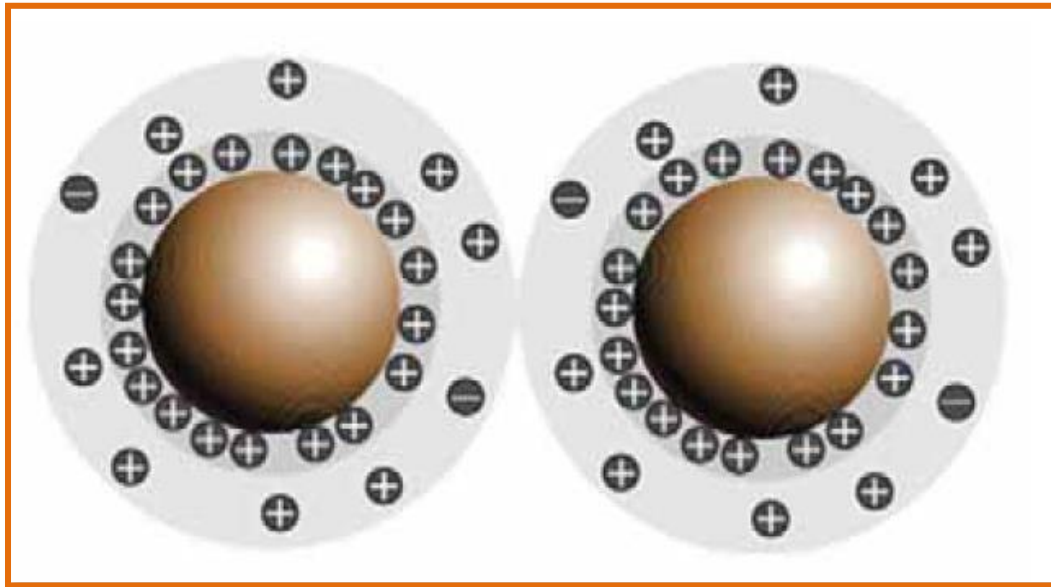


Figure I.8. Schéma représentant la répulsion électrostatique produit entre les grains de ciment par l'utilisation de PNS ou PMS par exemple [42].

Au cours de l'hydratation du ciment, la présence de superplastifiants de type ioniques (LS, PNS et PMS) stabilise et prolonge, de plusieurs heures, les deux premières étapes de l'hydratation de béton (les réactions initiales puis une période dormante correspondant à une période où aucune évolution de la pâte ne semble se produire). De plus leur présence permet aussi la stabilisation de la chaux libre présente dans le milieu [43]. L'utilisation de ces superplastifiants améliore évidemment la rhéologie et la mise en œuvre des pâtes de ciment, mais entraîne également un retard sur l'hydratation et donc sur la prise du béton. Ces effets résultent de différents facteurs :

- Ces superplastifiants, une fois adsorbés sur la surface, entravent la diffusion de l'eau et des ions Ca^{2+} au niveau de l'interface entre les particules de ciment et la solution ;
- Les ions Ca^{2+} forment des complexes avec ces additifs ioniques inhibant alors la nucléation et la précipitation des espèces contenant du calcium ;

- La forte action de dispersion de ces polymères modifie la cinétique de croissance et la morphologie des produits d'hydratation (hydrates).

L'inhibition de l'hydratation est attribuée à l'adsorption de ces superplastifiants sur la surface des particules et même sur celle de certains hydrates.

1.3.1.2 Superplastifiants à base de carboxylates

En 1981, au Japon, Hirata développe une nouvelle gamme de macromolécules au pouvoir dispersant bien plus fort que les précédentes générations : les polycarboxylates sont nés [44]. L'architecture macromoléculaire et le mode d'action des polycarboxylates étaient alors assez différents de ce qui avait été développé jusque-là : il s'agit de copolymères possédant une structure en peigne, c'est-à-dire un squelette carboné classique à partir duquel s'étendent des chaînes latérales. Elle est représentée schématiquement sur la figure I.9.

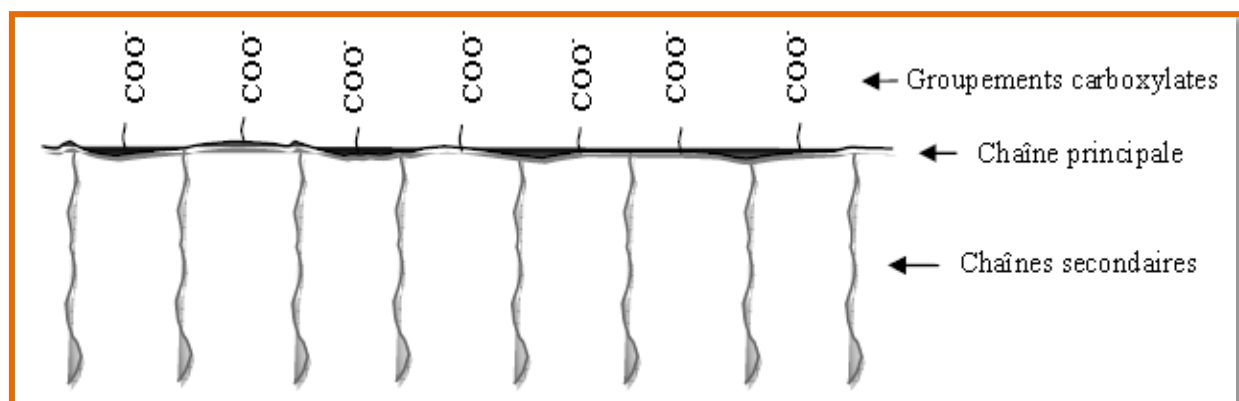


Figure I.9. Structure schématique d'un superplastifiant de type polycarboxylate de configuration peigne. Le taux de greffage, la longueur des greffons et la longueur [45].

Les polycarboxylates sont remarquables dans leur architecture macromoléculaire très modulable. Il est possible de synthétiser des polycarboxylates avec différentes masses molaires, différents ratios acides méthacryliques/chaînes latérales de PEG, différentes répartitions des unités (statistiques, à gradient ou à blocs), différentes longueurs de chaînes latérales et il est même possible de faire varier la nature chimique des fonctions d'accroche. Cette liberté dans le « design macromoléculaire » explique en grande partie l'engouement de la recherche pour ces polymères, et l'intérêt des industriels qui y voient des solutions pouvant s'adapter à de nombreuses compositions de ciments. 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.

Les polycarboxylates sont synthétisés par une polymérisation radicalaire à partir de monomères acryliques [31, 41]. Aussi ces matériaux sont encore connus sous le nom de polyacrylates.

La synthèse de ces polymères comprend trois étapes différentes [33], lesquelles seront résumées à la figure I.10 :

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 [33].

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 [40]. 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.

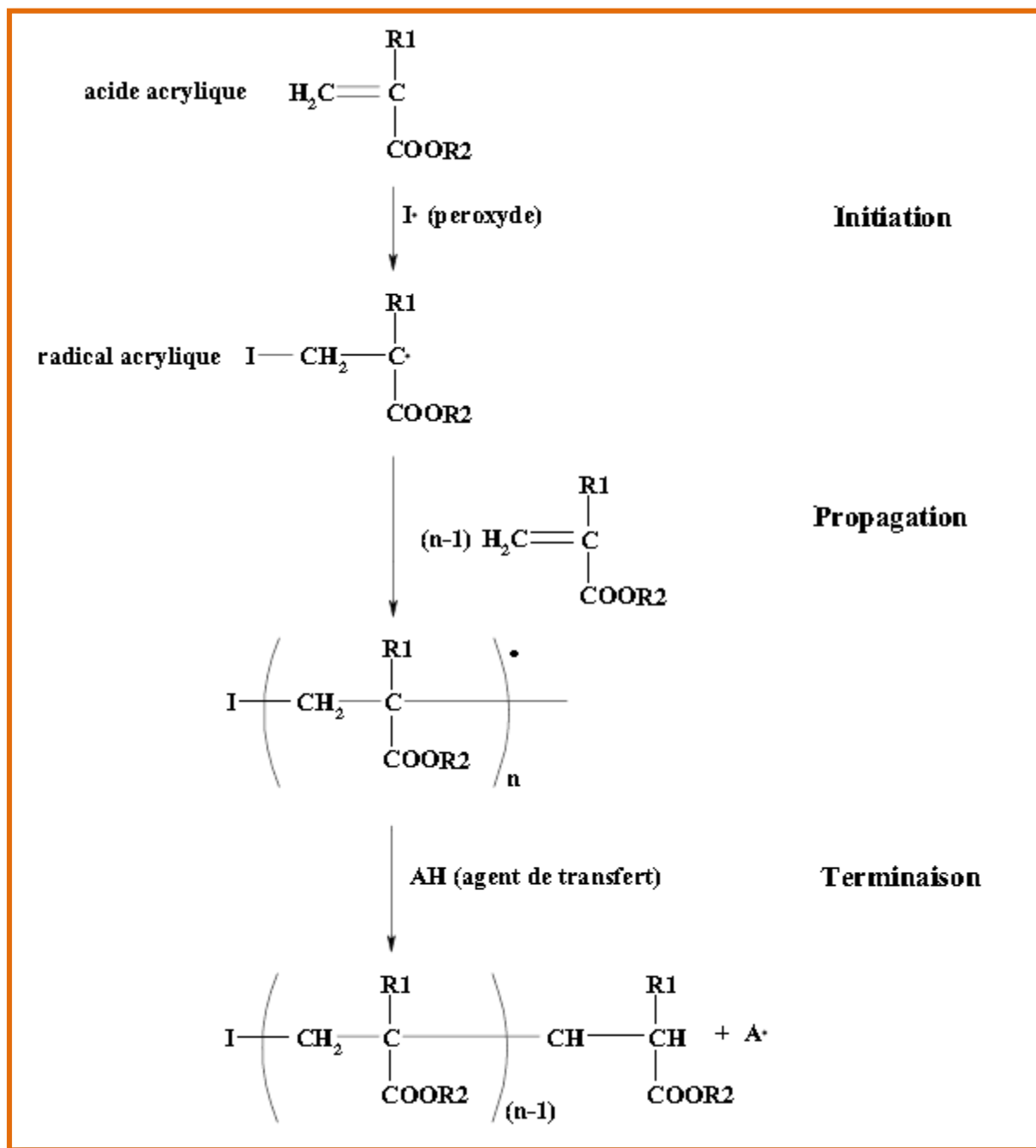


Figure I.10. Synthèse des polycarboxylates ($R_1 = H$ ou CH_3 ; $R_2 = H$ ou oxyde de polyéthylène) [40].

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 [46]. Ces matériaux sont des polymères anioniques et ramifiés obtenus par copolymérisation entre un acide carboxylique insaturé et un ester d'acide carboxylique et de méthacrylate-polyéthylène-glycol (MPEG) [40]. La structure chimique générale des polycarboxylates de première génération est reproduite sur la figure I.11.

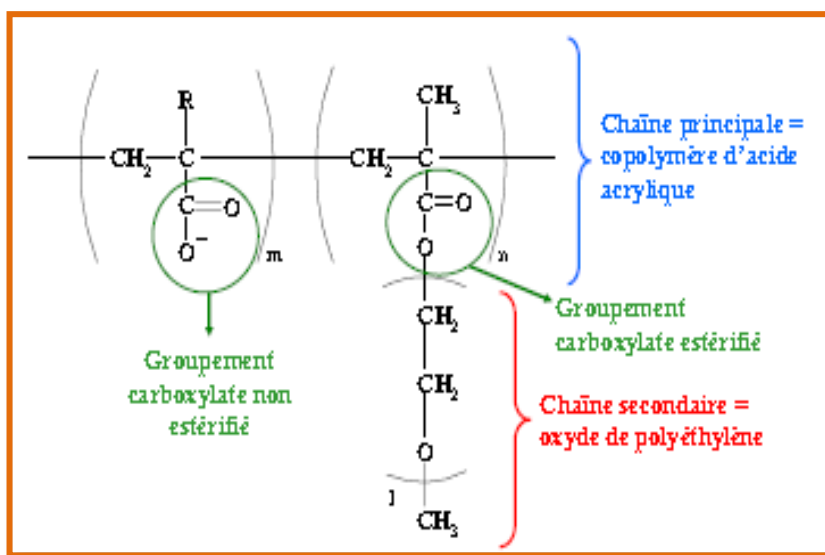


Figure I.11. Structure chimique d'un polycarboxylate de première génération [46]

(R = H, CH₃).

La densité de charges anioniques du polymère est en fonction du rapport molaire acide acrylique/macromonomère employé pour la synthèse (paramètres m : n de la figure I.11). 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 [40].

✓ Polycarboxylates de deuxième et troisième génération

En 1989, deux nouveaux types de polycarboxylates ont été développés en modifiant la nature des liaisons des chaînes secondaires à la chaîne principale [47]. La société Takemoto Oil et 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 simples comme l'acide acrylique, l'anhydrite d'acide maléique, le styrol (liste non exhaustive). 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 en température. Un exemple de ce type de polycarboxylate est reproduit sur la figure I.12 :

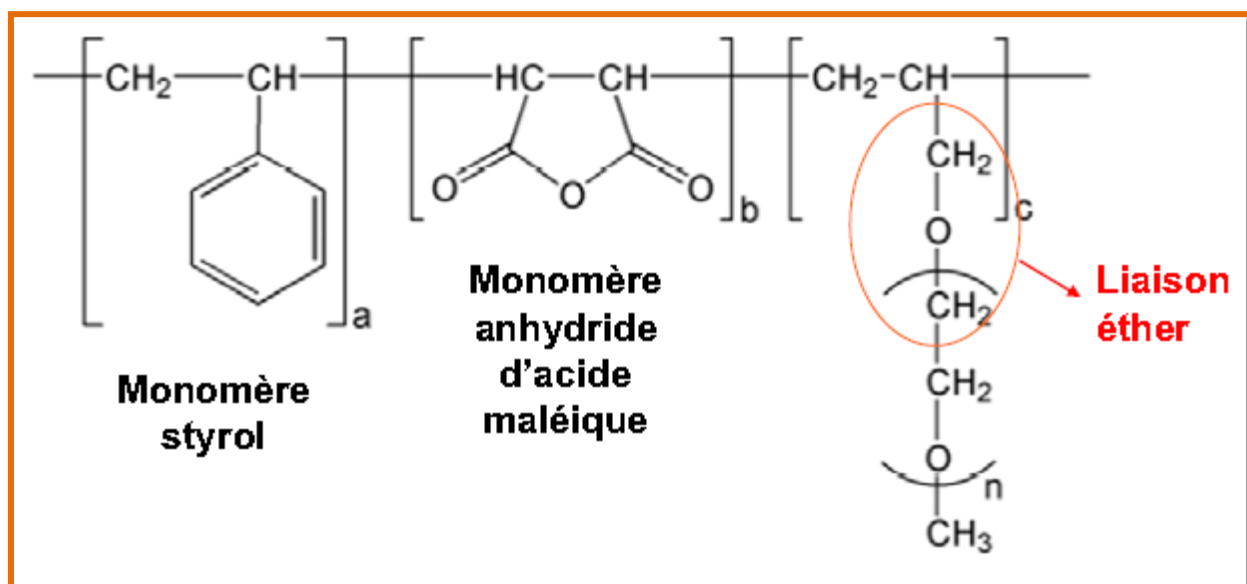


Figure I.12. Structure chimique d'un polycarboxylate de deuxième génération de type éther d'allyle [46].

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 [40]. Nous exposons une représentation schématique de ce genre de matériau (fig I.13).

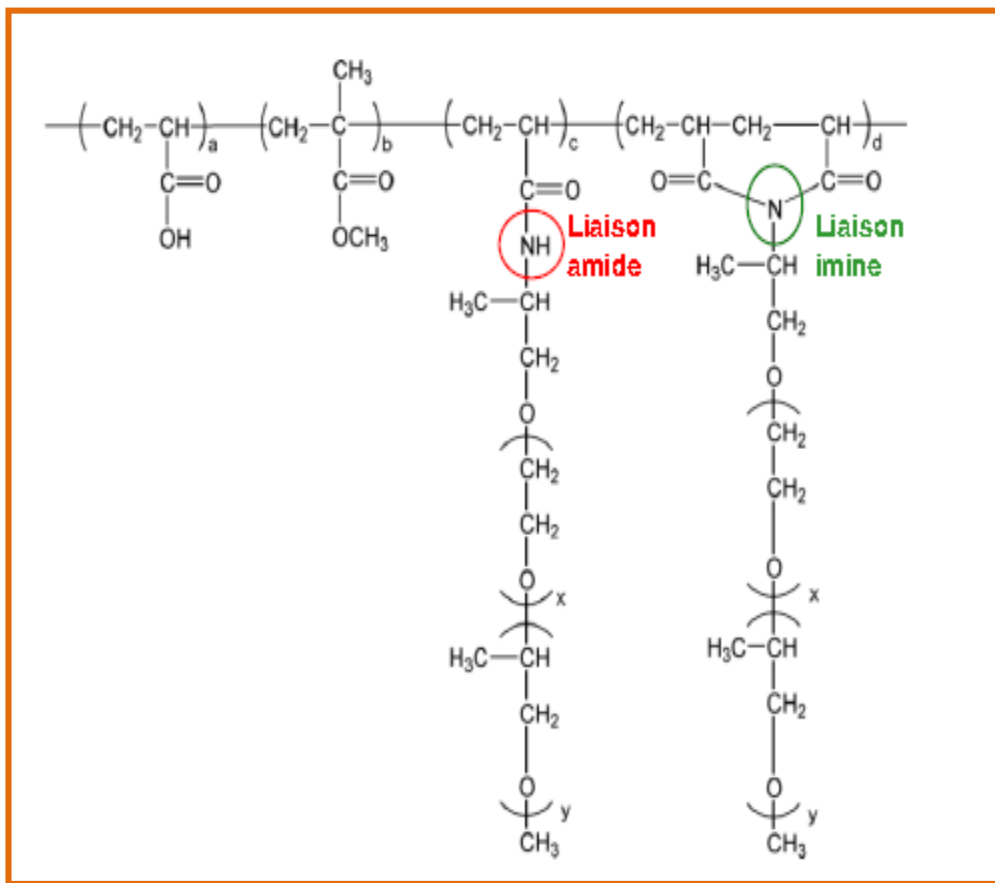


Figure I.13. Structure chimique d'un polycarboxylate de deuxième génération développé par W.R. Grace d'après Plank et al [47].

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 [40]. Un exemple de structure de cette classe de superplastifiants est représenté à la figure I.14.

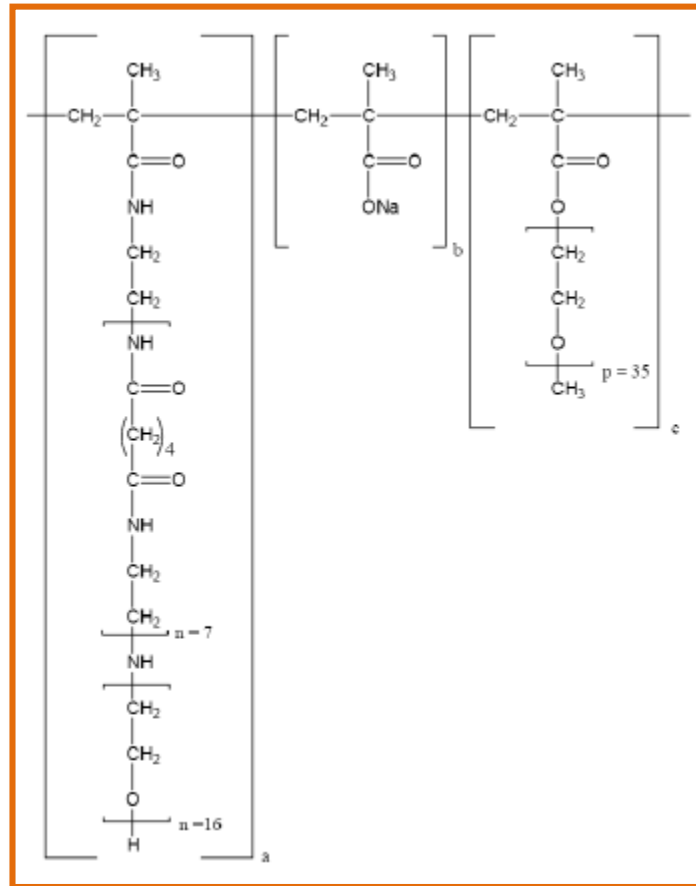


Figure I.14. Structure chimique d'un polycarboxylate de troisième génération [46].

❖ Mode d'action de polycarboxylate

Dans le cas des polycarboxylates, les groupements carboxyliques sont totalement déprotonés (COO^-) dans la solution interstitielle ($\text{pH} \text{ basique} \geq 12$) [48]. Ces groupements permettent de fixer électrostatiquement la chaîne polymère à la surface des particules de ciment. Les chaînes latérales composées de PEG, s'étendent par migration dans l'eau interstitielle adoptant une morphologie de type peigne. Cet effet entraîne la dispersion des particules de ciment par l'encombrement stérique [49] (Fig I.15).

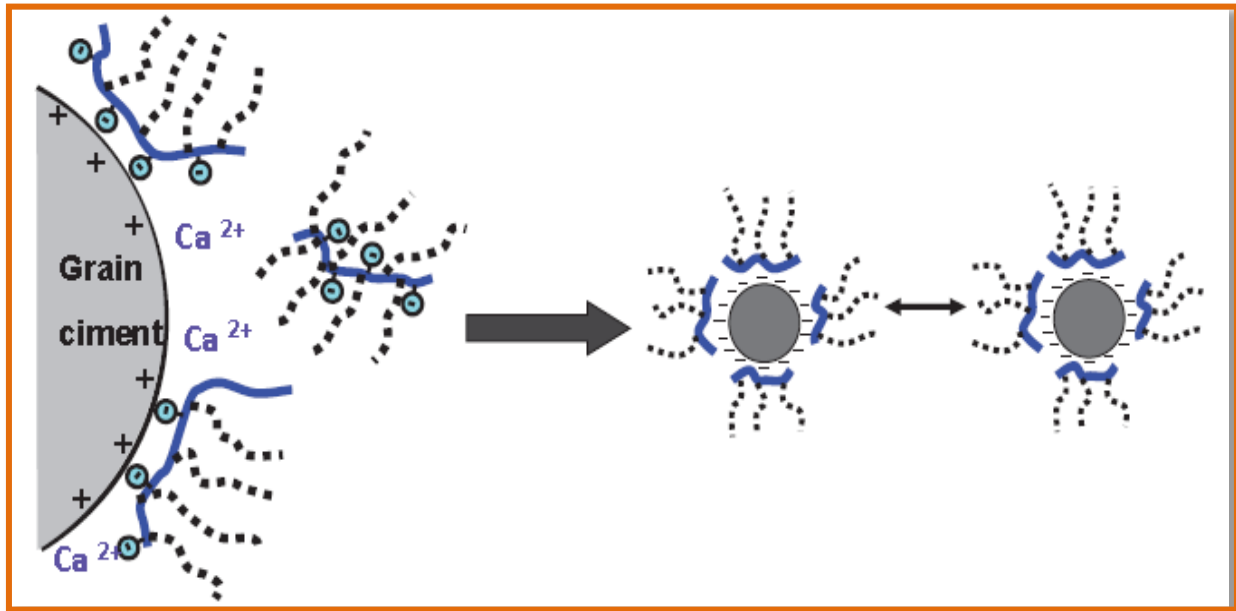


Figure I.15. Schéma de l'adsorption du polycarboxylate sur les grains de ciment et la répulsion stérique entre les particules [42].

I.3.2 Etat de l'art sur les polycarboxylates

La littérature scientifique est extrêmement riche en contenu relatif aux polycarboxylates (plus de 700 publications parues sur le thème « polycarboxylate » dans le domaine des matériaux cimentaires sur Sciencedirect.com, depuis l'an 2000. Cette abondance de travaux témoigne de l'intérêt du secteur du génie civil pour ces adjuvants très largement utilisés.

I.3.2.1 Paramètres influençant les performances d'un polycarboxylate

L'efficacité des polycarboxylates dépend de plusieurs paramètres, notamment sa structure moléculaire et les caractéristiques du ciment utilisé. L'influence de ces paramètres est développée dans cette partie.

➤ **Influence de la structure macromoléculaire**

L'influence des polycarboxylates sur l'ouvrabilité des matériaux cimentaires, et donc sur l'état de dispersion des particules, dépend de leur nature chimique, mais également de leur architecture moléculaire. Alors que la chaîne principale joue un rôle prépondérant pour l'adsorption et les phénomènes de répulsion électrostatique, les chaînes latérales quant à elles sont déterminantes pour les phénomènes de répulsion stérique [50 - 57]. Différents paramètres structuraux peuvent donc influencer l'action des polycarboxylates. Les influences de ces paramètres, comme la

longueur des chaînes latérales ou du degré de polymérisation de la chaîne principale, ont largement été étudiées dans la littérature [58-64]. Cependant, l'effet de la structure macromoléculaire semble plus significatif pour des rapports E/C inférieurs à 0,35 [65].

A- Influence des chaînes latérales

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 est le plus important pour un superplastifiant qui a une densité de chaînes secondaires plus élevée que celle d'un superplastifiant ayant une plus faible densité de chaînes secondaires. L'influence des groupements POE greffés provient de leur longueur et de leur densité sur la chaîne principale [61], [66-74]. D'un point de vue rhéologique, la longueur des chaînes latérales influence directement la fluidité. Cependant, lorsque les ramifications possèdent une densité sur la chaîne principale et une longueur trop importante, le polymère ne s'adsorbe pas correctement sur les phases minérales (C_3S , C-S-H et Ettringite). D'une façon générale, les polycarboxylates possédant des rapports chaînes latérales/chaîne principale proches ont des comportements relativement identiques [75]. L'amélioration de la dispersion pour des polycarboxylates possédant des groupements POE de différentes longueurs sur une même macromolécule a été mise en évidence par Li [66]. D'autre part, l'importance de la liaison entre la chaîne principale et les chaînes latérales sur le temps de prise a été mise en évidence par Felekoğlu et al. [74].

B- Influence de la chaîne principale

Hirsch [47] a décrit l'influence de la densité de charges anioniques des polymères sur l'efficacité des adjuvants en présence de ciment. 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.

Le phénomène d'adsorption de polycarboxylates sur les particules de ciment est dépendant du taux de greffage du polymère. Le polymère le moins greffé s'adsorbe de manière plus importante sur les particules de ciment que le polymère le plus greffé, d'après les résultats de Noel [76]. Le nombre de groupes COO^- dans le polymère détermine donc le nombre possible de points d'ancrages du polymère sur la surface de la particule. Ainsi, plus le polymère est greffé avec des groupements alkyls, moins il aura de groupements COO^- disponibles pour s'adsorber à la surface des particules.

Le degré de polymérisation de la chaîne principale ainsi que la proportion en fonctions carboxylates gouvernent l'aptitude du polycarboxylate à s'adsorber à la surface des particules de ciment. En effet, quand cette proportion augmente, la densité de charge (négative) du polymère augmente. Les interactions entre ces fonctions et les charges positives des ions calcium contenus dans la couche de Stern ou des particules de ciment sont plus importantes ce qui favorise l'adsorption [61, 62]. De ce fait, la vitesse d'adsorption est plus importante, ce qui facilite le développement de la chaîne principale à la surface des particules de ciment, mais aussi celui des chaînes latérales vers la solution [61]. De plus, lorsque la longueur de la chaîne principale est plus courte, la fluidité est plus importante.

L'amélioration de l'efficacité des polycarboxylate par la substitution des fonctions carboxylates a également été étudiée. En effet, il a été montré que la présence de groupements sulfonés (sels d'acides sulfoniques) améliore l'adsorption du superplastifiant et confère à la pâte de ciment une plus grande fluidité [65]. De la même façon, l'influence de la présence de pinces aminobisphosphonées dans la structure moléculaire a été récemment étudiée. Il a été montré que l'introduction de cette fonction améliore sa compétitivité vis-à-vis des ions sulfates [77]. La répartition des différents groupements sur la chaîne principale a également une influence sur l'efficacité des polycarboxylates. L'influence d'une structure « bloc » a également été étudiée par Li et al. [66]. Il a été montré que l'insertion de blocs POE au sein de la chaîne principale, dans des proportions adaptées, améliore la fluidité du matériau. En revanche, si cette proportion est trop importante, le polycarboxylate perd sa structure en forme de peigne et donc de son efficacité.

C- Influence du ciment

Les caractéristiques du ciment, notamment la surface spécifique, la distribution de taille des particules, la teneur en sulfates, C_3A et alcalins, peuvent influencer l'efficacité des polycarboxylates. En effet, plus le taux de C_3A est important et plus la quantité de polycarboxylate nécessaire à la saturation pour atteindre une contrainte seuil nulle est importante [63].

D'autre part, l'adsorption des polycarboxylates est fortement influencée par la concentration en ions sulfates dans le liquide interstitiel (qui proviennent du gypse ou des sulfates alcalins). En effet, il existe une adsorption compétitive à la surface des particules de ciment entre les fonctions carboxylates des polycarboxylates et ces ions. Pour cette raison, la quantité en sulfates doit être suffisamment faible dans la composition du ciment, pour que la vitesse de dissolution de ces ions

soit assez faible pour permettre aux polycarboxylates de s'adsorber dans la double couche diffuse à l'interface particules/solution [63].

L'adsorption est également affectée par la température du mélange, le temps écoulé après le mélange, les conditions environnementales et les caractéristiques du matériau [62].

1.3.2.2 Comportement dans une pâte de ciment

Actuellement les polycarboxylates sont les superplastifiants les plus performants pour disperser les particules de ciment, permettant de réduire le rapport eau/ciment. Ils entraînent un retard de la cinétique d'hydratation du ciment, du béton ou du mortier à un jeune âge [78]. Les mécanismes présents dans la littérature [78] qui permettent d'expliquer le retard sur l'hydratation observé, sont :

- les molécules de polymères adsorbées entravent la diffusion des ions de calcium ainsi que l'eau à la surface des grains de clinker de ciment ;
- des complexes se forment entre les ions calcium et les polymères ;
- l'action de dispersion des superplastifiants change la cinétique de croissance et la morphologie des phases d'hydrates.

Le comportement qui permet d'améliorer la mise en œuvre des pâtes de ciment est due à la présence de polycarboxylates à la surface des particules. Après cette interaction entre la surface des particules et les superplastifiants, la dispersion des grains de ciment est obtenue par répulsion stérique.

L'adsorption des polycarboxylates sur la surface du gypse lors de son hydratation a été étudiée par Neuville [79]. Il a montré une interaction entre les polycarboxylates et les ions Ca^{2+} . Ces derniers forment des complexes avec les groupements carboxylate de la chaîne principale du superplastifiant [80] comme représenté sur la Figure I.16. Chaque cation forme un complexe avec deux unités de carboxylate.

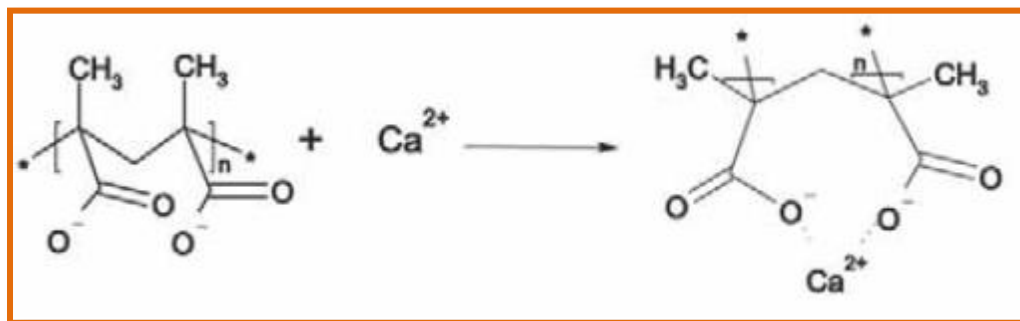


Figure I.16. Complexation des fonctions carboxyles du polycarboxylate avec l'ion calcium présent dans l'eau interstitielle [79].

Une étude menée par Zingg [81] a examiné le comportement des polycarboxylates en présence de C₃A. La quantité de polycarboxylates à ajouter à la pâte de ciment est liée à la quantité de C₃A initialement présente. Cette observation implique que les produits de l'hydratation de C₃A jouent un rôle clé dans la consommation des polycarboxylates dès le début de l'hydratation. Ses résultats corroborent le fait que la consommation des polycarboxylates est liée à leur adsorption sur l'ettringite.

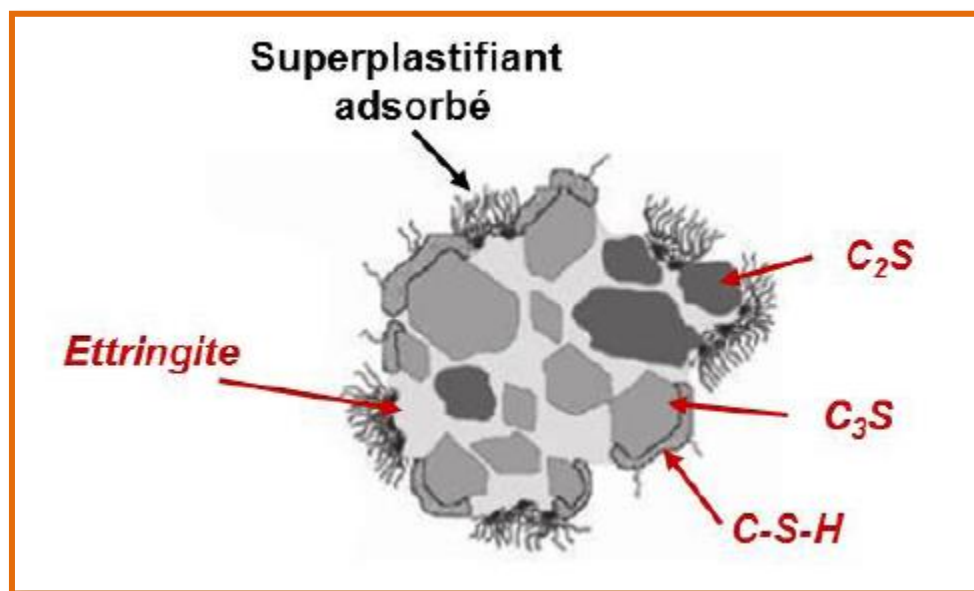


Figure I.17. Représentation schématique d'un grain de ciment et de l'adsorption préférentielle des superplastifiants sur l'ettringite [82].

Les superplastifiants disposent tous sur leurs structures de fonctions anioniques qui ont beaucoup d'affinité pour les surfaces chargées positivement des grains de ciment. En effet, lors des premiers stades de l'hydratation, les phases majoritairement présentes sont les C_3S , les C-S-H et l'ettringite. Les C_3S et C-S-H sont des phases silicates, et possèdent une charge de surface négative. Les fonctions anioniques des superplastifiants n'auront alors pas beaucoup d'affinités pour ces surfaces, au contraire des phases aluminates (principalement l'ettringite et les phases AFm), dont la charge de surface est positive. Il est important de noter que les grains de ciment sont multiphasiques, en conséquence de quoi les superplastifiants ne s'adsorbent pas uniformément sur toute la surface mais préférentiellement sur les phases aluminates (Fig I.17).

I.3.3 Potentiel Zeta

Au début de l'hydratation, les C_3S , Ettringite et C-S-H sont les phases majoritairement présentes dans la pâte de ciment Portland. Les C_3S et C-S-H, et plus généralement les phases silicates, possèdent une charge de surface négative. La couche de Stern est donc dominée par les ions calcium et le potentiel Zêta mesuré dans la solution interstitielle est positif. En revanche, l'Ettringite, et plus généralement les phases aluminates, possède une charge de surface positive. Dans ce cas, la couche de Stern, dont le potentiel Zêta mesuré dans le liquide interstitiel est négatif, est majoritairement dominée par des anions, notamment les ions sulfates (Fig I.18).

Dans le cas de superplastifiant à base de polycarboxylates (fig I.18), les COO^- s'adsorbent donc principalement à la surface des phases aluminates, sur lesquelles ils sont en compétition avec les ions sulfates, présents dans la pâte de ciment Portland sous forme de gypse, d'hémi-hydrate, d'anhydrite, et de sulfates alcalins solubles [83]. De par leur faible densité de charge, leur présence provoque une diminution significative du potentiel zêta en comparaison des ions sulfates. Dans une moindre mesure, les polycarboxylates s'adsorbent sur la couche de contre-ions des phases silicates. En effet, au jeune âge de la pâte, les polycarboxylates s'adsorbent préférentiellement sur les cristaux d'Ettringite qui constituent la phase aluminate majoritaire au début de l'hydratation. D'une façon générale, en présence de polycarboxylate, toutes les phases du ciment possèdent un potentiel zêta négatif [84].

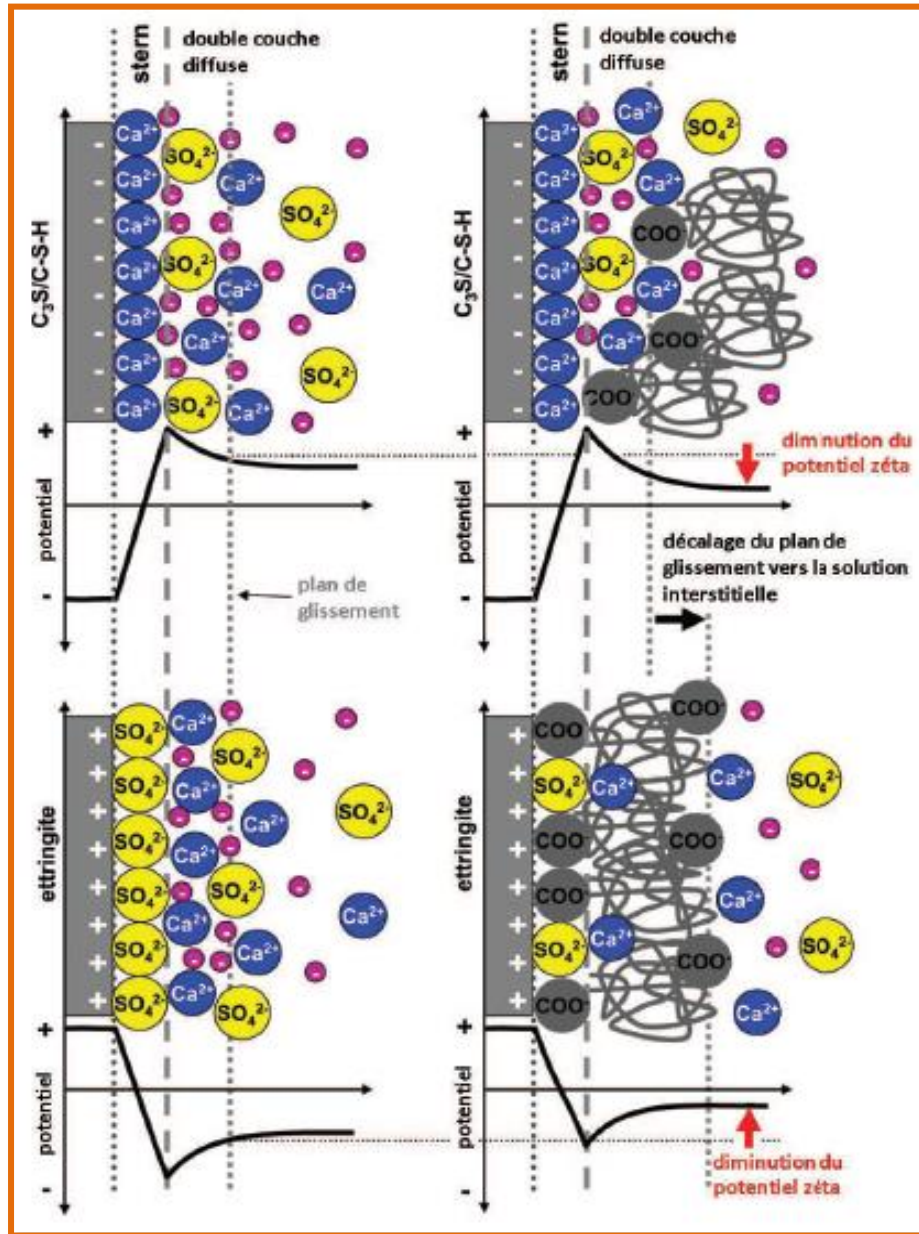


Figure I.18. Adsorption des ions et polycarboxylates sur les phases majoritaires au jeune âge [81].

I.4 RHEOLOGIE ET RHEOMETRIE

La rhéologie est l'étude de l'écoulement des fluides. En 1928 Eugène Bingham la définissait comme l'étude de la déformation et de l'écoulement de la matière sous l'effet d'une contrainte appliquée. En rhéométrie le but est donc d'appliquer une contrainte connue et de mesurer la vitesse de déformation résultante, ou inversement d'appliquer une vitesse de déformation et de mesurer la contrainte résultante. Idéalement, identifier le modèle physique, ou loi constitutive,

qui lie la contrainte à la vitesse de déformation et décrivant fidèlement les données expérimentales, permet de comprendre le matériau étudié au travers d'un cadre physique connu. Cette science est maintenant largement reconnue, utilisée dans plusieurs domaines scientifiques et essentiels pour de nombreuses industries. La rhéologie, ou les propriétés d'écoulement des matériaux cimentaires, sont notamment des notions importantes dans l'industrie de la construction [85].

I.4.1. Notions de rhéologie et modèles de comportement

Les fluides généralement étudiés sont classés en deux grandes catégories : les fluides Newtoniens et les fluides non-Newtoniens. Ils sont distingués par leur réponse macroscopique suite à une sollicitation, c'est-à-dire par leur comportement en écoulement, et notamment l'évolution de la viscosité μ et de la contrainte τ sous l'effet d'une vitesse de cisaillement $\dot{\gamma}$.

I.4.1.1. Fluides newtoniens

Un fluide est dit newtonien lorsque les gradients de vitesse de sa déformation en mouvement sont linéairement proportionnels aux contraintes de cisaillement appliquées (Fig I.19), d'où on peut écrire la relation qui décrit son comportement rhéologique comme suit:

$$\tau = \mu \dot{\gamma} \quad \text{Eq I.5}$$

τ la contrainte de cisaillement [Pa]

μ la viscosité [Pa.s]

$\dot{\gamma}$ le taux de cisaillement [1/s]

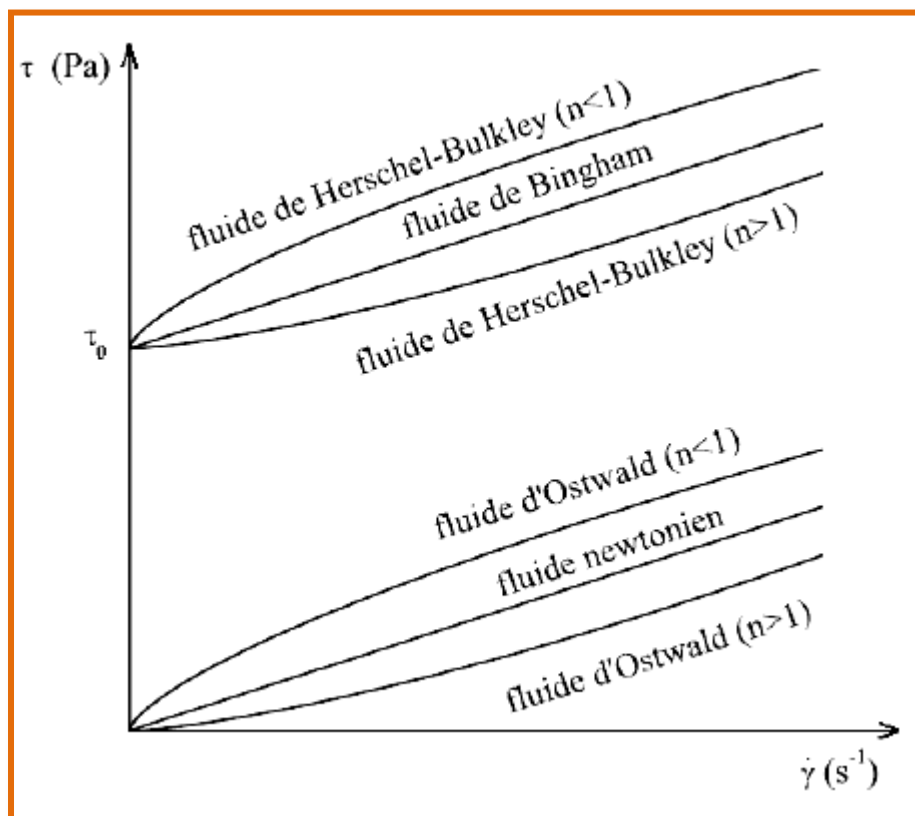


Figure I.19. Illustration schématique des différents comportements rhéologiques [86].

1.4.1.2. Les fluides non-newtoniens

Un fluide est dit non newtonien lorsque le tenseur des contraintes visqueuses n'est pas une fonction linéaire du tenseur des taux de déformation. Dans la famille des fluides non-newtoniens, on distingue plusieurs comportements tels que les fluides rhéoépaississants, les fluides rhéofluidifiants et les fluides à seuil [87].

A- Les fluides rhéo-épaississants

Ils ont une viscosité qui augmente avec la vitesse de cisaillement (ex : suspensions concentrées de farine de maïs, sable mouillé). L'augmentation de viscosité est parfois tellement importante au-delà d'une vitesse de cisaillement critique qu'il est difficile d'observer l'écoulement. Une loi empirique, la loi de puissance (proposée pour la première fois par Ostwald en 1925) est utilisée pour décrire la variation de la viscosité avec le taux de cisaillement :

$$\text{Ostwald : } \tau = k\dot{\gamma}^n$$

$$\text{Eq I.6}$$

Où le coefficient K et l'exposant $n > 1$ sont respectivement la consistance et l'indice d'écoulement qui traduit l'écart avec un fluide Newtonien (n est d'autant plus grand que le matériau s'écarte du comportement Newtonien).

B- Les fluides rhéo-fluidifiants

Ou pseudo-plastiques, plus courants, voient leur viscosité diminuer lorsque la vitesse de cisaillement augmente (ex : sang, encres, peintures, solutions diluées de polymère). La structure d'équilibre du matériau évolue et offre moins de résistance à l'écoulement lorsque la vitesse de cisaillement augmente. La loi de puissance d'Ostwald (équation I.6) permet également de représenter leur comportement avec $n < 1$.

C- Les fluides à seuil

Ou visco-plastiques, ne s'écoulent qu'à partir d'une certaine contrainte, appelée contrainte seuil ou seuil d'écoulement. Si la contrainte appliquée au fluide est inférieure à cette contrainte seuil, aucune déformation ne se produit et le fluide ne s'écoule pas (ex : gel à cheveux, mousse à raser, dentifrice, ketchup). Il emprunte ainsi son comportement à celui d'un solide et celui d'un liquide. Lorsque la contrainte est inférieure au seuil d'écoulement, elle augmente de façon réversible avec la déformation, le matériau se comporte comme un solide et se déforme de manière finie. Cela correspond à la déformation élastique du matériau en régime solide. Nous retrouvons alors, dans le cas d'une élasticité linéaire, la loi de Hooke où la contrainte et la déformation sont proportionnelles via le module de Young ou module d'élasticité. Lorsque la déformation critique est atteinte, nous sommes dans le régime liquide, et la contrainte de cisaillement tend vers une valeur limite qui est la contrainte seuil dynamique du matériau.

Les représentations les plus simples et largement utilisées sont les modèles de Bingham, Bingham modifié et d'Herschel-Bulkley [88, 89] :

$$\text{Bingham: } \tau = \tau_0 + \mu \dot{\gamma} \quad \text{Eq I.7}$$

$$\text{Bingham modifié: } \tau = \tau_0 + \mu \dot{\gamma} + k\dot{\gamma}^2 \quad \text{Eq I.8}$$

$$\text{Herschel-Bulkley : } \tau = \tau_0 + k\dot{\gamma}^n \quad \text{Eq I.9}$$

τ_0 et μ représentent respectivement le seuil de cisaillement et la viscosité.

L'intérêt du modèle d'Herchel-Bulkley (Eq I.9) est que la valeur du facteur n donne une information sur la nature du fluide: s'il est inférieur à 1, le fluide est rhéofluidifiant, s'il est supérieur, le fluide est rhéoépaississant et plus cet exposant se rapproche de 1, et plus le fluide se rapproche du

comportement Binghamien [90].

1.4.1.3. Thixotropie

Mujumdar et al [91] ont défini la thixotropie comme une « déstructuration réversible de la structure particulaire sous cisaillement, la structure formée au repos étant souvent (mais non nécessairement) associée à un seuil d'écoulement ». Pour un fluide à seuil, la thixotropie se caractérise, au repos ou lorsque la contrainte est inférieure à la contrainte seuil, par une augmentation du module élastique en fonction du temps de repos. Lorsque la contrainte est supérieure à la contrainte seuil, le matériau s'écoule et la viscosité se met à diminuer. Il y a compétition entre la structuration et la déstructuration durant l'écoulement. Les matériaux cimentaires présentent des aspects thixotropes sur des intervalles de temps assez court. Le comportement du matériau dépend donc du temps, de l'histoire d'écoulement et des propriétés physico-chimiques du matériau. L'effet d'hydratation du ciment donne une irréversibilité de l'évolution du matériau. Cependant, l'hydratation du ciment se produit très lentement durant la période dormante. Roussel et al [92] ont proposé de distinguer deux types de thixotropie. La thixotropie à court terme, due à la floculation colloïdale, correspond à la première valeur critique de la déformation. La thixotropie à long terme correspondant à la deuxième valeur critique de la déformation et est associée au début de l'hydratation.

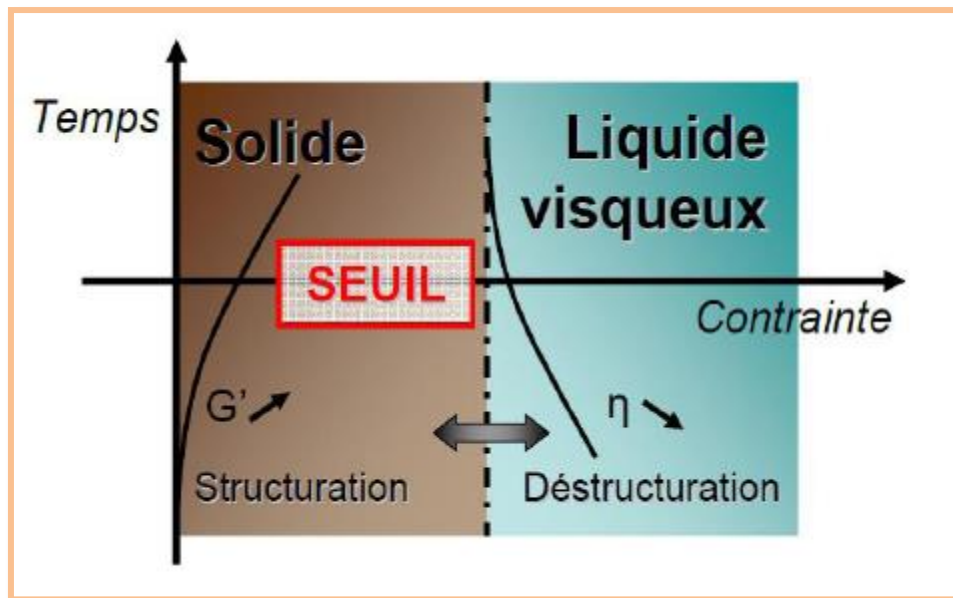


Figure I.20. Schéma de principe du comportement d'un fluide à seuil thixotrope [93].

I.4.2 Méthodes et outils de mesure

L'outil de base pour mesurer les propriétés rhéologiques d'un fluide est le rhéomètre. Le principe de cet appareil consiste à placer l'échantillon entre deux surfaces solides dont l'une est fixe et l'autre à un mouvement parallèle par rapport à la première. Il existe différents types de géométrie : des disques parallèles (géométrie plan/plan), des cylindres coaxiaux (géométrie de Couette cylindrique), le système croisillon/cylindre (géométrie Vane), le système ruban ou double-hélices (Fig I.21).

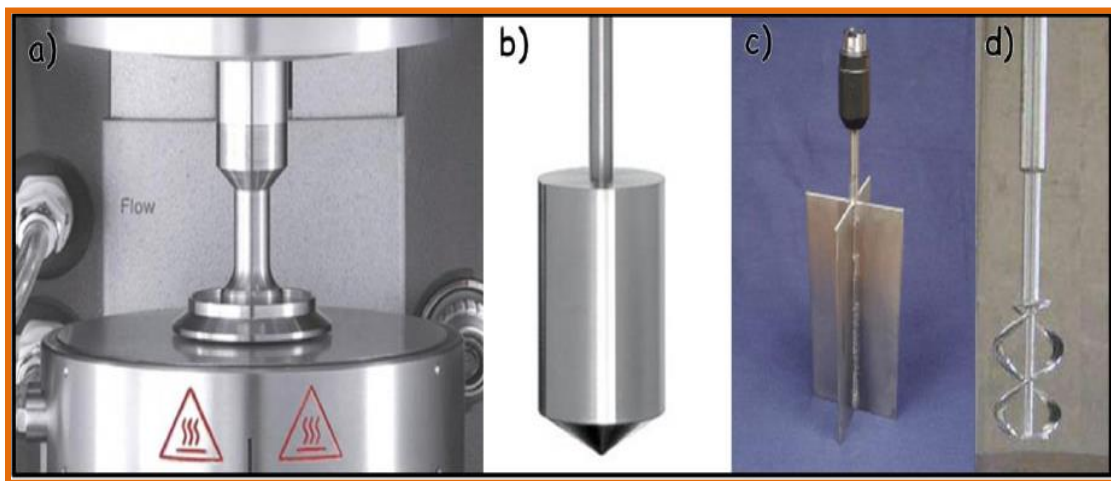


Figure I.21. Géométrie plan/plan (a), couette ou cylindres coaxiaux (b), vane ou à ailettes rotatives (c) et ruban ou double-hélices (d) [90].

Le mouvement relatif de rotation des outils induit un écoulement au sein du fluide qui consiste en un mouvement relatif de glissement des couches de fluide les unes sur les autres, c'est-à-dire un cisaillement simple. La contrainte tangentielle appliquée est alors déduite de la mesure du couple imposé sur l'appareil pour induire un écoulement à une vitesse de cisaillement donnée. Ce type de cisaillement permet ainsi de caractériser, comprendre et prédire le comportement en écoulement des fluides complexes.

I.4.2.1 Géométrie plan/plan

Cette géométrie est composée des deux disques coaxiaux en rotation relative (Fig I.22). Dans une géométrie à plaques parallèles, le matériau est placé entre deux disques de même axe de symétrie et de même rayon R_D , séparés par une distance H_D (appelée "gap" ou entrefer). La plaque de fond est fixée et le cisaillement est imposé en faisant tourner la plaque supérieure autour de l'axe de

symétrie à la vitesse ω , ce qui entraîne un couple C . La description de l'écoulement du fluide confiné est compliquée car la contrainte et le taux de cisaillement ne sont pas uniformes en tous points de l'entrefer, ils dépendent de la distance qui sépare le point sur lequel on fait les mesures de l'axe de rotation.

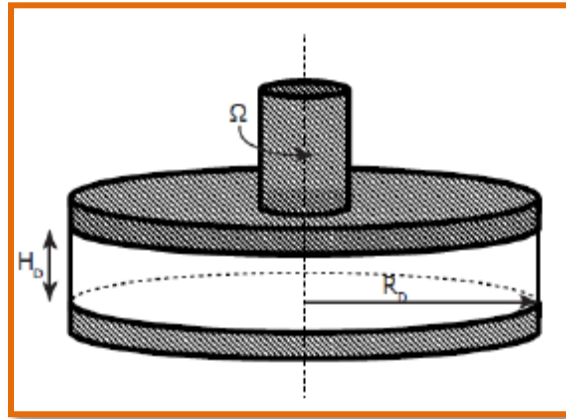


Figure I.22. Géométrie plan/plan.

Cette géométrie est utilisée pour des suspensions dont la taille des éléments est de 200 μm au maximum (par exemple des mortiers avec des particules fines) [94]. L'inconvénient majeur de cette géométrie réside dans la variation du gradient de vitesse entre une valeur nulle près de l'axe et une valeur maximum à la périphérie.

1.4.2.2 Géométrie Couette

C'est cette géométrie qui constituait l'un des premiers rhéomètres rotatifs: il avait été conçu par Maurice Couette en 1890. Le principe de fonctionnement de rhéomètre rotatif à cylindres coaxiaux consiste à cisailer un échantillon du fluide étudié entre deux cylindres coaxiaux de même hauteur H dont un cylindre extérieur (de rayon R_e) est fixe et l'autre Intérieur (de rayon R_i) est en mouvement de rotation avec une vitesse angulaire Ω sous l'effet d'un couple de rotation correspondant M . Les rhéomètres rotatifs à cylindres coaxiaux sont souvent utilisés pour la caractérisation rhéologique des coulis cimentaires [95-97].

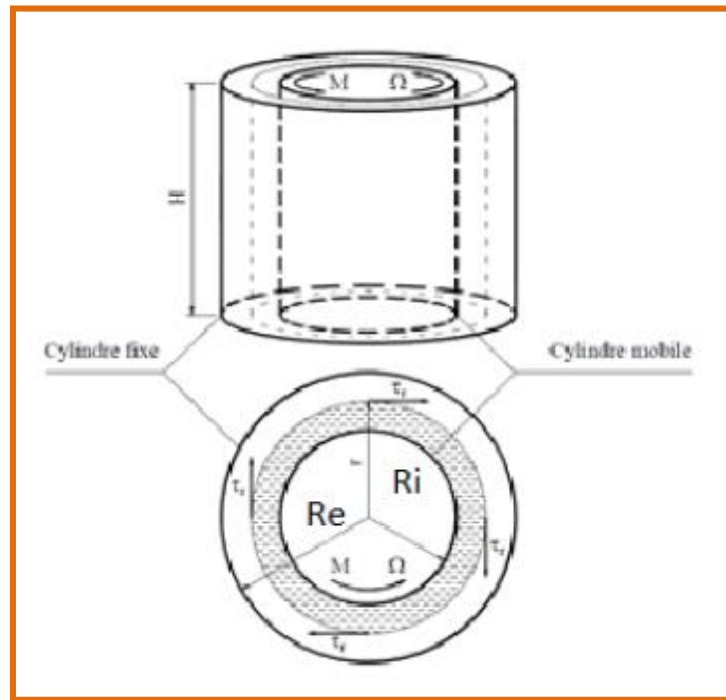


Figure I.23. Géométrie Couette à cylindres coaxiaux [98].

Avec ce type de géométrie nous pouvons étudier des matériaux très fluides qui ne peuvent pas rester au sein des géométries planes.

1.4.2.3 Géométrie Vane ou ailettes

Dans cette géométrie, le cylindre interne du rhéomètre est remplacé par un outil à ailette, constitué de n lames fines centrées sur un axe mince (généralement $n = 4$ ou $n = 6$ fig I.24) [99]. Comparée au rhéomètre Couette des cylindres coaxiaux, il offre deux avantages principaux. Premièrement, il permet d'étudier des propriétés des matériaux structurés avec une perturbation minimale de la structure du matériau lors de l'insertion de l'outil. Deuxièmement, il évite le glissement de paroi [100] car le matériau cisailé dans l'interstice de la géométrie est cisailé par le (même) matériau qui est emprisonné entre les lames. Par conséquent, il est largement utilisé pour étudier le comportement des matériaux pâteux contenant de grosses particules tels que le béton frais.

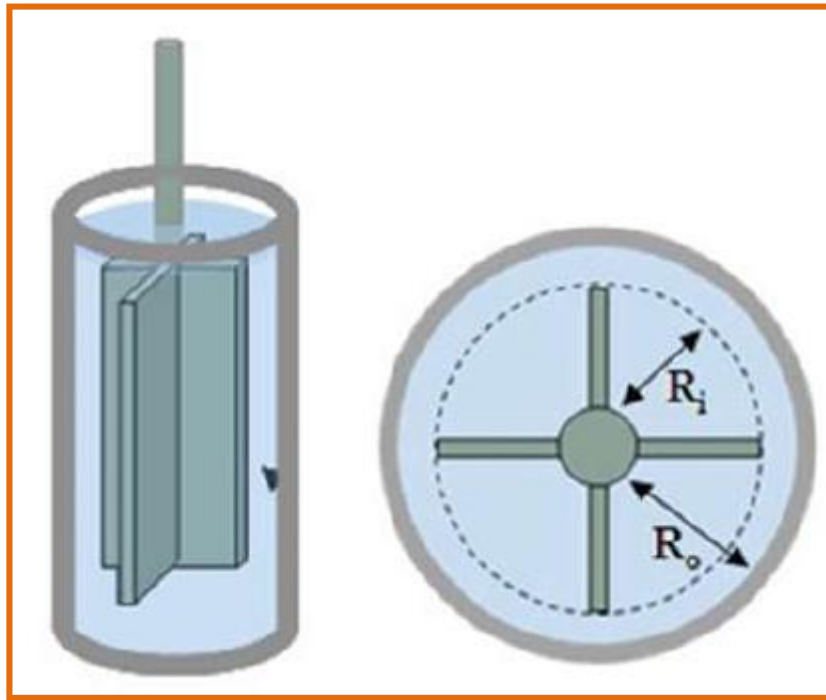


Figure I.24. Géométrie Vane.

1.4.2.4 Cône de Marsh

Le cône de Marsh est un outil simple normalisé [101, 102] qui est très largement utilisé pour mesurer globalement la fluidité du coulis et vérifier la constance des formulations en laboratoire et sur site. Il est constitué par un tronc de cône muni à sa partie inférieure d'un ajutage cylindrique amovible. La caractérisation de la fluidité des coulis au cône de Marsh consiste à mesurer le temps d'écoulement d'un volume donné de coulis à travers l'ajutage. Plus ce temps est court, plus le coulis est fluide. Le diamètre de l'ajutage peut être choisi en fonction des caractéristiques rhéologiques du coulis pour obtenir un temps d'écoulement convenable. Dans la majorité des cas, il est choisi entre 8 mm et 12 mm afin que le temps d'écoulement d'un litre de coulis au cône de Marsh soit inférieur à 1 min. La norme NF P 18-358 [101] préconise un ajutage de 10 mm pour la mesure de la fluidité des coulis d'injection utilisés en précontrainte ou pour l'évaluation de l'action des adjuvants fluidifiants. Par contre, un ajutage de 8 mm de diamètre est préconisé par la norme NF P 18- 507 [102] pour la détermination du besoin en eau des additions minérales (fumées de silice, cendres volantes....) utilisées dans les bétons hydrauliques. La Figure I.25 représente schématiquement la géométrie du cône de Marsh normalisé muni d'un ajutage de 8 mm de diamètre préconisé par la norme NF P 18-507 [102].

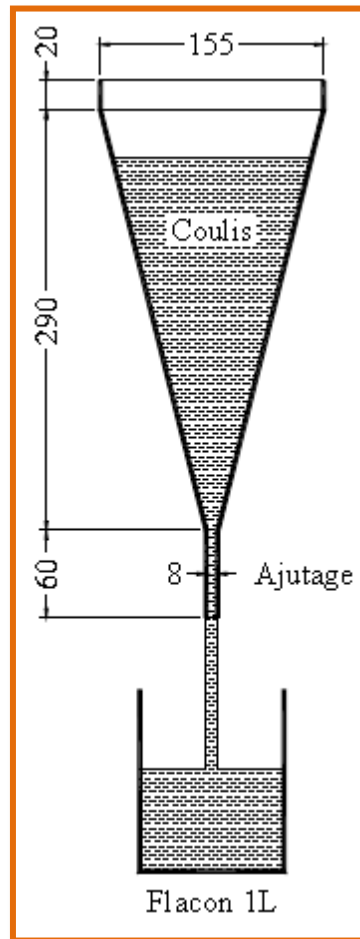


Figure I.25. Représentation schématique de la géométrie (en millimètre) du cône de Marsh normalisé muni d'un ajutage de 8 mm de diamètre.

Domone et Jin [103] montrent qu'il est préférable d'utiliser en parallèle le cône de Marsh et l'essai d'étalement, l'un permet d'évaluer la composante visqueuse du comportement et l'autre le seuil de mise en écoulement. Au contraire, Ferraris et de Larrard [104] n'observent pas de corrélation entre la viscosité et le temps d'écoulement au cône de Marsh pour des essais effectués sur du béton frais. Néanmoins les travaux de Nguyen et al. [105], Balhoff et al. [106], Roussel et al. [96] attestent de la richesse de l'essai.

I.4.3 Comportement rhéologique d'une pâte cimentaire

La pâte de ciment est simplement le mélange de particules de ciment avec l'eau. Ce mélange peut être considéré comme une suspension dispersée dans un liquide newtonien (l'eau). Dans la pratique, le rapport E/C varie entre 0.20 et 0.60 avec une fraction volumique de particules de ciment entre 0.35 et 0.60. Dans un liquide pur, les couches de fluide glissent les unes sur les

autres en cisaillement simple. Pour une suspension, les couches de fluide suivent des trajectoires plus complexes en raison de la présence des particules. Tant que la distribution des éléments dans l'espace reste isotrope et constante, la suspension est newtonienne [94]. Un paramètre critique du comportement des suspensions est la fraction volumique (ϕ) des éléments en suspension, c'est-à-dire le rapport entre le volume total des éléments solides et le volume total de l'échantillon. La pâte de ciment à l'état frais peut être considérée comme une suspension de particules de ciment de différentes tailles dans un fluide (l'eau). Les écoulements de suspensions mettent en jeu des interactions entre particules qui sont souvent complexes. Les particules ont un effet sur les paramètres rhéologiques tels que le seuil de cisaillement et la viscosité. D'une manière générale la viscosité d'une pâte de ciment augmente quand sa concentration en solides augmente.

Roussel et al 2010 [107] ont proposé une classification rhéo-physique du comportement rhéologique des suspensions cimentaires par rapport à leurs fractions solides et le gradient de cisaillement appliqué. ϕ_{perc} est la fraction volumique de percolation au-dessous de laquelle il n'existe aucun contact direct entre les particules et le coulis présente un comportement Newtonien. De plus, il existe une fraction volumique critique ϕ_{div} à partir de laquelle le seuil d'écoulement et la viscosité divergent. La fraction volumique de transition $0,85*\phi_{div}$, sépare les suspensions entre une phase où le seuil d'écoulement ne dépend que d'un réseau des interactions de Van der Waals et une phase où un réseau des contacts directs gouverne le comportement rhéologique (fig I.26).

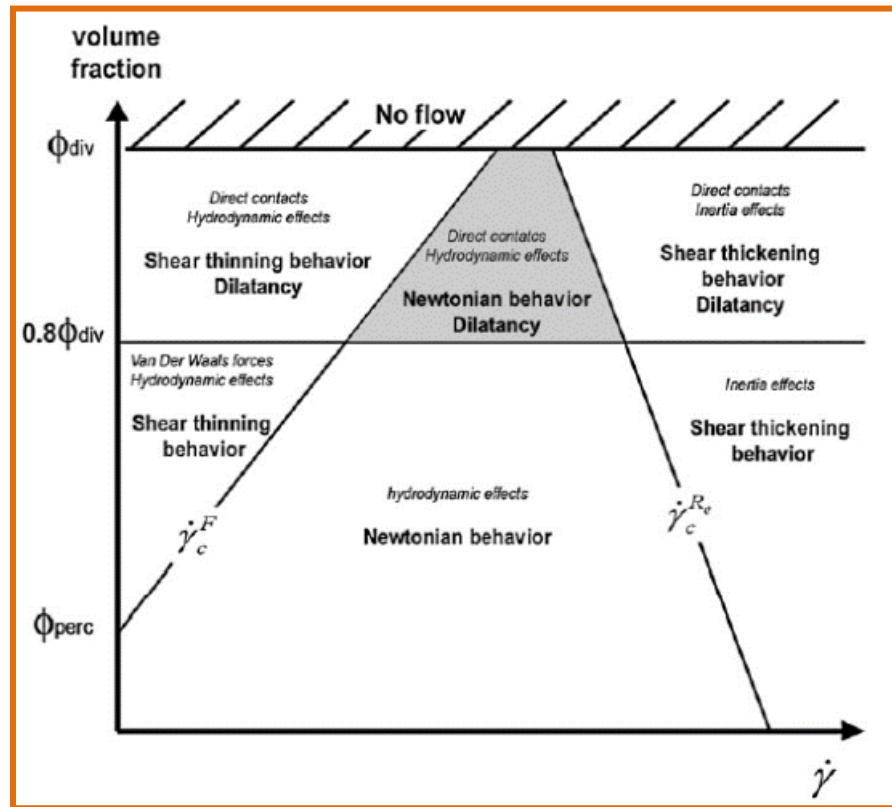


Figure I.26. Classification rhéo-physique des coulis cimentaires [107].

Les courbes d'écoulement des pâtes cimentaires sont ajustées sur plusieurs modèles mathématiques. Le paramètre commun de tous ces modèles est celui de la contrainte seuil d'écoulement. En effet, la pâte de ciment, en général, a un modèle de comportement rhéologique viscoplastique. Le comportement rhéologique des pâtes cimentaires est souvent non linéaire à seuil (rhéofluidifiant ou dans certains cas rhéoépaississant). Cette non-linéarité est aussi un signe de la thixotropie du matériau, qui voit sa viscosité évoluer en fonction de la vitesse de cisaillement et du temps.

Lors de l'ajout de superplastifiant les particules de ciment se dispersent, ce qui entraîne une forte diminution du seuil de cisaillement et une légère diminution de la viscosité plastique de la pâte de ciment [108]. Le coulis se comporte alors presque comme un fluide newtonien.

Les exigences relatives à la qualité d'une pâte de ciment sont 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 [40].

I.4.4 Facteurs influençant la rhéologie des coulis cimentaires

Différents paramètres conditionnent le comportement rhéologique des suspensions cimentaires. Ces paramètres sont essentiellement ceux qui influent sur les interactions (forces inter-particulaires et contacts) et l'organisation des particules. Parmi les paramètres influents, on retrouve les caractéristiques granulaires et de dilution de la suspension (distribution en taille des grains, rapport eau sur ciment), la réactivité (nature et taille des grains), l'adjuvantation (présence de polymère, modification de la réactivité), la présence d'additions minérales, le temps écoulé depuis le contact eau-ciment (histoire du coulis), la vibration ou mise en œuvre particulière... Tous ces paramètres étant liés, il est difficile de les étudier indépendamment les uns des autres. Le paramètre clé qui conditionne le comportement rhéologique est la fraction volumique solide, comme le montre la classification proposée par Roussel et al. [107] (fig I.26). Plus généralement, plus le rapport E/C augmente, plus les particules sont éloignées et les interactions attractives sont faibles. Cela engendre un réseau moins dense, qui permet une meilleure fluidité au matériau cimentaire. Au contraire, plus le matériau est réactif (composition, finesse des grains de ciment), le matériau est moins fluide. En effet, la création rapide de petites particules (hydrates) dans la suspension ou agglomérées sur les plus grosses particules mène à l'augmentation des interactions attractives, et par conséquent à la densification du réseau entre les particules.

L'utilisation de superplastifiants augmente la fluidité des coulis cimentaires. En s'adsorbant à la surface des particules de ciment puis en se positionnant entre elles, les superplastifiants augmentent les forces de répulsions électrostatiques et stériques. Cela induit moins de contact entre ces particules et donc un meilleur écoulement du matériau frais. Le dosage doit être maîtrisé, lorsqu'on incorpore des doses croissantes de superplastifiant, il est possible de passer d'un comportement rhéofluidifiant (traduit par une valeur $n < 1$) à un comportement rhéoépaississant ($n > 1$) [109].

I.5 CONCLUSION

Dans ce chapitre, les matériaux cimentaires et plus particulièrement la pâte, qui fait l'objet de cette étude, et leur comportement lors de l'hydratation sont décrits.

L'état de l'art sur les polycarboxylates a également été décrit, et notamment leurs modes d'action et les différents paramètres susceptibles d'influencer leur efficacité.

Chapitre I: Etude Bibliographique

Nous avons présenté de manière globale les connaissances de base sur la rhéologie des pâtes cimentaires, nous pouvons résumer brièvement ci-après les points les plus importants :

- Les pâtes cimentaires non adjuvantes sont des suspensions floculées. Ils présentent par conséquent un comportement viscoplastique, rhéo--fluidifiant et thixotrope.
- L'incorporation des Superplastifiants de type polycarboxylate peut modifier considérablement les caractéristiques rhéologiques des coulis. En fonction de leur architecture moléculaire, les polycarboxylates peuvent conférer aux coulis cimentaires un comportement rhéo-épaississant ou fortement rhéo- fluidifiant.
- Les rhéomètres rotatifs à cylindres coaxiaux sont, en général, les plus adaptés pour la caractérisation rhéologique des coulis cimentaires.
- Le comportement rhéologique des coulis cimentaires est souvent décrit par le modèle de Bingham et par le modèle de Herschel-Bulkley. Le modèle de Herschel-Bulkley, qui est un modèle plus général que celui de Bingham, permet une meilleure description en tenant compte de manière satisfaisante de la non linéarité du comportement rhéologique des coulis cimentaires.
- Sur chantier, le cône de Marsh est employé pour caractériser globalement la fluidité des coulis.

Chapitre II

Matériaux et méthodes expérimentales

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 physico-mécaniques ont été réalisées sur ces mélanges cimentaires et sont également décrites.

II.1 PRESENTATION DES MATERIAUX DE L'ETUDE

II.1.1 Matériaux cimentaires

Deux types de ciments sont utilisés dans ce travail, le premier noté C_1 : est un ciment portland composé (CEM II/42.5) contenant 10% de calcaire et 5% de tuf, produit par la cimenterie Hadjar Soud de Skikda, le deuxième noté C_2 : est un ciment Portland CEMI/52.5 R produit par Lafarge de Msila ; les deux ciments sont certifiés, conformes à la norme Algérienne NA442 [110], Européenne EN 197-1 [111]. Les caractéristiques chimiques, minéralogiques et physiques des deux ciments sont mentionnées dans le tableau II.1.

Tableau. II.1: Composition et propriétés des ciments

Caractéristiques Chimiques					
Désignation	PAF (%)	SiO ₂ (%)	Al ₂ O ₃ (%)	Fe ₂ O ₃ (%)	CaO (%)
C_1	4.33	18.84	4.81	3.18	61.63
C_2	2.49	22.18	3.72	0.17	66.55
Désignation	MgO (%)	SO ₃ (%)	K ₂ O (%)	Na ₂ O (%)	CaO _{libre} (%)
C_1	1.51	2.31	0.74	0.17	1.85
C_2	1.75	2.53	0.52	0.07	-
Caractéristiques Minéralogiques					
Désignation	C ₃ S (%)	C ₂ S (%)	C ₃ A (%)	C ₄ AF (%)	
C_1	58.47	18.55	8.8	11.38	
C_2	77.21	12.84	9.74	0.21	
Caractéristiques Physiques					
Désignation	Début de prise	Fin de Prise	Expansion (mm)	Finesse de Blaine (cm ² /g)	
C_1	2h 5mn	3h 6mn	1	3600	
C_2	2h 31 mn	3h 45mn	1	4650	

II.1.2 Superplastifiant

Quatre types de superplastifiants commercialisés en Algérie sont fournis par les sociétés Solu-Est 5Annaba) et Granitex (Alger), le premier, commercialisé sous le nom Polyflow SR 5400 est désigné par EPC₁ le second, Medaflow 30 est désigné par EPC₂, le troisième, Asa Super HG 25 est désigné par EPC₃, le quatrième, Polyflow SR 3600 est désigné par EPC₄. Ce

sont des polymères non chlorés de nouvelle génération, à base d'éther polycarboxylique modifié de structure chimique en peigne (fig II.1). Les caractéristiques de ces trois produits sont portées sur le tableau II.2.

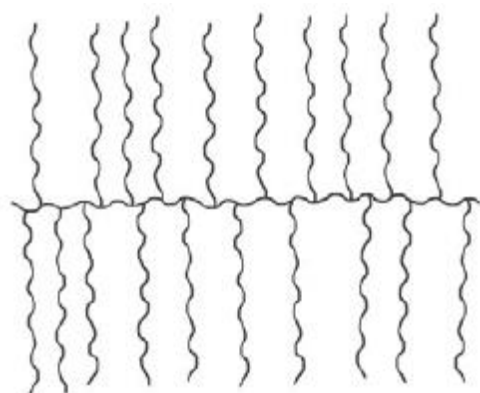


Figure II.1. Structure chimique des Superplastifiants étudiés [112].

Tableau II.2 : Caractéristiques des superplastifiants

Samples	EPC ₁	EPC ₂	EPC ₃	EPC ₄
Extrait sec	30% ± 1 %	30% ± 1 %	30% ± 1 %	22% ± 1 %
pH	4.46	3.35	6.1	5.5
Densité (g/cm ³)	1.07 ± 0.02	1.07 ± 0.02	1.06 ± 0.02	1.06 ± 0.02
Mn (Da)	13 621	4 771	4 067	4 036
Mw (Da)	15 959	5 157	4 629	4 386
Đ = Mw/Mn	1.172	1.081	1.138	1.087
Teneur en carboxyle (mmol/g)	1.87	1.95	1.65	1.92

Đ: la dispersité

D: Dalton

II.1.3 Fumée de silice (FS)

Elle est fournie par la société Granitex d'Alger, sous forme de poudre, elle a été incorporée avec le ciment dans le malaxeur avec une proportion en masse de ciment de 10%. La FS utilisée est un MEDAPLAST HP, adjuvant à base de micro silice dont les caractéristiques sont résumées dans le tableau ci-dessous.

Tableau II.3: Caractéristiques de Fumée de Silice étudié.

Forme	Poudre	
Aspect	Poudre grise	
Densité	0,5	
Humidité par étuve à 105 °C (%)	0.5	
Surface spécifique	17 m ² /gr	
Densité absolu	2.3 ± 0.1	
Composition (%)	SiO ₂	95.5
	Al ₂ O ₃	0.7
	Fe ₂ O ₃	0.3
	MgO	0.4
	CaO	0.5
	Na ₂ O	0.4

II.1.4 Les granulats

- Pour la fabrication des mortiers de ciment, du sable normalisé CEN 196-1 (norme ISO 679 : 2009), (Société nouvelle de littoral, France), de granularité 0/2, est un sable naturel, siliceux notamment dans ses fractions les plus fines. Il est propre, les grains sont de forme généralement isométrique et arrondi. Le sable est conditionné en sachets de polyéthylène contenant chacun 1 350 ± 5 g. La courbe granulométrique de ce sable, présentée à la figure II.2, a été tracée à partir des données de la norme CEN 196-1. La composition granulométrique déterminée par tamisage est conforme aux exigences des normes EN 196-1 et ISO 679 : 2009.

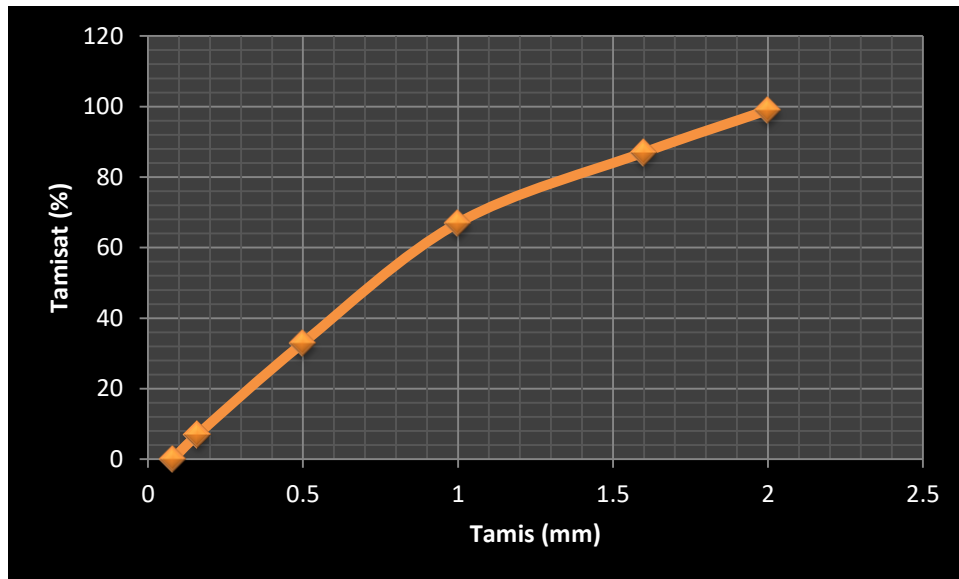


Figure II.2. Courbe granulométrique du sable normalisé.

II.1.5 Eau de gâchage

Pour tous les essais on a utilisé l'eau de robinet, qu'on a considéré comme une eau potable conforme aux exigences de la norme NF EN 1008 [113]. La température de l'eau avant le malaxage et celle de la suspension cimentaire après le malaxage sont mesurées à l'aide d'un thermomètre.

II.2 MATERIELS ET METHODES

II.2.1 Chromatographie d'Exclusion Stérique Multi-Détection

La chromatographie d'exclusion stérique (Size exclusion Chromatography SEC) est une technique d'analyse intéressante basée sur la séparation stérique des polymères en solution. Elle permet notamment l'accès aux masses molaires moyennes en nombre et en masse (respectivement M_n et M_w) ainsi qu'à la dispersité des masses molaires (\mathcal{D}) (à la condition de disposer d'un étalonnage réalisé avec des étalons de même conformation en solution) [114] sans utiliser des notions de moyennes (éq 1 et 2) :

$$M_n = \frac{\sum N_i M_i}{\sum N_i} \quad (1)$$

$$M_w = \frac{\sum N_i M_i^2}{\sum N_i M_i} \quad (2)$$

On en déduit alors la dispersité des masses molaires \mathcal{D} (éq. 3) :

$$\mathcal{D} = M_w/M_n \quad (3)$$

Une valeur de \mathcal{D} égale à 1 implique que le polymère présente des chaînes de taille identique ($M_n = M_w$), on dit qu'il est monodisperse. Le plus souvent, \mathcal{D} est supérieur à 1,

alors l'échantillon est dit polydisperse et la répartition sera d'autant plus large que la valeur s'écartera de 1 [114].

Dans notre travail les grandeurs molaires et la dispersité des superplastifiants ont été mesurées par SEC en France (Laboratoire de Chimie et Procédés de Polymérisation - C2P2). Les conditions analytiques sont présentées dans le tableau II.4.

Tableau II.4 : Les conditions analytiques de la technique de chromatographie d'exclusion stérique

Système	Colonne	Col Temp (C)	Solvant	Débit (ml/min)	Inj Vol (µl)
CES THF	SDV	35.00	THF	1.0000	100.0

II.2.2 Dosage acido-basique

La méthode du dosage acido-basique a été utilisée pour mesurer la concentration de groupe carboxylique [5]. La concentration carboxylique peut être calculée (éq.4) par :

$$C(\text{COO}^-) = [C_{\text{NaOH}} \times V_{\text{NaOH}}] \times m / 100 \quad (4)$$

Ou : $C(\text{COO}^-)$ = concentration carboxylique (mmol/100 g);

C_{NaOH} = la concentration molaire de NaOH (mmol/L);

V_{NaOH} = volume de la solution de NaOH (L);

m = le poids de l'échantillon

Les concentrations carboxyliques (teneurs en carboxyles) des trois polymères sont rapportés dans le Tableau II.2.

II.2.3 Fluidité

Pour étudier la fluidité des pâtes cimentaires, nous avons utilisé le cône de Marsh tel qu'il est proposé par Halal et al [116]. L'essai consiste à mesurer le temps qu'il faut pour vider un cône contenant 1 litre de coulis à travers un orifice d'évacuation de 5 mm de diamètre (fig II.3). On fait une première mesure de l'écoulement à 5 min après le premier contact du ciment avec l'eau. On place ensuite le coulis dans un récipient qui sera recouvert d'un film plastique pour éviter toute évaporation d'eau. On effectue une deuxième mesure de l'écoulement à 60 min après le début de l'essai, et en malaxant le coulis une minute environ avant d'effectuer la mesure.



Figure II.3. Cône de Marsh.

II.2.3.1 Préparation des coulis de ciment

Une première série des coulis a été préparée à $T = 20^{\circ}\text{C} \pm 1$ en combinant deux types de superplastifiant (EPC_1 , EPC_4) avec le ciment C_1 pour donner deux couples à étudier ; C_1 - EPC_1 , C_1 - EPC_4 . Ces mélanges sont confectionnés avec trois rapports E/C de 0.35, 0.4 et 0.45 en variant le dosage de superplastifiant EPC/C (tableau II.5).

Une deuxième série de coulis a été préparée à $T = 20^{\circ}\text{C} \pm 1$ en combinant les deux types de superplastifiant (EPC_1 , EPC_4) avec le ciment C_1 contenant 10% FS pour donner deux couples à étudier ; C_1 - EPC_1 -FS, C_1 - EPC_4 -FS, on a varié le dosage de superplastifiant EPC/C pour un rapport (eau/liant) E/l = 0.4 constant (tableau II.5).

Une troisième série de coulis a été préparée à $T = 20^{\circ}\text{C} \pm 1$ en combinant trois types de superplastifiant (EPC_1 , EPC_2 , EPC_3) avec le ciment C_2 , le dosage de superplastifiant pour les trois superplastifiant sont respectivement (1.5, 1.25, 1.5), le rapport E/C = 0.35 (tableau II.5).

Les résultats de la fluidité de première et deuxième série ont été représentés dans le chapitre IV pour étudier la compatibilité ciment-superplastifiant, les résultats de la fluidité de troisième série ont été représentés en chapitre III.

Tableau II.5 : Paramètres d’essais de la fluidité des coulis

Variation des paramètres d’essais					
Séries	Pates cimentaires	EPC/C %	E/C	FS %	Type de superplastifiant
1	C ₁ -EPC ₁	0.25, 0.5, 0.75, 1, 1.25, 1.5, 1.75, 2	0.35, 0.40, .45	-	EPC ₁
	C ₁ -EPC ₄	0.25, 0.5, 0.75, 1, 1.25, 1.5, 1.75, 2	0.35, 0.40, .45	-	EPC ₄
2	C ₁ -EPC ₁ -FS	0.25, 0.5, 0.75, 1, 1.25, 1.5, 1.75, 2	E/L = 0.4	10	EPC ₁
	C ₁ -EPC ₄ -FS	0.25, 0.5, 0.75, 1, 1.25, 1.5, 1.75, 2	E/L = 0.4	10	EPC ₄
3	C ₂ - EPC ₁	1.5	0.35	-	EPC ₁
	C ₂ - EPC ₂	1.25	0.35	-	EPC ₂
	C ₂ - EPC ₃	1.5	0.35	-	EPC ₃

La Procédure de malaxage et le mode d’introduction des superplastifiants EPC sont précisés dans le tableau II.6. Une quantité de superplastifiant (1/3) est ajoutée au début du malaxage avec la dernière tranche de l'eau de gâchage et 2/3 restante est ajoutée à la fin de malaxage. Dans la combinaison C₁-EPC-FS, la fumée de silice est mélangée avec le ciment avant le malaxage.

Tableau II.6 : Procédure de malaxage et mode d’introduction du SP EPC [117]

Malaxeur	Durée	Operation
Vitesse lente	0 – 60s	Introduire le ciment et verser 2/3 E
Vitesse lente	60 – 120s	verser 1/3 (E+ EPC)
Vitesse rapide	120 -180s	Verser 2/3 EPC
	180 s - 5 min	Procéder l’essai d’écoulement au cône de Marsh

II.2.4 Rhéologie

Les essais rhéologiques des coulis cimentaires ont été réalisés à l'unité de recherche Matériaux Procédés et Environnement, Boumerdes à l'aide d'un viscosimètre rotatif de type Haake VT 550 (fig II.4), équipé d'un grand affichage LCD des différents paramètres, avec un clavier de commande étanche aux poussières et un capteur de couple sans contact assurant une parfaite linéarité, la Vitesses est 60 dont 10 programmables par l'intermédiaire du logiciel Interface RS 232. Ce viscosimètre permet d'obtenir des données expérimentales de contraintes de cisaillement (τ) et les viscosités (μ) en fonction des taux de cisaillement ($\dot{\gamma}$). Les données expérimentales obtenues peuvent être utilisées pour tracer la variation des contraintes de cisaillement et des viscosités par rapport au taux de cisaillement.



Figure II.4. Présentation de Viscosimètre Haake VT 550 et la géométrie utilisée.

Les mesures rhéologiques sont effectuées dont le but d'étudier l'influence du poids moléculaire et la densité de charge anionique des superplastifiants sur les propriétés rhéologiques (seuil d'écoulement, viscosité plastique) des pâtes cimentaires.

II.2.4.1 Formulation et malaxage des pâtes de ciment

Pour la préparation des pâtes de ciment, on a mélangé le ciment Portland C₂ (avec et sans 10% de la fumée de silice) avec le superplastifiant dont le rapport E/C est 0,35. Le dosage en superplastifiant introduit dans les formulations est varié de 0 à 2 % en poids de ciment. Le malaxage subi par les coulis est comme suit :

2/3 de l'eau est mélangé manuellement avec le ciment pendant 1min, le superplastifiant est bien homogénéisé dans 1/3 de l'eau restant, l'ensemble est introduit progressivement dans le gâché en malaxant mécaniquement pendant 2 min à l'aide d'un batteur électrique de cuisine. Une fois le coulis préparé, celui-ci est introduit dans le porte échantillon du viscosimètre pour la caractérisation de ses propriétés d'écoulement.

La pâte de ciment de référence est préparée suivant la procédure décrite ci-dessus sans ajout de polymère. Le tableau II.7 ci-dessous résume les paramètres de la formulation des différentes pâtes de ciment utilisées.

Tableau II.7 : Paramètres d'essais de la rhéologie des coulis

Variation des paramètres d'essais				
Ciment C ₂ (g)	EPC/C (%)	E/C	FS %	Type EPC
100	0.25, 0.5, 0.75, 1, 1.25, 1.5, 1.75, 2	0.35	-	EPC ₁ , EPC ₂ , EPC ₃
Ciment C ₂ (g)	EPC/L (%)	E/L	-	Type EPC
80	0.25, 0.5, 0.75, 1, 1.25, 1.5, 1.75, 2	0.35	10	EPC ₁ , EPC ₂ , EPC ₃

II.2.5 Potential Zêta

II.2.5.1 Principe

Le potentiel zêta représente la charge électrique qu'une particule acquiert grâce au nuage d'ions qui l'entourent quand elle est en suspension ou en solution. En effet, lorsque celle-ci est en mouvement dans un liquide, elle s'entoure d'ions organisés en une « double couche électrique » : - une partie des ions s'accroche à la particule formant ainsi une couche d'ions adhérents dite couche dense - l'autre partie des ions forme une couche non liée dite diffuse (fig II.5). Le « plan de cisaillement » délimite ces deux couches. C'est la différence de

potentiel entre le milieu de dispersion et le potentiel au plan de cisaillement qui définit le potentiel Zêta. Ce potentiel représente la mesure de l'intensité de répulsion ou d'attraction électrostatique entre particules. Sa mesure apporte donc une compréhension des causes de dispersion, d'agrégation ou de floculation et une solution d'amélioration de la formulation de dispersions, d'émulsions ou de suspensions.

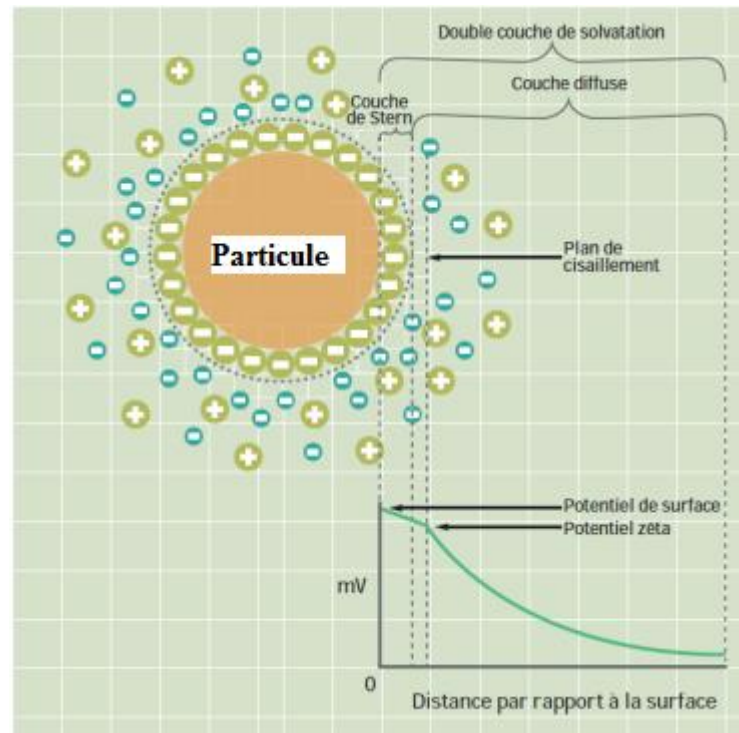


Figure II.5. Schéma de la double couche et du potentiel Zêta [118].

II.2.5.2 Préparation des suspensions cimentaires

Le potentiels zêta des pâtes de ciment préparés avec le ciment C₂ dont le rapport E/C = 0,5 contenant des EPCs à des dosages de saturation ont été déterminés sur un Malvern ZETASIZER 2000 (fig II.6). Un centimètre cube de la suspension cimentaire a été dilué dans 30 cm³ d'eau distillée, après 5 ml de cette suspension a été injectée dans l'analyseur.

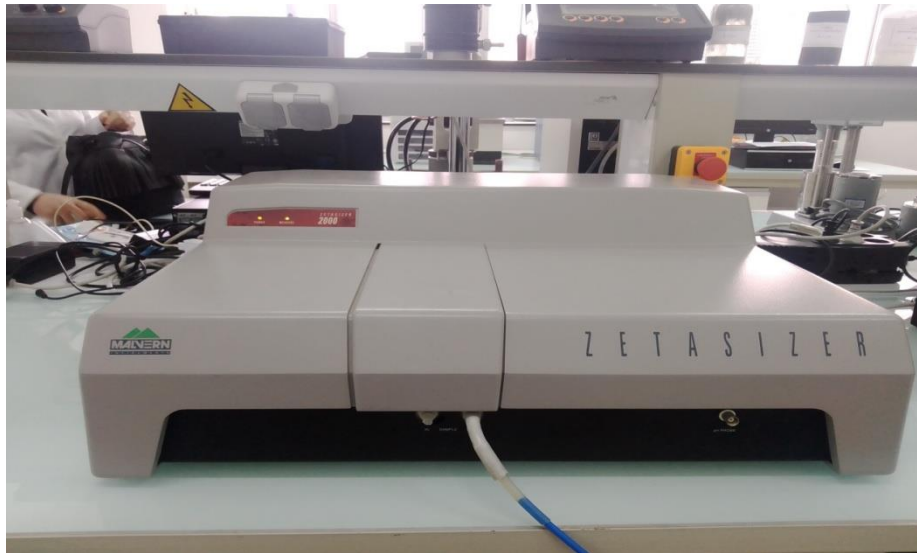


Figure II.6. Zétamètre de type Malvern.

II.2.6 Résistance mécanique

Les résistances à la compression et à la flexion ont été mesurées selon le protocole EN 196-1. Un lot de trois éprouvettes de mortier (4*4*16 cm) a été préparé avec du ciment Portland C₂, de l'eau, du sable normalisé (C:E:S = 1 : 0,5 : 3) et des superplastifiants (EPC/C % = 1,25). Le but de cet essai est d'étudier l'influence de superplastifiant EPC sur les résistances mécaniques des mortiers adjuvantés.

II.2.6.1 Formulation et malaxage des mortiers

Les quantités d'eau, d'adjuvant, du ciment et du sable entrant dans la préparation des mortiers sont constantes, par contre le type de superplastifiant est variable.

Le malaxage subi par les mélanges suit la séquence suivante :

- la phase solide (le sable et le ciment) est malaxée à sec pendant 60 secondes à une vitesse lente dans le malaxeur, 2/3 de l'eau a été ajouté, le mélange est malaxé pendant 60 secondes suivantes à une vitesse lente.
- la phase liquide (superplastifiant et 1/3 de l'eau restante) a été ajoutée dans le malaxeur est mélangé, pendant 60 secondes à vitesse lente, puis 60 secondes à vitesse rapide.

Le mélange est versé dans un moule comporte trois compartiments (4*4*16 cm), il est étalé à l'aide d'un appareil de choc (60 chocs).

II.2.6.2 Conservation des mélanges

Après coulage pendant 1 jour, les éprouvettes ont été démoulées et conservées dans une chambre humide à température (20 ± 1) °C et 90% d'humidité, pendant des durées de 1, 7 et 28 jours.

Les résistances à la compression et à la flexion des échantillons ont été déterminées par une presse automatique de compression et flexion.

II.3 CONCLUSION

Après la description des matériaux et des appareils utilisés, nous avons présenté l'ensemble des protocoles expérimentaux mis au point durant cette thèse, pour l'étude des trois polymères (chapitre III et IV). Nous avons bien décrit les protocoles de préparation des pâtes de ciment que les protocoles d'essai vu de l'importance de la procédure de préparation lorsque ces polymères sont étudiés.

Chapitre III

**Influence de superplastifiants sur les propriétés
rhéologiques, physico-mécaniques des pâtes de
ciments**

III.1 INTRODUCTION

La formulation des nouveaux bétons vise une plus grande ouvrabilité, un coulage facile et une très bonne résistance mécanique, ce qui nécessite l'utilisation de superplastifiants. Les polymères de type éther polycarboxylique EPC sont parmi les plus performants [119,120]. La performance d'un EPC est étroitement liée à son poids moléculaire et à sa densité de charge anionique.

Plusieurs chercheurs ont étudié l'effet du poids moléculaire sur les performances des EPC [121-126]. Peng et al [126] ont montré que le SP EPC de poids moléculaire moyen a les meilleures performances de dispersion, tandis que le SP EPC de poids moléculaire élevé est le moins performant en matière de dispersion, mais il retarde fortement l'hydratation de ciment [127]. La capacité d'un EPC à s'adsorber sur les particules de ciment et à les disperser est influencée par sa teneur en groupement carboxylique, les EPC à haute densité de charge présentent une forte adsorption, bonne capacité de dispersion initiale, ce qui signifie que la fluidité de la pâte de ciment augmentera avec l'augmentation de nombre de COO^- sur la chaîne principale de SP EPC [128].

Ce chapitre porte sur l'étude de la performance de trois EPC commerciaux avec différents poids moléculaires et différents teneurs en groupes carboxyles dans les pâtes de ciment (C_2) à l'état frais et durci. L'impact des EPC sur le ciment frais a été étudié par mesure de la fluidité, la rhéologie et le potentiel zêta. A l'état durci, les propriétés mécaniques ont été évaluées par la mesure de la résistance à la compression et à la flexion.

III.2 Résultats D'analyse du Poids Moléculaire et La Dispersité Par Chromatographie (CES)

L'analyse CES multi-détection a permis de déterminer les masses molaires moyennes de chaque échantillon ainsi que leur dispersité en masses molaires. Les résultats d'analyse de trois chromatogrammes (fig III.1, III.2, III.3) sont résumés dans le tableau ci-dessous.

Tableau III.1: Résultats d'analyse de chromatogrammes d'exclusion stérique

SP EPC	Mp (Da)	Mn (Da)	Mw (Da)	Mz (Da)	$\bar{D} = Mw/Mn$
EPC1	19 950	13 621	15 959	18 295	1.172
EPC2	5295	4771	5157	5509	1.081
EPC3	4257	4067	4629	5217	1.138

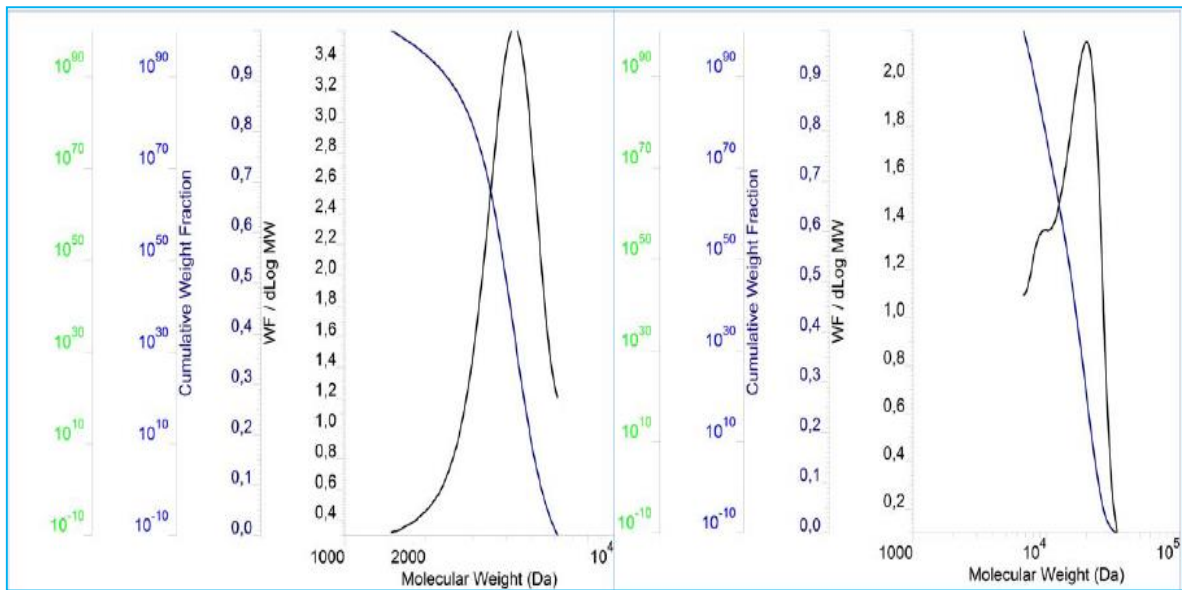


Figure III.1. Chromatogrammes d'exclusion stérique de SP EPC₁.

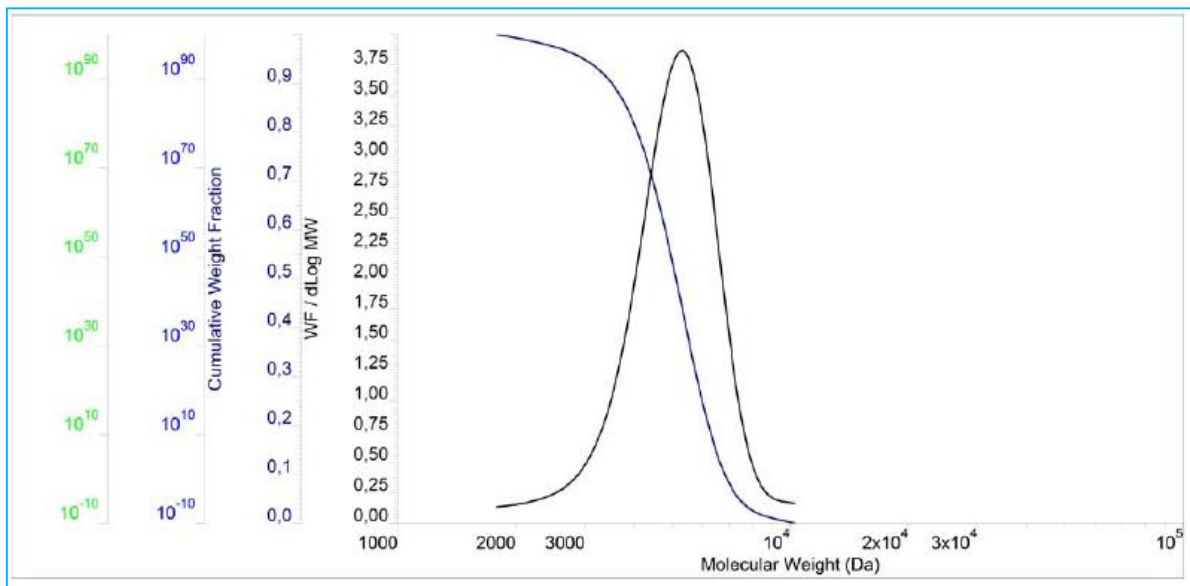


Figure III.2. Chromatogrammes d'exclusion stérique de SP EPC₂.

Les résultats montrent que le SP EPC₁ a le poids moléculaire le plus élevé (15 959 Da) par rapport les deux autres superplastifiants, le SP EPC₂ a une dispersité plus proche de 1 ($\mathcal{D} = 1.081$) ce qui signifie que le polymère présente des chaînes de taille identique ($M_n = M_w$), il est donc mono-disperse.

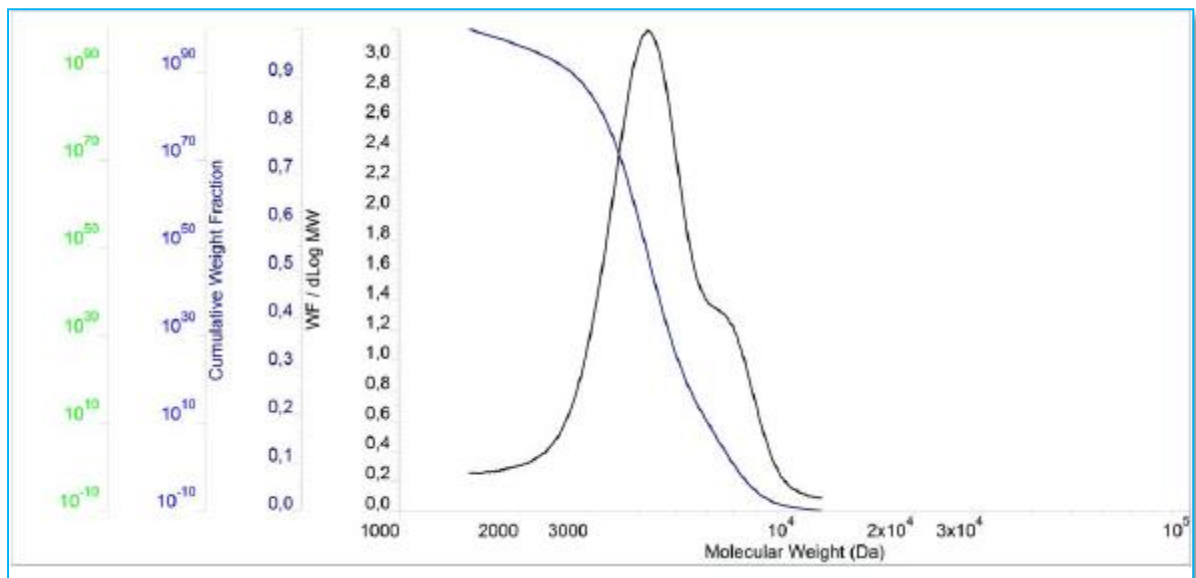


Figure III.3. Chromatogrammes d'exclusion stérique de SP EPC₃

III.2 Influence du Poids Moléculaire et La Densité Anionique Sur La Fluidité

Les résultats de la fluidité initiale et de la fluidité à 1 heure de la troisième série de coulis (chap II) sont illustrés dans la figure III.1. Le SP EPC₂ avec une densité de charge plus élevée et un poids moléculaire modéré présente une fluidité initiale la plus élevée et une bonne conservation de la fluidité, les groupes carboxyliques (COO⁻) sur le squelette du SP EPC s'adsorbent à la surface des particules de ciment par complexation avec Ca²⁺ ou attraction électrostatique, le nombre de groupes COO⁻ dans le polymère détermine donc le nombre possible de points d'ancrages du polymère sur la surface de la particule. L'augmentation du nombre de groupes COO⁻ augmentera la capacité d'adsorption de l'EPC [128], ce qui signifie que la fluidité de la pâte de ciment augmente avec l'augmentation de la teneur carboxyle COO⁻.

Le SP EPC₃ a plus faible densité carboxylique et plus faible poids moléculaire présente une mauvaise fluidité initiale et la plus faible conservation de fluidité à 1 heure.

Le SP EPC₁ de poids moléculaire le plus élevé présente la plus faible fluidité initiale et la rétention de fluidité la plus élevée. Les quantités d'adsorption de SP EPC à la surface de la pâte de ciment augmentent avec la diminution du poids moléculaire, mais le SP EPC de haut poids moléculaire retarde fortement l'hydratation du ciment. En effet, la chaîne principale de

SP EPC s'adsorbe simultanément sur différentes particules de ciment, provoquant l'agglomération des particules de ciment et empêchant l'hydratation du ciment [129].

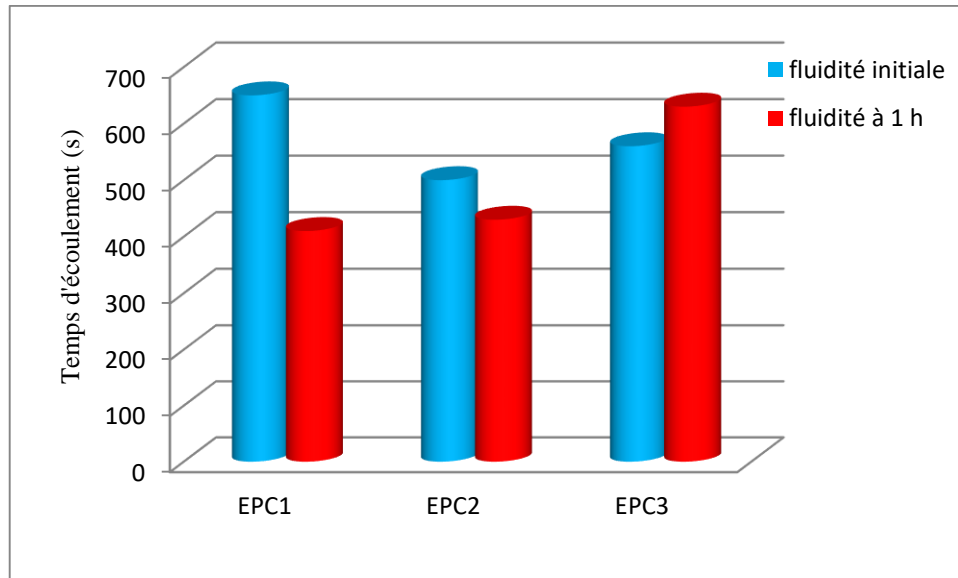


Figure III.4. Variation du temps d'écoulement pour différents EPC (E/C = 0,35).

III.3 Influence du Poids Moléculaire et la Densité Anionique sur la Rhéologie

Les propriétés rhéologiques des coulis adjuvés par les trois superplastifiants (EPC₁, EPC₂, et EPC₃) ont été déterminées par le viscosimètre VT 550.

Les figures III.5-III.10 représentent l'évolution de la contrainte de cisaillement et la viscosité en fonction du taux de cisaillement, pour les trois superplastifiants. D'après ces courbes d'écoulement, on peut remarquer que la contrainte de cisaillement et la viscosité diminue avec l'augmentation de dosage en superplastifiant, les coulis de ciment deviennent plus fluides et l'écoulement se rapproche de l'écoulement newtonien c'est à dire, une viscosité plastique constante en fonction du gradient de vitesse, donc les trois polycarboxylates améliorent évidemment la rhéologie des pâtes cimentaires et ceci est dû à leurs structure en peigne [130], leur chaîne principale porte un groupement carboxylique chargé négativement ce qui facilite l'adsorption de la molécule sur la surface des particules de ciment par interaction électrostatique, les chaînes latérales contiennent des structures de polyéthylène glycol (PEG) qui favorisent la dispersion des particules de ciment en raison de l'encombrement stérique qu'ils produisent [131-134]

Le point de saturation est le dosage au-delà duquel le superplastifiant n'a plus d'effet sur les propriétés rhéologiques de la pâte de ciment. Les points de saturation des SP EPC dont le rapport E/C est de 0,35 sont de 1,5 ; 1,25 et 1,5 respectivement pour EPC₁, EPC₂ et EPC₃.

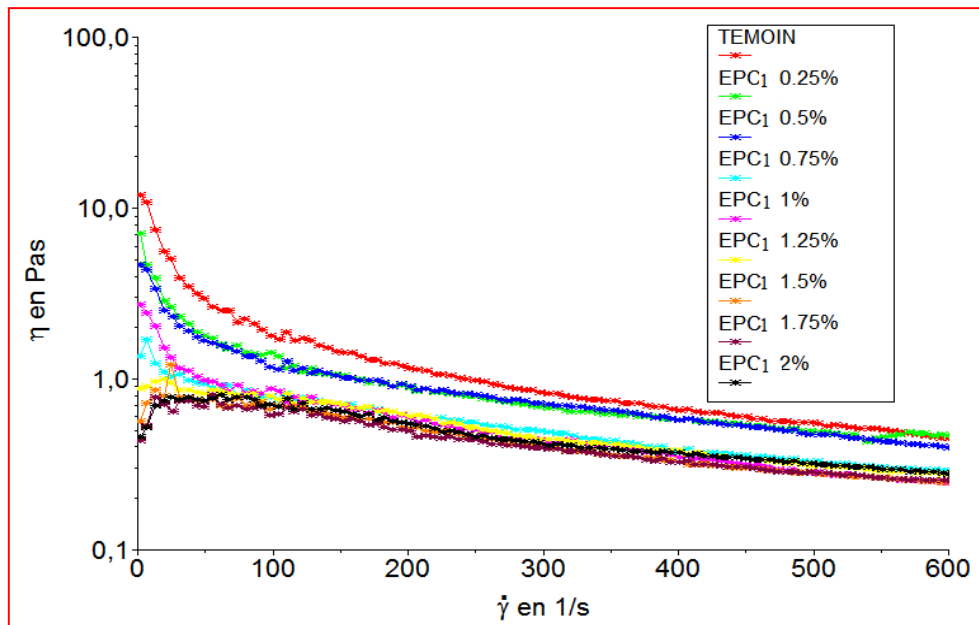


Figure III.5. Viscosité plastique en fonction de la vitesse de cisaillement des coulis Adjuvantés par EPC₁.

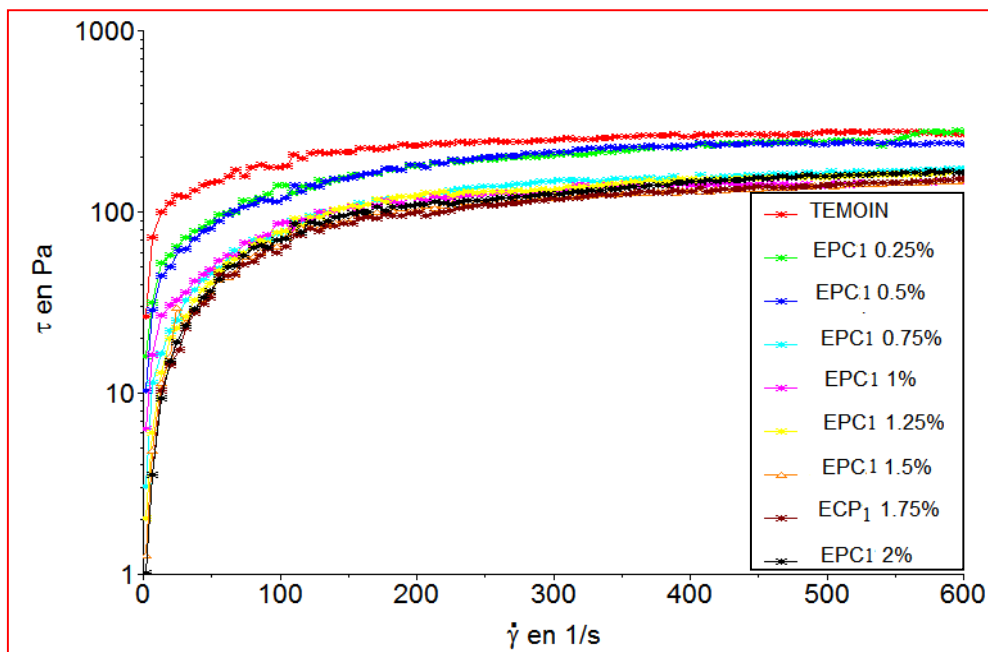


Figure III.6. Contrainte de cisaillement en fonction de la vitesse de cisaillement des coulis Adjuvantés par EPC₁.

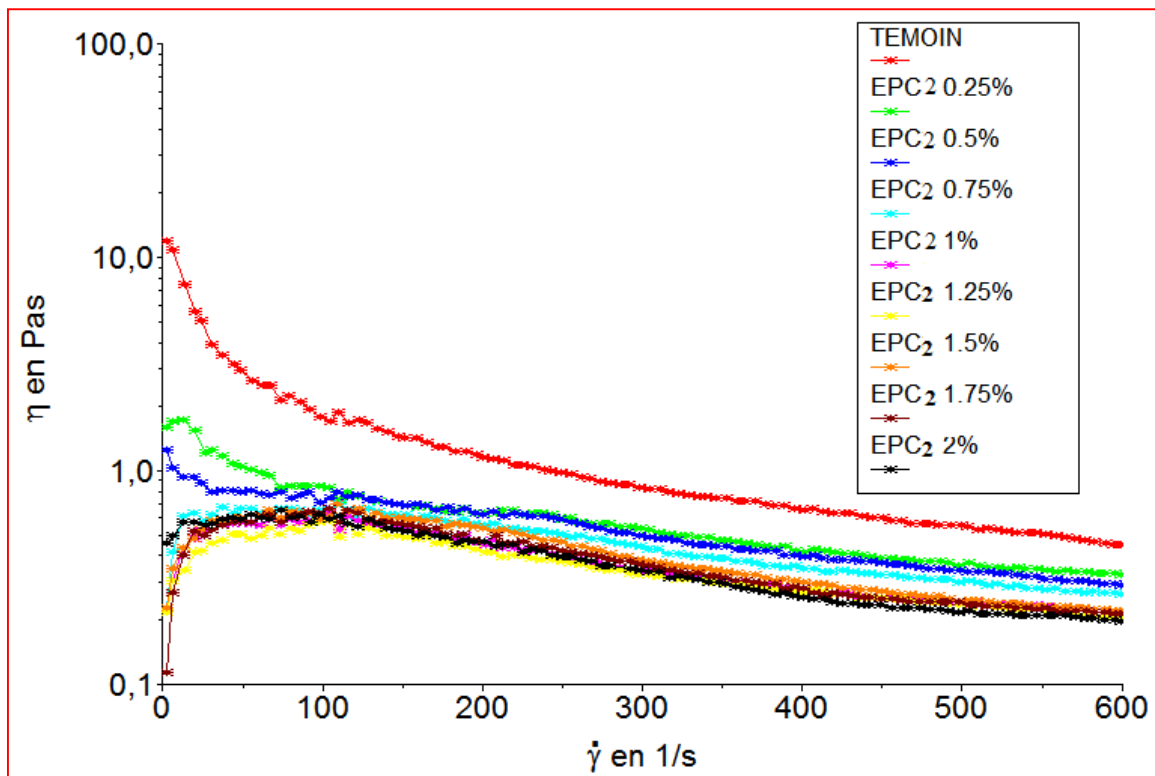


Figure III.7. Viscosité plastique en fonction de la vitesse de cisaillement des coulis Adjuvantés par EPC₂.

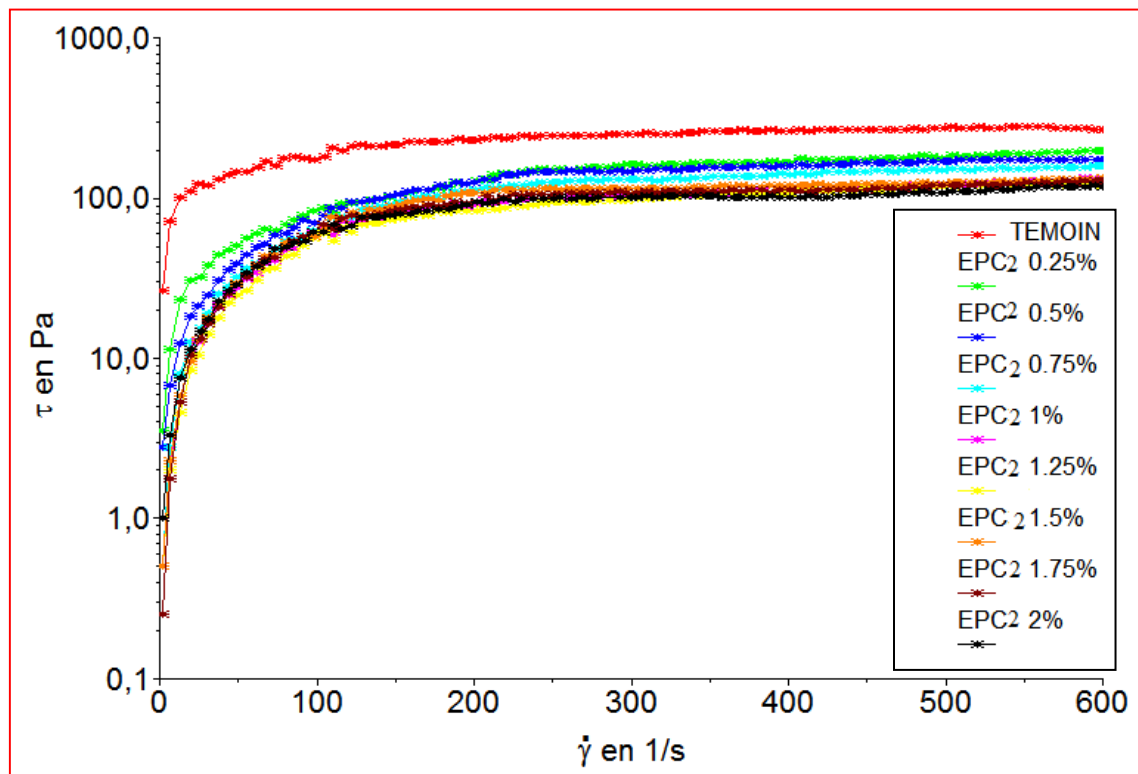


Figure III.8. Contrainte de cisaillement en fonction de la vitesse de cisaillement des coulis Adjuvantés par EPC₂.

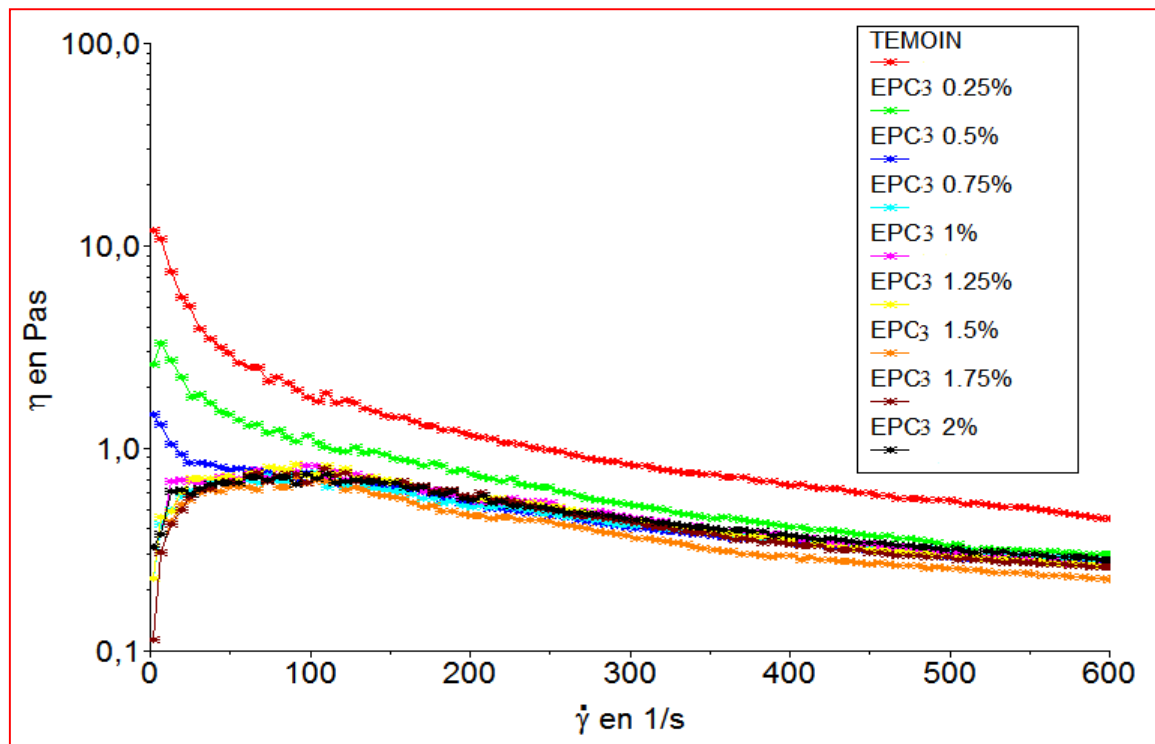


Figure III.9. Viscosité plastique en fonction de la vitesse de cisaillement des coulis Adjuvantés par EPC₃.

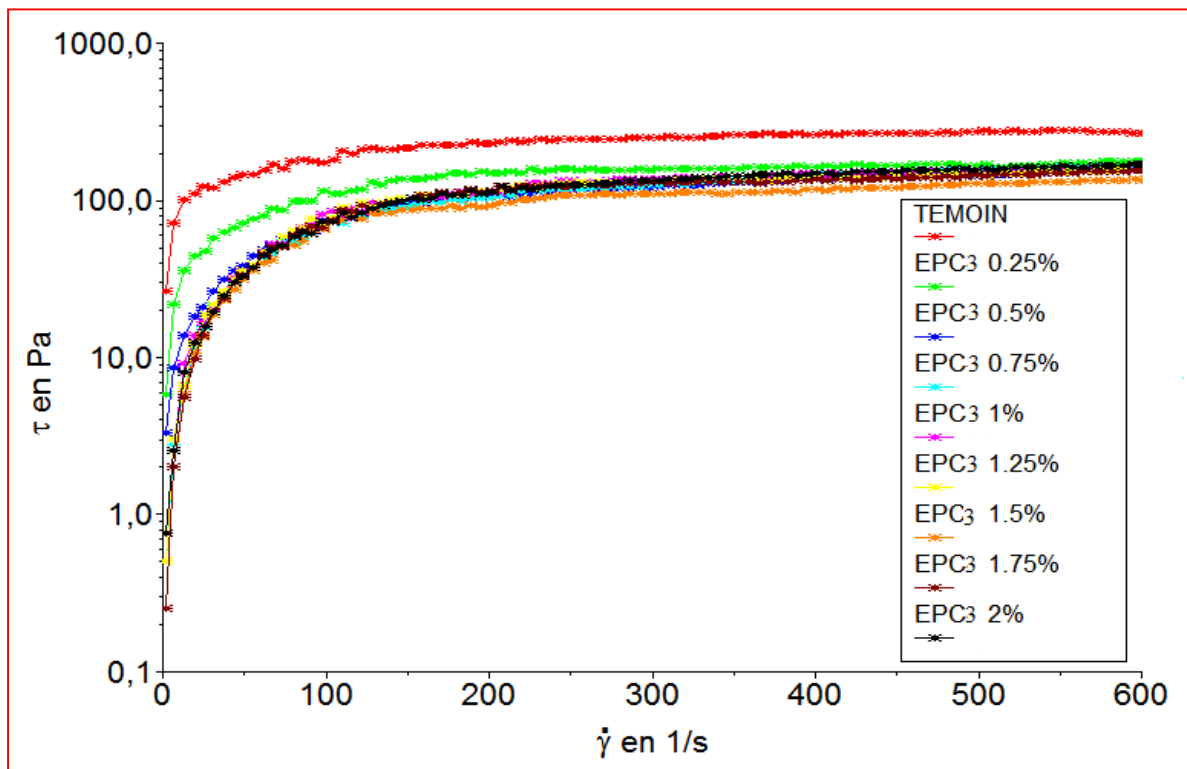


Figure III.10. Contrainte de cisaillement en fonction de la vitesse de cisaillement des coulis Adjuvantés par EPC₃.

Les figures III.11 et III.12 représentent l'effet de type de superplastifiant à son dosage de saturation sur la viscosité et la contrainte de cisaillement respectivement des pâtes cimentaires. Les résultats montrent au dosage de saturation, la viscosité diminue avec l'augmentation du taux de cisaillement, la contrainte de cisaillement augmente avec l'augmentation du taux de cisaillement, lorsque les PCE ont été ajoutés la limite d'élasticité a été réduite [130, 131]. La pâte incorporant du SP EPC de poids moléculaire modéré et de groupe carboxylique élevé présente la viscosité plastique la plus faible et la contrainte de cisaillement la plus faible. La densité carboxylique et le poids moléculaire du SP EPC ont de grands effets sur les performances de dispersion des superplastifiants. Lorsque la densité carboxylique est augmentée, la capacité de dispersion du SP EPC s'améliore [132, 133]. EPC₂ a la densité carboxylique la plus élevée dans le squelette et un poids moléculaire modéré possède un comportement d'adsorption plus fort sur les particules du ciment, donc la plus faible viscosité et contrainte de cisaillement. EPC₃ a une teneur en carboxyle la plus faible et son poids moléculaire inférieur signifie que ses chaînes latérales sont longues; il présente un bon comportement rhéologique par rapport EPC₁.

Les résultats rhéologiques montrent que la capacité de dispersion des SP EPC dépend non seulement de la teneur en carboxylique mais également de l'encombrement stérique de la longue chaîne latérale. Plus la chaîne latérale des SP EPC est longue, plus l'effet d'encombrement stérique est important et plus les particules de ciment se dispersent facilement dans le coulis, ce qui signifie une augmentation de la fluidité de la pâte de ciment. Dans les pâtes avec EPC₃, on peut comprendre que le mécanisme principal de la dispersion est l'encombrement stérique entre les particules de ciment qui portent les molécules de polymère adsorbées [134].

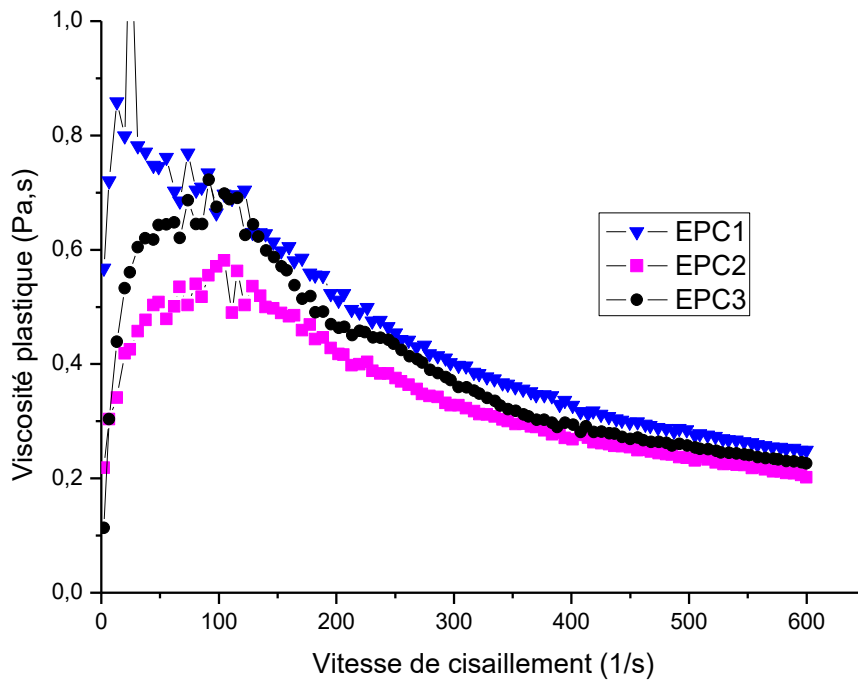


Figure III.11. Influence de type de superplastifiant sur la viscosité plastique.

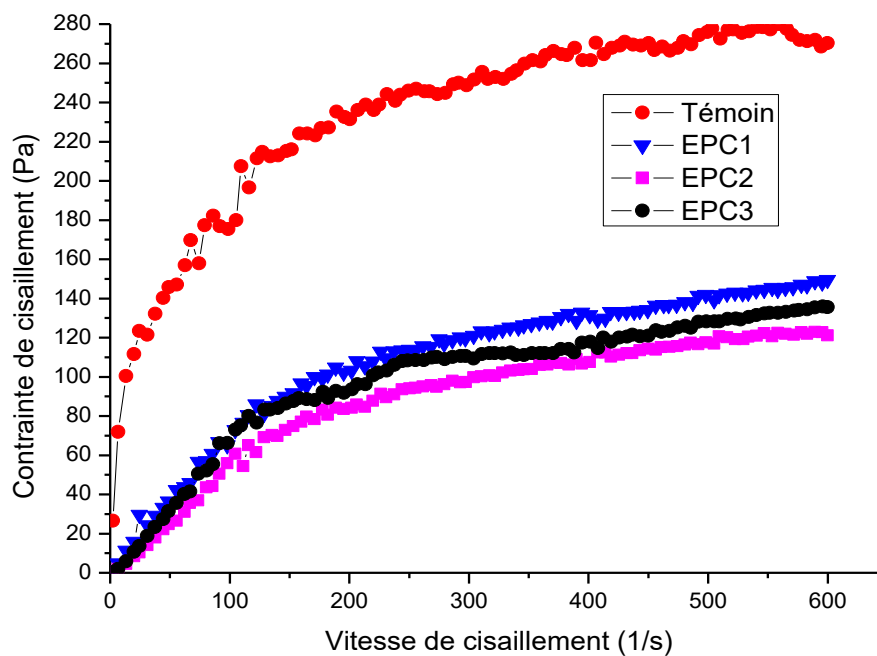


Figure III.12. Influence de type de superplastifiant sur la contrainte de cisaillement.

III.4 Influence du Poids Moléculaire et la Densité Anionique sur le Potentiel Zêta

Les potentiels zêtas des pâtes de ciment adjuvantées par les trois SP EPC ayant des densités carboxyliques et des poids moléculaires différents sont illustrés à la figure III.13, l'ordre des potentiels zêta est : Référence < EPC₃ < EPC₁ < EPC₂ respectivement, cela implique une bonne corrélation entre le potentiel zêta et la densité carboxylique. Les résultats montrent que le potentiel zêta de la pâte de ciment présente initialement une valeur positive (3,035 mV) mais passe ensuite à une valeur négative lors de l'ajout du SP EPC en raison de l'adsorption des groupes anioniques (COO⁻) dans le squelette du SP EPC sur la surface de produits d'hydratation du ciment par adsorption électrostatique par complexation avec Ca²⁺.

Le SP EPC₂ a une teneur élevée en carboxyle (1,95 mmol/g) et un poids moléculaire modéré et un indice de polydispersité le plus proche à 1 (5 157Da, 1,081) présente une valeur absolue élevée du potentiel zêta dans la pâte de ciment (9,7735 mV), ceci est corrélé avec la meilleure capacité d'adsorption sur les particules de ciment.

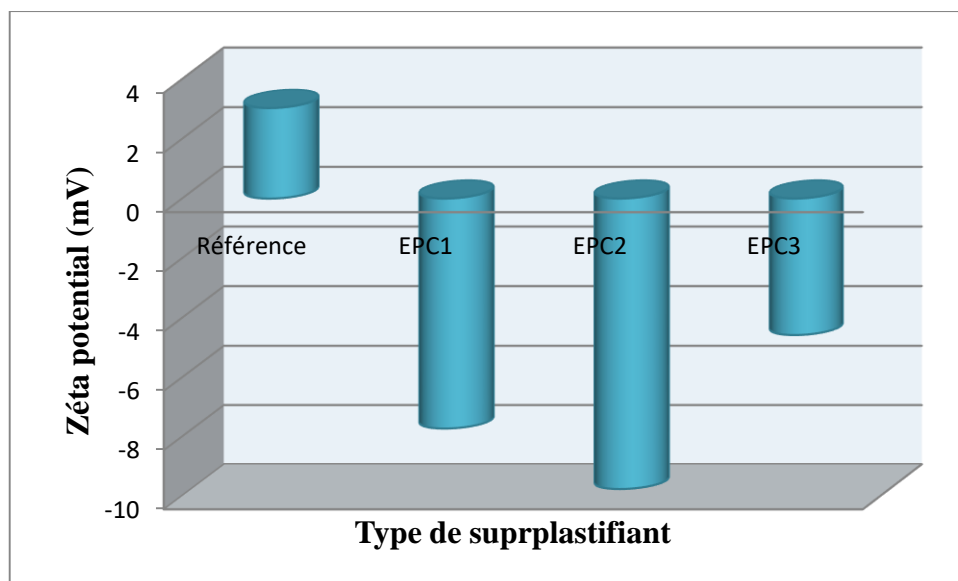


Figure III.13. Potentiel zêta de la pâte de ciment en fonction du type de SP EPC.

III.5 Influence du Poids Moléculaire et la Densité Anionique sur les Résistances Mécaniques

Les résistances à la compression et à la flexion des mortiers superplastifiés sont illustrées respectivement aux figures III.14 et III.15.

Les résistances à la compression des mortiers de ciment en présence de SP EPC₂ mesurées à 2, 7 et 28 jours sont : 38,6, 46,64 et 57,35 MPa respectivement sont les valeurs de résistance les plus élevées pour différentes durées. Le SP EPC à haut potentiel zêta présentait une meilleure valeur de résistance à la compression qui est corrélée à une meilleure adsorption [135].

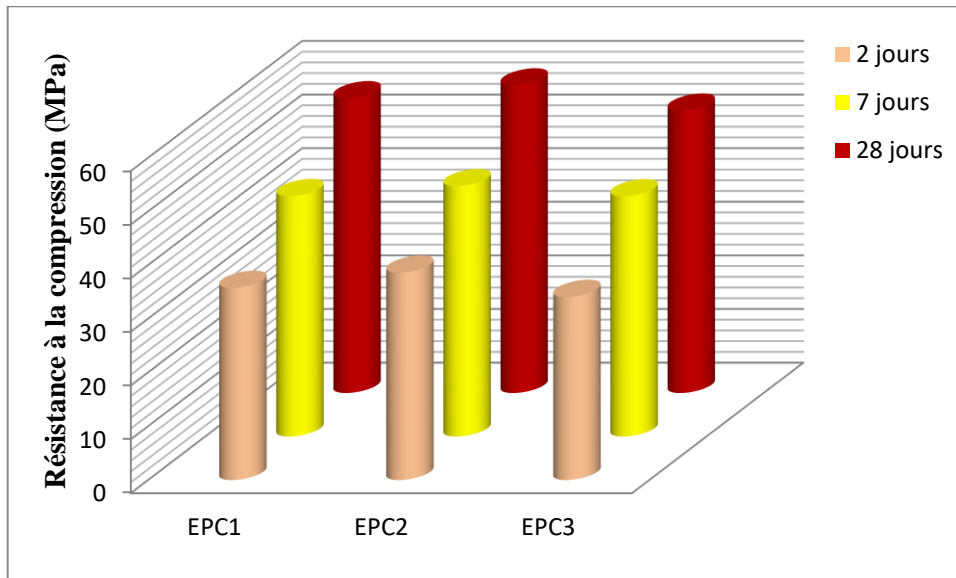


Figure III.14. Résistances à la compression d'un mortier de ciment contenant différents superplastifiants après hydratation pendant différentes durées.

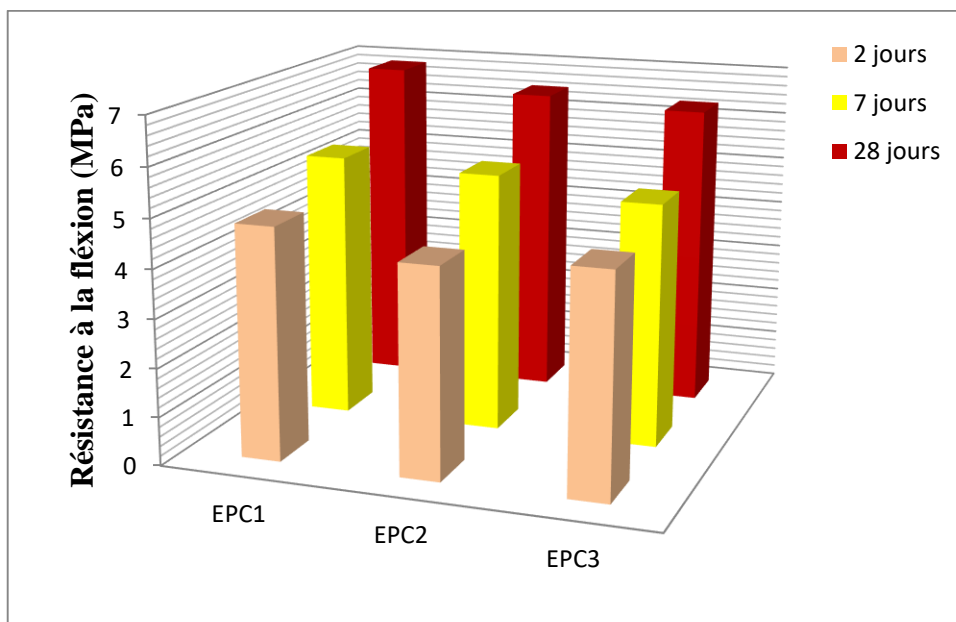


Figure III.15. Résistances à la flexion d'un mortier de ciment contenant différents superplastifiants après hydratation pendant différentes durées.

Les résistances à la flexion des mortiers de ciment en présence de SP EPC₁ mesurées à 2, 7 et 28 jours sont : 4,79, 5,5 et 6,86 MPa respectivement sont les valeurs de résistance les plus élevées. Le SP EPC₁ avec le poids moléculaire le plus élevé présente la résistance à la flexion la plus élevée pour différentes durées.

III.6 Conclusion

Le poids moléculaire et la densité de charge anionique du polycarboxylate ont un impact important sur les propriétés rhéologiques de la pâte de ciment. Le SP EPC avec un poids moléculaire modéré et le groupe carboxylique le plus élevé avait la meilleure dispersion (valeur élevée du potentiel zêta) et la viscosité la plus faible. Le potentiel zêta et les propriétés rhéologiques de la pâte de ciment dépendent fortement de la densité de charge anionique et du poids moléculaire des SP EPC.

Les SP EPC avec des architectures différentes présentent des impacts différents sur la résistance mécanique du mortier de ciment. Le SP EPC avec un poids moléculaire modéré et des groupes carboxyliques plus élevés conduisent à une résistance à la compression plus élevée du mortier de ciment. Le SP EPC de poids moléculaire plus élevé présente la plus grande résistance à la flexion.

Il a été constaté que le potentiel zêta, la densité carboxylique et la résistance à la compression sont bien corrélés.

Les résultats des tests de fluidité en fonction du temps montrent que le SP EPC à haut poids moléculaire peut être appliqué au béton préfabriqué où une consistance fluide doit être conservée sur une plus longue période de temps jusqu'à la livraison sur le chantier.

Chapitre IV

Compatibilités et incompatibilités Ciment/Superplastifiants

IV.1 INTRODUCTION

La principale difficulté rencontrée dans la formulation des bétons à haute performance (BHP) consiste à choisir le couple ciment-superplastifiant le plus efficace permettant d'obtenir une réduction maximale de l'eau, une bonne ouvrabilité et une rhéologie satisfaisante du béton pendant le temps de mise en œuvre. L'obtention de la plus grande ouvrabilité dépend de la compatibilité entre le SP EPC et le ciment utilisé.

Certains EPC présentent des incompatibilités avec certains ciments [136,137] qui peuvent se traduire par l'apparition d'un retard de prise de la pâte de ciment, de faibles comportements à l'écoulement, et la perte d'affaissement pouvant être le résultat d'une incompatibilité entre le clinker et le superplastifiant. Les situations d'interactions indésirables peuvent provenir :

- d'un mauvais dosage, du mode d'addition ou de la structure moléculaire du polymère [138-140];
- de la composition chimique et minéralogique du ciment [141] en particulier sa teneur en C_3A [142-144], en sulfate de calcium et en sulfates alcalins [145, 146];
- en présence de fumée de silice dans la pâte cimentaire, certains EPC s'adsorbent préférentiellement sur la silice [147] plutôt que sur les particules de ciment, ce qui diminue l'ouvrabilité de la pâte.

Il est donc important d'avoir une méthodologie pour sélectionner les SP EPC approprié pour le ciment donné. De plus, l'utilisation d'un dosage optimum de SP EPC est également essentielle car les faibles dosages peuvent entraîner une perte de fluidité et un surdosage pourrait entraîner une ségrégation, un retard de prise et utilisation non économique du superplastifiant. La sélection du type et le dosage du superplastifiant peuvent être basés sur la fluidité de la pâte cimentaire à travers des tests simples, comme avec le cône Marsh.

Le présent chapitre a pour but de vérifier la compatibilité de deux superplastifiants à base d'éther polycarboxylique (EPC₁, EPC₄) avec le ciment C₁ et d'étudier l'influence des SP EPC sur les propriétés d'écoulement d'une pâte cimentaire. L'étude expérimentale s'articule sur la mesure du temps d'écoulement dans le cône de Marsh d'un coulis de ciment avec et sans ajout de fumée de silice en faisant varier le rapport E/C, le dosage et le type de SP EPC. Un plan factoriel complet a été proposé dans ce chapitre pour étudier les interactions ciment-EPC, et optimiser le choix et le dosage en superplastifiant qui améliorent et conservent la fluidité de béton pendant une heure et réduisent le rapport eau/ciment.

IV.2 Compatibilité du couple ciment-superplastifiant

Un couple ciment-superplastifiant est dit compatible lorsqu'à un dosage approprié, il atteint une bonne fluidité à 5 minutes et ne subit pas de perte considérable de cette fluidité à 60 minutes. Les deux couples présentés dans la figure IV.1 montrent une excellente compatibilité du ciment avec les deux SP EPC. Pour les deux SP EPC, une faible perte de fluidité est constatée après 60 min qui varie de 31s pour les faibles dosages et s'annule pour les dosages supérieurs à 1.25%.

Pour les deux EPC le dosage correspondant au point de saturation n'est pas très élevé, de l'ordre de 1,5% pour SP EPC₁ et 1,25 dans le cas du SP EPC₄.

Lorsqu'on rajoute du superplastifiant au-delà du point de saturation, on n'améliore plus la fluidité du système C₁-EPC, et on ne fait qu'augmenter les risques de sédimentation et le temps de prise du ciment dus à un surdosage en superplastifiants. Dans toute la série des coulis préparés, le dosage de superplastifiant maximum est de l'ordre de 2%.

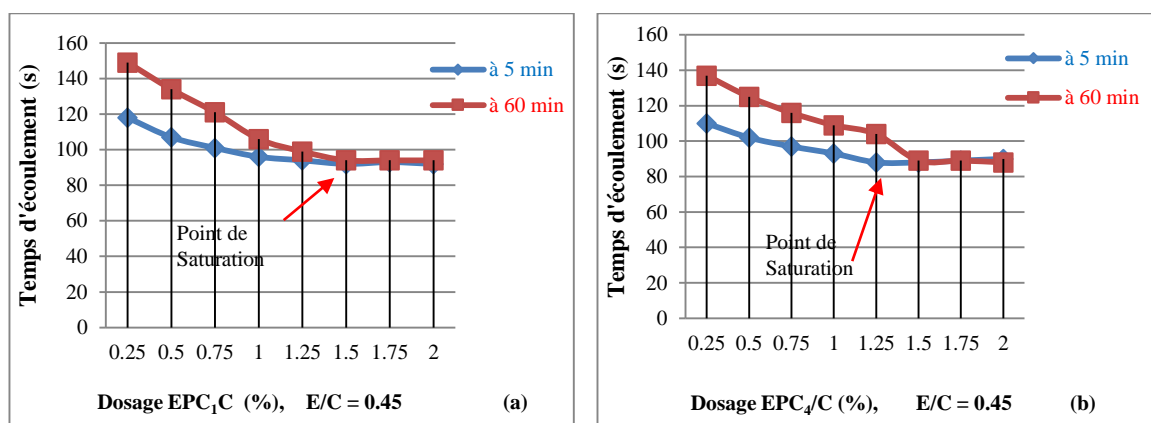


Figure IV.1. Variation de la fluidité en fonction du dosage de superplastifiant,

a) EPC₁ et b) EPC₄

IV.3 Influence du dosage et le type de superplastifiant sur la fluidité des pâtes cimentaires

L'incorporation des deux SP EPC dans le ciment conduit à une augmentation de la fluidité des pâtes cimentaires (fig IV.2). Cette bonne fluidité est due à l'adsorption de Polycarboxylate sur la surface du ciment par l'effet électrostatique, les particules de ciment sont fortement floculées et dispersées par effet stérique. Donc les deux SP EPC présentent une excellente capacité de dispersion et de stabilisation des particules cimentaires pendant 1heure.

L'augmentation de la fluidité est plus marquée dans le cas C-EPC₄. On remarque que le dosage de saturation passe de 1 à 1.5 % respectivement pour le SP EPC₄ et le SP EPC₁. De même, aucune perte de fluidité n'est observée au-delà du dosage de saturation pour les deux SP EPC. Ces deux derniers présentent une bonne compatibilité avec le ciment étudié, notamment le SP EPC₄. L'efficacité de SP EPC₁ est améliorée après une heure. Le SP EPC₁ permet d'obtenir un long maintien de rhéologie il est donc parfaitement adapté à l'industrie du Béton Prêt à l'Emplois BPE (bétons pompés sur longue distance).

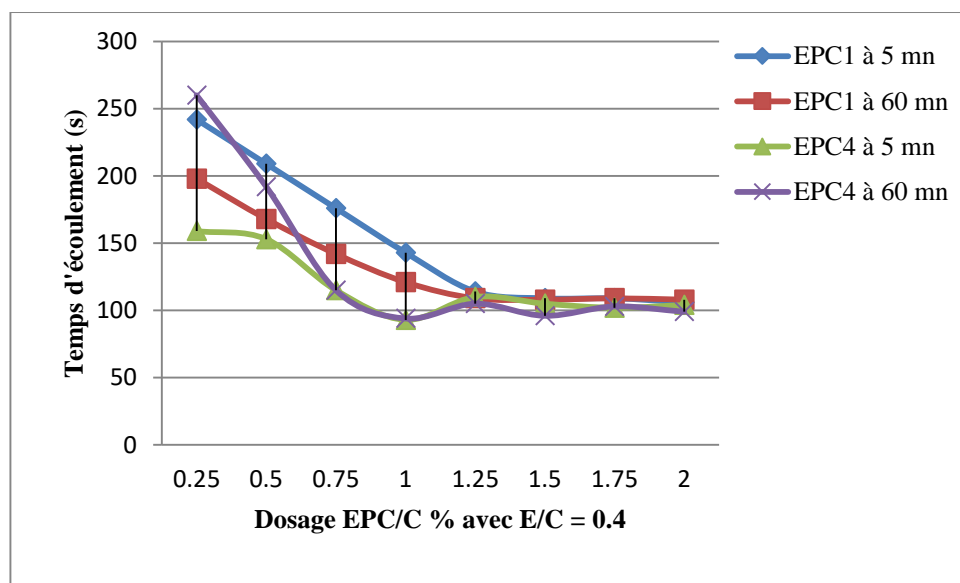


Figure IV.2. Variation du temps d'écoulement pour différents dosages des deux superplastifiants (E/C = 0.4).

IV.4 Influence du rapport E/C sur la fluidité des pâtes cimentaires

Plus le dosage en superplastifiant et le rapport E/C sont élevés, plus le comportement rhéologique se maintient dans le temps comme le montre la figure IV.3.

Une diminution du dosage de saturation est observée lorsqu'on augmente le rapport E/C. Il passe de 1.5 à 1 % respectivement en faisant passer E/C de 0,35 à 0,4, et atteint 1.25% pour un rapport E/C de 0,45. Le meilleur rapport E/C qui permet d'obtenir la meilleure fluidité de SP EPC₄ est de 0,4 avec faible dosage de saturation 1 % comme le montre la figure IV.3.a. Les résultats présentés dans la figure IV.3.b montrent que le dosage de saturation reste constant (1.5%) pour les trois rapports E/C avec le SP EPC₁.

Les deux SP EPC sont très efficaces pour réduire d'environ 40% la teneur en eau des coulis étudiés, et maintenir la fluidité pendant 1 heure. Un résultat comparable a été enregistré par Alonso et al [148].

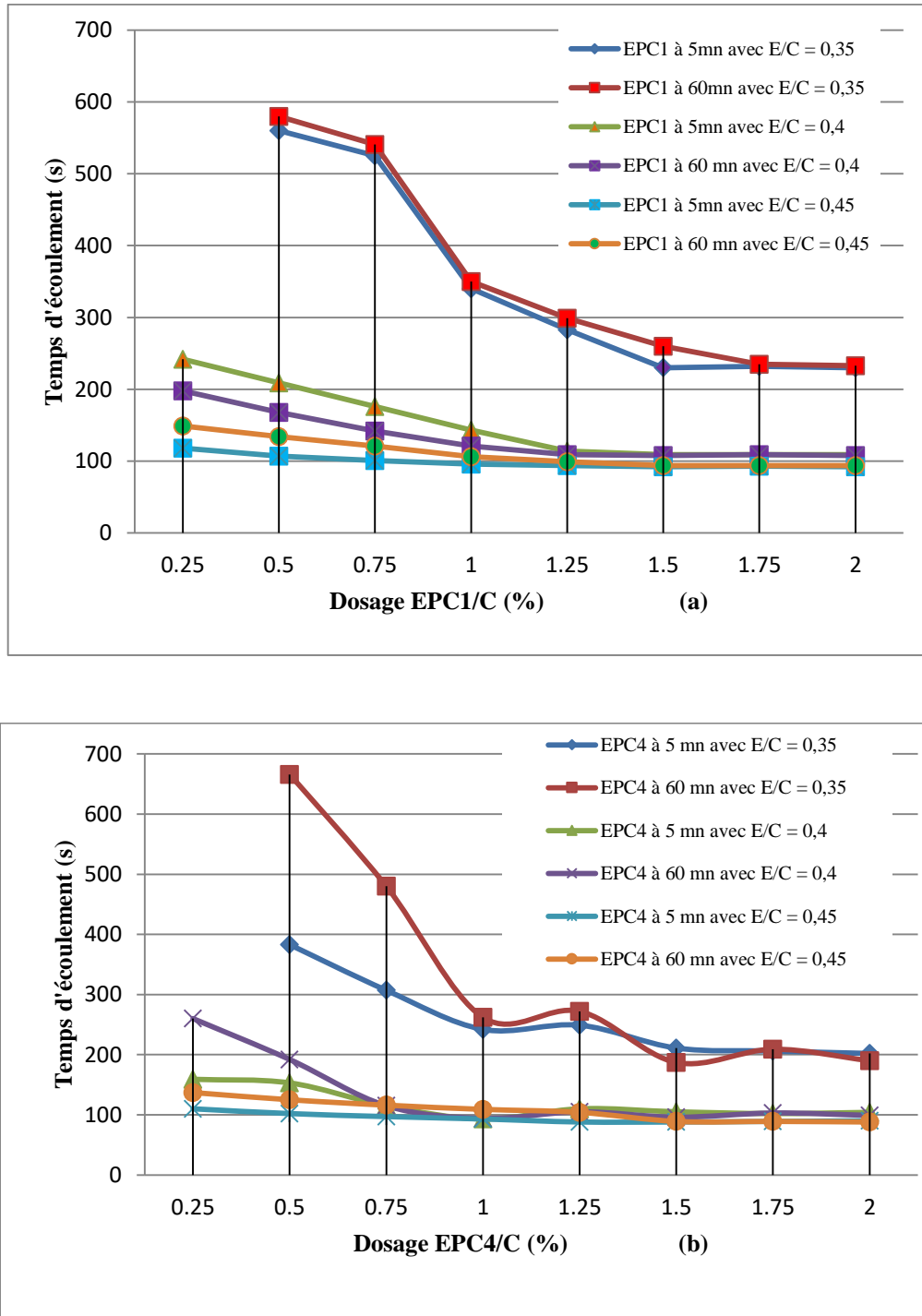


Figure VI.3. Variation du temps d'écoulement pour différents dosages de superplastifiant avec différents rapports E/C a) EPC₁, b) EPC₄

IV.5 Etude des effets du rapport E/C, du dosage EPC/C % et du type EPC et leurs interactions sur la fluidité de la pâte cimentaire

Un plan factoriel complet à trois facteurs et à deux niveaux 2^3 complété par deux points centraux [149] a été proposé dans cette étude, le nombre d'essais est donc de 10. Les trois facteurs à étudier sont : le rapport E/C, le dosage en superplastifiant EPC/C et le type de SP EPC, les niveaux bas et hauts de chaque facteur ont été définis (tableau IV.1).

Les réponses étudiées sont le temps d'écoulement à 5 mn et le temps d'écoulement à 60 mn. On peut représenter le plan par des matrices, la matrice d'expérimentation (unités normales) ou la matrice d'expériences (unités codées), (tableaux IV.1 et IV.2).

Le but de ce plan est l'optimisation de type de SP EPC qui offre une très bonne fluidité à 5 mn et conserve cette fluidité à 60 mn pour un faible rapport E/C et faible dosage.

Tableau VI.1 : Tableau d'expérimentation (unités courantes)

N° essai	E/C	EPC/C %	Type de SP
1	0.35	0.75	EPC ₁
2	0.45	0.75	EPC ₁
3	0.35	1.75	EPC ₁
4	0.45	1.75	EPC ₁
5	0.35	0.75	EPC ₄
6	0.45	0.75	EPC ₄
7	0.35	1.75	EPC ₄
8	0.45	1.75	EPC ₄
9	0.4	1.25	EPC ₁
10	0.4	1.25	EPC ₄

Tableau VI.2 : Plan d'expériences (unités codées)

N° essai	Facteur 1	Facteur 2	Facteur 3	Temps d'écoulement (s) à 5 mn	Temps d'écoulement (s) à 60 mn
1	-1	-1	-1	307	480
2	+1	-1	-1	97	116
3	-1	+1	-1	206	209
4	+1	+1	-1	89	89
5	-1	-1	+1	525	541
6	+1	-1	+1	101	121
7	-1	+1	+1	232	235
8	+1	+1	+1	93	94
9	0	0	-1	110	105
10	0	0	+1	114	109
Niveau -1	0.35	0.75	EPC ₁		
Niveau +1	0.45	1.75	EPC ₂		

Notre domaine expérimental peut être représenté par un cube; les points expérimentaux sont représentés sur les 8 sommets, les deux points centraux sont au centre du domaine d'étude (fig IV.4).

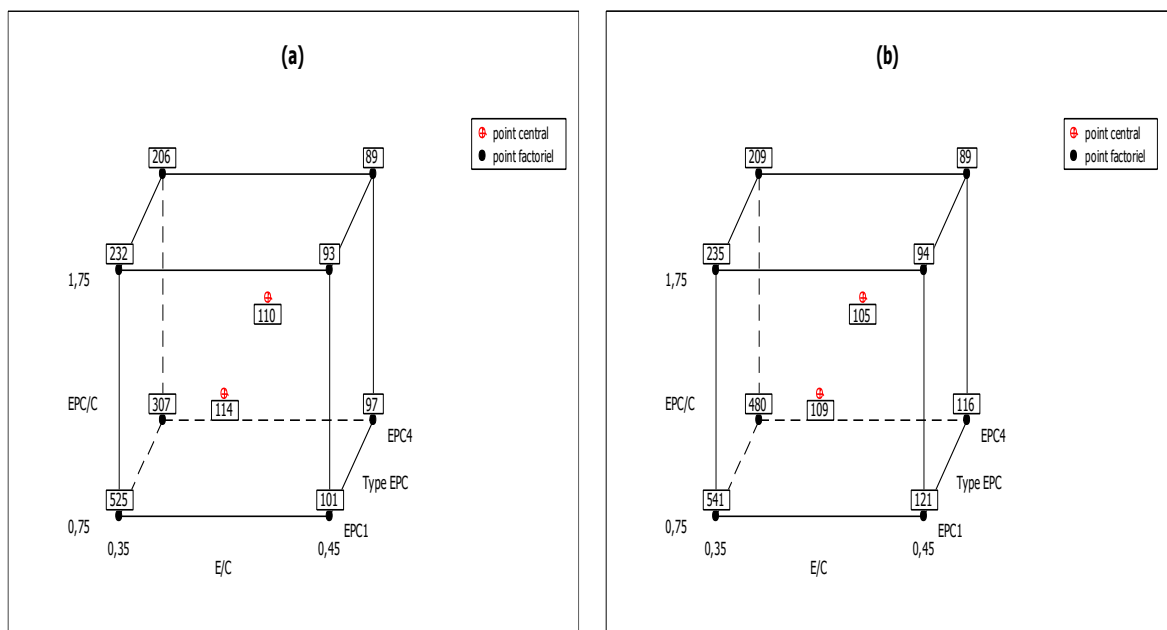
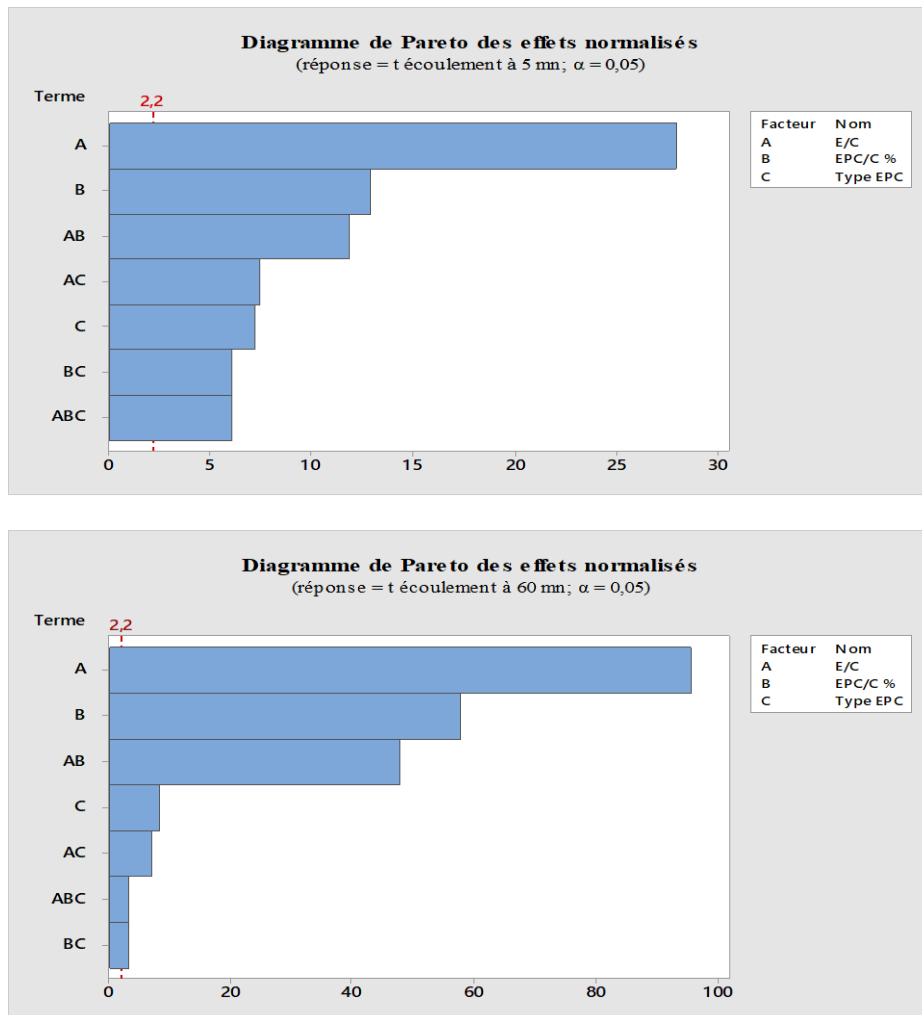


Figure IV.4. Espace expérimental en cube pour les temps d'écoulement (s),
a : à 5mn, b : à 60 mn

Chapitre IV: Compatibilités et incompatibilités Ciments/Superplastifiants

L'analyse statistique de nos résultats a été faite au moyen du logiciel Minitab 18. Il est développé à l'université de Pennsylvania, USA, par les chercheurs F Barbara. Ryan, A Thomas. Ryan, Jr. et L Brianen 1972. Actuellement il est disponible en 8 langues, Il est largement utilisé par les chercheurs, il permet à l'utilisateur de se concentrer davantage sur l'analyse des données et l'interprétation des résultats [150].

Le diagramme de Pareto (fig IV.5) est un moyen simple pour classer les effets et les interactions par ordre d'importance de haut en bas. Les barres qui coupent la ligne de référence (2.2) sont statistiquement significatives au seuil 0.05. Les trois facteurs (E/C, EPC/C et le type EPC) et leurs interactions ont des effets significatifs sur la fluidité à 5 mn et à 60 mn.



b

Figure IV.5. Diagramme de Pareto des Effets pour le temps d'écoulement à 5mn et à 60 mn.

Afin de montrer les interactions possibles entre les facteurs il est utile d'étudier le sens des coefficients d'interactions et la façon de contrôler (fig IV.6).

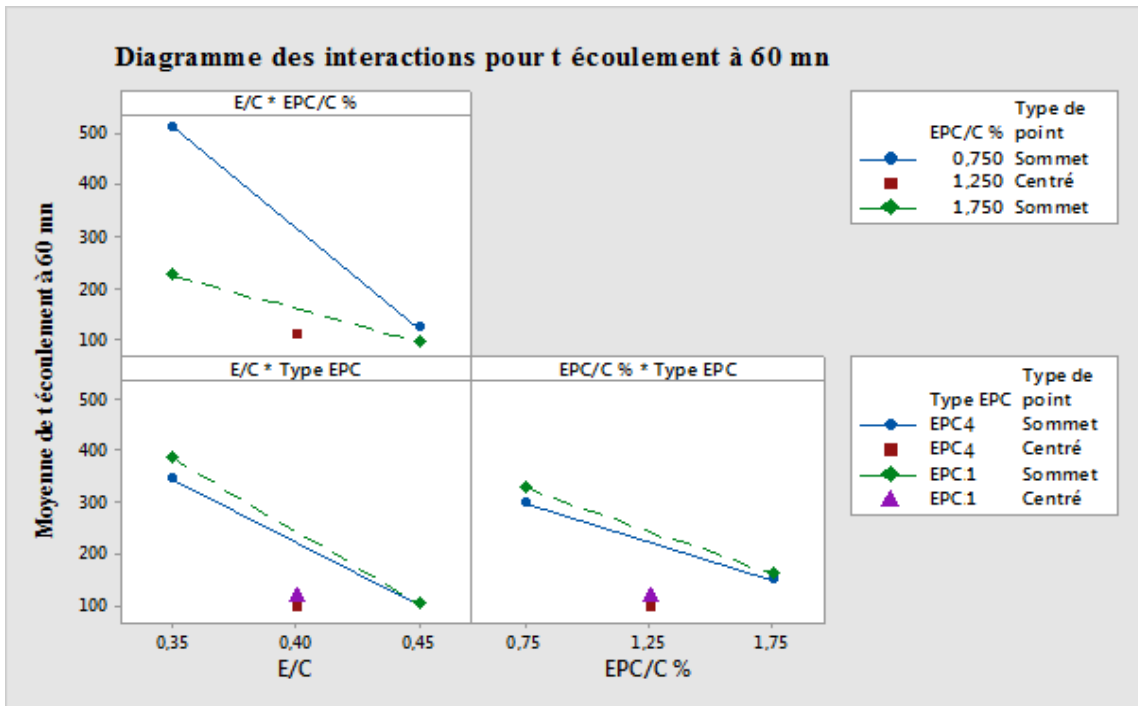
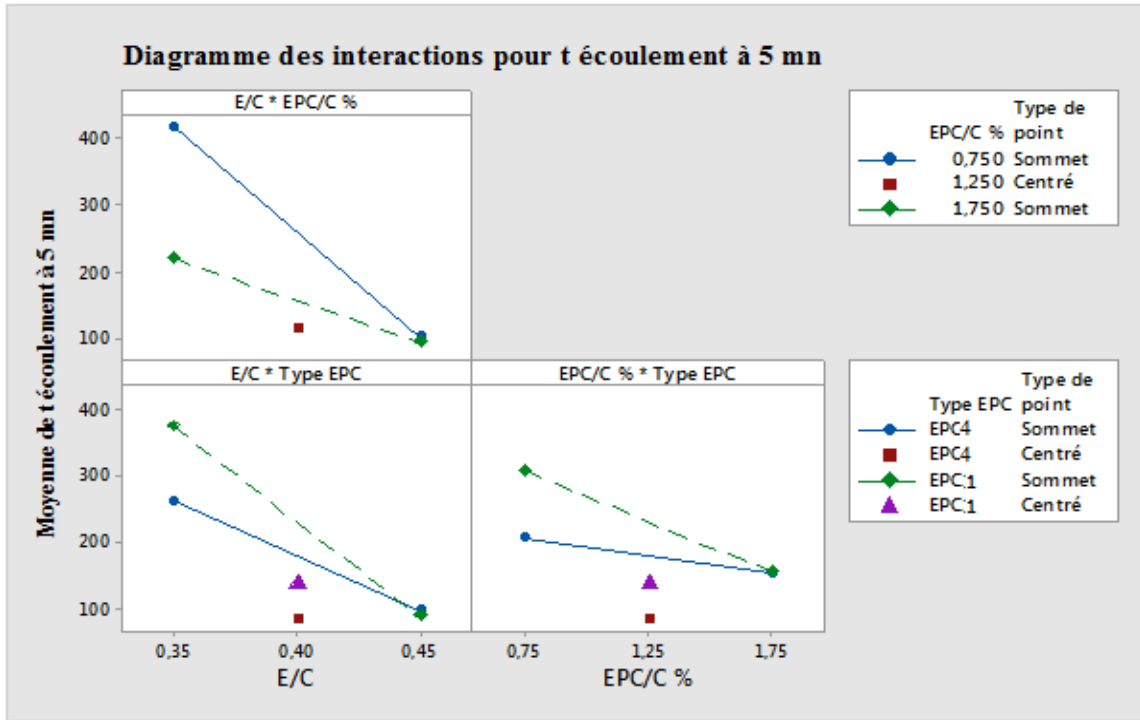


Figure IV.6. Diagramme des interactions pour le temps d'écoulement à 5mn et à 60 mn.

Chapitre IV: Compatibilités et incompatibilités Ciments/Superplastifiants

Dans un diagramme des interactions (fig IV.6), des droites parallèles indiquent l'absence d'interactions. Plus la différence de pente est grande entre les lignes, plus le degré d'interaction est élevé.

- On remarque une interaction importante entre le rapport E/C et le dosage EPC/C à 5mn et elle reste constante après 1 heure : la fluidité des coulis est améliorée par l'augmentation de dosage EPC/C ou par l'augmentation du rapport E/C.
- Une forte interaction entre le dosage EPC/C et le type de SP EPC, le rapport E/C et le type de SP EPC à 5mn: Pour les niveaux élevés du rapport E/C et EPC/C, les deux SP EPC ont le même pouvoir fluidifiant, et pour les niveaux inférieurs du E/C et EPC/C le SP EPC₄ offre moins de viscosité (moins du temps d'écoulement au cône de Marsh) donc une très bonne fluidité pour un faible rapport E/C et un faible dosage en superplastifiant (EPC/C).
- Une faible interaction entre le dosage EPC/C et le type de SP EPC, le rapport E/C et le type de SP EPC à 60 mn : pour les niveaux hauts du rapport E/C et dosage EPC/C, les deux SP EPC présentent presque le même pouvoir dispersant. Pour les niveaux bas du rapport E/C et de dosage EPC/C, l'efficacité de SP EPC₄ est diminuée tandis que l'efficacité de SP EPC₁ est améliorée après 1 heure.

Le diagramme d'optimisation (fig IV.7) illustre l'effet de chaque facteur (colonnes) sur les réponses ou la désirabilité composite (lignes). Les lignes rouges verticales sur le diagramme représentent les paramètres de facteur actuels. Les chiffres qui figurent en haut d'une colonne indiquent les paramètres des niveaux de facteurs actuels (en rouge). Les lignes horizontales bleues et les chiffres représentent les réponses par rapport au niveau de facteur actuel. Les réponses sont respectivement de haut en bas, le temps d'écoulement à 5mn et à 60mn.

Dans notre modèle étudié meilleure fluidité a été obtenue avec EPC₄, avec un rapport E/C= 0.4 et dosage en superplastifiant EPC/C= 1.25%.

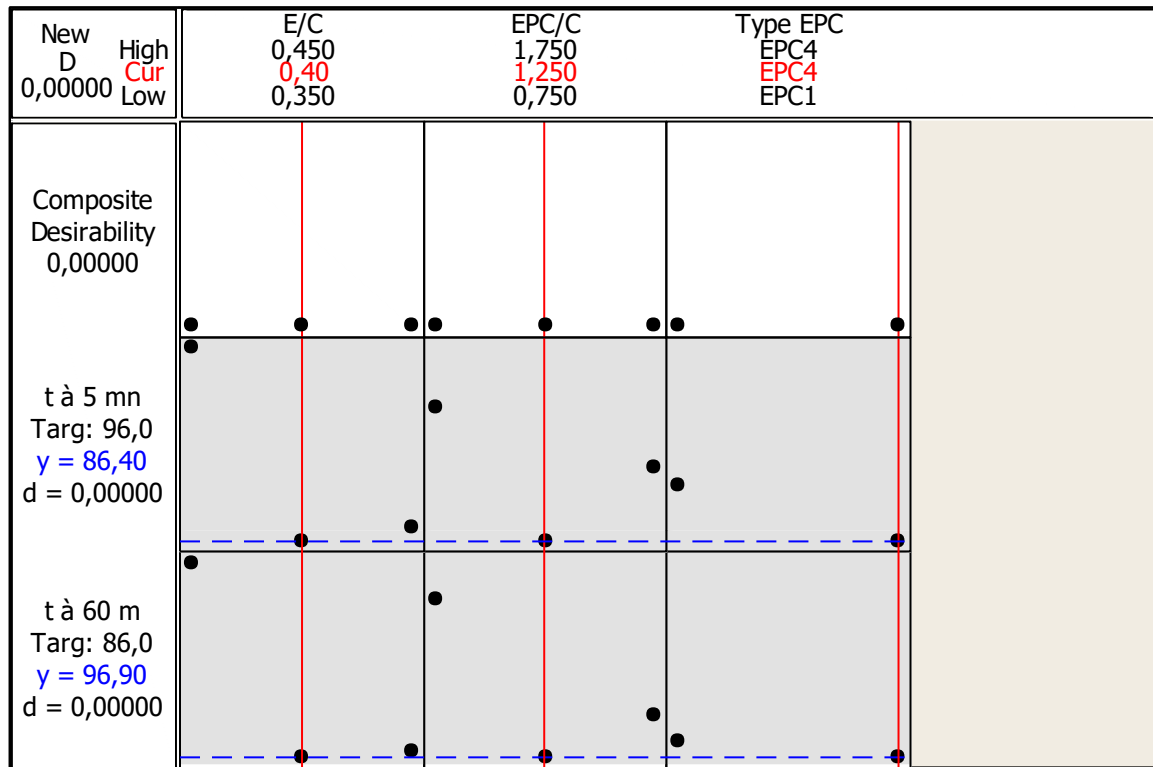


Figure IV.7. Diagramme d'optimisation de la fluidité.

IV.6 Effet de la Fumée de silice

Lorsqu'on substitue le ciment par 10% de la fumée de silice, la fluidité des coulis obtenue avec EPC₁ est très influencée par rapport à celle du EPC₄ ; le dosage de saturation pour les deux EPC est de l'ordre de 1.5%.

La figure IV.8.a montre que l'ajout de la fumée de silice augmente la fluidité des coulis C-EPC₁-FS.

La figure IV.8.b montre que l'ajout de 10% de fumée de silice entraîne la diminution de la fluidité des coulis C-EPC₄-FS et une augmentation du dosage de saturation de superplastifiant de 1 à 1.5%. La FS fournit des surfaces supplémentaires pour l'absorption de superplastifiant, ce qui réduit l'adsorption du PCE₄ sur les surfaces des particules de ciment et diminuer la fluidité des coulis C-EPC₄-FS.

Le comportement rhéologique différent des deux EPC en présence de FS peut s'expliquer par l'adsorption préférentielle de SP EPC₄ sur la silice tandis que EPC₁ présentent une affinité pour les particules de ciment.

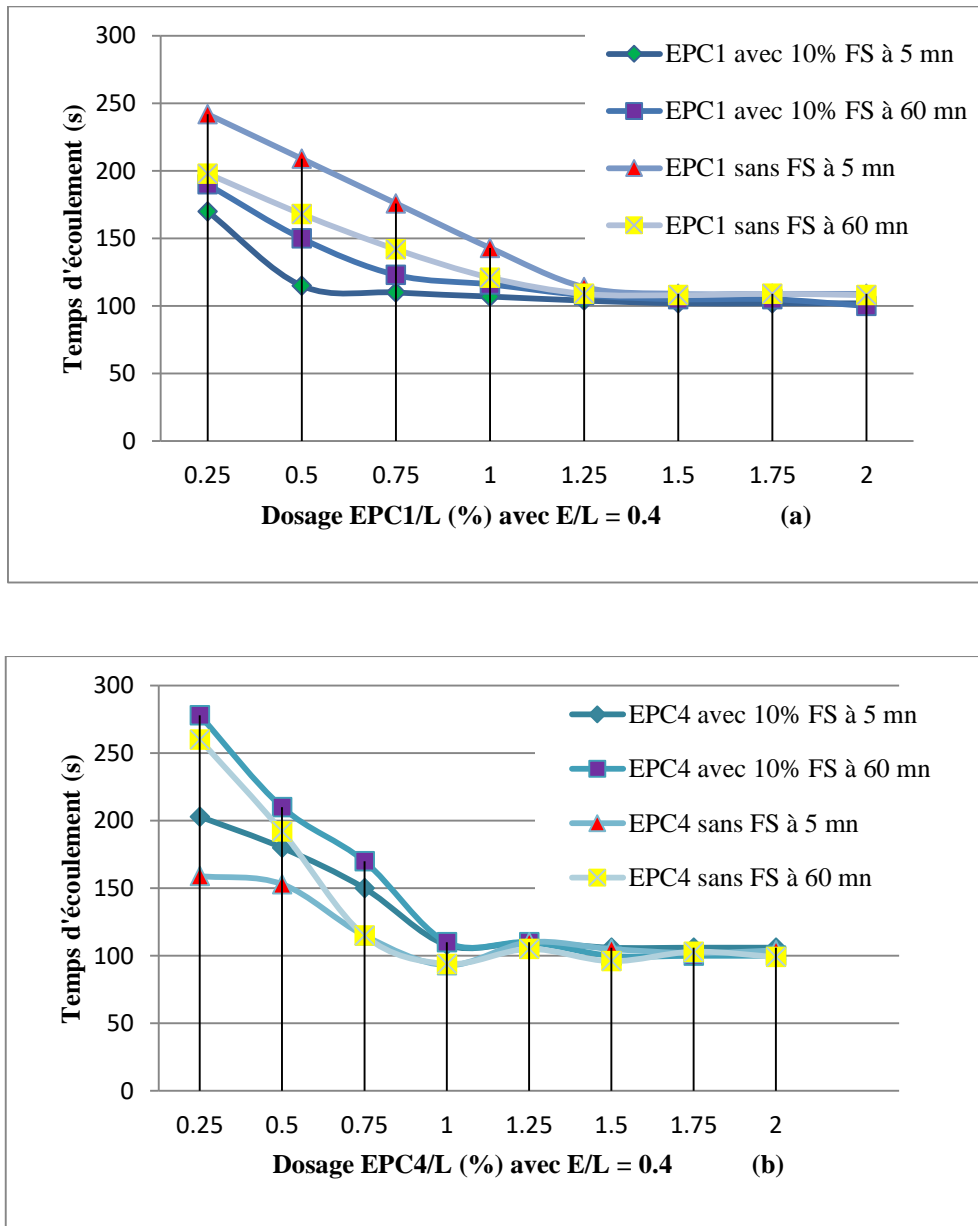


Figure IV.8. Variation du temps d'écoulement pour les deux superplastifiants sans et avec 10 % de fumée de silice a) EPC₁, b) EPC₄

IV.6.1 Etude les effets interactions entre la FS et le SP EPC

Un plan factoriel complet à trois facteurs et à deux niveaux 2^3 a été proposé dans cette partie dans le but d'évaluer les effets d'interaction entre la FS le les SP EPC, pour un rapport E/L= 0.4. Les trois facteurs étudiés sont : le dosage en superplastifiant EPC/C, le rapport FS/C noté FS, et le type de SP EPC, les niveaux bas et hauts de chaque facteur ont été définis (tableau IV.3 et IV.4). Les réponses sont les temps d'écoulement à 5 mn et à 60 mn (tableau IV.4).

Tableau IV.3 : Tableau d'expérimentation (unités courantes)

N° essai	EPC/C %	FS%	Type de EPC
1	0.25	0	EPC ₁
2	2	0	EPC ₁
3	0.25	10	EPC ₁
4	2	10	EPC ₁
5	0.25	0	EPC ₄
6	2	0	EPC ₄
7	0.25	10	EPC ₄
8	2	10	EPC ₄

Tableau IV.4 : Plan d'expériences (unités codées)

N° essai	Facteur 1	Facteur 2	Facteur 3	Temps d'écoulement à 5 mn	Temps d'écoulement à 60 mn
1	-1	-1	-1	242	198
2	+1	-1	-1	109	108
3	-1	+1	-1	226	303
4	+1	+1	-1	100	97
5	-1	-1	+1	159	260
6	+1	-1	+1	104	99
7	-1	+1	+1	203	278
8	+1	+1	+1	95	94
Niveau -1	0.25	0	EPC ₁		
Niveau +1	2	10 %	EPC ₄		

Le diagramme des d'interactions indique les effets d'un facteur au niveau bas et au niveau haut d'un autre facteur, si les droites des effets ne sont pas parallèles, il y a une interaction significative [149]. C'est le cas de ces deux facteurs FS et EPC dont les pentes des effets sont différentes (fig IV.9)

La figure IV.9 a montré que l'ajout de 10% de FS augmente l'effet fluidifiant de SP EPC₁ tandis que l'effet fluidifiant de SP EPC₄ est diminué.

La figure VI.9.b montre que le SP EPC₄ perd son efficacité après 1 heure surtout pour les niveaux hauts de FS tandis que Le SP EPC₁ montre son efficacité après 1 heure, il est plus adapté comme dispersants pour les bétons réfractaires contenant de la microsilice.

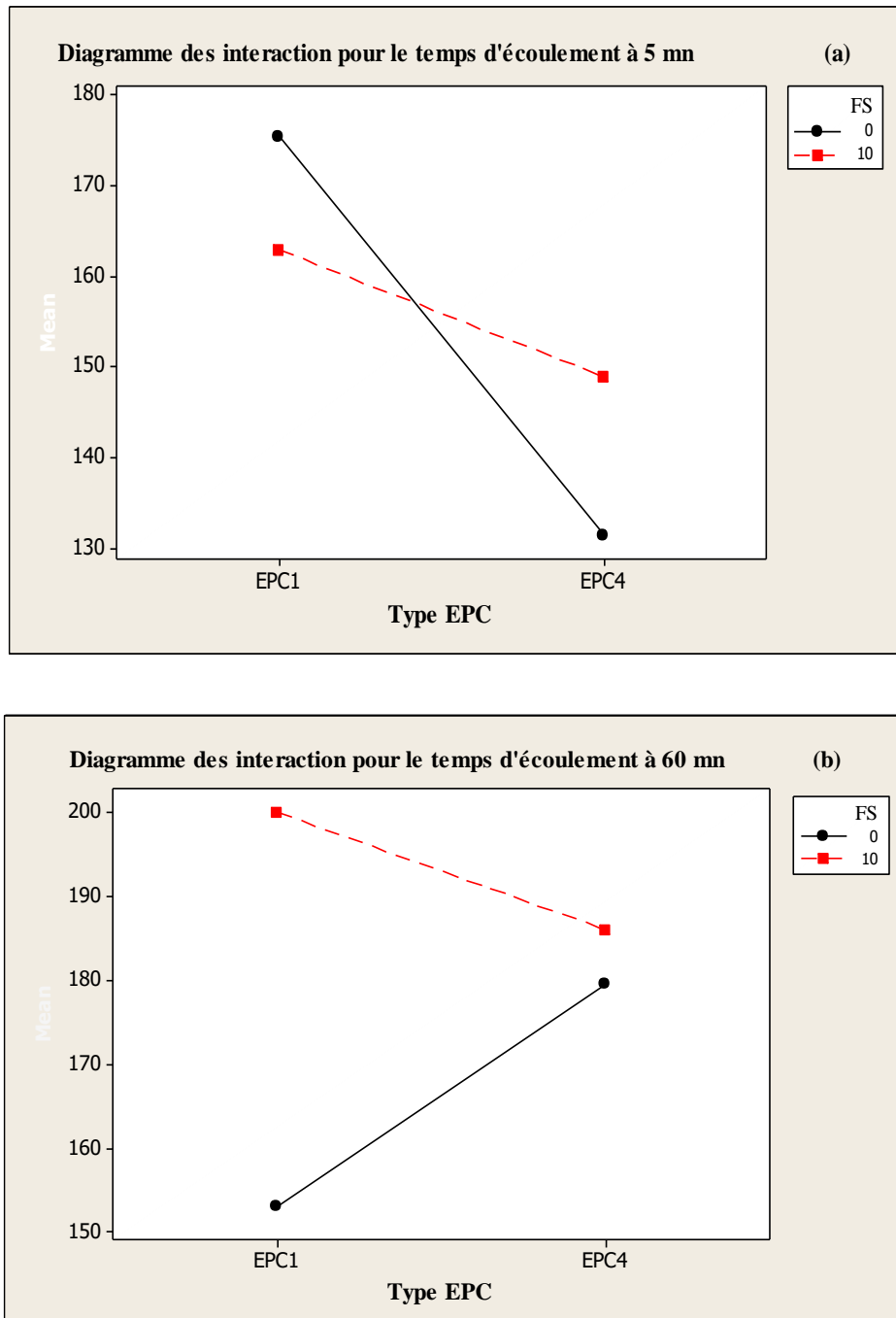


Figure IV.9. Digramme des interactions FS-EPC

Le diagramme d'optimisation montre que meilleure fluidité de la pate cimentaire contenant FS est obtenue avec ls SP EPC₁, pour un dosage EPC/C = 1.71 et 10% de FS (fig IV.10).

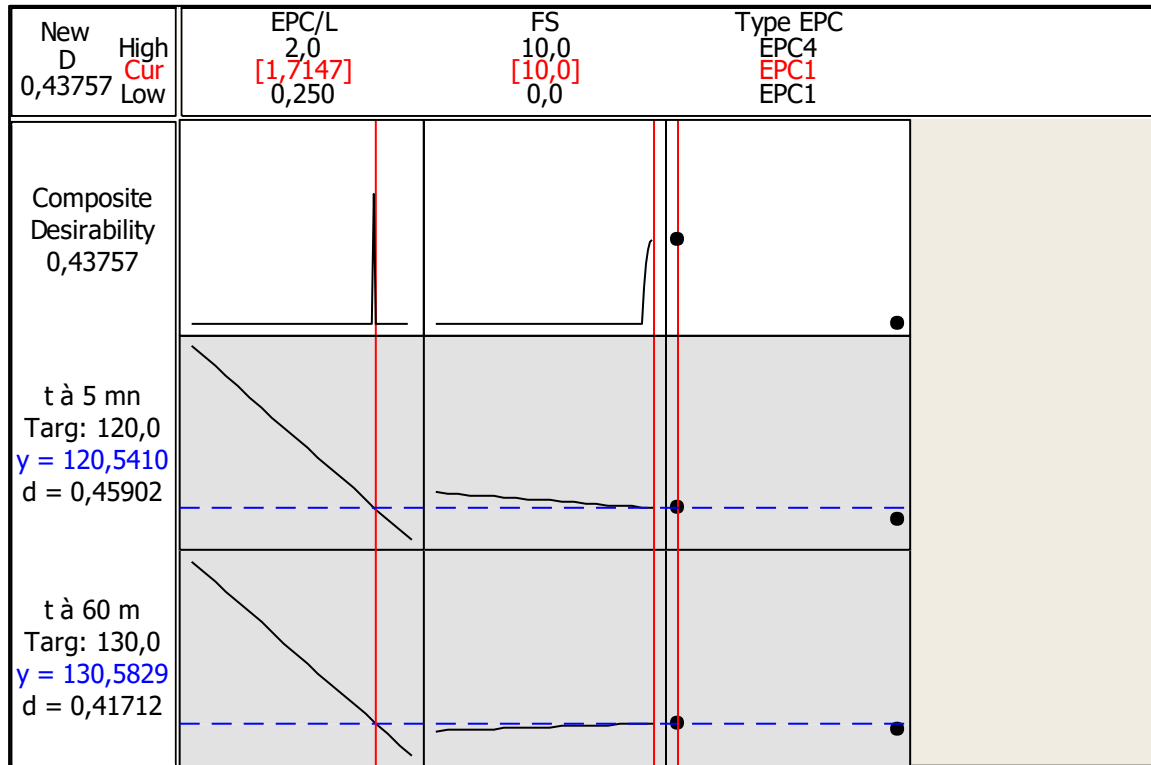


Figure IV.10. Diagramme d'optimisation de la fluidité.

IV.7 DISCUSSION

Les effets positifs des deux SP EPC (fig IV.2 et IV.3) sont basés uniquement sur ses structures en peigne, qui sont construits avec des chaînes principales de polycarboxylate (COO⁻) greffées par des chaînes latérales contenant des structures à base de polyéthylène glycol (PEG) [151]. Les groupes anioniques adsorbent sur les surfaces minérales de ciment chargées positivement, telles que celles composées de Ca₃Al₂O₆ (C₃A) et Ca₄Al₂Fe₂O₁₀ (C₄AF) [151], par interaction électrostatique tandis que les chaînes latérales fournissent un encombrement stérique pour empêcher les particules de ciment de coaguler, ainsi une bonne fluidité initiale des mélanges cimentaires est assurée. Les SP EPC pourraient non seulement réduire la limite d'élasticité et maintenir la fluidité, mais induisent également un effet retardateur sur l'hydratation du ciment [152,153] (fig IV.b).

Aux faibles rapports E/C, et faibles dosages en superplastifiant (fig IV.6), le SP EPC₄ présente une très bonne fluidité initiale comparativement à celle du SP EPC₁, et une mauvaise conservation de la fluidité pendant 1 heure. L'explication de ces différences peut être due à la densité de charge différente des deux SP EPC: 65 et 63 $\mu\text{eq/g}$ respectivement pour le SP EPC₄ et le SP EPC₁. De nombreux articles publiés ont rapporté que les molécules EPC de haute densité de charge (teneur en groupe carboxylique) présentaient une forte adsorption, une bonne capacité de dispersion initiale et une courte conservation de la fluidité, tandis que le SP EPC de faible densité de charge a montré une faible capacité d'adsorption, une faible capacité de dispersion initiale, mais une très bonne conservation de la fluidité. La densité de charge du squelette semble être le paramètre décisif et déterminant pour la capacité d'adsorption d'une molécule SP EPC [143].

Si on remplace 10% de ciment par la FS (fig IV.8 et IV.9), l'efficacité de SP EPC₄ (de densité de charge 65 $\mu\text{eq/g}$) est diminuée tandis que le pouvoir fluidifiant de SP EPC₁ (de densité de charge 62 $\mu\text{eq/g}$) est améliorée. Le taux d'adsorption des éthers polycarboxylates sur les micros silice augmente principalement avec l'augmentation de densité de charge carboxylique, le SP EPC₄ s'adsorbe de préférence sur la fumée de silice, le SP EPC₁ présente une affinité par les particules de ciment [147], les deux comportements rhéologique différente est dû à la densité de la charge de la chaîne principale [154].

IV.8 CONCLUSION

Le superplastifiant le plus efficace est celui qui confère la meilleure compatibilité au coulis et la plus grande fluidité pour des faibles rapports E/C, et faibles dosage en superplastifiant, et qui permet de conserver la fluidité des bétons jusqu'à la mise en œuvre.

Le rapport E/C, le dosage en superplastifiant et le type de superplastifiant et l'addition minérale sont les paramètres les plus importantes qui conditionnent la rhéologie des bétons, des mortiers ou des coulis.

La densité de charge anionique de SP EPC a un grand impact sur les propriétés rhéologiques de la pâte de ciment. Le SP EPC₄ avec un groupe carboxylique élevé présente la meilleure dispersion et la plus faible viscosité (meilleur fluidité) par rapport le SP EPC₁.

Chapitre IV: Compatibilités et incompatibilités Ciments/Superplastifiants

La fluidité de SP EPC₁ est améliorée après 1 heure pour un rapport E/C = 0.4 ; donc le SP EPC₁ permet d'obtenir un long maintien de rhéologie il est donc parfaitement adapté à l'industrie du Béton Prêt à l'Emploi BPE.

Le SP EPC₁ compatible avec le ciment C₁ substitué par 10% de la fumée de silice, il offre une très bonne fluidité, il est donc mieux adapté pour disperser le mélange de ciment et de fumée de silice.

La méthode des coulis au Cône de Marsh nous permet de faire la première comparaison de l'efficacité de différents superplastifiants et de déterminer le dosage de saturation de ces derniers.

Conclusion Générale et Perspectives

Conclusion Générale et Perspectives

La technologie du béton exige une ouvrabilité et une résistance mécanique des matériaux toujours plus élevées, en ajoutant au béton frais de faibles quantités d'adjuvants polymériques, appelés superplastifiants, la fonction principale de ces derniers 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.

Les superplastifiants ne sont pas simplement des adjuvants permettant d'améliorer l'ouvrabilité du matériau : en diminuant la quantité d'eau introduite, ils contribuent à diminuer la porosité du matériau de construction à l'état durci et donc à améliorer ses propriétés mécaniques et sa durabilité.

Le présent travail de recherche a été effectué dans l'objectif principal était d'étudier l'influence des superplastifiants de type polycarboxylate de structure chimiques différentes (poids moléculaire, rapport carboxylique, dispersité) sur le comportement rhéologique et physico-mécanique d'une pâte cimentaire.

Pour atteindre cet objectif, nous avons dans un premier temps dressé une synthèse des études relatives aux systèmes à base de ciment et superplastifiant, nous avons présenté les ciments, leurs compositions, ainsi que les réactions chimiques qui ont lieu lors de son hydratation. Nous avons présenté également les principaux types de superplastifiants, leurs méthodes de synthèse et leurs modes d'action. Nous avons détaillé ensuite la rhéologie, la rhéométrie, et le comportement rhéologique d'une pâte cimentaire. La synthèse bibliographique a montré que le superplastifiant à base de polycarboxylate EPC est le plus efficace, c'est un copolymère possédant une structure en peigne, la chaîne principale contient des groupes carboxyliques qui facilitent l'adsorption de polymère sur les grains du ciment par attraction électrostatique, les chaînes latérales de poly(éthylène glycol) de polycarboxylate garantissent une forte répulsion stérique entre les particules de ciment pour empêcher leur agglomération. Cela induit moins de contact entre ces particules et donc un meilleur écoulement du matériau frais. Les pâtes cimentaires non adjuvantées sont des suspensions floculées, ils présentent par conséquent un comportement viscoplastique, rhéo--fluidifiant et thixotrope. L'incorporation des superplastifiants de type polycarboxylate peut modifier considérablement les caractéristiques rhéologiques des coulis. En fonction de leur architecture moléculaire, les polycarboxylates peuvent conférer aux coulis cimentaires un comportement rhéo-épaississant ou fortement rhéo- fluidifiant.

La pâte cimentaire conditionne très fortement les propriétés du béton, aussi bien à l'état durci qu'à l'état frais.

Conclusion Générale et Perspectives

Tout au long des chapitres III et IV, différentes conclusions reliant structure macromoléculaire et efficacité ont pu être établies. Tout d'abord, il a été observé, de manière générale, que le potentiel zêta et les propriétés rhéologiques de la pâte de ciment dépendent fortement de la densité anionique et du poids moléculaire de superplastifiant à base polycarboxylate SP EPC.

Le SP EPC de poids moléculaire modéré, de rapport carboxylique élevé et de plus faible dispersité prouve son efficacité de disperser les particules de ciment et diminuer la viscosité et la contrainte de cisaillement ; par conséquent, la très bonne fluidité a été obtenue, à l'état frais. A l'état durci, la très bonne résistance mécanique à la compression des mortiers adjuvantés avec ce dernier a été constatée.

La meilleure conservation de la fluidité a été obtenue avec le SP EPC de poids moléculaire élevé, ce dernier permet de fabriquer des bétons prêts à l'emploi et des bétons pompés sur une grande distance.

Le potentiel zêta, la densité carboxylique et la résistance à la compression sont bien corrélés.

Le rapport E/C, le dosage en superplastifiant, l'addition minérale, le type de ciment et la structure chimique de superplastifiant sont les paramètres les plus importants qui conditionnent la rhéologie des bétons, des mortiers ou des coulis.

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. C'est le cas de SP EPC₄ qui n'était pas compatible avec le mélange de ciment et de la fumée de silice.

De simples mesures d'écoulement au cône de Marsh sur des coulis de ciment ont permis de restituer une structure moléculaire schématique des superplastifiants utilisés. D'une façon indirecte et comparative, le pouvoir fluidifiant initial est fonction du rapport carboxylique élevé, le maintien du pouvoir fluidifiant dans le temps dépend du grand poids moléculaire.

En perspective il serait très intéressant de synthétiser un polycarboxylate au lieu d'étudier des polycarboxylates commerciaux. En effet, d'autres paramètres structurels influencent le comportement rhéologique d'une pâte cimentaire tel que le degré de polymérisation, la longueur de la chaîne principale et la chaîne secondaire et la conformation du polymère ; ces paramètres sont gardés secrets par les différents fabricants.

Références

REFERENCES

- [1] P.-C. Aitcin, C. Jolicoeur, J.G. Mac Gregor, “Superplasticizers: how they work and why they occasionally don’t”, *Concrete international*, (16) 45–52, 1994.
- [2] M. Collepardi, “Admixtures used to enhance placing characteristics of concrete”, *Cement and Concrete Composites*, (20) 103–112, 1998.
- [3] S. Hanehara, K. Yamada, “Rheology and early age properties of cement systems”, *Cement and Concrete Research*, (38) 175–195, 2008.
- [4] S. Sha, M. Wang, C. Shi, Y. Xiao, “Influence of the structures of Polycarboxylate superplasticizer on its performance in cement-based materials-a review”, *Constr. Build. Mater.* (233) 117257, 2020.
- [5] B. Ma, H. Qi, H. Tan, Y. Su, X. Li, X. Liu, C. Li, T. Zhang, “Effect of aliphatic-based superplasticizer on rheological performance of cement paste plasticized by Polycarboxylate superplasticizer”, *Constr. Build. Mater.* 233, 2020.
- [6] H. Yang, J. Plank, Z. Sun, “Investigation on the optimal chemical structure of methacrylate ester based polycarboxylate superplasticizers to be used as cement grinding aid under laboratory conditions: effect of anionicity, side chain length and dosage on grinding efficiency, mortar workability and strength development”, *Constr. Build. Mater.* (224) 1018–1025, 2019.
- [7] X. Wang, Y. Yang, X. Shu, Q. Ran, J. Liu, “Effects of polycarboxylate architecture on flow behaviour of cement paste”, *Adv. Cem. Res.*, 1–10, 2019.
- [8] K. Kai, Y. Heng, W. Yingbin, “Effect of chemical structure on dispersity of Polycarboxylate superplasticiser in cement paste”, *Adv. Cem. Res.*, 1–9, 2019.
- [9] M. Ezzat, X. Xu, K. El Cheikh, K. Lesage, R. Hoogenboom, G. De Schutter, “Structure property relationships for polycarboxylate ether superplasticizers by means of RAFT Polymerization”, *J. Colloid Interface Sci.*, (553) 788–797, 2019.
- [10] T. Conte, J. Plank, “Impact of molecular structure and composition of polycarboxylate comb polymers on the flow properties of alkali-activated slag”, *Cem. Concr. Res.*, (116) 95–101, 2019.
- [11] Chee Ban Cheah, Ling Ling Tiong, Eng Poh Ng, Chuan Wei Oo, “The engineering performance of concrete containing high volume of ground granulated blast furnace slag and pulverized fly ash with polycarboxylate-based superplasticizer”, *Construction and Building Materials*, (202) 909–921, 2019.

- [12] M. Liebscher, A. Lange, C. Schrofl, R. Fuge, V. Mechtcherine, J. Plank², Al. Leonhardt, “Impact of the molecular architecture of polycarboxylate superplasticizers on the dispersion of multi-walled carbon nanotubes in aqueous phase”, *J Mater Sci*, (52) 2296–2307, 2017.
- [13] M. BOUGLADA, “Caractérisation physico-chimique et microstructurale des ajouts minéraux”, Thèse de doctorat, Université de Batna, Algérie, 2019.
- [14] R. Trauchessec, “Mélanges de ciments sulfoalumineux et Portland”, Thèse de doctorat, Université de Lorraine, France, 2013.
- [15] E. ROMILLIAT, “Etude des modes d’action d’agents de mouture sur le broyage du clinker”, Thèse de Doctorat, Université Jean Monnet de Saint-Etienne, France, 2006.
- [16] K. C. Anjan, “Cement Production Technology: Principles and Practice”, Taylor & Francis Group, 2018.
- [17] K. Cherkaoui, “Caractérisation de la microstructure et comportement à court et long terme d’un Béton de Poudre Réactive Extrudable”, Thèse De Doctorat, Sciences Et Ingénierie, Université D’evry-Val d’Essonne, France, 2010.
- [18] O. Jean-Pierre, V. Angélique, “La durabilité des bétons”, Presses de l’école nationale des Ponts et chaussées, France, 2008.
- [19] W. Kurdowski, “Cement and Concrete Chemistry”, Springer Science (2014).
- [20] G. Dreux, J. Festa, “Nouveau guide du béton et de ses constituants”, Huitième édition, troisième tirage Eyrolles, p. 418, 2007.
- [21] Norme, “NF EN 197-1 : Ciment - Partie 1 : composition, spécifications et critères de conformité des ciments courants”, Avril 2012.
- [22] Norme, “NF EN 197-1 : Ciment, spécifications et critères de conformité - Partie 1 : Ciments courants”, Février 2001.
- [23] Norme, “NF EN 196-1 : Méthodes d’essais des ciments - Partie 1 : détermination des résistances”, Avril 2016.
- [24] N. SAVADOGO, “Élaboration et caractérisation d’un éco-ciment à base de poudre de mâchefer decharbon”, Thèse de doctorat, Université de Renne 2017.
- [25] B. Monsef, “Comportement thermo-chimio-hydro-mécanique d’un ciment pétrolier au très jeune âge en conditions de prise HP/HT : approche expérimentale et analyse par changement d’échelle”, Université Paris-Est, 2010.
- [26] T. Nguyen, “Influence de la nature du liant et de la température sur le transport des chlorures dans les matériaux cimentaires”, Thèse de Doctorat, Institut National des Sciences Appliquées (INSA) Toulouse, 2006.

- [27] Y. Tong, H. Tu et L. Fei, “Comparaison between the hydration processes of tricalcium silicate and beta-dicalcium silicate”, *Cement and Concrete Research*, n° 121, pp. 509-514, 1991.
- [28] J. Bensted , P. Barnes , “ Structure and Performance of Cements”, 2nd Edition, Taylor & Francis e-Library, 2008.
- [29] I. Odler, “Hydration, Setting and Hardening of Portland Cement”, *Lea's Chemistry of Cement and Concrete*. 4th Edition, ed. HEWLETT P.C., Arnold, London, England. 1998.
- [30] P-C AÏTCIN, “Binders for Durable and Sustainable Concrete”, 1st Edition, ed. Taylor & Francis, London (England) and New York (USA and Canada), 2008.
- [31] V.S. Ramachandran, V.M. Malhotra, C. Jolicoeur, N.Spiratos , “Superplasticizers : properties and applications in concrete”. CANMET, 404 pages, 1998.
- [32] M. R. Rixom, N. P. Mailvaganam., “Chemical admixture for concrete”. E. & F. N. Spon Ltd, New York, U.S.A., 1986.
- [33] F. Perche, “Adsorption de polycarboxylates et de lignosulfonates sur poudre modèle de ciments”. Thèse de Doctorat, École Polytechnique Fédérale de Lausanne, 2004.
- [34] C.M. Hirsch, “Untersuchungen zur Wechselwirkung zwischen polymeren Fliessmitteln und Zementen bzw. Mineralphasen der frühen Zementhydratation”. Thèse de Doctorat, Technischen Universität, München, 2005.
- [35] R.M. Edmeades, P.C. Hewlett, “Cement Admixtures. Dans : *Lea's Chemistry of Cement and Concrete*, Edition Arnold, Londres, Royaume-Uni, 1998.
- [36] V. Fernon, A. Vichot, N. Le Goanvic, P. Colombet, F. Corazza, U. Costa, “Interaction between Portland cement hydrates and polynaphthalene sulfonates”, *ACI Special Publication*. (173) 225–248. 1997
- [37] R.J. Flatt, Y.F. Houst, “A simplified view on chemical effects perturbing the action of superplasticizers”, *Cement and Concrete Research*. (31) 1169–1176. 2001
- [38] W. Prince, M. Edwards-Lajnef, P.-C. Aitcin, “ Interaction between ettringite and a polynaphthalene sulfonate superplasticizer in a cementitious paste”, *Cement and Concrete Research*. (32) 79–85. 2002.
- [39] Y. Nakajima, K. Yamada, “The effect of the kind of calcium sulfate in cements on the dispersing ability of poly β -naphthalene sulfonate condensate superplasticizer”, *Cement and Concrete Research*. (34) 839–844, 2004.
- [40] N. Edwige, “Compatibilités et incompatibilités liants cimentaires/superplastifiants ”, Thèse de Doctorat, Université de Luxembourg, France, 2010.

- [41] R. Ixom, N. Mailvaganam, “Chemical Admixtures for Concrete”, E & FN Spon, Londres, Royaume-Uni, 1999.
- [42] L. Seiler, “Synthèse de copolymers d’architecture contrôlée à motif acide phosphonique. Etude de leurs propriétés superplastifiants dans des pâtes cimentaires”, Thèse de Doctorat, Université de Toulouse III, France, 2017.
- [43] M.Y.A. Mollah, W. Yu, R. Schennach and D.L. Cocks, “A Fourier transform infrared spectroscopic investigation of the early hydration of Portland cement and the influence of sodium lignosulfonate”, *Cem Concr Res* 30, pp. 267–273, 2000.
- [44] A. M. Kjeldsen, R. J. Flatt, and L. Bergström, “Relating the molecular structure of comb-type superplasticizers to the compression rheology of MgO suspensions” *Cem. Concr. Res.*, vol. 36, pp. 1231–1239, 2006.
- [45] A. Pierre, “Rhéologie de suspensions concentrées de sulfate de calcium”, Thèse de doctorat, Université de Rennes, 2013.
- [46] C.M. Hirsch, “Untersuchungen zur Wechselwirkung zwischen polymeren Fließmitteln und Zementen bzw. Mineralphasen der frühen Zementhydratation”, Technische Universität, München, 2005.
- [47] J. Plank, D. Stephan, C.M. Hirsch. “Bauchemie. Dans : Winnacker/Küchler : Chemische Technik – Prozesse und Produkte”. Wiley – VCH, Weinheim, pp. 1-168, 2004.
- [48] L. Zhang, Q. Lu, Z. Xu, Q. Liu, H. Zeng, “Effect of polycarboxylate ether comb-type polymer on viscosity and interfacial properties of kaolinite clay suspensions”, *J. Colloid Interface Sci*, 378, 222–231, 2012.
- [49] K. Yoshioka, E. Sakai, M. Daimon, A. Kitahara, “Role of Steric Hindrance in the Performance of Superplasticizers for Concrete”, *J. Am. Ceram. Soc*, 80, 2667–2671, 1997.
- [50] S. Sha, M. Wang, C. Shi, Y. Xiao, “Influence of the structures of polycarboxylate superplasticizer on its performance in cement-based materials-A review”. *Constr. Build. Mater.*, 233 (2020) 117257.
- [51] B. Ma, H. Qi, H. Tan, Y. Su, X. Li, X. Liu, C. Li, T. Zhang, “Effect of aliphatic-based superplasticizer on rheological performance of cement paste plasticized by polycarboxylate superplasticizer”. *Constr. Build. Mater.*, 233 (2020) 117181.
- [52] H. Yang, J. Plank, Z. Sun, “Investigation on the optimal chemical structure of methacrylate ester based polycarboxylate superplasticizers to be used as cement grinding aid under laboratory conditions: Effect of anionicity, side chain length and dosage on grinding

efficiency, mortar workability and strength development”. *Constr. Build. Mater.*, 224 (2019) 1018-1025.

[53] X. Wang, Y. Yang, X. Shu, Q. Ran, J. Liu, “Effects of polycarboxylate architecture on flow behaviour of cement paste”. *Advances in Cement Research*, 33(2) (2021) 49-58.

[54] K. Kai, Y. Heng, W. Yingbin, “Effect of chemical structure on dispersity of polycarboxylate superplasticiser in cement paste”. *Advances in Cement Research*, 32(10) (2020) 456-464.

[55] M. Ezzat, X. Xu, K. El Cheikh, K. Lesage, R. Hoogenboom, G. De Schutter, “Structure-property relationships for polycarboxylate ether superplasticizers by means of RAFT polymerization”. *J. Colloid Interface Sci.*, 553 (2019) 788-797.

[56] T. Conte, J. Plank, “Impact of molecular structure and composition of polycarboxylate comb polymers on the flow properties of alkali-activated slag”. *Cem. Concr. Res.*, 116 (2019) 95-101.

[57] C.B. Cheah, L.L. Tiong, E.P. Ng, C.W. Oo, “The engineering performance of concrete containing high volume of ground granulated blast furnace slag and pulverized fly ash with polycarboxylate-based superplasticizer”. *Constr. Build. Mater.*, 202 (2019) 909-921.

[58] L. Ferrari, J. Kaufmann, F. Winnefeld, J. Plank, “Multi-method approach to study influence of superplasticizers on cement suspensions”. *Cem. Concr. Res.*, 41(10) (2011) 1058-1066.

[59] F.-r. Kong, L.-s. Pan, C.-m. Wang, D.-l. Zhang, N. Xu, “Effects of polycarboxylate superplasticizers with different molecular structure on the hydration behavior of cement paste”. *Constr. Build. Mater.*, 105 (2; polycarboxymethyl- β -cyclodextrin superplasticizer,” *Cement and Concrete Research*, vol. 42, no. 10, pp. 1356–1361, 2012.

[60] M. Liebscher, A. Lange, C. Schröfl, R. Fuge, V. Mechtcherine, J. Plank, A. Leonhardt, “Impact of the molecular architecture of polycarboxylate superplasticizers on the dispersion of multi-walled carbon nanotubes in aqueous phase”. *Journal of Materials Science*, 52(4) (2017) 2296-2307.

[61] J.-Y. Shin, J.-S. Hong, J.-K. Suh, and Y.-S. Lee, “Effects of polycarboxylate-type superplasticizer on fluidity and hydration behavior of cement paste,” *Korean Journal of Chemical Engineering*, vol. 25, no. 6, pp. 1553–1561, 2008.

[62] K. Yamada, “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.

- [63] A. Zingg, F. Winnefeld, L. Holzer, J. Pakusch, S. Becker, R. Figi, and L. Gauckler, “Interaction of polycarboxylate-based superplasticizers with cements containing different C3A amounts,” *Cement and Concrete Composites*, vol. 31, no. 3, pp. 153–162, 2009.
- [64] C. Li, N. Feng, Y. Li, and R. Chen, “Effects of polyethylene oxide chains on the performance of polycarboxylate-type water-reducers,” *Cement and Concrete Research*, vol. 35, no. 5, pp. 867–873, 2005.
- [65] K. Yamada, “Effects of the chemical structure on the properties of polycarboxylate-type superplasticizer,” *Cement and Concrete Research*, vol. 30, no. 2, pp. 197–207, Feb. 2000.
- [66] C. Li, N. Feng, Y. Li, and R. Chen, “Effects of polyethylene oxide chains on the performance of polycarboxylate-type water-reducers,” *Cement and Concrete Research*, vol. 35, no. 5, pp. 867–873, 2005.
- [67] S. Lv, R. Gao, Q. Cao, D. Li, and J. Duan, “Preparation and characterization of polycarboxymethyl- β -cyclodextrin superplasticizer,” *Cement and Concrete Research*, vol. 42, no. 10, pp. 1356–1361, 2012.
- [68] G. Duan, G. Huang, A. Li, Y. Zhu, and Y. Gong, “A study of supermolecular polarization of comb-like polycarboxylate admixtures synthesized with polyoxyethylene macromolecules,” *Journal of Molecular Liquids*, vol. 174, no. null, pp. 129–134, 2012.
- [69] W. Fan, F. Stoffelbach, J. Rieger, L. Regnaud, A. Vichot, B. Bresson, and N. Lequeux, “A new class of organosilane-modified polycarboxylate superplasticizers with low sulfate sensitivity,” *Cement and Concrete Research*, vol. 42, no. 1, pp. 166–172, 2012.
- [70] H.-Y. Cho and J.-M. Suh, “Effects of the synthetic conditions of poly{carboxylate-g-(ethylene glycol) methyl ether} on the dispersibility in cement paste”, *Cement and Concrete Research*, vol. 35, no. 5, pp. 891–899, 2005.
- [71] Q. Ran, P. Somasundaran, C. Miao, J. Liu, S. Wu, and J. Shen, “Effect of the length of the side chains of comb-like copolymer dispersants on dispersion and rheological properties of concentrated cement suspensions”, *Journal of colloid and interface science*, vol. 336, no. 2, pp. 624–33, 2009.
- [72] S. Pourchet, S. Liautaud, D. Rinaldi, and I. Pochard, “Effect of the repartition of the PEG side chains on the adsorption and dispersion behaviors of PCP in presence of sulfate,” *Cement and Concrete Research*, vol. 42, no. 2, pp. 431–439, Feb. 2012.
- [73] F. Winnefeld, S. Becker, J. Pakusch, and T. Gotz, “Effects of the molecular architecture of comb-shaped superplasticizers on their performance in cementitious systems”, *Cement and Concrete Composites*, vol. 29, no. 4, pp. 251–262, Apr. 2007.
- [74] B. Felekoglu and H. Sarikahya, “Effect of chemical structure of polycarboxylate-based

superplasticizers on workability retention of self-compacting concrete”, *Construction and Building Materials*, vol. 22, no. 9, pp. 1972–1980, 2008.

[75] A. Zingg, F. Winnefeld, L. Holzer, J. Pakusch, S. Becker, and L. Gauckler, “Adsorption of polyelectrolytes and its influence on the rheology, zeta potential, and microstructure of various cement and hydrate phases”, *Journal of colloid and interface science*, vol. 323, no. 2, pp. 301–12, 2008.

[76] Marie-Hélène NOEL, “Ciment à Comportement Rhéologique Ajustable”, Thèse de Doctorat, Université Pierre et Marie Curie, Paris, 2009.

[77] W. Fan, N. Lequeux, F. Stoffelbach, J. Rieger, L. Regnaud, and A. Vichot, “synthesis and application of polycarboxylate-based superplasticizers modified by bis-phosphonate groups” in *Ninth ACI International Conference on Superplasticizers and Other Chemical Admixtures*, 2012, p. supplementary paper 142–157.

[78] M.Y. a. Mollah, W.J. Adams, R. Schennach, D.L. Cocke, “A review of cement - superplasticizer interactions and their models”, *Adv. Cem. Res.*, 2000 , 12, 153–161.

[79] M. Neuville, “Les Fluidifiants Du Plâtre”, Université de Noce-Sophia Antipolis, 2007

[80] Q. Ran, H. Zhao, X. Shu, Q. Zhang, Y. Yang, J. Liu, S. Wu, *Comput. Mater. Sci.*, 2015 , 109,90–96.

[81] A. Zingg, “Cement-Superplasticizer Interaction: Link between Macroscopic Phenomena and Microstructural Data of the Early Cement Hydration”, Swiss Federal Institute of Technology Zurich, 2008.

[82] J. Plank and C. Hirsch, “Impact of zeta potential of early cement hydration phases on superplasticizer adsorption”, *Cem. Concr. Res.*, vol. 37, no. 4, pp. 537–542, 2007.

[83] Y. Elakneswaran, “Electrokinetic potential of hydrated cement in relation to adsorption of chlorides”, *Cement and Concrete Research*, vol. 39, pp. 340–344, 2009.

[84] K. Yoshioka, “Adsorption characteristics of superplasticizers on cement component minerals”, *Cement and Concrete Research*, vol. 32, no. 10, pp. 1507–1513, 2002.

[85] G.H. Tattersall, P.F.G. Banfill, “The rheology of fresh concrete”, Pitman Advanced Publishing Program, 1983.

[86] A. Benchaabane, “Etude du comportement rhéologique de mélanges argiles - polymères. Effets d l'ajout de polymères”, thèse de doctorat, Université Louis Pasteur, Strasbourg, 2006.

[87] Coussot P.,Grossiard J., “Comprendre la rhéologie, de la circulation du sang à la prise du béton”, EDP Science, 2002.

[88] P. Coussot, “Rheometry of pastes, suspensions, and granular materials: applications in industry and environment”, John Wiley & Sons, 2005.

- [89] F. De Larrard, C. Ferraris, T. Sedran, “Fresh concrete: a Herschel-Bulkley material”, *Materials and Structures*. 31 (1998) 494–498.
- [90] A. Tramaux, “Synthèse de nouveaux superplastifiants phosphonés et évaluation de leur efficacité sur des suspensions de carbonate de calcium”, Thèse de doctorat, Unité de recherche du Centre des Matériaux des Mines d’Alès, France 2018.
- [91] Mujumdar, “Transient phenomena in thixotropic systems”, *Journal of Non-Newtonian Fluid Mechanics*, 102, 157-178, 2002.
- [92] N. Roussel, “The origins of thixotropy of fresh cement pastes”, *Cement and Concrete Research* (42) 148–157, 2012.
- [93] Mahaut, “Comportement rhéologique de suspensions de particules non colloïdales plongées dans des fluides à seuil ”, Thèse d’Etat de l’université de Paris-Est, (2009).
- [94] N. Roussel, “Understanding the rheology of concrete”, *Woodhead Publishing Series in Civil and Structural Engineering*. 2012.
- [95] F. Curcio, B. A. DeAngelis, “Dilatant Behavior of Superplasticized Cement Pastes Containing Metakaolin 1”, *Cement and Concrete Research* 28(5): 629-634, 1998.
- [96] N. Roussel, R. Le Roy, “The Marsh cone: a test or a rheological apparatus?”, *Cement and Concrete Research* 35(5): 823-830, 2005.
- [97] T. H Phan, “Influence of organic admixtures on the rheological behaviour of cement pastes”, *Cement and Concrete Research* 36(10): 1807-1813, 2006.
- [98] V.H. Nguyen, “Comportement rhéologique et écoulement au cône de Marsh des coulis cimentaires ”, thèse de doctorat, 2007.
- [99] H. A. Barnes, Q. D. Nguyen, “Rotating vane rheometry — a review”, *Journal of Non-Newtonian Fluid Mechanics*, 98:1–14. 2001.
- [100] A. W. Saak, H. M Jennings, S. P. Shah, “The influence of wall slip on yield stress and viscoelastic measurements of cement paste”, *Cement and Concrete Research*, 31 :205–212. 2001.
- [101] NF P 18-358, Adjuvants pour bétons, mortiers et coulis – Coulis courants d’injection pour précontrainte – Mesure de la fluidité et de la réduction d’eau, 1985.
- [102] NF P 18-507, Additions pour béton hydraulique – Besoin en eau, contrôle de la régularité – Méthode par mesure de la fluidité par écoulement « au cône de Marsh », 1992.
- [103] P.L. Domone , J. Jin, “Properties of mortar for self-compacting concrete ”, *International RILEM symposium on self-compacting concrete* , Stockholm, p. 109-120, 1999.
- [104] C.F. Ferraris, F. De Larrard, “Testing and modelling of fresh concrete rheology”, *NISTIR 6094*, Gaithersburg, Maryland, 1998.

- [105] V. H. Nguyen, S. Rémond, J. L. Gallias, J. P. Bigas, P. Muller, “Flow of Herschel–Bulkley fluids through the Marsh cone”, *Journal of Non Newtonian Fluid Mechanics*, p. 128-134, 2006.
- [106] M. T. Balhoff, L. W. Lake, et P. M. Bommer, “Rheological and yieldstress measurements of non-Newtonian fluids using a Marsh Funnel”, *Cement and Concrete Research*, p. 393-402, 2011. [95] N. Roussel, “Steady state flow of cement suspensions: A micromechanical state of the art”, *Cement and Concrete Research*, 40 (77–84), 2010.
- [107] N. Roussel, “Steady state flow of cement suspensions: A micromechanical state of the art”, *Cement and Concrete Research*, 40 (77–84), 2010.
- [108] T. Davidenko, “Hydratation D’un Système Cimentaire Binaire Contenant Des Cendres Volantes De Biomasse”, Thèse De Doctorat, Université Sherbrooke (Québec) Canada, 2015.
- [109] P. F. G. Banfill, “Additivity effects in the rheology of fresh concrete containing water-reducing admixtures”, *Construction and Building Materials* 25(6): 2955-2960, 2011.
- [110] Norme, “NA 442 : Ciments : composition, spécification et critères de conformité des ciments courants ”, 2013.
- [111] Norme, “NF EN 197-1 : Ciment - Partie 1 : composition, spécifications et critères de conformité des ciments courants”, Avril 2012.
- [112] C. Autier, “Etude de l’adjuvantation de pâtes cimentaires par différents polycarboxylates : la mésostructure : un lien entre interactions organo-minérales et propriétés macroscopiques”, Thèse de Doctorat, Université de Montpellier II, 2013.
- [113] Norme, “NF EN 1008 : Eau de gâchage pour bétons - Spécifications d’échantillonnage, d’essais et d’évaluation de l’aptitude à l’emploi, y compris les eaux des processus de l’industrie du béton, telle que l’eau de gâchage pour béton ”, Juillet 2003.
- [114] R. Qianping, L. Jinzhi, Y. Yong, S. Xin Shu; Z. Jiangang , M. Yonglin, “Effect of Molecular Weight of Polycarboxylate Superplasticizer on Its Dispersion, Adsorption, and Hydration of a Cementitious System ”, *J. Mater. Civ. Eng.*, 2016, 28(5): 04015184
- [115] L. Picton, D. Le Cerf, “Chromatographie d’exclusion stérique multi-détection. Détermination des grandeurs macromoléculaires”, *L’actualité Chimique*, octobre-novembre 2017 - n° 422-423
- [116] A. Hallal, E.H. Kadri , K. Ezziane , A. Kadri H. Khelafi, “Combined effect of mineral admixtures with superplasticizers on the fluidity of the blended cement paste”, *Construction and Building Materials* 1418–1423, 2010.
- [117] M. Adjoudj, “ Effet des additions minérales et organiques sur le comportement rhéologique du béton ” ; Thèse de doctorat, Université de Chlef ,2015.

- [118] SMLS : “static multiple light scattering”, technologie de mesure de l’appareil Turbiscan de la société Formulaction.
- [119] R. Abile, A. Russo, C. Limone, F. Montagnaro, “Impact of the charge density on the behaviour of polycarboxylate ethers as cement dispersants”, *Constr. Build. Mater*, 47-490, 2018.
- [120] A.T. Noaman, M.S. Abed, A.A. Abdul Hamead, “Production of polycarboxylate-ether superplasticizer (PCE) coated sand with modified hardened properties in cement mortar”, *Constr Build Mater*, 118442, 2020.
- [121] R. Magarotto, I. Torresan, N. Zeminian, “Influence of the molecular weight of polycarboxylate ether superplasticizers on the rheological properties of fresh cement pastes, mortar and concrete”, *Proc., 11th Int. Congress on the Chemistry of Cement (ICCC)*, South Africa Cement and Concrete Institute, Durban, 514–526, 2003.
- [122] Q. Liu, J. Yang, Y. Shu, X. Zhang, J. Mao, “Effect of molecular weight of polycarboxylate superplasticizer on its dispersion, adsorption, and hydration of a cementitious system”, *J. Mater. Civ. Eng.* 28(5), 04015184, 2015.
- [123] X. Peng, C Yi, X. Qiu, Y. Deng, “Effect of molecular weight of polycarboxylate-type superplasticizer on the rheological properties of cement pastes”, *Polym. Polym Compos*, 20(8), 725–736, 2012.
- [124] F. Winnefeld, S. Becker, J. Pakusch, T. Götz, “Effects of the molecular architecture of comb-shaped superplasticizers on their performance in cementitious systems”, *Cem. Concr. Compos*, 29(4), 251–262, 2007.
- [125] J. Liu, Y. Yang, Q. Zhang, et al., “Effect of molecular weight of slow-release polycarboxylate superplasticizer on the properties of cementitious system”, *Adv. Cem. Res.* 30 (7) 285–292, 2018.
- [126] X. Peng, X. Li, Z. Li, “Evaluation of the dispersing properties of polycarboxylate type superplasticizers with different molecular weight in cement systems”, *J. Dispersion Sci. Technol*, 34 (9) 1265–1272, 2013.
- [127] F. Kong, L. Pan, C. Wang, et al., “Effects of polycarboxylate superplasticizers with different molecular structure on the hydration behavior of cement paste”, *Constr. Build. Mater.* 545–553, 2016.
- [128] L. Ferrari, J. Kaufmann, F. Winnefeld, et al., “Multi-method approach to study influence of superplasticizers on cement suspensions”, *Cem. Concr. Res.* 41 (10) 1058–1066, 2011.

- [129] F. Kong, L. Pan, C. Wang, et al (2016), “Effects of polycarboxylate superplasticizers with different molecular structure on the hydration behavior of cement paste”, *Constr. Build. Mater.* 105 545–553.
- [130] A. Papo, L. Piani, “**Effect of various superplasticizers on the rheological properties of Portland cement pastes**”, *Cem. Concr. Res.*, 34 , pp. 2097-2101, 2004.
- [131] M. Adjoudj, K. Ezziane, E.H. Kadri, T.T. Ngo, A. Kaci, “**Evaluation of rheological parameters of mortar containing various amounts of mineral addition with polycarboxylate superplasticizer**”, *Constr. Build. Mater.*, 70 , pp. 549-559, 2014.
- [132] M. Alonso, M. Palacios, F. Puertas, “Compatibility between polycarboxylate-based admixtures and blended-cement pastes.” *Cem. Concr. Compos.*, Vol. 35, No. 1, pp. 151-162, 2013.
- [133] Yan He, Xiong Zhang, Tao Ji, and Liangliang Shui, “Effect of Carboxylic Density on Sulfate Sensitivity of Polycarboxylate Superplasticizers”, *KSCE Journal of Civil Engineering* 23(12):5163-5172, 2019.
- [134] J. Plank, B. Sachsenhauser, “Impact of molecular structure on zeta potential and adsorbed conformation of α -allyl- ω -methoxypolyethylene glycol-maleic anhydride superplasticizers”, *Journal of Advanced Concrete Technology*, 2: 233–239, 2006.
- [135] hanshan Qian , Yan Yao, Ziming Wang, Suping Cui , Xiao Liu , Haidong Jiang , Zhaolai Guo, Guanghong Lai , Qian Xu , Jianan Guan, “Synthesis, characterization and working mechanism of a novel polycarboxylate superplasticizer for concrete possessing reduced viscosity”, *Construction and Building Materials*, 169 452–461, 2018.
- [136] W. Prince, M. Espagne, P.C. Aïtcin, « Ettringite formation: A crucial step in cement superplasticizer compatibility ». *Cem. Concr. Res.*, 33(5) 635-641, 2003.
- [137] P.-C. NKINAMUBANZI, P.-C. AÏTCIN, “CEMENT AND SUPERPLASTICIZER COMBINATIONS: COMPATIBILITY AND ROBUSTNESS”. *CEMENT, CONCRETE AND AGGREGATES*, 26(2)102-109. 2004.
- [138] D. MARCHON, P. JUILLAND, E. GALLUCCI, L. FRUNZ, R.J. FLATT, “MOLECULAR AND SUBMOLECULAR SCALE EFFECTS OF COMB-COPOLYMERS ON TRI-CALCIUM SILICATE REACTIVITY: TOWARD MOLECULAR DESIGN”. *J. AM. CERAM. SOC.*, 100(3) 817-841, 2017.
- [139] K. YAMADA, T. TAKAHASHI, S. HANEHARA, M. MATSUHISA, “EFFECTS OF THE CHEMICAL STRUCTURE ON THE PROPERTIES OF POLYCARBOXYLATE-TYPE SUPERPLASTICIZER”, *CEM. CONCR. RES.*, 30(2) 197-207, 2000.
- [140] GH. Kirby, JA. Lewis, “Comb polymer architecture effects on the rheological property evolution of concentrated cement suspensions”, *J Am Ceram Soc*; 87(9):1643–52, 2004.

- [141] O. BURGOS-MONTES, M. PALACIOS, P. RIVILLA, F. PUERTAS, “COMPATIBILITY BETWEEN SUPERPLASTICIZER ADMIXTURES AND CEMENTS WITH MINERAL ADDITIONS”. *CONSTR. BUILD. MATER.*, (31) 300-309, 2012.
- [142] J. Plank , Z. Dai , N. Zouaoui, D. Vlad, “Intercalation of Polycarboxylate superplasticizers into C3A hydrate phases. In: 8th CANMET/ACI” superplasticizers and other chemical admixtures in concrete, Sorrento, Italia; 2006.
- [143] A. Zingg, F. Winnefeld, L. Holzer, J. Pakusch, S. Becker, R. Figi, L. Gauckler, “Interaction of polycarboxylate-based superplasticizers with cements containing different C3A amounts”. *Cem. Concr. Compos.*, 31(3) 153-162, 2009.
- [144] M.M. Alonso, M. Palacios, F. Puertas, A.G. de la Torre, M.A.G. Aranda, “Effect of polycarboxylate admixture structure on cement paste rheology”. *Materiales de Construcción*, 57(286) 65-81, 2007.
- [145] F.M. R. Magarotto, N. Zeminian, “Influence of Sulfates Content in Cement on the Performances of Superplasticizers”, *ACI Symposium Publication*, (239) 215-230, 2006.
- [146] Y. He, X. Zhang, S. Liu, R.D. Hooton, T. Ji, Y. Kong, “Impacts of sulphates on rheological property and hydration performance of cement paste in the function of polycarboxylate superplasticizer”. *Constr. Build. Mater.*, (256)119428, 2020.
- [147] C. Schröfl, M. Gruber, J. Plank, “Preferential adsorption of polycarboxylate superplasticizers on cement and silica fume in ultra-high performance concrete (UHPC)”. *Cem. Concr. Res.*, 42(11)1401-1408, 2012.
- [148] M. Alonso, M. Palacios, F. Puertas, “Compatibility between polycarboxylate-based admixtures and blended-cement pastes”, *Cem. Concr. Compos.*, 35 (1) 151-162, 2013.
- [149] J. Goupy, L. Creighton, « Introduction aux plans d'expériences », Dunod .L'usine nouvelle, 2(10), 2006
- [150] Akers, D. Michael, “ Exploring, Analysing and Interpreting Data with Minitab 18” (1st ed.), United Kingdom, Compass Publishing. ISBN 978-1-912009-19-0, 2018.
- [151] Xin Shu, Qianping Ran , Jiaping Liu , Hongxia Zhao , Qian Zhang , Xiumei Wang , Yong Yang , Jinzhi Liu, “Tailoring the solution conformation of polycarboxylate superplasticizer toward the improvement of dispersing performance in cement paste”, *J. Dispersion Sci. Technol.*, (31) 790–798, 2010.
- [152] F.R. Kong, L.S. Pan, C.M. Wang, N. Xu, “Effects of polycarboxylate superplasticizers with different molecular structure on the hydration behavior of cement paste”. *Constr. Build. Mater.*, (105) 545–553, 2016.

[153] Y.R. Zhang, Y.R, X.M. Kong, Z.B. Lu, Z.C. Lu, S.S. Hou, “Effects of the charge characteristics of Polycarboxylate superplasticizers on the adsorption and the retardation in cement pastes”. *Cem. Concr. Res.*, (67) 184–196, 2015.

[154] H. Hommer,” Interaction of polycarboxylate ether with silica fume”; *Journal of the European Ceramic Society*, (29) 1847-1853, 2009.

Annexes

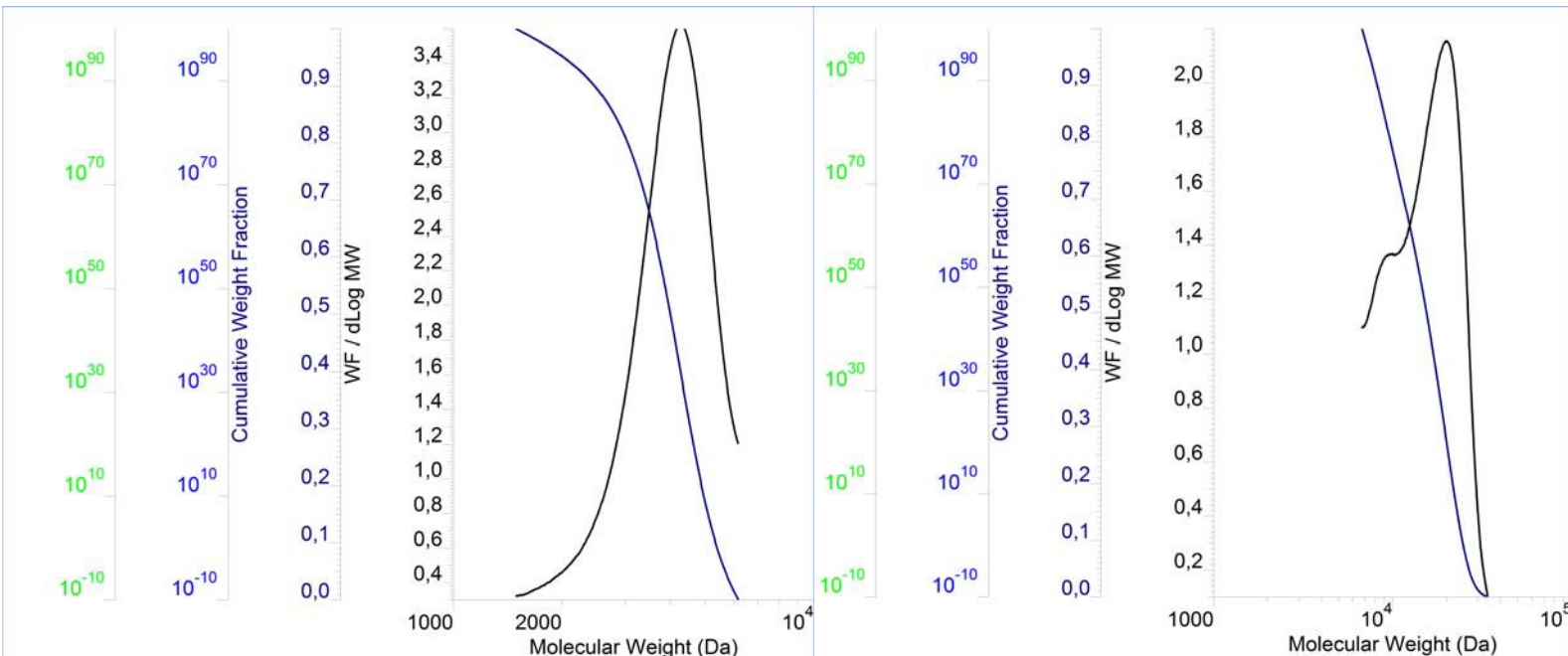
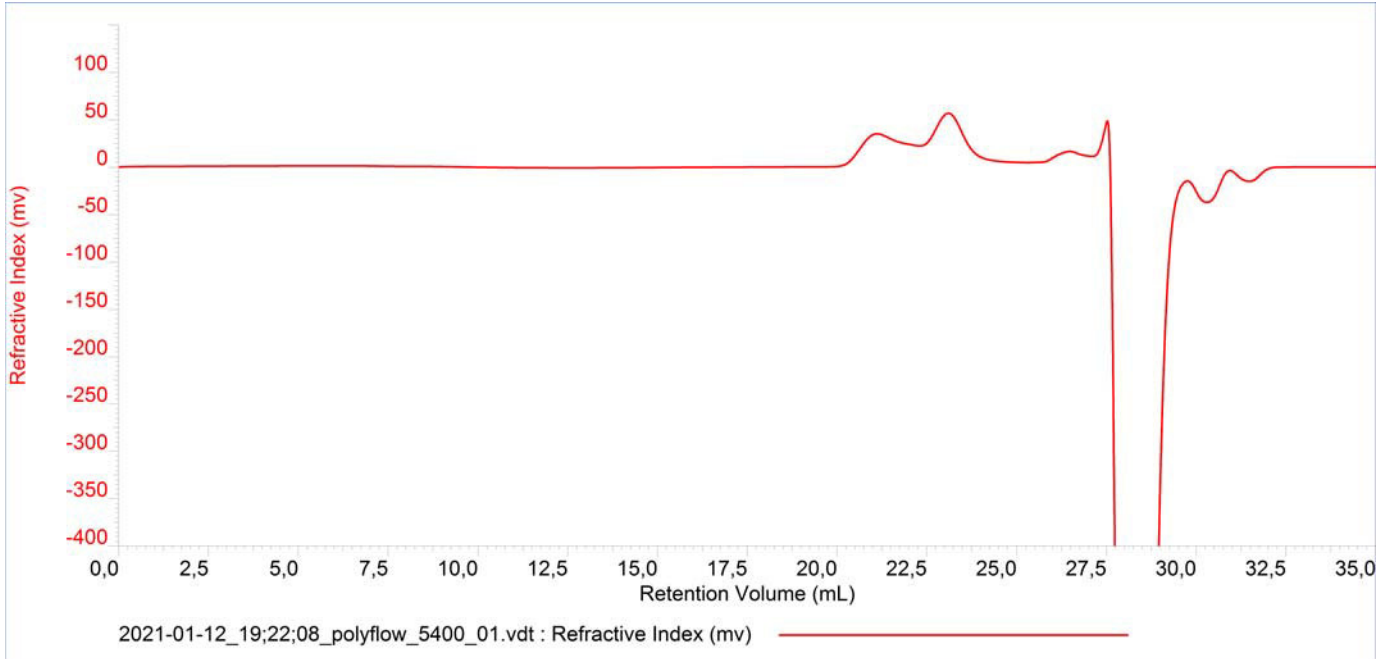
Rapport d'analyse

Chromatographie d'Exclusion Stérique Multi-Détection

Conditions analytiques

Acq. Date	Method		polyflow 5400			
Jan 12, 2021 - 19:22:08	CC-PS-13-01-2021-0003.vcm					
System	Column	Col Temp (C)	Solvent	Flow Rate (ml/min)	Inj Vol (ul)	
SEC THF	SDV	35.00	THF	1.0000	100.0	

Chromatogrammes



Résultats

Peak	Ret Vol (mL)	Mp (Da)	Mn (Da)	Mw (Da)	Mz (Da)	Mw/Mn	Wt Fr (Peak)
1	21.027	19 950	13 621	15 959	18 295	1.172	0.4944
2	23.070	4 274	3 610	3 952	4 235	1.095	0.5056
3	31.100	0	0	0	0	0.000	0.0000

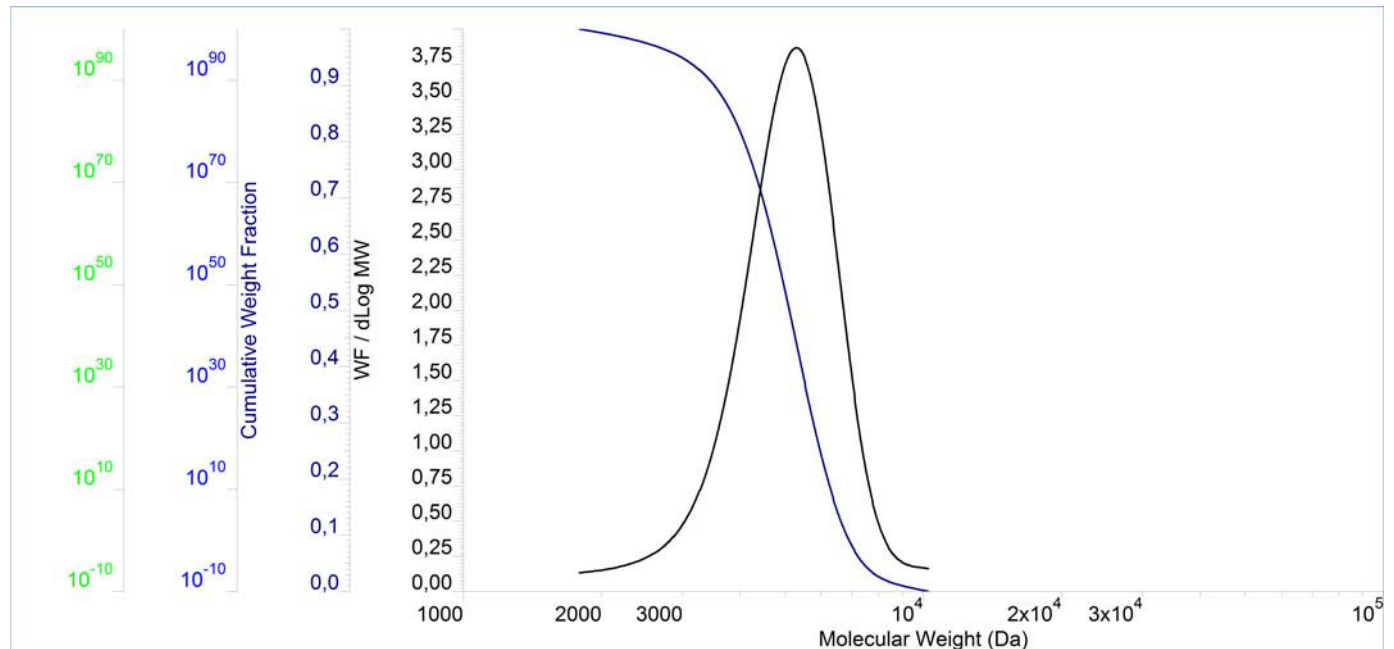
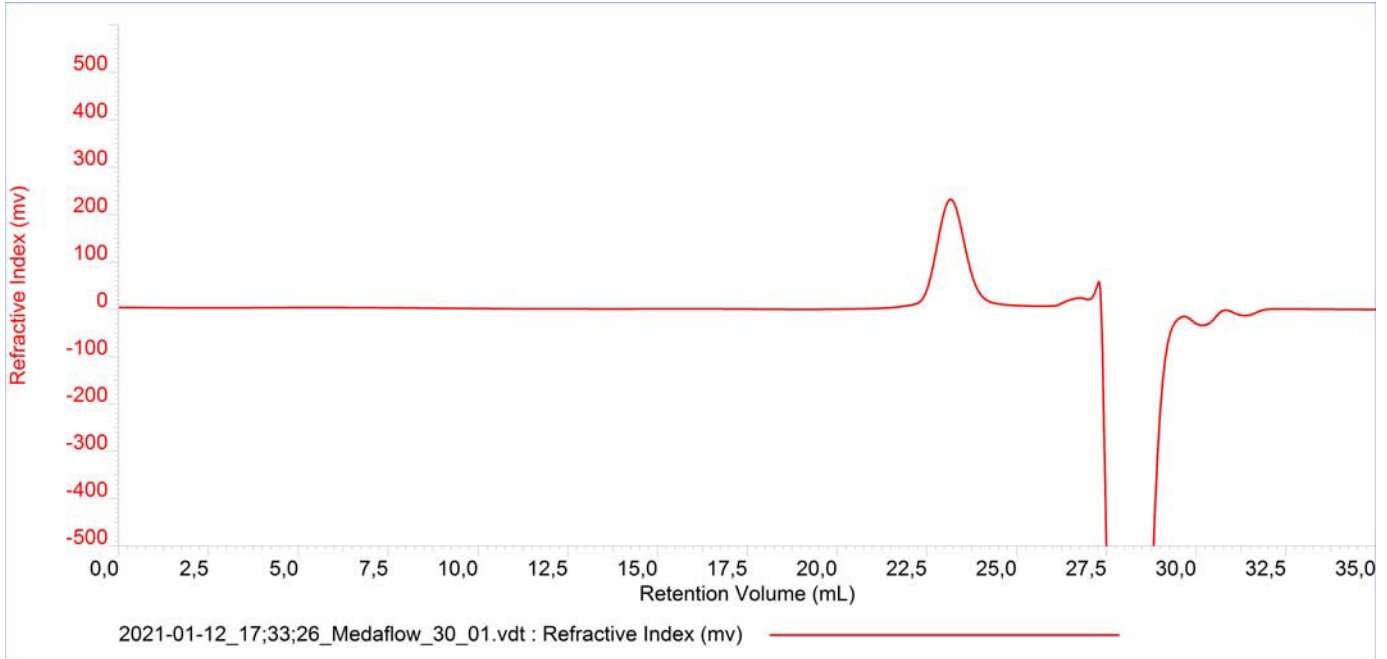
Rapport d'analyse

Chromatographie d'Exclusion Stérique Multi-Détection

Conditions analytiques

Acq. Date	Method		Medaflow 30			
Jan 12, 2021 - 17:33:26	CC-PS-13-01-2021-0003.vcm					
System	Column	Col Temp (C)	Solvent	Flow Rate (ml/min)	Inj Vol (ul)	
SEC THF	SDV	35.00	THF	1.0000	100.0	

Chromatogrammes



Résultats

Peak	Ret Vol (mL)	Mp (Da)	Mn (Da)	Mw (Da)	Mz (Da)	Mw/Mn	Wt Fr (Peak)
1	23.137	5 295	4 771	5 157	5 509	1.081	1.0000
2	31.563	0	0	0	0	0.000	0.0000

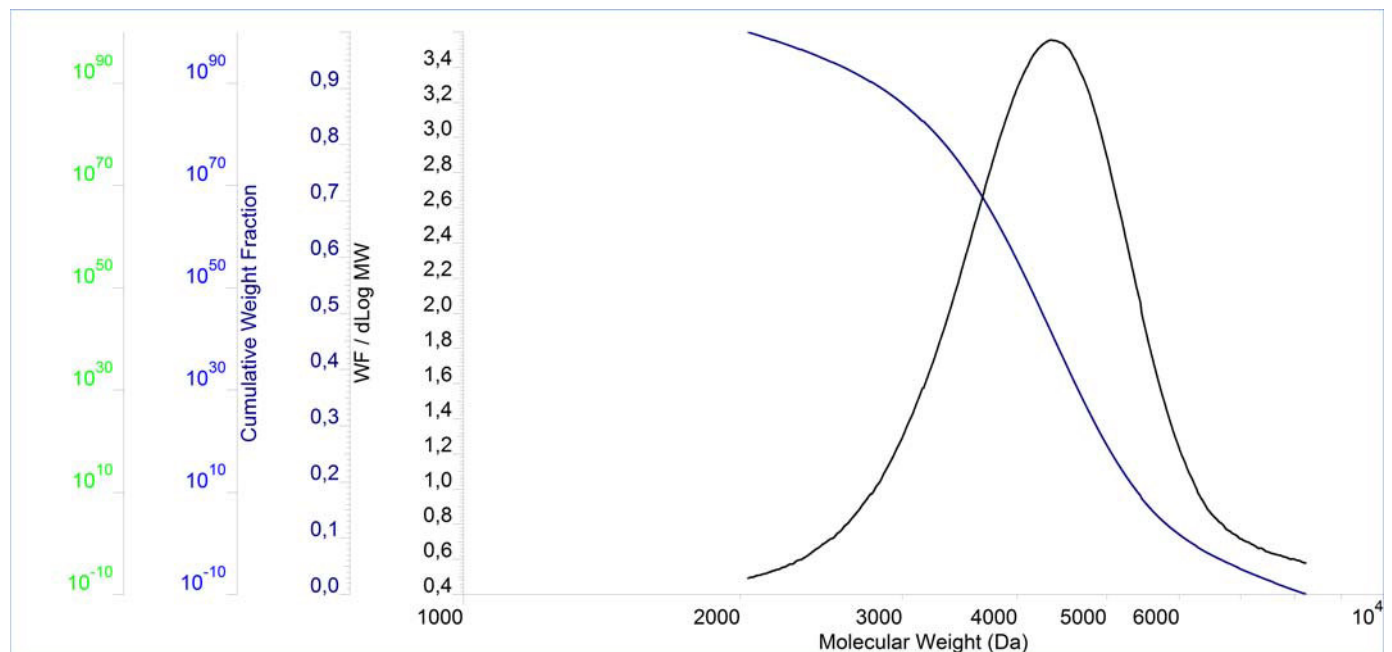
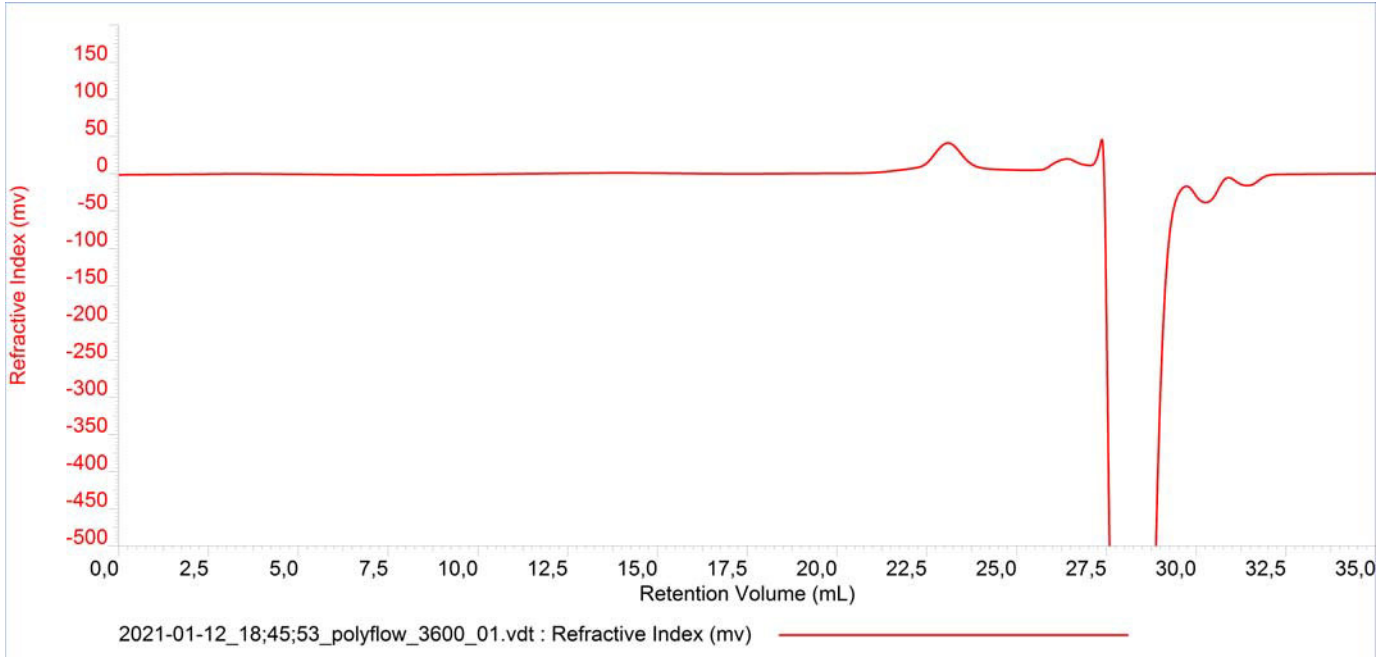
Rapport d'analyse

Chromatographie d'Exclusion Stérique Multi-Détection

Conditions analytiques

Acq. Date	Method		polyflow 3600			
Jan 12, 2021 - 18:45:53	CC-PS-13-01-2021-0003.vcm					
System	Column	Col Temp (C)	Solvent	Flow Rate (ml/min)	Inj Vol (ul)	
SEC THF	SDV	35.00	THF	1.0000	100.0	

Chromatogrammes



Résultats

Peak	Ret Vol (mL)	Mp (Da)	Mn (Da)	Mw (Da)	Mz (Da)	Mw/Mn	Wt Fr (Peak)
1	23.057	4 374	4 036	4 386	4 747	1.087	1.0000
2	31.120	0	0	0	0	0.000	0.0000

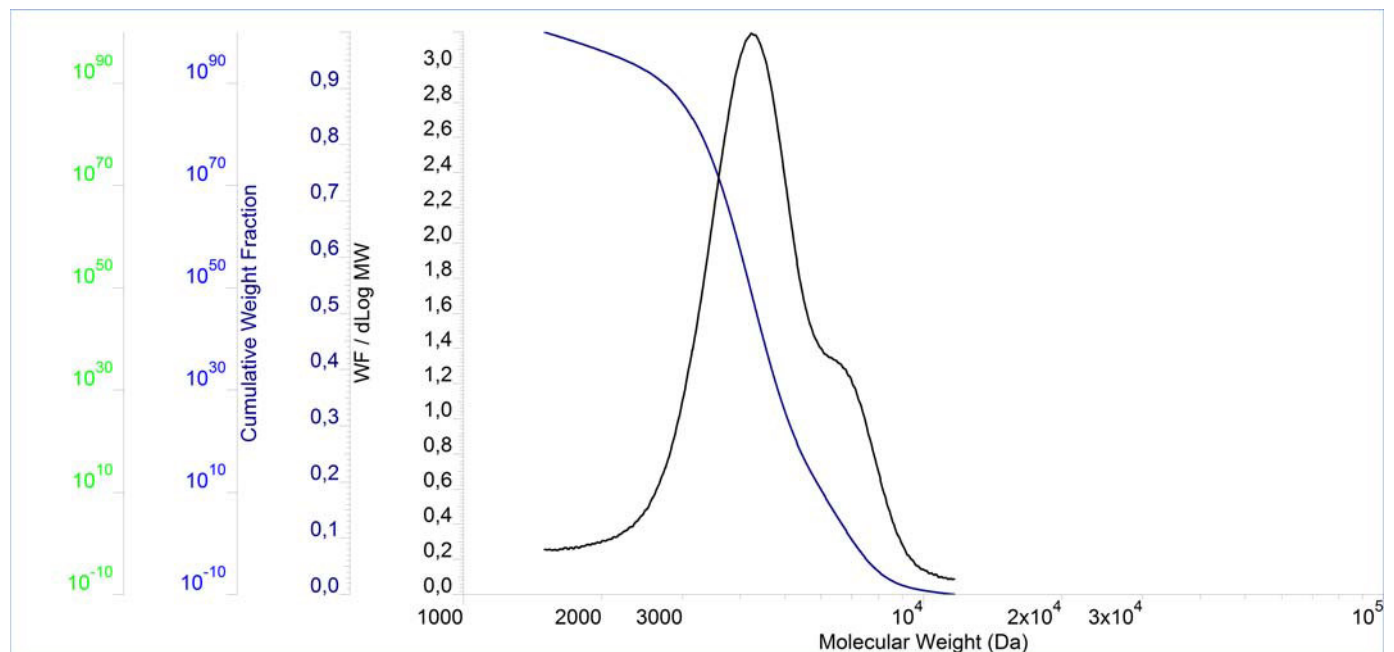
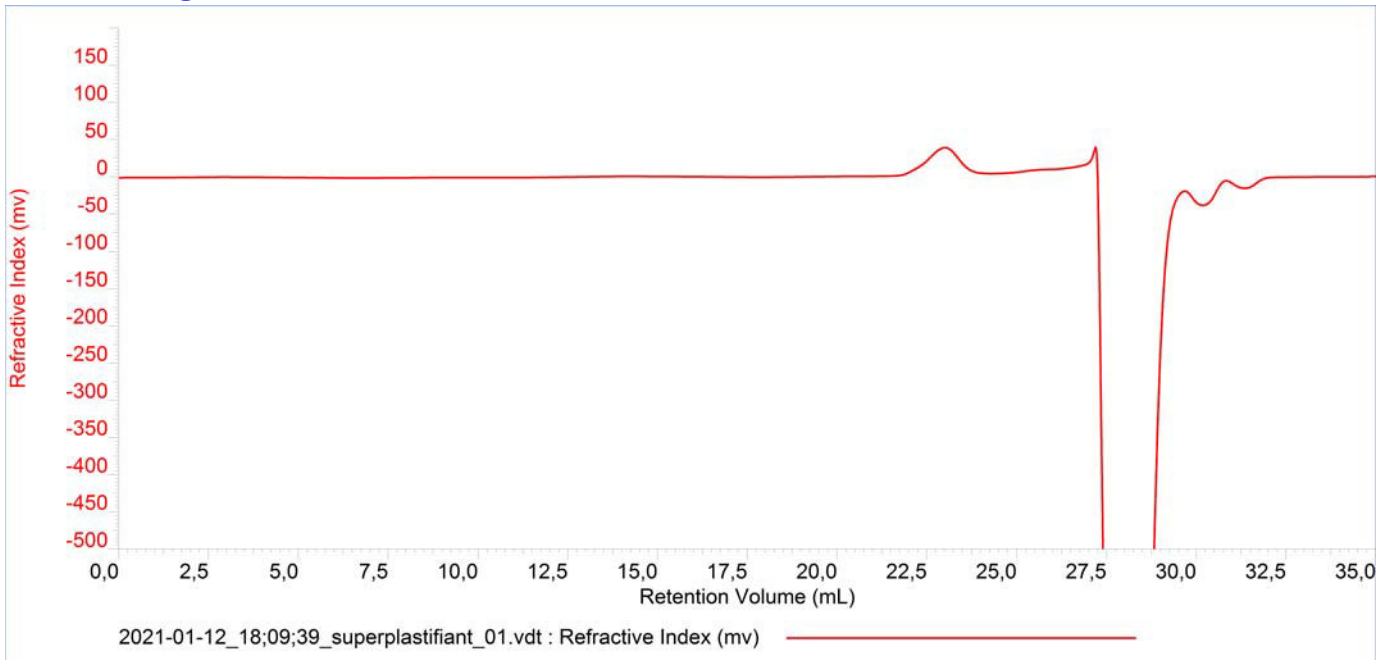
Rapport d'analyse

Chromatographie d'Exclusion Stérique Multi-Détection

Conditions analytiques

Acq. Date	Method		Asa Super HG 25			
Jan 12, 2021 - 18:09:39	CC-PS-13-01-2021-0003.vcm					
System	Column	Col Temp (C)	Solvent	Flow Rate (ml/min)	Inj Vol (ul)	
SEC THF	SDV	35.00	THF	1.0000	100.0	

Chromatogrammes



Résultats

Peak	Ret Vol (mL)	Mp (Da)	Mn (Da)	Mw (Da)	Mz (Da)	Mw/Mn	Wt Fr (Peak)
1	23.000	4 257	4 067	4 629	5 217	1.138	1.0000
2	30.997	0	0	0	0	0.000	0.0000



POLY FLOW®SR 5400

Super Plastifiant /Haut Réducteur d'eau de nouvelle génération pour bétons prêts à l'emploi.

Conforme à la Norme NF EN 934-2 Tab. 1et 2




Description

Le POLY FLOW®SR 5400 est un super plastifiant haut réducteur d'eau non chloré et prêt à l'emploi, à base de polycarboxylates modifiés, qui se présente sous la forme d'un liquide marron clair.

Domaines d'application :

Le POLY FLOW® SR 5400 permet d'obtenir un long maintien de rhéologie il est donc parfaitement adapté à l'industrie du BPE et à l'utilisation sur chantier.






Le POLY FLOW® SR 5400 permet la fabrication de :

-  Bétons plastiques à fluides.
-  Bétons pompés sur rapports E/C avec ou sans fumée de silice.
-  Bétons pompés sur longues distances.

Dans les bétons fluides, Le POLY FLOW® SR 5400 améliore la stabilité, limite les risques de ségrégation et rend la formule moins sensible aux variations d'eau et des constituants.

Caractères généraux :

Le POLY FLOW® SR 5400 est un super plastifiant d'eau qui confère au béton les propriétés suivantes :



-  Haute réduction d'eau
-  Maintien prolongé de la rhéologie
-  Robustesse vis-à-vis de la ségrégation
-  Bel aspect de parement au décoffrage.
-  Augmente la vitesse de développement des résistances initial du béton avec ou sans modification du temps de prise (accélérateur de durcissement)

Caractéristiques

Aspect

Liquide marron clair

Conditionnement

-  Fût de 220 kg
-  Conteneur perdu de 1100 kg

Stockage

Dans un local fermé, à l'abri de l'ensoleillement direct et du gel, entre 5 et 30 °C.
Le produit peut geler, mais, une fois dégelé lentement et réhomogénéisé, il retrouve ses qualités d'origine.



En cas de gel prolongé et intense, vérifier qu'il n'a pas été déstabilisé.

Conservation

12 mois dans son emballage d'origine intact

Données techniques

densité

1,07 ± 0,02

pH

5 ± 1

Teneur en inos CL

≤0,1%

Teneur en Na₂O éq

≤2,5%

Extrait sec

30 ± 1 %

Conditions d'application

Dosage

plage d'utilisation recommandée : 0.25 à 2.5% du poids de liant selon les performances recherchées

Dosage usuel du Le POLY FLOW® SR 5400 : 0.3 % à 1%

Mise en œuvre

Le POLY FLOW® SR 5400 est ajouté, soit, en même temps que l'eau de gâchage, soit en différé dans le béton préalablement mouillé avec une fraction de l'eau de gâchage.

Mentions légales

les propriétés énumérées sont seulement à titre de Conseils et ne constituent pas une garantie de performance .L'emploi des produits doit être adapté aux conditions spécifiques à chaque situation. Toutes nos fiches techniques sont mises à jour régulièrement, il est de la responsabilité de l'utilisateur d'obtenir la version la plus récente.



ASA SUPER HG 25

Super plastifiant / haut réducteur d'eau polyvalent pour béton prêts à l'emploi



Description

ASA SUPER HG 25 est un adjuvant liquide de la nouvelle génération, Permet la fabrication des bétons plastiques à autoplaçants transportés sur de longues distances et pompés.

Caractéristiques

Aspect	Liquide
Couleur	Jaunâtre
Densité	1.06g/cm ³ +/-0.02
Ph	6,0 +/- 1
Teneur en chlorures	<0,1%
Na2O eq	<2%

Domaine d'application

ASA SUPER HG 25 est un super plastifiant puissant qui confère aux bétons les propriétés suivantes :

- Longue rhéologie (>2h 30min)
- Robustesse à la ségrégation
- Qualité de parement.

Propriétés & avantages

L'excellent effet de dispersion permet de conserver une maniabilité très plastique ou fluide pendant plus de 2 heures avec un faible rapport eau/ciment et sans effet de retard de prise.

Augmente :

- Les résistances mécaniques à jeune âge et à long terme
- Le module d'élasticité
- L'adhérence sur les aciers
- La résistance à la carbonatation
- L'imperméabilité
- La résistance aux agressions atmosphériques
- La qualité des parements et de la texture du béton

Diminue :

- La vibration
- Le retrait
- Le risque de fissuration
- Le fluage

Mode d'emploi

ASA SUPER HG 25 est doit être incorporé isolément.

L'effet optimal est obtenu par incorporation du produit dans le béton en différé, c'est-à-dire après l'addition de 70 % de l'eau de gâchage dans le malaxeur.

Toutefois, il est possible d'incorporer **ASA SUPER HG 25** dans l'eau de gâchage.

Ne doit jamais mélangé **ASA SUPER HG 25** avec des produits à base de poly naphtalène.

Plage Normal d'utilisation

0,3 à 2.0 % du poids du ciment

Recommandation

En cas de gel, réchauffer le produit jusqu'à une température proche de +30°C et agiter mécaniquement

Conditionnement

Container de 1000 kg, fût de 200kg

Stockage

ASA SUPER HG 25 doit être stocké à l'abri du soleil et protégé des températures extrêmes. La durée de conservation est de 1 an lorsque il est stocké comme ci-dessus.



ADDITIF SOLUTIONS ALGERIA

ASA SUPER HG 25

Super plastifiant / haut réducteur d'eau polyvalent pour béton prêts à l'emploi



Contact :

Additif Solutions Algeria

📍 Centre-ville Hamadi SEC 05 Ilot 228
BOUMERDES

☎ +213 770 73 66 61

✉ K.driche@asa-dz.com

🌐 www.asa-dz.com

Laboratoire :

✉ Laboratoire@asa-dz.com

Les propriétés énumérées sont seulement à titre de conseils et ne constituent pas une garantie de performance. L'emploi des produits doit être adapté aux conditions spécifiques à chaque situation. Toutes nos fiches techniques sont mises à jour régulièrement, il est de la responsabilité de l'utilisateur d'obtenir la version la plus récente.

MEDAPLAST HP

Conforme à la norme NFP 18-502

Ajout à base de micro silice

Description

Le **MEDAPLAST HP** est un ajout en poudre pour confection de bétons à hautes performances (BHP). Il permet :

- D'obtenir des bétons durables à résistances mécaniques élevées
- D'obtenir des bétons résistants aux agressions chimiques et atmosphériques

Domaines D'application

- Bétons à hautes performances
- Autoroutes, pistes d'aéroport
- Ouvrages d'art, ouvrages hydrauliques
- Bétons très sollicités
- Bétons soumis aux impacts et aux chocs
- Bétons soumis à des milieux agressifs
- Sols industriels
- Silos

Propriétés :

Grâce à ses propriétés le **MEDAPLAST HP** permet :

Sur béton frais :

- Améliorer la cohésion
- Éviter le ressuage et la ségrégation

Sur béton durci :

- Augmenter les résistances mécaniques
- Obtenir des bétons possédant une excellente imperméabilité
- Augmenter la résistance à l'érosion et à l'abrasion
- Obtenir des bétons résistants aux agressions chimiques

- Augmenter la durabilité du béton

L'ajout d'un super plastifiant est recommandé (**MEDAPLAST SP, SP40**) afin d'améliorer la fluidité du béton et de diminuer le rapport **E/C**. Le béton obtenu, une fois appliqué, ne présente aucun ressuage.

Caractéristiques :

- Aspect Poudre
- Densité 0,5
- Densité absolu.....2.3 ± 0.1
- Composants :
 - SiO₂..... > 85(%)
 - SO₃ < 2,5 (%)
 - Cl⁻ < 0,2 (%)
- Surface spécifique..... > 15 (m²/gr)
- Humidité par étuve à 105°C< 1 (%)
- Taille des particules< 0,1 (microns)

Mode D'emploi

Le **MEDAPLAST HP** est mélangé à sec avec les composants du béton, avant l'ajout de l'eau de gâchage, pendant 1 minute au moins. Après ajout de l'eau de gâchage mélanger encore pendant 2 minutes au minimum.

Malaxer ensuite jusqu'à homogénéisation du béton.

Il est nécessaire de procéder à une cure de plusieurs jours du béton obtenu (**MEDACURE**) surtout par temps chaud ou en présence de vents.

Dosage:

Le dosage du **MEDAPLAST HP** varie de 5 à 10% du poids du ciment. Ce dosage dépend des performances recherchées.

Conditionnement Et Stockage :

Le **MEDAPLAST HP** est conditionné en sacs de **2 kg** et **25 kg**. Disponible aussi en Big bag.

Durée de conservation :

Une année dans son emballage d'origine, à l'abri du gel et de la chaleur.

Précaution D'emplois

Se référer à la fiche de données de sécurité disponible sur : www.granitex-dz.com

Les renseignements donnés dans cette notice sont basés sur notre connaissance et notre expérience à ce jour. Il est recommandée de procéder à des essais de convenance pour déterminer la fourchette d'utilisation tenant compte des conditions réelles de chantier.



Granl
فرائينتكس

Zone industrielle Oued Smar – BP85 Oued Smar – 16270 Alger

Tél : (213) 021 51 66 81 & 82

Fax : (213) 021 51 64 22 & 021 51 65 23

www.granitex.dz - E-mail: granitex@granitex.dz

