



# Journal of Materials and Engineering Structures

## Research Paper

### Influence des Superplastifiants à base d'Ether Polycarboxylique EPC sur les Propriétés Rhéologiques des Pâtes Cimentaires

Influence of Polycarboxylic Ether-based Superplasticizers (PCE) on the Rheological Properties of Cement Pastes

*A. Harichane, A. Benmounah*

*Unité de Recherche Matériaux, Procédés et Environnement, Université M'Hamed Bougara Boumerdes, Algérie.*

#### ARTICLE INFO

*Historique de l'article :*

Recu : 30 Novembre 2021

Révisé : 1<sup>er</sup> Septembre 2021

Accepté : 20 Septembre 2021

Mots clés:

Fluidité

Superplastifiant EPC

Cône de Marsh

Plan Factoriel

Keywords :

Fluidity

Superplasticizer PCE

Marsh Cone

Factorial Design

#### RESUME

La principale difficulté rencontrée dans la formulation des bétons autoplaçants (BAP) 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 l'adjuvant et le ciment utilisé. Le présent travail a pour but de vérifier la compatibilité de deux superplastifiants à base d'éther polycarboxylique (SP EPC) avec le ciment CEM II 42.5 et d'étudier l'influence des SP EPC sur les propriétés rhéologiques 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 cette étude pour étudier les interactions ciment-EPC, et optimiser le choix et le dosage en superplastifiant pour le ciment étudié. Une bonne fluidité a été obtenue avec EPC1 pour un rapport E/C= 0.4 et un dosage en superplastifiant de 1.25%. La compatibilité entre les deux SP EPC et le ciment mélangé avec 10% de fumée de silice (FS) a été déjà étudiée. La FS augmente le dosage de saturation de SP EPC1 de 1.25 à 1.5, et diminue leur pouvoir fluidifiant.

#### ABSTRACT

The main difficulty encountered in the formulation of Self-Compacting Concrete (SCC) (SCC) consists in choosing the most effective cement-superplasticizer pair allowing obtaining maximum water reduction, good workability and satisfactory rheology of the concrete during the setting time implemented. Achieving the greatest workability depends on the compatibility between the admixture and the cement used. The purpose of this work is to verify the compatibility of two superplasticizers based on polycarboxylic ether PCE with CEM II 42.5 cement and to study the influence of PCE on the rheological properties of a cement paste. The experimental study is based on the measurement of the flow time in the Marsh cone of a cement grout with and without the addition of silica fume by varying the W/C ratio, the dosage and the type of PCE. A full factorial design was proposed in this paper to study the cement-PCE interactions, and to optimize the choice and the dosage of superplasticizer for the studied cement. Good fluidity was obtained with PCE1 for a W/C ratio = 0.4 and a superplasticizer dosage of 1.25%. The compatibility between the two PCEs and the cement mixed with 10% silica fume (SF) has already been studied. SF increases the saturation dosage of PCE1 from 1.25 to 1.5, and decreases their fluidifying power.

\* Corresponding author. Tel.: +213696074103

E-mail address: a.harichane@univ-dbk.m.dz

e-ISSN: 2170-127X,



RESEARCH REVIEW of  
Sciences and Technologies

## 1 Introduction

La formulation des nouveaux bétons vise une plus grande ouvrabilité, un coulage facile sans réduction de la teneur en ciment ni de la résistance, ce qui nécessite l'utilisation de superplastifiants. Les produits de type éther polycarboxylique EPC sont parmi les plus performants [1, 2]. Ils présentent une structure en peigne [3], 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 [4-11].

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 [12-14]. En effet le poids moléculaire du polymère, la densité et la longueur des chaînes latérales influencent le pouvoir fluidifiant d'un EPC.

La structure chimique différente des EPCs a un effet différent sur les performances du béton, certains EPC présentent des incompatibilités avec certains ciments [15, 16] 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 [17-19] ;

De la composition chimique et minéralogique du ciment [20] en particulier sa teneur en C3A [21-23], en sulfate de calcium et en sulfates alcalins [24, 25].

En présence de fumée de silice dans la pâte cimentaire, certains EPC s'adsorbent préférentiellement sur la silice [26] 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.

L'objectif de ce travail est l'étude de l'influence de deux SP EPC sur les propriétés rhéologiques d'une pâte cimentaire dans le but d'optimiser le type et le dosage du polycarboxylate qui améliorent et conservent la fluidité de béton pendant une heure et réduisent le rapport eau/ciment. La compatibilité entre les deux SP EPC et le ciment mélangé avec 10% de fumée de silice (FS) a été déjà étudiée. Le SP EPC2 montre son efficacité de dispersion en présence de la fumée de silice.

## 2 Etude Expérimentale

### 2.1 Matériaux Utilisés

#### 2.1.1 Ciment

Le ciment utilisé dans ce travail est un ciment portland composé (CEM II/42.5) contenant 10% de calcaire et 5% de tuf, produit par la cimenterie de HADJAR SOUD (Skikda, Algérie) et dont les caractéristiques chimiques, minéralogiques et physiques sont mentionnées dans le tableau 1.

#### 2.1.2 Superplastifiant

Les deux types de superplastifiants utilisés, nous ont été fournis par l'entreprise SOLU-EST-ANNABA ; le premier, commercialisé sous le nom POLYFLOW SR 3600 est désigné par EPC1, le deuxième, POLYFLOW SR 5400 est désigné par EPC2. Ce sont des polymères non chlorés de nouvelle génération, à base d'éther polycarboxylique modifié. Les caractéristiques de ces deux produits sont portées sur le tableau 2.

**Table 1 – Composition et propriétés du ciment de SKIKDA**

Caractéristiques Chimiques					
Désignation	PAF	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO
%	4.33	18.84	4.81	3.18	61.63
Désignation	MgO	SO <sub>3</sub>	K <sub>2</sub> O	Na <sub>2</sub> O	CaO <sub>libre</sub>
%	1.51	2.31	0.74	0.17	1.85
Caractéristiques Minéralogiques					
Désignation	C <sub>3</sub> S	C <sub>2</sub> S	C <sub>3</sub> A	C <sub>4</sub> AF	
%	58.47	18.55	8.8	11.38	
Caractéristiques Physiques					
Désignation	Début de prise	Fin de Prise	Expansion (mm)	Finesse de Blaine (cm <sup>2</sup> /g)	
	2h 5mn	3h 6mn	1	3600	

**Tableau 2 – Caractéristiques des superplastifiants étudiés**

Superplastifiant	EPC <sub>1</sub>	EPC <sub>2</sub>
Extrait sec	22% ± 1 %	30% ± 1 %
Forme	liquide	liquide
Couleur	brun	brun
PH	5.5 ± 1	5 ± 1
Masse volumique	1.05 ± 0.02 g/cm <sup>3</sup>	1.07 ± 0.02 g/cm <sup>3</sup>
Teneur en chlore	< 0.1 % g/l	< 0.1 % g/l
La densité de charge anionique (µeq/g)	65	63

### 2.1.3 Eau de gâchage (E)

Pour l'ensemble des essais, nous avons utilisé de l'eau de robinet.

### 2.1.4 Fumée de silice (FS)

Elle est fournie par la société Granitex, sous forme de poudre, 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 3.

**Tableau 3 – Caractéristiques de Fumée de Silice étudiée**

Forme	Poudre
Couleur	Grise
Densité	0,5
Masse volumique absolue	2,2

## 2.2 Matériels utilisés

Pour étudier le comportement rhéologique des pâtes cimentaires, nous avons utilisé le cône de Marsh tel qu'il est proposé par Halal et al [27]. 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 (figure 1).

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.



*Fig. 1 – Cône de Marsh*

### 2.3 Préparation des coulis de ciment

Une première série des coulis a été préparée à  $T = 20^{\circ}\text{C} \pm 1$  en combinant les deux types de superplastifiant (EPC) avec le ciment pour donner deux couples à étudier ; C-EPC1, C-EPC2. 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 4)

Une deuxième série de coulis a été préparée à  $T = 20^{\circ}\text{C} \pm 1$  en combinant les deux types de superplastifiant (EPC) avec le ciment contenant 10% FS pour donner deux couples à étudier ; C-EPC1-FS, C-EPC2-FS, on a varié le dosage de superplastifiant EPC/C pour un rapport E/L = 0.4 constant (tableau 4).

**Tableau 4 – Paramètres d'essais de la fluidité des coulis**

Variation des paramètres d'essais				
Pates cimentaires	EPC/C %	E/C	FS %	Type EPC
C-EPC <sub>1</sub>	0.25, 0.5, 0.75, 1, 1.25, 1.5, 1.75, 2	0.35, 0.40, .45	-	EPC <sub>1</sub>
C-EPC <sub>2</sub>	0.25, 0.5, 0.75, 1, 1.25, 1.5, 1.75, 2	0.35, 0.40, .45	-	EPC <sub>2</sub>
C-EPC <sub>1</sub> -FS	0.25, 0.5, 0.75, 1, 1.25, 1.5, 1.75, 2	E/L = 0.4	10	EPC <sub>1</sub>
C-EPC <sub>2</sub> -FS	0.25, 0.5, 0.75, 1, 1.25, 1.5, 1.75, 2	E/L = 0.4	10	EPC <sub>2</sub>

La Procédure de malaxage et le mode d'introduction des SP EPC sont précisés dans le tableau 5. 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 C-EPC-FS, la fumée de silice est mélangée avec le ciment avant le malaxage.

**Tableau 5 – Procédure de malaxage et mode d'introduction du SP EPC**

Malaxeur	Durée	Opération
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

### 3 Résultats et Interprétations

#### 3.1 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 2 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 1,25% pour SP EPC1 et 1,5 dans le cas du SP EPC2.

Lorsqu'on rajoute du superplastifiant au-delà du point de saturation, on n'améliore plus la fluidité du système C-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%.

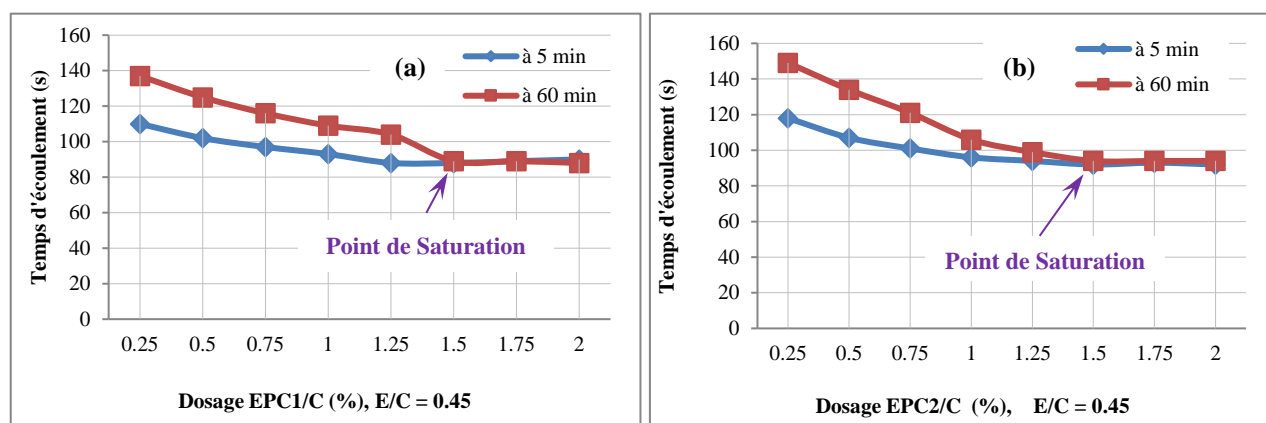


Fig. 2 – Variation de la fluidité en fonction du dosage de superplastifiant, a) EPC1 et b) EPC2

#### 3.2 Effet du dosage EPC/C %, du type EPC et du rapport E/C 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 (figure 3). 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 flocculées 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-EPC1. On remarque que le dosage de saturation passe de 1 à 1.5 % respectivement pour le SP EPC1 et le SP EPC2. 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 EPC1. L'efficacité de SP EPC2 est améliorée après une heure. Le SP EPC2 permet d'obtenir un long maintien de rhéologie il est donc parfaitement adapté à l'industrie du Béton Prêt à l'Emploi BPE (bétons pompés sur longue distance).

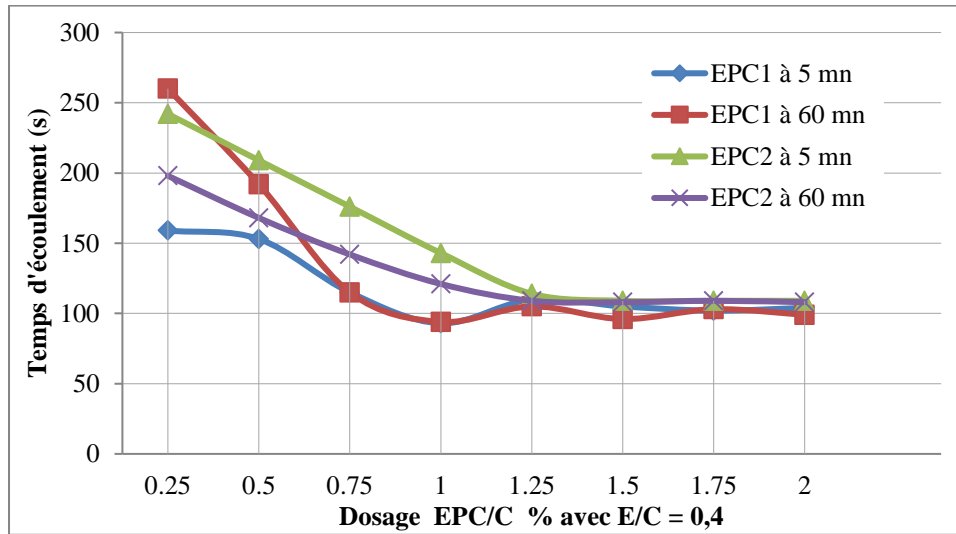


Fig. 3 – Variation du temps d'écoulement pour différents dosages des deux superplastifiants ( $E/C=0.4$ )

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 4.

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 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 EPC1 est de 0,4 avec faible dosage de saturation 1 % comme le montre la figure 4a.

Les résultats présentés dans la figure 4b montrent que le dosage de saturation reste constant (1.5%) pour les trois rapports E/C avec le SP EPC2.

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.[28].

Tableau 6 – Tableau d'expérimentation (unités courantes)

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

### 3.2.1 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<sup>3</sup> complété par deux points centraux [29] 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 7).

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 6 et 7).

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.

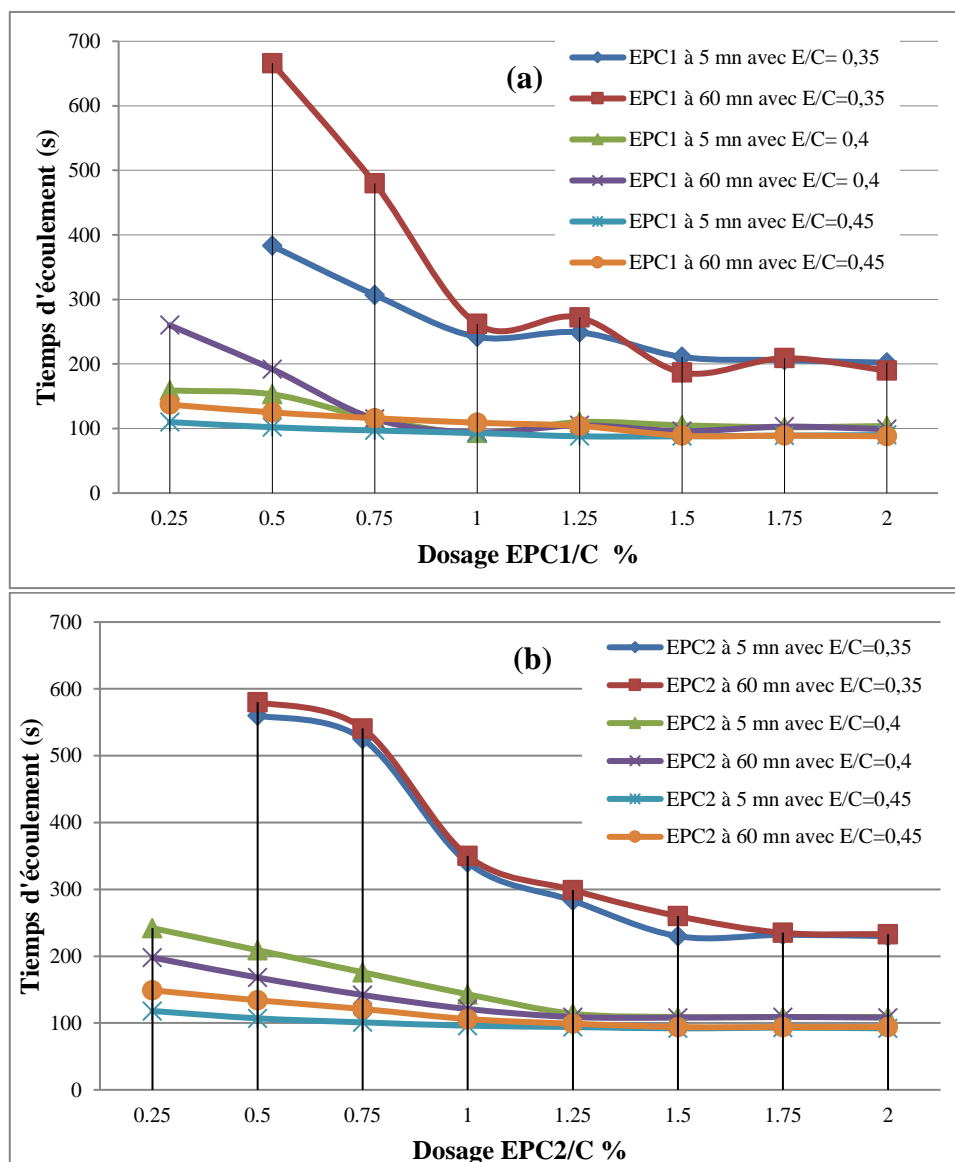


Fig. 4 – Variation du temps d'écoulement pour différents dosages de superplastifiant avec différents rapports E/C a) EPC1, b) EPC2

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 (figure5).

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 [29].

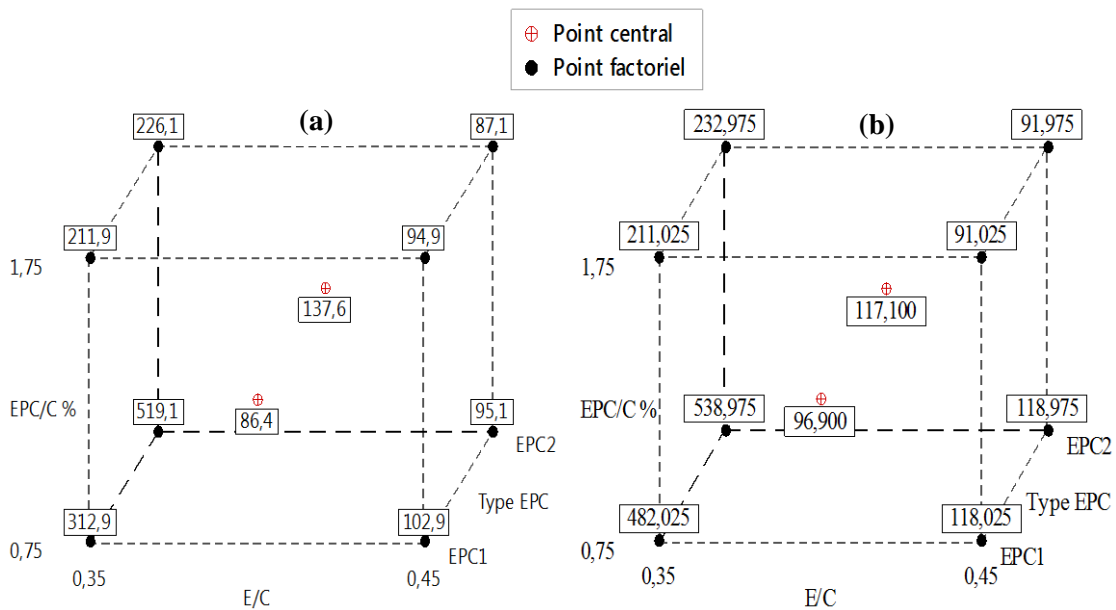


Fig.5- Espace expérimental en cube (moyennes ajustées) pour les temps d'écoulement (s), a : a 5mn, b : a 60 mn

Tableau 7 – 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 <sub>1</sub>		
Niveau +1	0.45	1.75	EPC <sub>2</sub>		

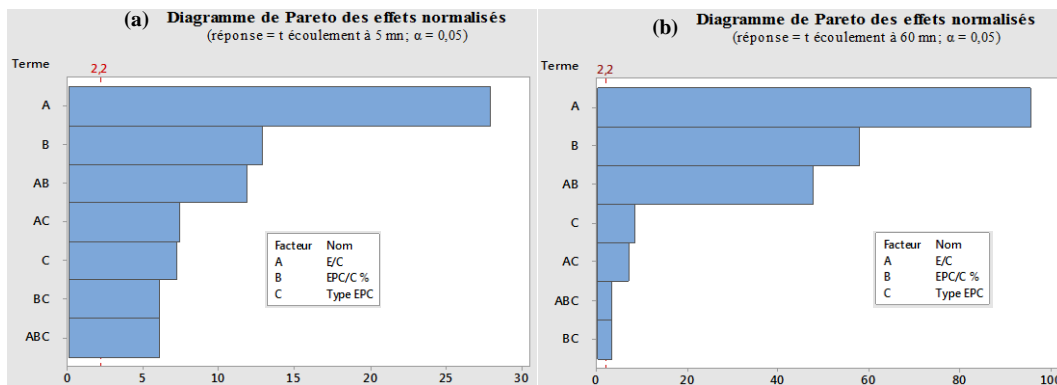


Fig. 6 – Diagramme de Pareto des Effets pour les temps d'écoulement, a) à 5mn, b) à 60 mn



Le diagramme de Pareto (figure 6) 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 (figure 6a) et à 60 mn (figure 6b).

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 (figure 7).

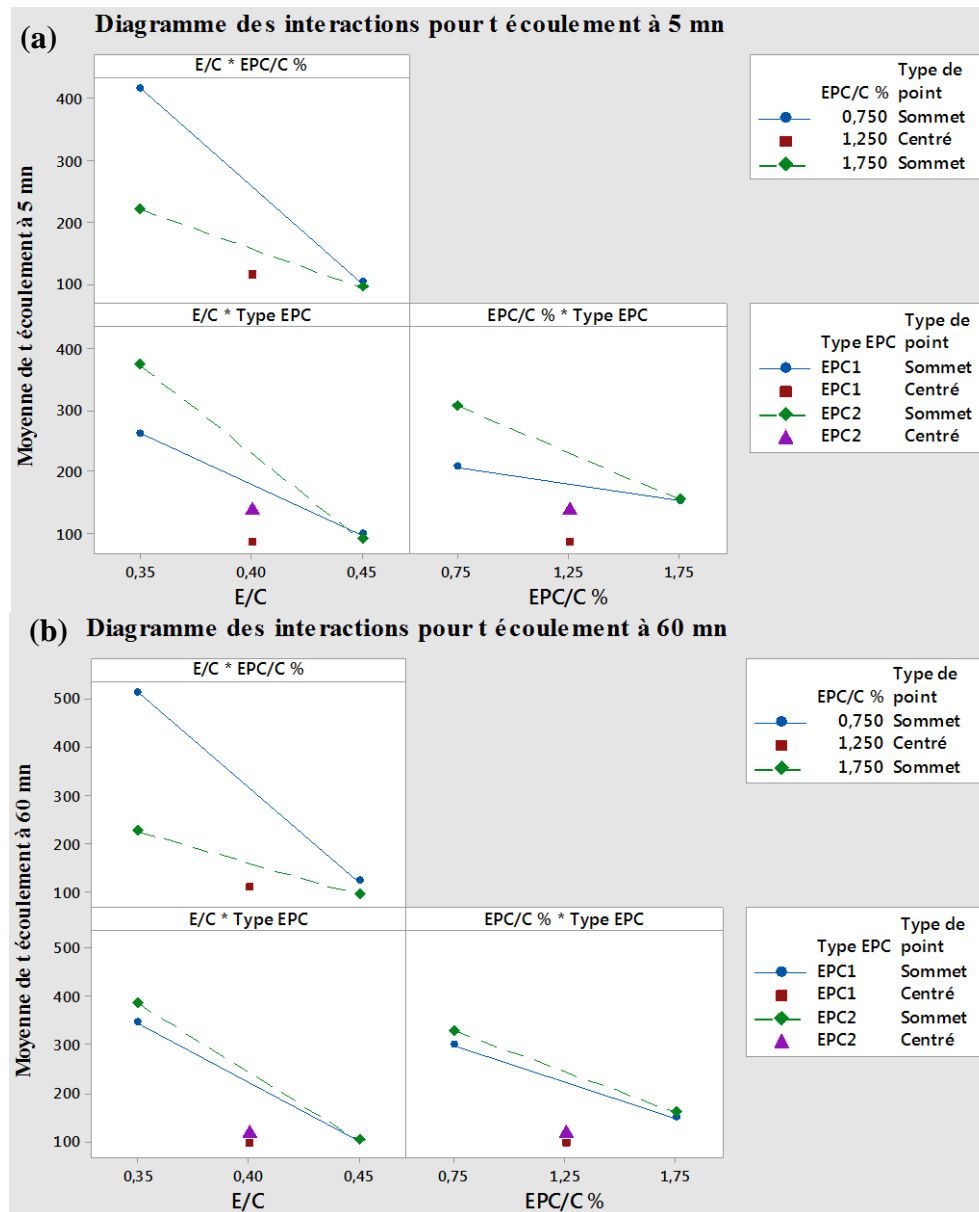


Fig. 7 – Diagramme des interactions pour le temps d'écoulement, a) à 5mn, b) à 60 mn

Dans un diagramme des interactions (figure 7), 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 (figure 7a) : 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 EPC<sub>1</sub> 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 (figure 7b) : pour les niveaux hauts du rapport E/C et dosage ECP/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 EPC<sub>1</sub> est diminuée tandis que l'efficacité de SP EPC<sub>2</sub> est améliorée après 1 heure.

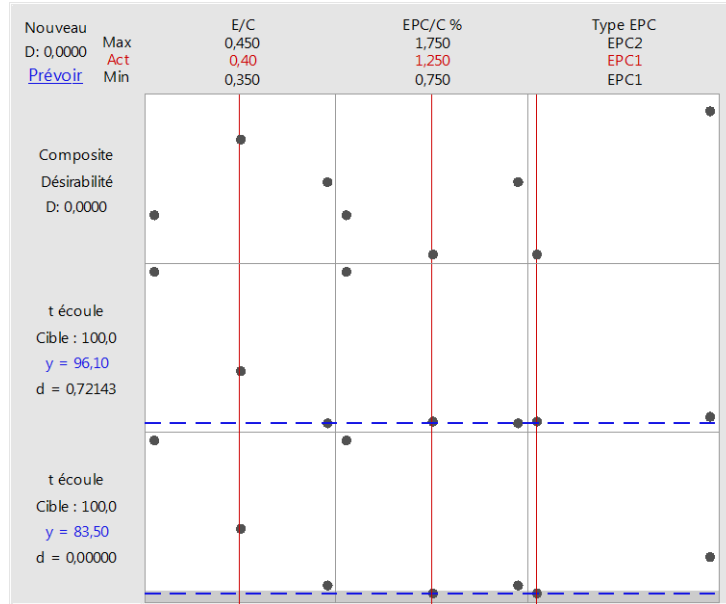


Fig. 8 – Diagramme d'optimisation de la fluidité

Le diagramme d'optimisation (figure 8) 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 EPC<sub>1</sub>, avec un rapport E/C = 0.4 et dosage en superplastifiant EPC/C= 1.25%.

### 3.3 Effet de la Fumée de silice

Lorsqu'on substitue le ciment par 10% de la fumée de silice, la fluidité des coulis obtenue avec EPC<sub>2</sub> est très influencée par rapport à celle du EPC<sub>1</sub> ; le dosage de saturation pour les deux EPC est de l'ordre de 1.5%.

La figure 9a montre que l'ajout de 10% de fumée de silice entraîne la diminution de la fluidité des coulis C-EPC<sub>1</sub>-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 PCE<sub>1</sub> sur les surfaces des particules de ciment et diminuer la fluidité des coulis C-EPC<sub>1</sub>-FS.

La figure 9b montre que l'ajout de la fumée de silice augmente la fluidité des coulis C-EPC<sub>2</sub>-FS.

Le comportement rhéologique différent des deux EPC en présence de FS peut s'expliquer par l'adsorption préférentielle de l'EPC<sub>1</sub> sur la silice tandis que EPC<sub>2</sub> présentent une affinité pour les particules de ciment.

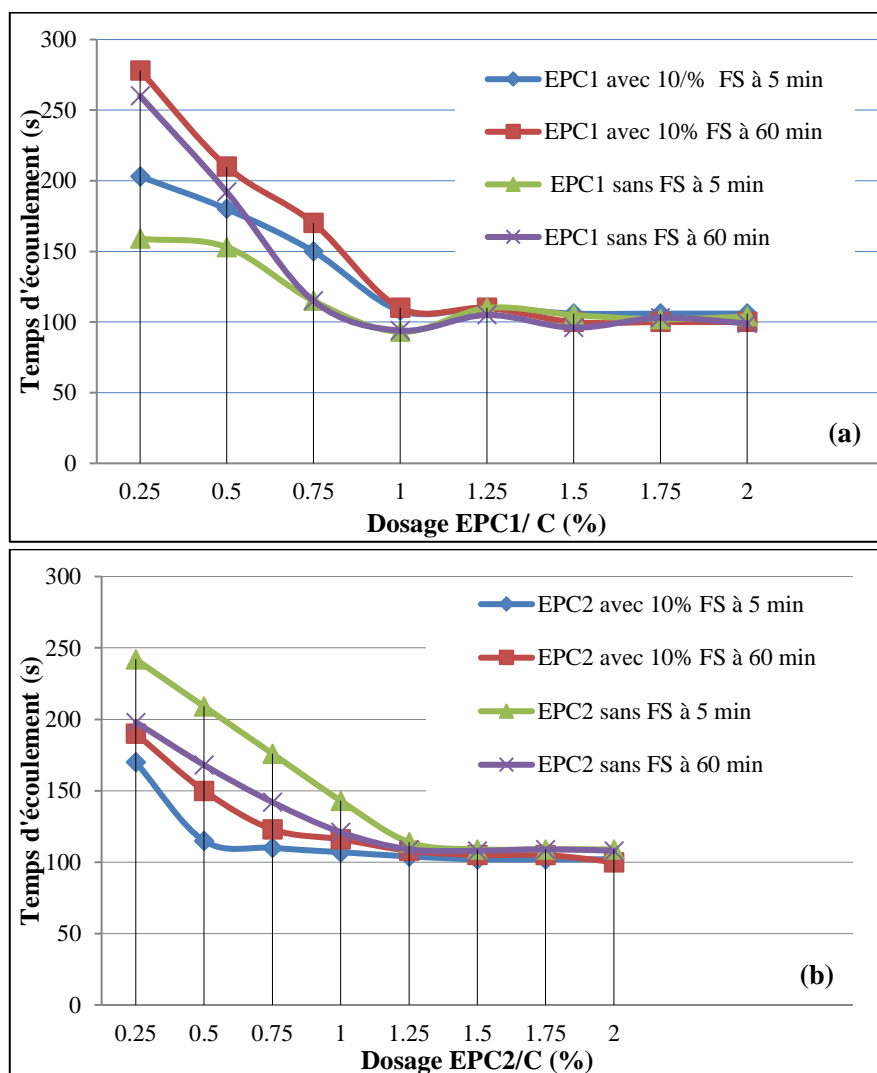


Fig. 9 – Variation du temps d'écoulement pour les deux superplastifiants sans et avec 10 % de fumée de silice ( $E/L=0.4$ ), a) EPC1, b) EPC2

### 3.3.1 Etude les effets interactions entre la FS et le SP EPC

Un plan factoriel complet à trois facteurs et à deux niveaux 2<sup>3</sup> 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  $E/L=0.4$  constant.

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 8 et 9). Les réponses sont le temps d'écoulement à 5 mn et le temps d'écoulement à 60 mn (tableau 9).

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 [29]. C'est le cas de ces deux facteurs FS et EPC dont les pentes des effets sont différentes (figure 10)

La figure 10 a montré que l'ajout de 10% de FS augmente l'effet fluidifiant de SP EPC<sub>2</sub> tandis que l'effet fluidifiant de SP EPC<sub>1</sub> est diminué.

La figure 10b montre que le SP EPC<sub>1</sub> perd son efficacité après 1 heure surtout pour les niveaux hauts de FS tandis que Le SP EPC<sub>2</sub> montre son efficacité après 1 heure, il est plus adapté comme dispersants pour les bétons réfractaires contenant de la microsilice,

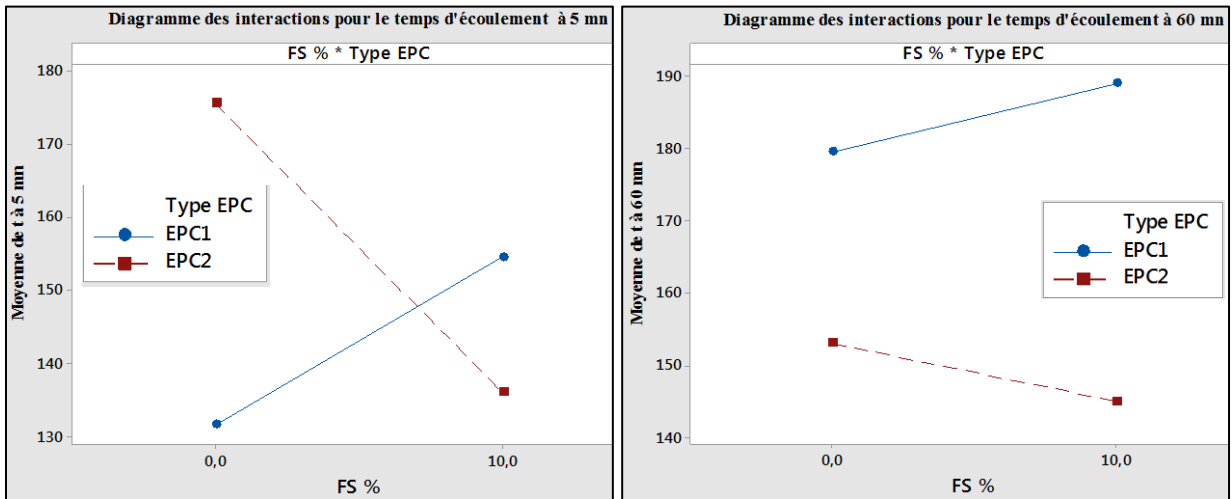


Fig. 10 – Diagramme des interactions FS-EPC

Le diagramme d’optimisation montre que meilleure fluidité de la pate cimentaire contenant FS est obtenue avec ls SP EPC2, pour un dosage EPC/C = 1.71 et 10% de FS (figure 11).

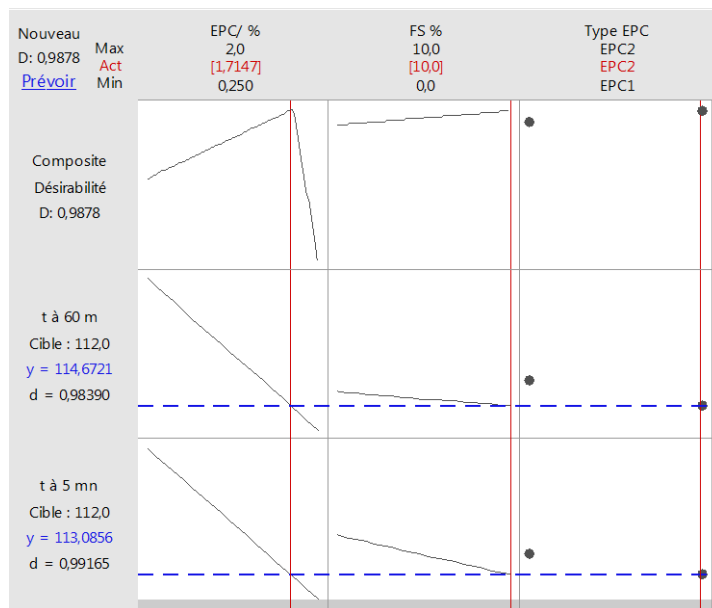


Fig. 11- Diagramme d’optimisation de la fluidité

### 4 Discussion

Les effets positifs des deux SP EPC (figure 3 et 4) 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) [30]. Les groupes anioniques adsorbent sur les surfaces minérales de ciment chargées positivement, telles que celles composées de Ca3Al2O6 (C3A) et Ca4Al2Fe2O10 (C4AF) [30], 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 [13, 31] (figure 4b).

Aux faibles rapports E/C, et faibles dosages en superplastifiant (figure 7), le SP EPC1 présente une très bonne fluidité initiale comparativement à celle du SP EPC2, 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 µeq/g respectivement pour le SP

EPC1 et le SP EPC2. 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 [32].

**Tableau 8 – Tableau d'expérimentation (unités courantes)**

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

**Tableau 9 – 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	159	260
2	+1	-1	-1	104	99
3	-1	+1	-1	203	278
4	+1	+1	-1	95	94
5	-1	-1	+1	242	198
6	+1	-1	+1	109	108
7	-1	+1	+1	226	303
8	+1	+1	+1	100	97
Niveau -1	0.25	0	EPC <sub>1</sub>		
Niveau +1	2	10 %	EPC <sub>2</sub>		

Si on remplace 10% de ciment par la FS (figure 9 et 10), l'efficacité de SP EPC1 (de densité de charge 65 $\mu$ eq/g) est diminuée tandis que le pouvoir fluidifiant de SP EPC2 (de densité de charge 62 $\mu$ 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 EPC1 s'adsorbe de préférence sur la fumée de silice, le SPC EPC2 présente une affinité par les particules de ciment [33], les deux comportements rhéologique différente est dû à la densité de la charge de la chaîne principale [22, 34].

## 5 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 EPC avec un groupe carboxylique élevé présente la meilleure dispersion et la plus faible viscosité (meilleure fluidité).

La fluidité de SP EPC2 est améliorée après 1 heure pour un rapport E/C = 0.4 ; donc le SP EPC2 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 EPC2 offre une très bonne fluidité, il est 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.

## REFERENCES

- [1]- 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.*, 180 (2018) 477-490. doi:10.1016/j.conbuildmat.2018.05.276.
- [2]- 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.*, 245 (2020) 118442. doi:10.1016/j.conbuildmat.2020.118442.
- [3]- S. Chen, S. Sun, X. Chen, K. Zhong, Q. Shao, H. Xu, J. Wei, Effects of core-shell polycarboxylate superplasticizer on the fluidity and hydration behavior of cement paste. *Colloids Surf. Physicochem. Eng. Aspects*, 590 (2020) 124464. doi:10.1016/j.colsurfa.2020.124464.
- [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 (2020) 117257. doi:10.1016/j.conbuildmat.2019.117257.
- [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) 117181. doi:10.1016/j.conbuildmat.2019.117181.
- [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 (2019) 1018-1025. doi:10.1016/j.conbuildmat.2019.08.011.
- [7]- 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. doi:10.1680/jadcr.18.00161.
- [8]- 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. doi:10.1680/jadcr.18.00200.
- [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 (2019) 788-797. doi:10.1016/j.jcis.2019.06.088.
- [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 (2019) 95-101. doi:10.1016/j.cemconres.2018.11.014.
- [11]- 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. doi:10.1016/j.conbuildmat.2019.01.075.
- [12]- 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. doi:10.1016/j.cemconres.2011.06.010.
- [13]- 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 (2016) 545-553. doi:10.1016/j.conbuildmat.2015.12.178.
- [14]- 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. doi:10.1007/s10853-016-0522-3.
- [15]- W. Prince, M. Espagne, P.C. Aitcin, Ettringite formation: A crucial step in cement superplasticizer compatibility. *Cem. Concr. Res.*, 33(5) (2003) 635-641. doi:10.1016/S0008-8846(02)01042-6.
- [16]- P.-C. Nkinamubanzi, P.-C. Aitcin, Cement and superplasticizer combinations: Compatibility and robustness.

- Cement, concrete and aggregates, 26(2) (2004) 102-109. doi:10.1520/CCA12329.
- [17]- D. Marchon, P. Juilland, E. Gallucci, L. Frunz, R.J. Flatt, Molecular and submolecular scale effects of combopolymers on tri-calcium silicate reactivity: Toward molecular design. *J. Am. Ceram. Soc.*, 100(3) (2017) 817-841. doi:10.1111/jace.14695.
- [18]- 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) (2000) 197-207. doi:10.1016/S0008-8846(99)00230-6.
- [19]- G.H. Kirby, J.A. Lewis, Comb Polymer Architecture Effects on the Rheological Property Evolution of Concentrated Cement Suspensions. *J. Am. Ceram. Soc.*, 87(9) (2004) 1643-1652. doi:10.1111/j.1551-2916.2004.01643.x.
- [20]- O. Burgos-Montes, M. Palacios, P. Rivilla, F. Puertas, Compatibility between superplasticizer admixtures and cements with mineral additions. *Constr. Build. Mater.*, 31 (2012) 300-309. doi:10.1016/j.conbuildmat.2011.12.092.
- [21]- Z.D.N.Z. J. Plank, D. Vlad, Intercalation of Polycarboxylate Superplasticizers into C3A Hydrate Phases. *ACI Symposium Publication*, 239 201-214. doi:10.14359/18380.
- [22]- 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) (2009) 153-162. doi:10.1016/j.cemconcomp.2009.01.005.
- [23]- 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) (2007) 65-81. doi:10.3989/mc.2007.v57.i286.48.
- [24]- F.M. R. Magarotto, N. Zeminian, Influence of Sulfates Content in Cement on the Performances of Superplasticizers. *ACI Symposium Publication*, 239 (2006) 215-230. doi:10.14359/18381.
- [25]- 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 (2020) 119428. doi:10.1016/j.conbuildmat.2020.119428.
- [26]- 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) (2012) 1401-1408. doi:10.1016/j.cemconres.2012.08.013.
- [27]- 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. *Constr. Build. Mater.*, 24(8) (2010) 1418-1423. doi:10.1016/j.conbuildmat.2010.01.015.
- [28]- M.M. Alonso, M. Palacios, F. Puertas, Compatibility between polycarboxylate-based admixtures and blended-cement pastes. *Cem. Concr. Compos.*, 35(1) (2013) 151-162. doi:10.1016/j.cemconcomp.2012.08.020.
- [29]- J. Goupy, L. Creighton, Introduction aux plans d'expériences Dunod. *L'usine nouvelle*, 2(10) (2006).
- [30]- K. Yoshioka, E.-i. Tazawa, K. Kawai, T. Enohata, Adsorption characteristics of superplasticizers on cement component minerals. *Cem. Concr. Res.*, 32(10) (2002) 1507-1513. doi:10.1016/S0008-8846(02)00782-2.
- [31]- Y.-R. Zhang, 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 (2015) 184-196. doi:10.1016/j.cemconres.2014.10.004.
- [32]- M.D. Akers, *Exploring, Analysing and Interpreting Data with Minitab 18*. First Edition ed. United Kingdom: Compass Publishing, 2018.
- [33]- X. Shu, Q. Ran, J. Liu, H. Zhao, Q. Zhang, X. Wang, Y. Yang, J. Liu, Tailoring the solution conformation of polycarboxylate superplasticizer toward the improvement of dispersing performance in cement paste. *Constr. Build. Mater.*, 116 (2016) 289-298. doi:10.1016/j.conbuildmat.2016.04.127.
- [34]- H. Hommer, Interaction of polycarboxylate ether with silica fume. *J. Eur. Ceram. Soc.*, 29(10) (2009) 1847-1853. doi:10.1016/j.jeurceramsoc.2008.12.017.