

République Algérienne Démocratique et Populaire  
Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique



Université 8 Mai 1945 Guelma

Faculté des Sciences et de la Technologie

Département de Génie des Procédés

Mémoire de Projet de Fin d'Etudes

2<sup>ème</sup> Année Master

---

**Contribution à l'étude de l'influence des  
superplastifiants de type polycarboxylate sur les  
propriétés rhéologiques d'une pate cimentaire**

---

Filière : Génie des Procédés

Spécialité: Matériaux et traitements de surfaces

Présenté par :

KIRATI hadjer  
RAHEM selma

Sous la direction de :

Pr. HARICHEN.alya

Juin 2016



# Remerciement

En préambule à ce mémoire nous remerciant ALLAH qui nous aide et nous donne la patience et le courage durant ces longues années d'étude.

Nous souhaitant adresser nos remerciements les plus sincères aux personnes qui nous ont apporté leur aide de ce mémoire ainsi qu'à la réussite de cette formidable année universitaire.

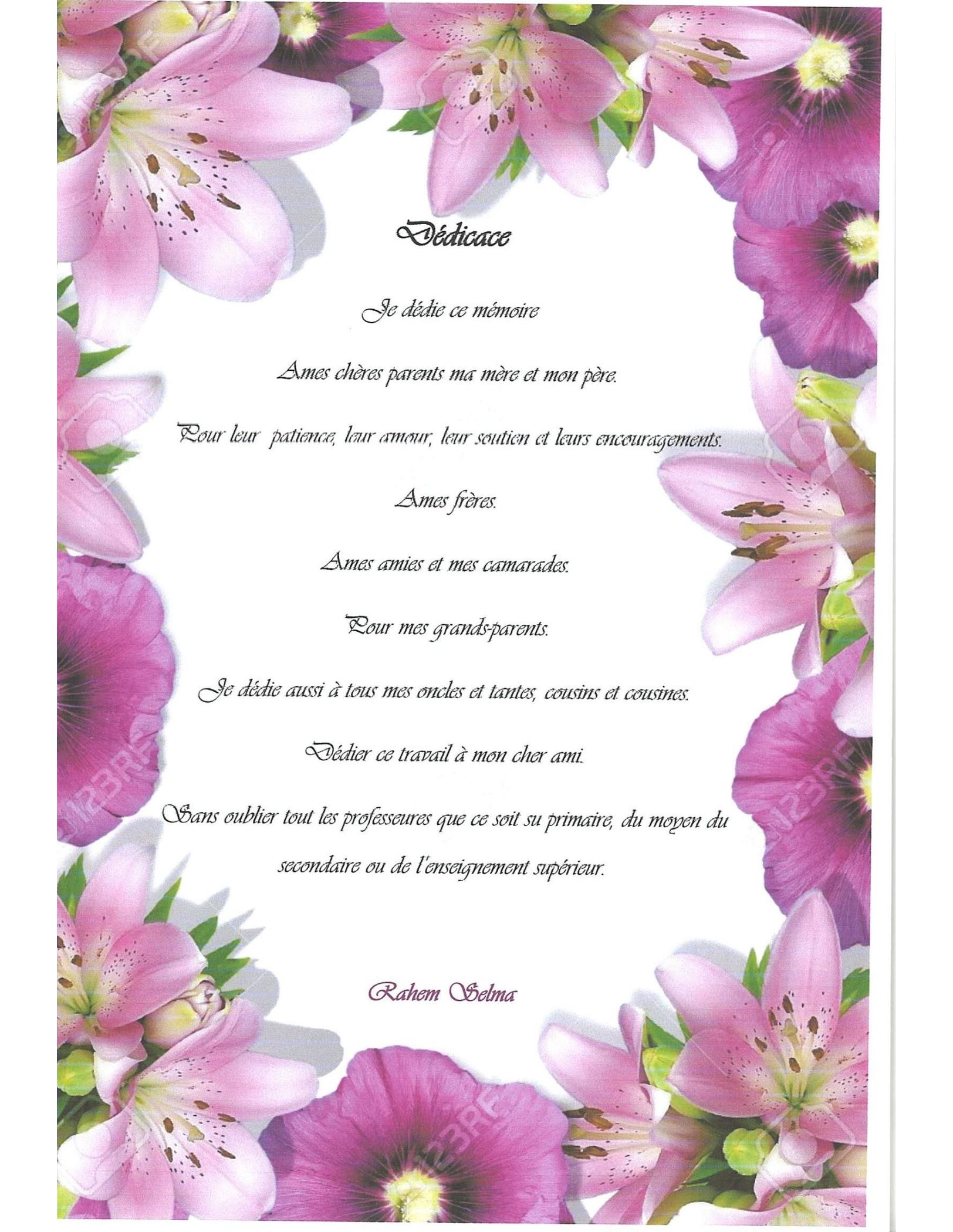
Ces remerciements vont tout d'abord au corps professoral et administratif de la Faculté des Sciences et de l'ingénierie, pour la richesse et la qualité de leur enseignement et qui déploient de grands efforts pour assurer à leurs étudiants une formation actualisée.

Nous tenant à remercier sincèrement Madame "HARICHAN.A ", qui, en tant que Directrice de mémoire, se sont toujours montrés à l'écoute et très disponible tout au long de la réalisation de ce mémoire, ainsi pour l'inspiration, l'aide et le temps qu'ils ont bien voulu nous consacrer et sans qui ce mémoire n'aurait jamais vu le jour.

Je remercie également tout le personnel de la cimenterie de hadjar soud notamment de laboratoire pour leurs conseils et leurs orientations.

On n'oublie pas nos parents pour leur contribution, leur soutien et leur patience.

Je tiens enfin à remercier tout particulièrement ma famille qui m'a accordé la liberté d'action et la patience nécessaires pour réaliser ce travail ainsi que toutes les personnes qui m'ont soutenue.



*Dédicace*

*Je dédie ce mémoire*

*Ames chères parents ma mère et mon père.*

*Pour leur patience, leur amour, leur soutien et leurs encouragements.*

*Ames frères.*

*Ames amies et mes camarades.*

*Pour mes grands-parents.*

*Je dédie aussi à tous mes oncles et tantes, cousins et cousines.*

*Dédier ce travail à mon cher ami.*

*Sans oublier tout les professeurs que ce soit su primaire, du moyen du  
secondaire ou de l'enseignement supérieur.*

*Rahem Selma*

## Dédicace

*A la mémoire de mon grand-père: abderahmen  
Merci Allah (mon dieu) de m'avoir donné la  
capacité d'écrire et de réfléchir, la force d'y croire, la  
patience d'aller jusqu'au bout du rêve et le bonheur de  
lever mes mains vers le ciel et de dire "Ya Kayoum"*

*Au terme de ce travail, Je dédie ce modeste travail  
à celle qui m'a donné la vie, le symbole de tendresse, qui  
s'est sacrifiée pour mon bonheur et ma réussite, à mon  
père AHMED et ma mère OUARDA, école de mon  
enfance, qui a été mon ombre durant toutes les années  
des études, et qui a veillé tout au long de ma vie à  
m'encouragée, à me donner l'aide et à me protéger, Que  
dieu les gardes et les protège.*

*A mes adorables sœurs : djihane et wissal.*

*A mon frères : issam.*

*A proche amie et mon binôme : selma.*

*A toutes mes amies et camarades*

*A tous ceux qui me sont chères : mes grands-parents  
(laakri, houria et mouhamed)*

*A mon seul et proche amie : Abderrahmen kadri.*

*A tous ceux qui m'aiment : ma grande sœur  
ismahen ; amira ; malek ; ahlem ;*

*biba ; islem ; amel ; saïf ; nada ; ikram ; arij ; tasmim ; chamssou  
; nibel ; nor ; souha ; hadil ; rida ; aya et les petit enfants  
maysoun ; joulia ; anass.*

*A tous ceux que j'aime : mes tantes paternelles  
(souaad, siheme, hayet, saliha, nora) et mon seule oncles  
paternelle (salim), mes oncles maternelles (azou,  
faycel, samir, karim) ; à ma seule tante maternelle (nora) et  
son mari (abdelhakk).*

*Je dédie ce travail.*

HADJER

## Liste des figures :

<b>Figure I.1:</b> Elaboration du clinker [2].....	3
<b>Figure I.2 :</b> Obtention du ciment par broyage du clinker[2].....	4
<b>Figure I.3:</b> Micrographie de clinker montrant ses quatre principales phases cristallines [2].....	5
<b>Figure I.4 :</b> Type de ciment Portland consommé en Europe 2 depuis 2000 (en pourcent) [4].....	9
<b>Figure II.1:</b> Exemple d'un lignosulfonate modifié [10].....	15
<b>Figure II.2:</b> Structure chimique des polynaphtalènes sulfonates $\alpha$ et $\beta$ .....	16
<b>Figure II.3:</b> Structure chimique des polymélamines sulfonates.....	17
<b>Figure II.4:</b> Structure schématique d'un superplastifiant de type polycarboxylate, polymère de type « peigne » [12].....	18
<b>Figure II.5:</b> Monomères typiques de la chaîne principale d'un polycarboxylate de première génération[11].....	18
<b>Figure II.6 :</b> Structure chimique d'un polycarboxylate de première génération [14] .....	19
<b>Figure II.7:</b> Structure chimique d'un polycarboxylate de deuxième génération de type éther d'allyle [14].....	19
<b>Figure II.8:</b> Structure chimique d'un polycarboxylate de deuxième génération développé par W.R. Grace [14].....	20
<b>Figure II.9:</b> Structure chimique d'un polycarboxylate de troisième génération [14].....	21
<b>Figure II.10:</b> Double couche électrochimique d'une particule colloïdale positivement chargée et évolution du potentiel électrostatique [16].....	22
<b>Figure II.11:</b> Évolution du potentiel lors de l'adsorption de superplastifiants de type polysulfonate (d'après [20]).....	24
<b>Figure II.12 :</b> Dispersion des grains de ciment par la répulsion électrostatique.....	24
<b>Figure II.13:</b> Dispersion des grains de ciment par l'encombrement stérique.....	25
<b>Figure II.14 :</b> Évolution du potentiel lors de l'adsorption de superplastifiants de type polycarboxylate d'après Plank et al. [20].....	26
<b>Figure II.15 :</b> Effet des superplastifiants sur les propriétés rhéologiques des pâtes de ciment [22].....	27
<b>Figure III.1 :</b> la fumée de silice.....	30

<b>Figure III.2</b> : Matériels utilisés dans la méthode classique (Cône de Marsh).....	31
<b>Figure III.3</b> : Matériels utilisés dans la méthode sophistiquée (Rhéomètre).....	32
<b>Figure III.4</b> : les étapes de mesure du temps d'écoulement au cône de Marsh.....	35
<b>Figure III.5</b> : Déroulement de l'essai par le rhéomètre.....	37
<b>Figure III.6</b> : Rhéomètre AR2000.....	38
<b>Figure IV.1</b> : Variation de la fluidité à 5 minutes et à 60 minutes en fonction de dosage de superplastifiant.....	39
<b>Figure IV.2</b> : Variation du temps d'écoulement pour différents dosages de superplastifiants (E/C=0.4).....	41
<b>Figure IV.3</b> : Variation du temps d'écoulement pour différents dosages de SP1 avec différents rapports E/C.....	42
<b>Figure IV.4</b> : Variation du temps d'écoulement pour les deux superplastifiants sans et avec 10 % de fumée de silice (E/C = 0.4).....	43
<b>Figure IV.5</b> : Evolution de la contrainte en fonction de la vitesse de cisaillement avec différentes teneur en superplastifiant (polyflow 3600).....	43
<b>Figure IV.6</b> : La variation de la viscosité en fonction de la vitesse de cisaillement avec différentes teneur en superplastifiant(polyflow 3600).....	44
<b>Figure IV.7</b> : Evolution de la contrainte en fonction de la vitesse de cisaillement avec différentes teneur en superplastifiant (polyflow 3600).....	44
<b>Figure IV.8</b> : La variation de la viscosité en fonction de la vitesse de cisaillement avec différentes teneur en superplastifiant(polyflow 3600).....	45
<b>Figure IV.9</b> : Evolution de la contrainte en fonction de la vitesse de cisaillement avec différentes teneur en superplastifiant (polyflow 3600).....	45
<b>Figure IV.10</b> : La variation de la viscosité en fonction de la vitesse de cisaillement avec différentes teneur en superplastifiant(polyflow 3600).....	46
<b>Figure IV.11</b> : Evolution de la contrainte en fonction de la vitesse de cisaillement avec différentes teneur en superplastifiant (polyflow 3600).....	46
<b>Figure IV.12</b> : La variation de la viscosité en fonction de la vitesse de cisaillement avec différentes teneur en superplastifiant(polyflow 3600).....	47
<b>Figure IV.12</b> : La variation de la viscosité en fonction de la vitesse de cisaillement avec différentes teneur en superplastifiant(polyflow 3600).....	47
<b>Figure IV</b> : La variation de la viscosité en fonction de la vitesse de cisaillement avec différentes teneur en superplastifiant(polyflow 3600).....	48

<b>Figure IV.13:</b> Evolution de la contrainte en fonction de la vitesse de cisaillement avec différentes teneurs en SP1.....	47
<b>Figure IV.14:</b> La variation de la viscosité en fonction de la vitesse de cisaillement avec différentes teneurs en SP1.....	48

## Liste des tableaux

<b>Tableau I.1 :</b> Composition des ciments courants [3].....	7
<b>Tableau I.2:</b> Composition minéralogique des ciments courants [3].....	8
<b>Tableau I.3:</b> Classe des résistances de ciments à la compression en (MPa) [3].....	9
<b>Tableau.III.1 :</b> Composition de ciment de SKIKDA.....	29
<b>Tableau III.2 :</b> Caractéristiques des superplastifiants.....	30
<b>Tableau III.3 :</b> Paramètres d'essais de la fluidité des coulis.....	32
<b>Tableau III.4:</b> Procédure de malaxage et mode d'introduction de l'adjuvant.....	33
<b>Tableau IV.1 :</b> Résultats de compatibilité des couples ciment-superplastifiant.....	40

## TABLEAU DE MATIERE

Introduction générale.....	1
----------------------------	---

### Chapitre I

#### Ciment portland

I.1. Définition et historique.....	2
I.2. Fabrication de ciment portland.....	2
I.2.1 Elaboration du clinker.....	2
I.2.2 Le broyage du clinker.....	4
I.3. Principaux constituants.....	5
I.4. Classification des ajouts minéraux dans le ciment portland.....	5
I.4.1. Principaux ajouts minéraux inertes.....	5
I.4.2 Principaux ajouts minéraux actifs.....	6
I.5. Typologie de ciments fabriqués.....	7
I.5.1 Classification selon la composition minéralogique.....	7
I.5.2 Classification selon la résistance à la compression.....	9
I.6. Intérêt de l'utilisation des ajouts minéraux lors de fabrication de ciment portland.....	10
I.6.1 Intérêt du point de vue technique.....	10
I.6.2 Intérêt du point de vue économique.....	10
I.6.3 Intérêt du point de vue environnemental.....	10
I.7. L'hydratation de ciment portland.....	10
I.7.1.Mécanismes de l'hydratation.....	11
I.8. Conclusion.....	13

### Chapitre II

#### Les superplastifiants

II.1. Introduction.....	14
II.2. Classification et caractéristiques structurales.....	14
II.2.1.Superplastifiants à base de sulfonates.....	14
II.2.2.Superplastifiants à base de carboxylates.....	17
II.3. Mode D'action Des Superplastifiants.....	21
II.3.1.Adsorption des superplastifiants sur les grains de ciment.....	21
II.3.2.La répulsion électrostatique.....	24
II.3.3.L'encombrement stérique.....	25
II.3.4.Effets rhéologiques.....	26
II.4. Conclusion.....	28

## Chapitre III

### Matériaux et méthodes expérimentales

III.1. Introduction.....	29
III.2. Matériaux utilisés.....	29
III.2.1. Ciment.....	29
III.2.2. Superplastifiant.....	29
III.2.3. Eau de gâchage.....	30
III.2.4. Le fumée de Silice.....	30
III.3. Matériels utilisés.....	31
III.4. Composition des coulis.....	32
III.5. Procédure expérimentale.....	33
III.5.1. L'essai au cône de marsh.....	33
III.5.1.1. Procédure de malaxage.....	33
III.5.1.2. Mesure du temps d'écoulement au cône de Marsh.....	33
III.5.1.3. Déroulement de l'essai.....	34
III.5.2. L'essai au rhéomètre.....	36
III.5.2.1. La composition de chaque pâte utilisée.....	36
III.5.2.2. Les étapes de l'essai.....	36
III.5.2.3. Déroulement de l'essai.....	37

## Chapitre IV

### Analyse et discussion des résultats

IV.1. Les résultats au Cône de Marsh.....	39
IV.1.1 Fluidité à 5 min et 60 min.....	39
IV.1.2 Effet de type de superplastifiant.....	40
IV.1.3 Effet du rapport E/C.....	41
IV.1.4 Effet de l'ajout minéral (Fumée de silice).....	42
IV.2. Les résultats au Rhéomètre.....	43

Les Références bibliographiques.

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

Depuis les soixante dernières années, la technologie du béton exige une ouvrabilité et une résistance mécanique des matériaux toujours plus élevées. Afin de contrôler des propriétés spécifiques du béton, des adjuvants chimiques organiques et inorganiques sont aujourd'hui massivement introduits dans les formulations. La nécessité d'améliorer les performances mécaniques du béton, et donc de diminuer la quantité d'eau de gâchage pour limiter la porosité, conduit à utiliser des superplastifiants. La fonction principale de ces composés organiques est de disperser les particules de ciment, ce qui confère une plus grande fluidité à la pâte de ciment. Cette fluidité se traduit par une meilleure ouvrabilité du béton. Les superplastifiants permettent ainsi de réduire considérablement la quantité d'eau nécessaire à l'obtention de propriétés rhéologiques convenables pour une bonne mise en œuvre et d'éliminer les phénomènes intempestifs généralement associés, tels que la ségrégation et le ressuage. Il est, de ce fait, possible de fabriquer des bétons fluides, de très faible rapport eau/ciment (E/C) faciles à mettre en place. La réduction du rapport E/C garantit le développement dans le temps d'excellentes propriétés mécaniques et une grande durabilité à l'état durci.

L'objectif de ce travail est l'étude de l'influence des superplastifiants de type polycarboxylate sur les propriétés rhéologiques d'une pâte cimentaire.

Dans les chapitres 1 et 2, les connaissances théoriques relatives aux ciments et aux superplastifiants sont décrites. Les processus d'hydratation des phases cimentaires et du ciment Portland, ainsi que les propriétés rhéologiques de ces matériaux, sont amplement décrits. Les principaux types de superplastifiant et leurs modes de dispersions sont également détaillés. Le chapitre 3 présente les matériaux et les essais rhéologiques. Le chapitre 5 réunit des résultats obtenus par des essais rhéologiques classiques et modernes.

# Chapitre I

## Ciment portland

## I.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 [1].

Ainsi, le XXe siècle a ouvert la voie aux ciments artificiels qui prendront progressivement le pas sur les liants à base de chaux. 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.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.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 (Figure I.1). 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  $\text{CaCO}_3$ . Les autres oxydes sont en général apportés par l'argile ( $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ), le sable ( $\text{SiO}_2$ ) et le minerai de fer ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ). Les carrières de calcaire et d'argile (Figure I.1 : étape 1) sont proches de la cimenterie pour éviter des coûts de transport trop élevés.

Les matières premières sont concassées (Figure I.1 : étape 2) 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 hall de préhomogénéisation. La préhomogénéisation (Figure I.1 : étape 3)

assure la micro homogénéité du mélange cru ainsi que la régularité de sa composition chimique [2].

### 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 (Figure I.1 : étape 4). 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  $\mu\text{m}$  doit être inférieur à 1,5%. Le broyeur à cru assure également le séchage de la mouture, appelée aussi farine [2]

### 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 (Figure I.1 : étape 5) est une succession d'échangeurs à cyclone, qui chauffent progressivement la farine arrivant par le haut, de 30 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 (Figure I.1 : étape 6), 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. La figure I.1 résume le processus de fabrication du clinker [2].

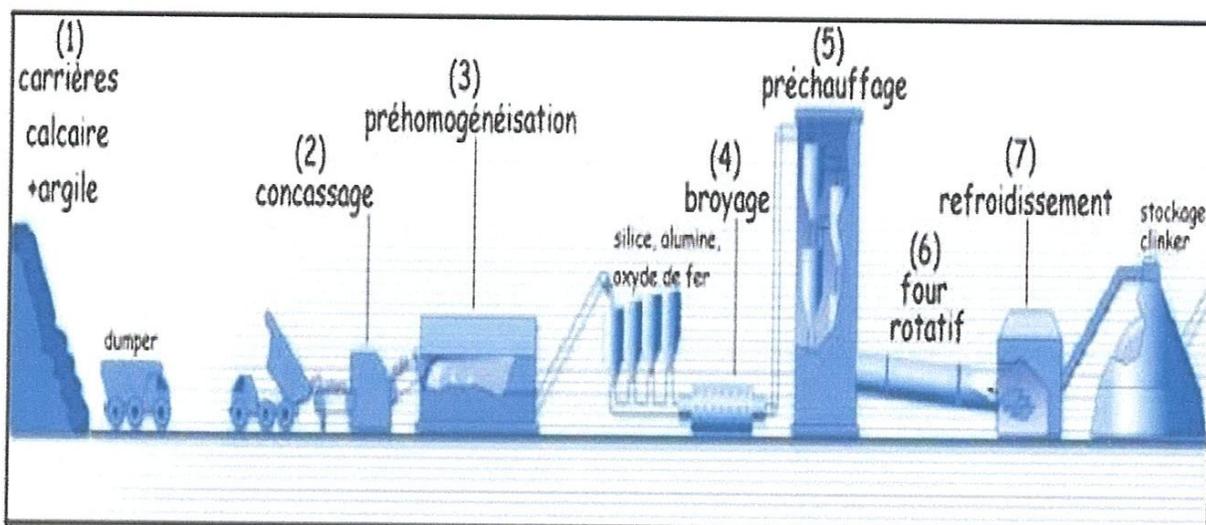


Figure I.1 : Elaboration du clinker [2].

Le refroidisseur (Figure I.1 : étape 7) 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.

### I.2.2 Le broyage du clinker

A la sortie du four (Figure I.2), 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 (Figure I.2 : étape 8) pour ajuster la composition du mélange. Ainsi, 5% de sulfate de calcium sont ajoutés sous forme de gypse ( $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ) ou d'hémihydrate ( $\text{CaSO}_4 \cdot 1/2 \text{H}_2\text{O}$ ) ou d'un mélange des deux. Ce composé sert à réguler la prise du ciment en agissant sur la réaction d'hydratation du  $\text{C}_3\text{A}$ .

Le clinker et ses additifs sont réduits finement dans un broyeur à boulets (Figure I.2 : étape 9). 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  $3200 \text{ cm}^2/\text{g}$ . Pour atteindre cette surface, appelée finesse, une énergie électrique spécifique de l'ordre de  $50 \text{ kWh/T}$  doit être fournie.

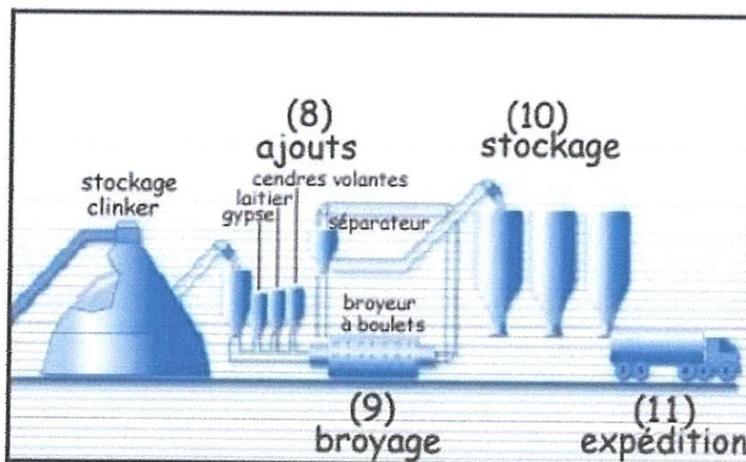


Figure I.2 : Obtention du ciment par broyage du clinker [2].

### I.3 Principaux constituants

#### ✓ 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 :  $\text{CaO}$ ,  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  et de  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ . Le clinker 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 (Figure I.3) : deux silicates de calcium  $\text{C}_3\text{S}$  et  $\text{C}_2\text{S}$  ( $\text{C} = \text{CaO}$  ;  $\text{S} = \text{SiO}_2$ ), et deux aluminates de calcium  $\text{C}_3\text{A}$  et  $\text{C}_4\text{AF}$  ( $\text{A} = \text{Al}_2\text{O}_3$  ;  $\text{F} = \text{Fe}_2\text{O}_3$ ). Chaque phase possède ses propriétés hydrauliques spécifiques.

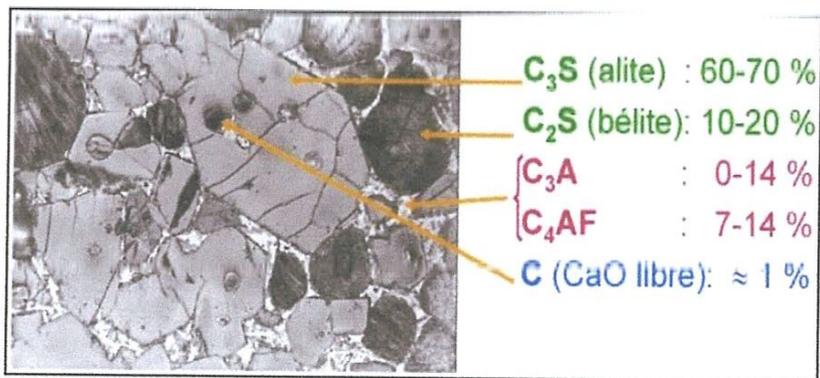


Figure I.3: Micrographie de clinker montrant ses quatre principales phases cristallines [2]

#### ✓ Le Gypse

Le gypse doit être ajouté en faible quantité (moins de 5%) aux autres constituants du ciment au cours de sa fabrication en vue de réguler la prise.

#### ✓ 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.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 en ajouts minéraux inertes et actifs.

#### I.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  $\text{CaCO}_3$  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). Le dosage en argile déterminé par l'essai bleu méthylène n'excède pas 1,20 g/100 g [3].

- **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.

#### I.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  $\mu\text{m}$ ) 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.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.5.1 Classification selon la composition minéralogique

La norme européenne NF EN 197-1 [3], 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.1.

**Tableau I.1 : Composition des ciments courants [3].**

Type de ciment	Notation		Clinker en %	Addition en %
CEM I	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
		Ciment portland au calcaire	CEM II /A-L	80-94
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 composé	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
CEM IV (C/PZ)	Ciment pouzzolanique	CEM IV /A	65-89	11-35
		CEM IV /B	45-64	36-55
CEM V	Ciment composé	CEM V /A	40-64	36-60
		CEM V /B	20-38	61-80

✓ **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. Ce type de ciment n'est pas fabriqué en France.
- ✓ **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 CO<sub>2</sub> 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.2.

**Tableau I.2:** Composition minéralogique des ciments courants [3].

Type	Finesse Blaine m <sup>2</sup> /Kg	Valeurs des composants en %			
		C1	C2	C3	C4
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

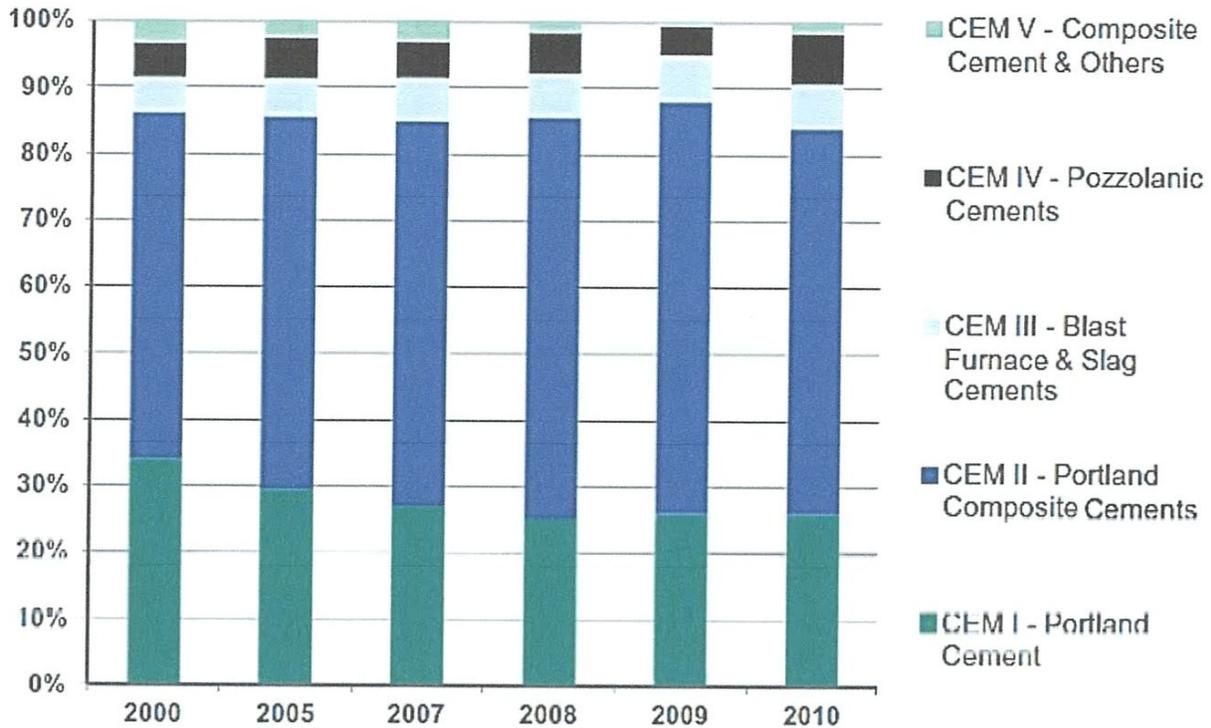


Figure I.4 : Type de ciment Portland consommé en Europe 2 depuis 2000 (en pourcent) [4]

### I.5.2 Classification selon la résistance à la compression

La norme européenne NF EN 197-1 [6] classe les ciments selon leurs résistances normales à la compression à 28 jours en MPa, conformément à la norme NF EN 196-1 [8], 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.3 [3].

Tableau I.3: Classe des résistances des ciments à la compression en (MPa) [3].

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.6 Intérêt de l'utilisation des ajouts minéraux lors de la fabrication des ciments portland**

L'utilisation d'ajouts minéraux dans les industries du ciment et du béton présente des avantages techniques, économiques et écologiques.

### **I.6.1 Intérêt du point de vue technique**

L'incorporation de particules très fines dans un mélange de béton permet d'améliorer sa maniabilité et de réduire le besoin en eau à une consistance donnée (sauf pour les matériaux de très grande surface active, comme les fumées de silice). Les ajouts cimentaires améliorent généralement la résistance mécanique, l'imperméabilité et la ténacité aux attaques chimiques. Enfin, parce qu'ils permettent une faible chaleur d'hydratation des ciments composés, les ajouts minéraux améliorent la résistance à la fissuration [5].

### **I.6.2 Intérêt du point de vue économique**

Le ciment Portland est le composant le plus onéreux au cours de la production du béton, puisqu'il est un matériau à forte intensité d'énergie. La plus part des ajouts susceptibles de remplacer le ciment dans le mortier ou le béton sont des sous-produits, et à ce titre, nécessite relativement moins d'énergie, sinon aucune, et sont moins coûteux que le ciment Portland [5].

### **I.6.3 Intérêt du point de vue environnemental**

La production d'une tonne de ciment Portland libère dans l'atmosphère une quantité quasi équivalente de gaz carbonique ( $\text{CO}_2$ ). En effet, la substitution d'une fraction de clinker permet d'obtenir des ciments aux propriétés mécaniques exploitables, ce qui permet une diminution de rejets de  $\text{CO}_2$ . Le taux de substitution de clinker est du même ordre que la diminution de rejet de  $\text{CO}_2$  [6].

## **I.7 L'hydratation de ciment portland**

Dans la chimie du ciment, le terme hydratation regroupe la totalité des changements qui se produisent quand un ciment anhydre ou un de ses composants se trouve en contact avec l'eau. Ces réactions sont généralement plus complexes qu'une simple conversion en hydrates.

La prise du ciment est le processus d'évolution du système vers un mélange consistant et le développement de propriétés mécaniques remarquables. Du fait de la complexité du système à étudier, les travaux sur la chimie de l'hydratation du ciment Portland se sont focalisés sur les phases les plus importantes.

### I.7.1. Mécanismes de l'hydratation

Pour une hydratation totale, le ciment a besoin d'une quantité d'eau équivalente à 38% de son poids.

Si on ajoute davantage, les couches d'eau entre les grains de ciment deviennent suffisamment épaisses pour que, même si le ciment est totalement hydraté, les produits de réaction ne puissent plus remplir entièrement les espaces entre les grains. L'excès d'eau par rapport à la stœchiométrie altère les propriétés mécaniques du matériau final. Du fait de la forte proportion du silicate tricalcique  $C_3S$  dans le ciment, l'hydratation de ce dernier se résume pour l'essentiel à l'étude du processus d'hydratation du  $C_3S$ , du moins sur le long terme.

Différents mécanismes ont été proposés pour rendre compte du phénomène de l'hydratation du ciment. Cependant, le mécanisme le plus pertinent et toujours confirmé par les constatations expérimentales est celui décrit par Le Chatelier [Le Chatelier 1904]. C'est un mécanisme de dissolution-précipitation : lorsqu'on ajoute de l'eau au ciment, les réactifs anhydres vont progressivement passer en solution. Or, ils sont plus solubles que les produits d'hydratation finaux. Ils vont donc sursaturer la solution et causer la précipitation d'hydrates.

Ceci va diminuer la concentration des espèces en solution et donc permettre de nouveau un passage en solution des constituants anhydres. Le phénomène se poursuivant ainsi jusqu'à l'hydratation totale. Lorsqu'on mélange du ciment avec de l'eau, la pâte fraîche de ciment ainsi formée se présente comme un système dispersé constitué d'un réseau de particules dans une phase aqueuse et les principaux mécanismes d'actions de l'eau sur la pâte de ciment sont les suivants :

- ❖ **L'adsorption** : fixation physique ou chimique en surface des molécules d'eau.
- ❖ **L'hydrolyse** : transformation du solide et décomposition de l'eau.
- ❖ **Dissolution/Solvation** : rupture des liaisons ioniques dans le cristal et dispersion des ions dans le liquide qui sont rapidement hydratés.
- ❖ **Cristallisation** : elle a lieu en deux parties, la germination (ou nucléation) qui consiste à former des assemblages (germes) aléatoirement, puis la croissance des germes qui s'effectue par accumulation d'atomes ou de molécules en couches successives au niveau de l'interface liquide/solide.

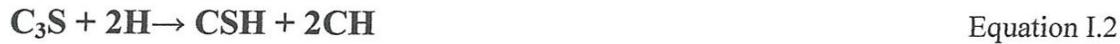
- Hydratation de  $C_3S$

Les mécanismes d'hydratation du  $C_3S$  et  $C_2S$  sont relativement similaires.

L'hydratation du  $C_3S$  conduit à la formation de deux produits distincts : la phase C-S-H (silicates de calcium hydratés) et la phase CH (Portlandite) suivant la réaction :



Ou en notation abrégée :



- Hydratation de  $\text{C}_3\text{A}$

L'hydratation du  $\text{C}_3\text{A}$  s'effectue très rapidement en présence d'eau pour former des phases hydratées intermédiaires ( $\text{C}_4\text{AH}_{19}$ ,  $\text{C}_4\text{AH}_{13}$ ,  $\text{C}_2\text{AH}_8$ ) ou encore appelées AFm. Ces phases évoluent ensuite vers une phase plus stable ( $\text{C}_3\text{AH}_6$ ) à une vitesse qui dépend fortement de la température, du rapport liquide/solide d'hydratation, de la taille des grains et de la concentration en  $\text{CO}_2$ . D'une manière générale, l'hydratation du  $\text{C}_3\text{A}$  est grandement influencée par les conditions et le milieu d'hydratation. L'addition du gypse (sulfate de calcium) permet de réguler l'hydratation du  $\text{C}_3\text{A}$  et ainsi d'éviter le phénomène de prise rapide du ciment. Après la dissolution rapide des deux composés, il forme un trisulfate d'aluminium hydraté, l'étringite jusqu'à l'épuisement du gypse. La solution s'appauvrit alors en ion sulfate et l'étringite évolue vers une phase de type AFm, le monosulfate de calcium hydraté.

- Hydratation de  $\text{C}_4\text{AF}$

De nombreuses études ont montré que l'hydratation des phases  $\text{C}_4\text{AF}$  ou  $\text{C}_2(\text{A},\text{F})$  est semblable à celle de  $\text{C}_3\text{A}$  lorsque les conditions d'hydratation sont identiques [Taylor 1997].

La cinétique d'hydratation du ferroaluminat de calcium est par contre, beaucoup plus lente que celle de l'aluminat de calcium à température ambiante et s'accélère vers  $50^\circ\text{C}$ . Lors de la dissolution de la phase anhydre  $\text{C}_4\text{AF}$ , l'aluminium est libéré plus facilement que le fer [Cheng et al., 1996]. Les premiers produits d'hydratation contiennent du  $\text{Fe}^{3+}$  comme de l' $\text{Al}^{3+}$  et tendent à évoluer vers des hydrogrenats comme dans le cas de  $\text{C}_3\text{A}$ . Cependant, les avis divergent concernant la distribution du fer parmi les phases produites. Fortune et Coey [Fortune et Coey 1983] identifient par diffraction des rayons X et spectroscopie Mössbauer, deux phases contenant du fer. Ils mettent aussi en évidence que la présence de chaux augmente la quantité de fer dans l'hydrogrenat.

Pour un ciment donné, les quantités de C-S-H et de  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  formées dépendent essentiellement du rapport eau/ciment noté E/C et du temps de réaction. En moyenne, une pâte de ciment hydratée ordinaire contient 50 à 70 % de C-S-H et 25 à 27 % de  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ . La phase C-S-H est donc la phase majoritaire dont dépend l'évolution des caractères physiques et plus

particulièrement les propriétés mécaniques du matériau. La structure des C-S-H n'est pas bien définie mais toutes les observations montrent qu'elle forme un gel peu cristallin [Taylor1986]. L'aspect structural de cette phase sera étudié ultérieurement. La Portlandite quant à elle, ne présente que peu d'importance de point de vue résistance mécanique (on lui attribue toutefois un rôle dans la résistance en traction), mais par contre, cet hydrate joue un rôle primordial dans le processus de durabilité [7].

## I.8 Conclusion

L'industrie cimentaire a connu une importante utilisation des additions minérales dans la fabrication du ciment ces dernières années. Le recours aux ciments composés permet de réduire les émissions de  $\text{CO}_2$  lors de la fabrication du ciment d'améliorer les propriétés du béton à l'état frais ou durci et de lui conférer d'autres propriétés. La contribution des additions minérales sur les propriétés du matériau nécessite le respect du dosage approprié et d'ajuster les formulations selon les critères requis pour la construction.

# Chapitre II

Les

superplastifiants

## II.1 Introduction

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

Les superplastifiants sont des polymères solubles dans l'eau, lesquels possèdent de nombreuses applications dans l'industrie de la construction [8, 9]. 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.

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

## II.2 Classification et caractéristique structurales

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

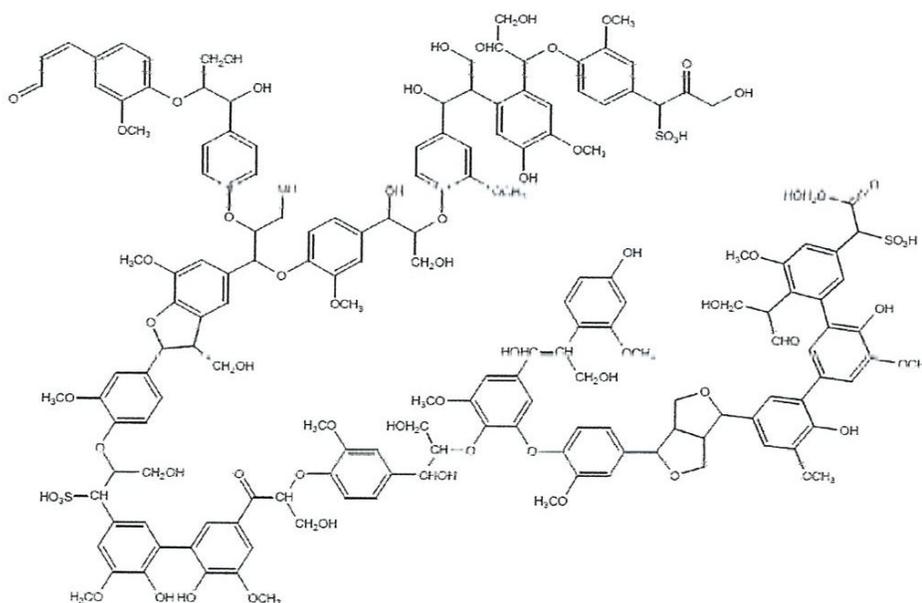
### II.2.1 Superplastifiants à base desulfonates

Ces matériaux sont des polymères anioniques avec des groupes sulfonates  $\text{SO}_3^-$  à intervalles réguliers. Il existe trois principaux types de superplastifiants à base de sulfonates : les lignosulfonates modifiés, les polynaphtalènes sulfonates et les polymélamines sulfonates.

#### a) Lignosulfonates modifiés(LSM)

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

La lignine subit une dégradation thermique et une sulfonation, elle se transforme ainsi en polyélectrolytes solubles dans l'eau : les lignosulfonates modifiés [10]. Un exemple de LSM est donné à la (Figure II.1). Comme ces matériaux sont issus d'un produit naturel, leur structure et leur composition sont très variables. Par exemple, la masse molaire moyenne se situe entre 500 et 50 000 g/mol pour les LSM de bois résineux, et entre 500 et 10 000 g/mol pour ceux de bois feuillus. Les LSM sont le plus souvent à base de lignosulfonate de calcium ou de sodium [11]. Les nombreux groupements polaires présents sur la molécule rendent ces polymères solubles en toutes proportions dans l'eau.



**Figure II.1:** Exemple d'un lignosulfonate modifié [10].

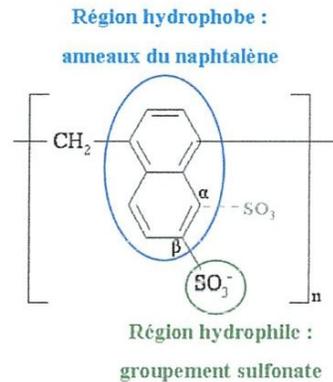
Les LSM permettent une réduction de la teneur en eau dans les mortiers et bétons de 5 à 15 % en moyenne et de 20 % au maximum. Cependant, des effets secondaires néfastes sont occasionnés lors de leur utilisation. Ils ont tendance à entraîner de grandes quantités d'air. Ils entraînent également un fort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

### b) Polynaphtalènes sulfonates(PNS)

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

Les PNS sont des polymères organiques, linéaires et anioniques avec des groupements sulfonate  $\text{—SO}_3^-$  à intervalle régulier. Leur structure chimique est représentée dans (Figure II.2).

Ils sont formés par condensation entre le formaldéhyde et l'acide naphtalène sulfonique. Une molécule de PNS comporte des régions hydrophiles, les groupements sulfonates, et des parties hydrophobes, les anneaux benzéniques du naphtalène. Deux types de PNS sont différenciés selon la position du groupement sulfonate : le PNS  $\alpha$  et le PNS  $\beta$ . La forme  $\beta$ , thermodynamiquement plus stable que la forme  $\alpha$ , est essentielle pour la fluidification, car la forme  $\alpha$  n'a quasiment aucun pouvoir dispersant [12].



**Figure II.2:** Structure chimique des polynaphtalènes sulfonates  $\alpha$  et  $\beta$ .

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

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

### Polyméamines sulfonates(PMS)

Les superplastifiants de type polyméamine sulfonate (PMS) ont été développés au cours des années 1960, simultanément aux PNS, par la société SKW Trotsberg en Allemagne pour leurs

applications dans la fluidification des bétons.

Les PMS sont également des polymères organiques, linéaires et anioniques avec des groupements polaires sulfonates  $\text{—SO}_3^-$  à intervalles réguliers. Leur structure chimique est représentée à la (Figure II.3). Ils sont formés par condensation entre le formaldéhyde et l'acide mélamine sulfonique.

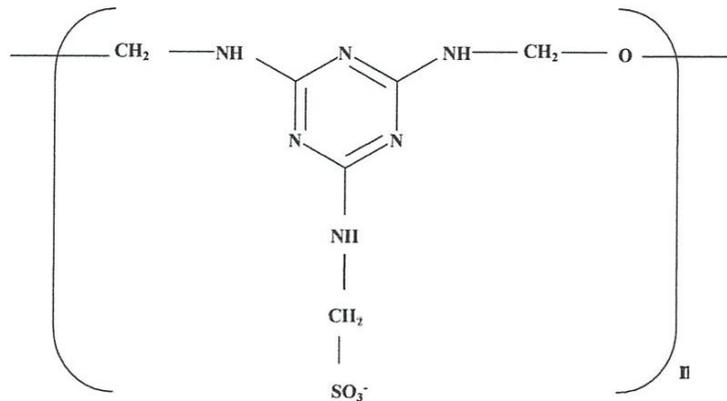
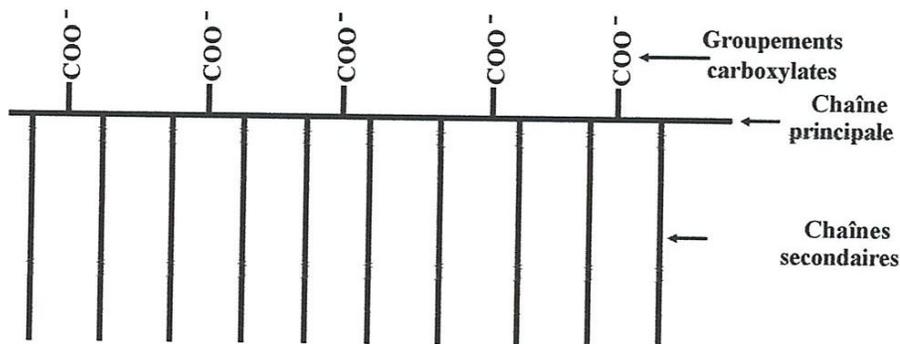


Figure II.3: Structure chimique des polymélamines sulfonates.

### II.2.2 Superplastifiants à base de carboxylates

Les superplastifiants à base de polycarboxylates ont été mis au point après les polysulfonates et sont pour cette raison communément appelés superplastifiants de nouvelle génération. La molécule d'un superplastifiant de type polycarboxylate est composée d'une chaîne principale, qui porte les fonctions carboxylates  $\text{—COO}^-$  et sur laquelle sont greffées de nombreuses chaînes secondaires [8]. Elle est représentée schématiquement à la (Figure II.4). Cette structure spécifique des polycarboxylates rappelle la forme d'un peigne, c'est pourquoi ces superplastifiants sont souvent qualifiés de polymères de type « peigne ». Les polycarboxylates présentent une structure chimique modulable par rapport aux polycondensats précédemment définis, ce qui conduit à une large variété de nouveaux produits avec des propriétés très variables [10]. Différentes générations de polycarboxylates sont donc apparues au cours des années. Ces matériaux peuvent être synthétisés pour des applications précises. Cette propriété a contribué à l'importance acquise par ces produits aux cours des dernières années.



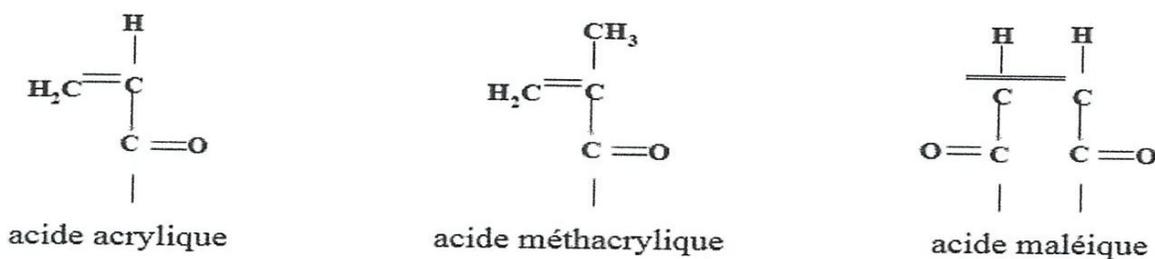
**Figure II.4:** Structure schématique d'un superplastifiant de type polycarboxylate, polymère de type « peigne » [12].

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

#### a) 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 [12]. 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).

Les monomères constitutifs de la chaîne principale sont des acides carboxyliques. Les composés les plus fréquemment utilisés sont l'acide acrylique, l'acide méthacrylique et l'acide maléique. Les formules chimiques de ces composés sont rappelées à la (Figure II.5)



**Figure II.5 :** Monomères typiques de la chaîne principale d'un polycarboxylate de première génération [11].

Les chaînes secondaires sont constitués de polyéthers, plus fréquemment appelés oxydes de polyéthylène. La structure chimique générale des polycarboxylates de première génération est

reproduite à la (Figure II.6).

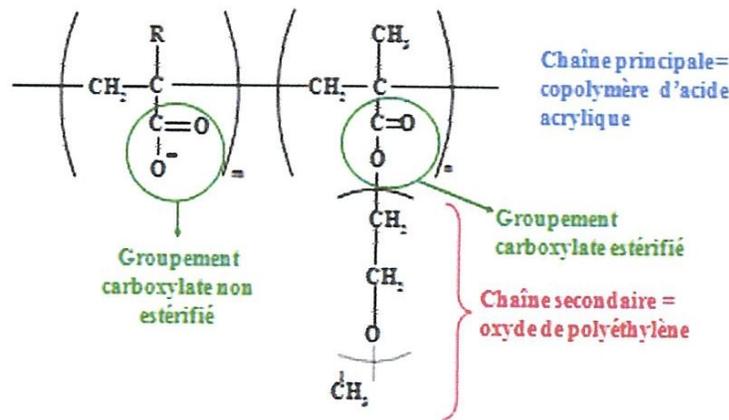


Figure II.6: Structure chimique d'un polycarboxylate de première génération [14]

(R = H, CH<sub>3</sub>).

**b) Polycarboxylates de deuxième et troisième génération (d'après Hirsch[12])**

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

La société Takemoto Oil & Fat a mis au point un polycarboxylate au sein duquel les chaînes secondaires sont greffées à la chaîne principale par des liaisons éthers. La chaîne principale se compose de monomères relativement simple comme l'acide acrylique, l'anhydride d'acide maléique, le styrol... Les chaînes secondaires sont formées par des éthers d'allyle ou de vinyle, lesquels garantissent un polymère alternant car chacun de ces éthers insaturés ne peut pas se polymériser avec lui-même. La présence des liaisons éther font que ces matériaux sont insensibles à l'hydrolyse et exceptionnellement stables par rapport à la température. Un exemple de ce type de polycarboxylate est reproduit à la (Figure II.7).

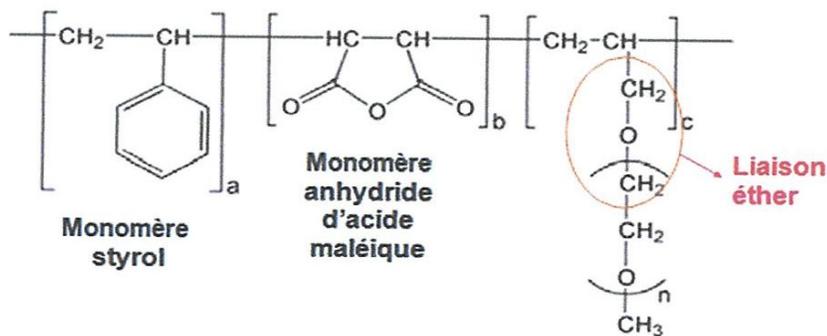
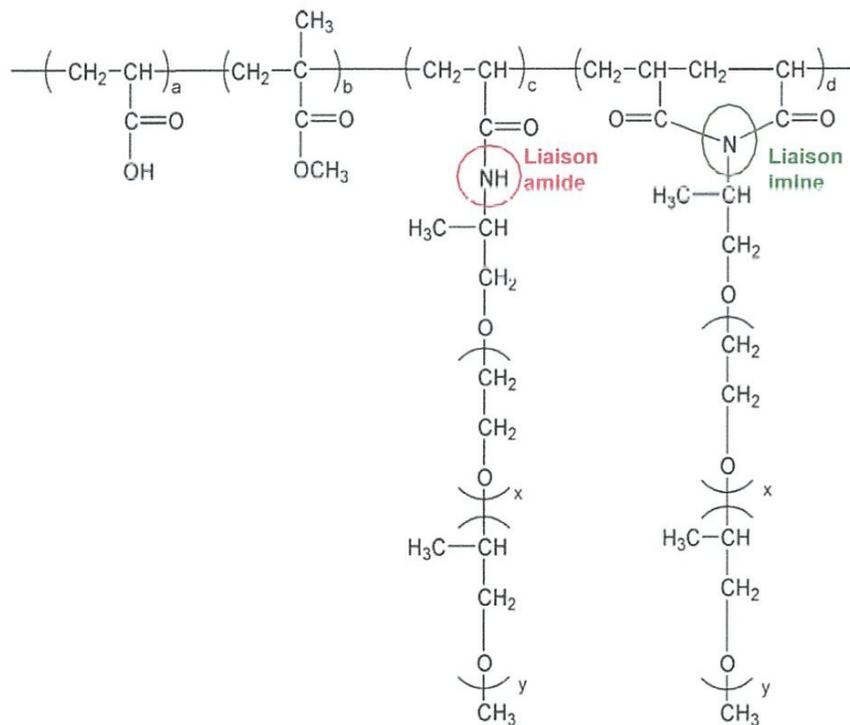


Figure II.7: Structure chimique d'un polycarboxylate de deuxième génération de type éther d'allyle [14].

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

La (Figure II.8) expose une représentation schématique de ce genre de matériau.



**Figure II.8:** Structure chimique d'un polycarboxylate de deuxième génération développé par W.R. Grace [14].

En 2000, une dernière génération de polycarboxylate est née d'une collaboration entre la société suisse SIKA et la société japonaise TOHO. Ces polymères portent des fonctions carboxylate sur leur chaîne principale et des fonctions amine sur leurs chaînes secondaires ; ils sont donc capables d'être soit un polymère anionique soit un polymère cationique. Ces polycarboxylates se distinguent par leur effet fluidifiant exceptionnel pour des rapports E/C extrêmement faibles allant jusqu'à 0,12. Le domaine d'application de ces matériaux est, par conséquent, la conception de bétons à ultra hautes performances en raison des résistances mécaniques exceptionnellement grandes pouvant être atteintes à un rapport E/C de 0,15. Un exemple de structure de cette classe de superplastifiant est représenté à la (Figure II.9).

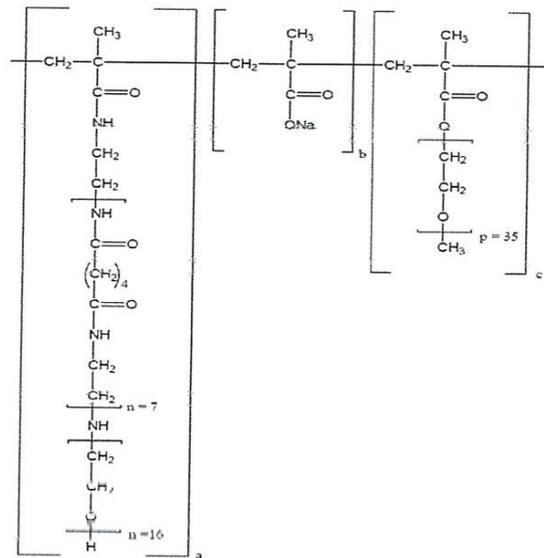


Figure II.9: Structure chimique d'un polycarboxylate de troisième génération [14].

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

### II.3 Mode D'action Des Superplastifiants

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

#### II.3.1 Adsorption des superplastifiants sur les grains de ciment

L'étude de l'effet dispersant des superplastifiants, menée par Flatt et al. [15] sur des suspensions modèles, a montré que seuls les superplastifiants adsorbés contribuaient à la dispersion. Les molécules de superplastifiant doivent d'abord s'adsorber à la surface des grains de ciment et, seulement après, elles peuvent exercer leur pouvoir fluidifiant.

Une pâte de ciment peut être envisagée comme une dispersion de particules colloïdales dans l'eau. La surface des grains de ciment porte des charges électriques, lesquelles ont pour origine des imperfections de la structure cristalline, des liaisons dissociées ou des ions adsorbés. Cette charge confère à la particule un potentiel de surface, appelé potentiel de Nernst est noté  $T_0$ . Les

électrolytes, présents dans la phase aqueuse, vont alors former une couche autour de la particule afin de neutraliser ce potentiel électrostatique et stabiliser ainsi la dispersion. Cette couche est appelée la double couche électrochimique.

La structure de la double couche électrochimique est décrite ci-dessous d'après le modèle de Stern pour une particule portant une charge de surface positive. Elle est représentée de façon schématique à la (Figure II.10).

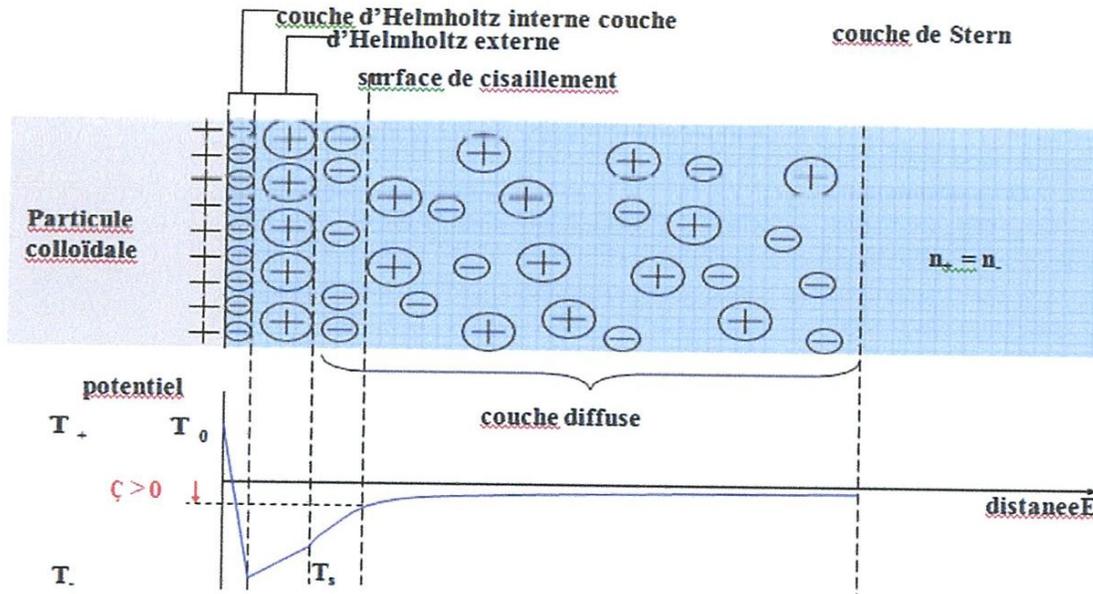


Figure II.10: Double couche électrochimique d'une particule colloïdale positivement chargée et évolution du potentiel électrostatique [16].

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

Expérimentalement, la mesure directe du potentiel de surface des particules colloïdales est impossible. Par contre, il est possible de mesurer la différence existant entre le potentiel à la surface de cisaillement dans la couche diffuse et le potentiel de la solution. Cette différence de potentiel est appelée le potentiel  $\zeta$ .

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

L'adsorption des superplastifiants est influencée par les caractéristiques physico-chimiques du ciment. Il a été rapporté que l'adsorption des polymères est meilleure lorsque la finesse du ciment est élevée [17]. Par ailleurs, les différentes phases cimentaires n'adsorbent pas les mêmes quantités de superplastifiant. Cela a pour origine les différents potentiels  $\zeta$  de ces composés. D'après Yoshioka et al. [18], les phases silicates, C3S et C2S, ont un potentiel  $\zeta$  négatif de l'ordre de -5 à -10 mV. Par contre, les phases aluminates, C3A et C4AF, ont un potentiel  $\zeta$  situé entre 5 et 10 mV. Les superplastifiants négativement chargés ont donc une plus grande affinité pour les phases aluminates.

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

#### a) Le groupement anionique:

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

#### b) La densité de charges :

Plus le nombre de groupement chargé par molécule est important, meilleure est l'adsorption [19].

#### c) La longueur des chaînes carbonées:

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

La dispersion engendrée par les superplastifiants de type polysulfonate est majoritairement due à la répulsion électrostatique. Les superplastifiants s'adsorbent à la surface des particules de ciment par des interactions coulombiennes, des forces de Van der Waals ou des liaisons hydrogènes [12]. En se fixant sur les grains de ciment, les polymères anioniques changent la charge des particules de ciment, comme le montre la (Figure II.11).

### II.3.2 La répulsion électrostatique

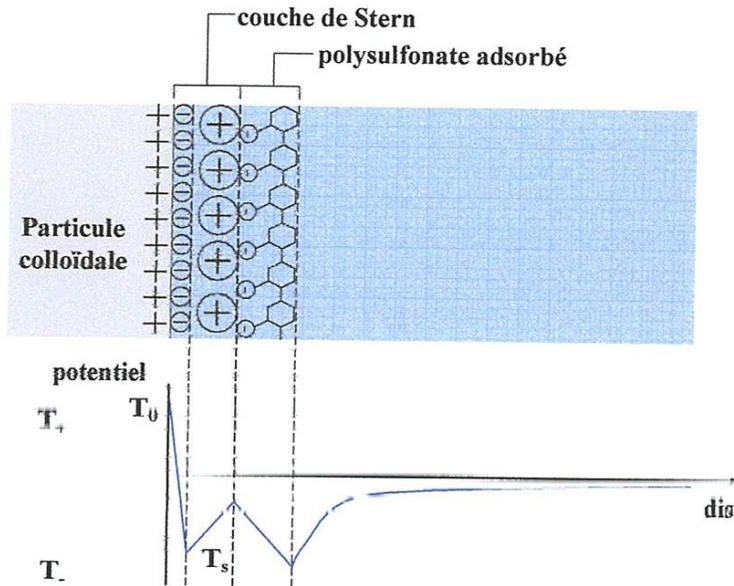


Figure II.11: Évolution du potentiel lors de l'adsorption de superplastifiants de type polysulfonate [20].

Entre chaque grain de ciment occupé par les polymères, une force répulsive se forme en raison des charges identiques. Cette force provoque une forte dispersion des particules et empêche ainsi la coagulation [10]. La dispersion des grains de ciment est représentée schématiquement (Figure II.12).

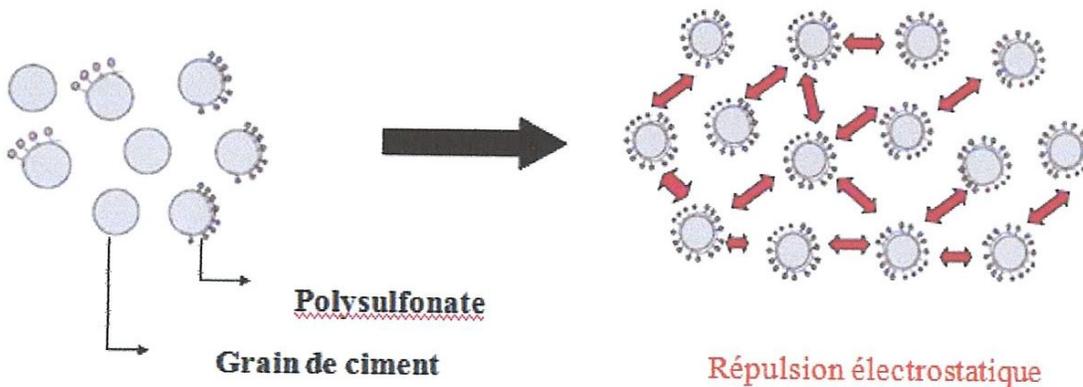


Figure II.12: Dispersion des grains de ciment par la répulsion électrostatique.

Le potentiel  $\zeta$  représente une valeur approchée de la force électrostatique et permet ainsi d'étudier la stabilité d'une suspension de ciment. Il a ainsi été avancé que l'intensité de la force répulsive est intimement liée à la structure moléculaire de l'adjuvant. Uchikawa et al. [19] ont

montré de cette façon que plus le nombre de groupements anioniques est élevé, plus le potentiel  $\zeta$  est important et donc plus la répulsion est forte

### II.3.3 L'encombrement stérique

L'encombrement stérique est le type de répulsion créée par les superplastifiants de type polycarboxylate [19]. Les polymères anioniques s'adsorbent à la surface des particules et les chaînes secondaires s'étendent aux alentours. Lors du rapprochement de deux grains de ciment, les couches d'adsorption des superplastifiants se chevauchent. La densité de chaînes augmente et les molécules d'eau vont s'accumuler dans la solution. Cela a pour conséquence l'apparition d'une pression osmotique, laquelle maintient les particules séparées l'une de l'autre [12]. L'encombrement stérique apparaît dès que la distance entre les polymères adsorbés est inférieure à deux fois l'épaisseur des polymères.

L'encombrement stérique est donc une force purement répulsive, qui n'agit que si les molécules sont très proches. La (Figure II.13) donne une représentation schématique de cette interaction dans une suspension de ciment.

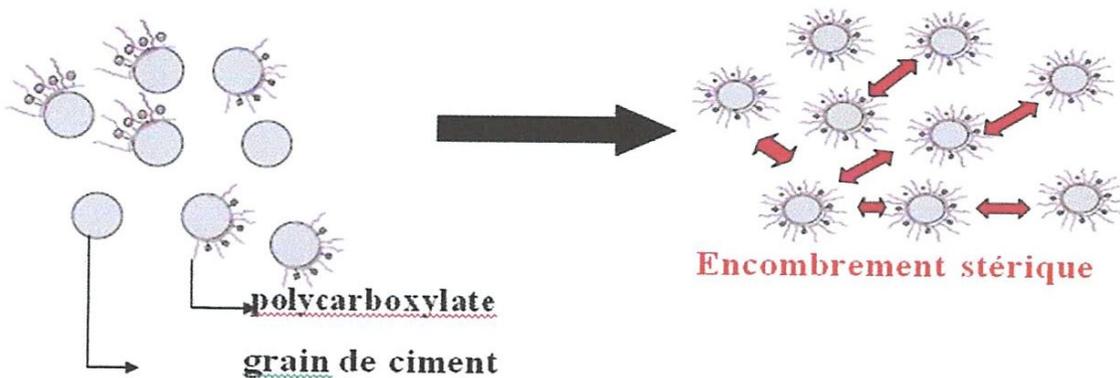
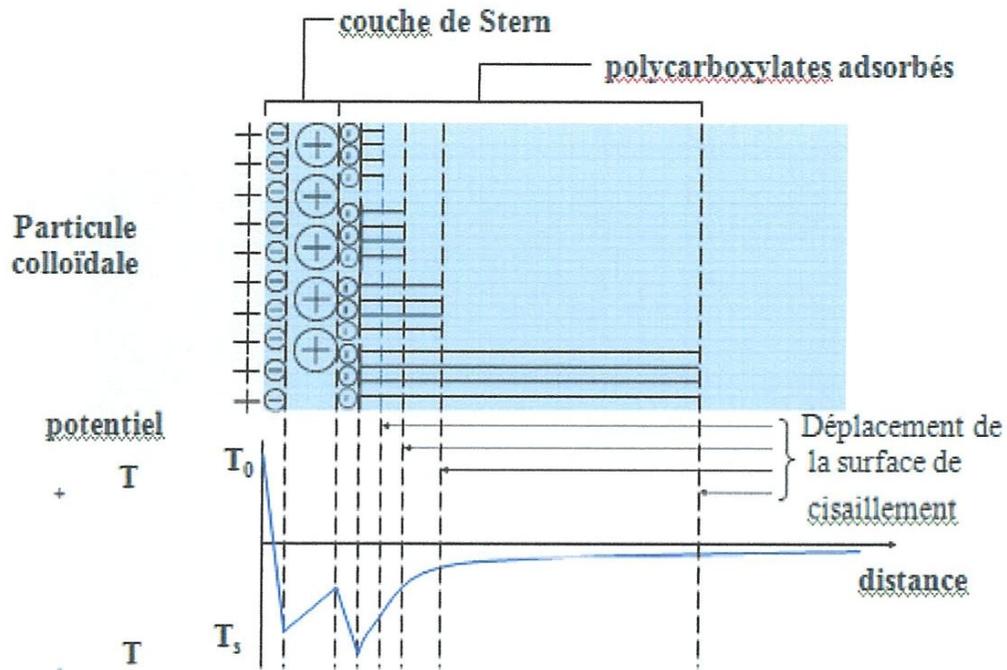


Figure II.13: Dispersion des grains de ciment par l'encombrement stérique.

Yamada et al. [21] ont fourni les premières indications expérimentales de l'effet stérique des polycarboxylates. Ils ont mené une étude comparative des potentiels  $\zeta$  de pâtes de ciment contenant différents types de superplastifiant. Il est ainsi apparu qu'en présence de polysulfonates, le potentiel  $\zeta$  est négatif, alors qu'avec des polycarboxylates, le potentiel  $\zeta$  est nul voire positif. Ces différences ont été expliquées par Plank et al. [20] à partir de la structure de la double couche électrochimique lors de l'adsorption de polycarboxylates. Une représentation est proposée à la (Figure II.14).



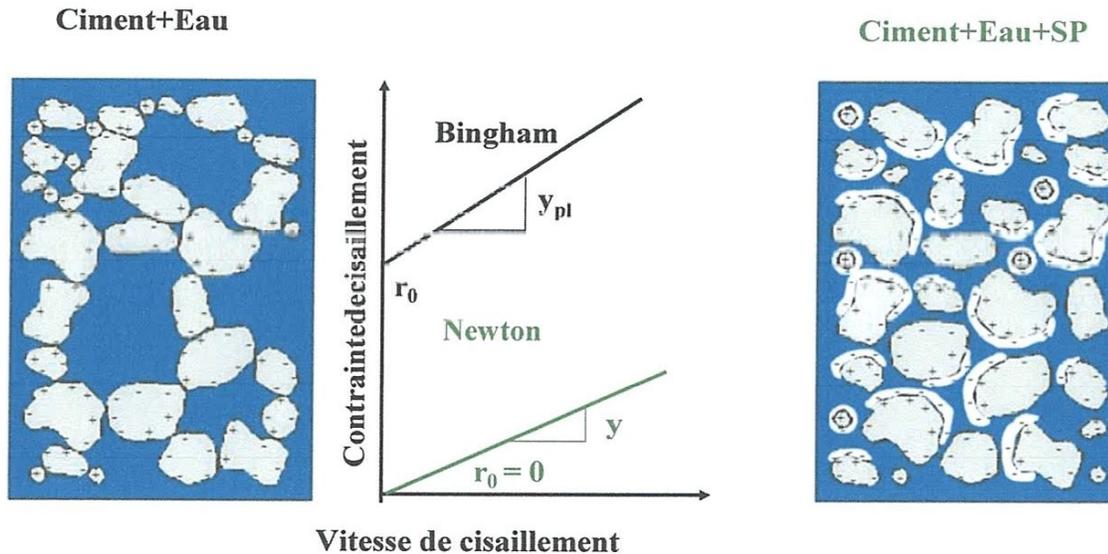
**Figure II.14:** Évolution du potentiel lors de l'adsorption de superplastifiants de type polycarboxylate (d'après Plank et al. [20]).

L'adsorption des superplastifiants de type polycarboxylate provoque un élargissement de la couche de diffusion et/ou un déplacement de la surface de cisaillement. Pour de courtes chaînes secondaires, la répulsion engendrée est, dans ces conditions, semblable à celle créée par les polysulfonates. Lorsque les chaînes secondaires s'allongent, le potentiel  $\zeta$  devient nul puis positif. Le potentiel  $\zeta$  fournit ainsi une évaluation approximative des proportions électrostatique et stérique dans la dispersion des polycarboxylates [20]. Elles dépendent, par conséquent, de la longueur des chaînes secondaires et de la densité de charges anioniques de la chaîne principale.

### II.3.4 Effets rhéologiques

En l'absence de superplastifiant, les particules de ciment s'agglomèrent en raison des charges opposées présentes à leur surface. Ce phénomène va se traduire par un seuil d'écoulement au niveau des propriétés rhéologiques. En présence de superplastifiant, les polymères organiques vont limiter l'agglomération des grains, ce qui aura pour conséquence une diminution voire une suppression du seuil d'écoulement [22]. De plus, lors de la

dispersion des particules, la structure floculée va se dissoudre et l'eau retenue à l'intérieur va être libérée, de telle façon qu'elle pourra à nouveau contribuer à l'écoulement. La (Figure II.15) reprend les effets des superplastifiants sur les propriétés rhéologiques d'une pâte de ciment.



**Figure II.15:** Effet des superplastifiants sur les propriétés rhéologiques des pâtes de ciment [22].

La structure des superplastifiants de type polycarboxylate a une influence décisive sur leur pouvoir fluidifiant. Les recherches de Yamada et al. [23] ont montré que de longues chaînes secondaires conduisent, en général, à une fluidité plus grande et à une diminution de la viscosité plastique et du seuil d'écoulement. Par contre, un allongement de la chaîne principale a un effet négatif sur la fluidité. Il semble que ces effets s'expriment surtout pour de faibles rapports E/C.

Enfin, la concentration en superplastifiant est déterminante en ce qui concerne la stabilité des mélanges cimentaires. En effet, au-delà d'une concentration critique, les particules de ciment et les granulats sédimentent en raison de l'absence de seuil d'écoulement [15].

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

## II.4 Conclusion

Les superplastifiants sont des matériaux organiques multi composants. Les molécules de superplastifiant sont des polymères avec des groupements anioniques de type sulfonate  $\text{—SO}_3^-$  pour les superplastifiants polysulfonates et de type carboxylate  $\text{—COO}^-$  pour les superplastifiants polycarboxylates. Cette dernière catégorie d'adjuvant consiste en un polymère de type « peigne » composé d'une chaîne carbonée principale (copolymère d'acide acrylique) portant les groupements anioniques et sur laquelle sont greffées des chaînes secondaires (oxyde de polyéthylène).

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

# Chapitre III

Matériaux et

méthodes

expérimentales

### III.1 Introduction

Ce chapitre présente les matériaux et les méthodes employés pour l'étude des pâtes de ciment superplastifiées du point de vue de la rhéologie.

L'ouvrabilité des pâtes a été évaluée par des essais rhéologiques classiques (cône de Marsh) et par des mesures rhéométriques des propriétés d'écoulement.

### III.2 Matériaux Utilisés

#### III.2.1 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) dont les caractéristiques chimiques, minéralogiques et physiques sont portées sur le tableau III.1

**Tableau.III.1** : Composition de 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	MgO	SO <sub>3</sub>	K <sub>2</sub> O	Na <sub>2</sub> O	CaO libre
%	4.33	18.84	4.81	3.18	61.63	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			

#### III.2.2 Superplastifiant

Les deux types de superplastifiants utilisés, nous ont été fournis par l'entreprise SOLU-EST sis à zone industrielle SIDI SALEM-ANNABA; le premier commercialisé sous le nom POLYFLOW 3600 noté SP1, le deuxième est un POLYFLOW 5400 noté SP2. Les deux sont des polymères non chlorés d'une nouvelle génération chimique à base d'éther polycarboxylique modifié.

Les caractéristiques de ces deux produits sont portées sur le tableau III.2

**Tableau III.2** : Caractéristiques des superplastifiants.

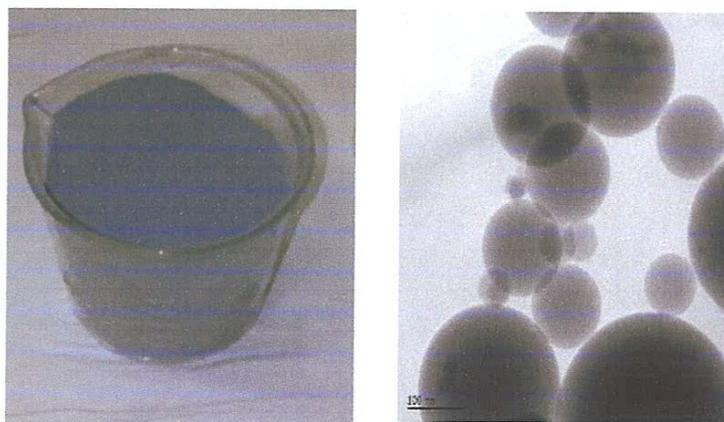
Superplastifiant	Polyflow 3600 (SP1)	Polyflow 5400 (SP2)
Extrait sec	22% ± 1 %	30% ± 1 %
Forme	Liquide	liquide
Couleur	Brun	brun
PH	5.5 ± 1	5 ± 1
Masse volumique	1.05 ± 0.02 g/cm <sup>3</sup>	1.07 ± 0.02 g/cm <sup>3</sup>
Teneur en chlore	< 0.1 % g/l	< 0.1 % g/l

### III.2.3 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 XP P18-303 [24].

### III.2.4 La fumée de Silice notée A

La fumée de silice est un sous-produit de l'industrie d'alliage de silicium et de ferro silicium obtenue à partir de quartz de grande pureté et de charbon par calcination dans des fours, elle est formée de particules sphériques de très faible diamètre (entre 0,03 µm et 0,3 µm ) et une surface spécifique d'environ 20000 m<sup>2</sup>/kg. La silice sous forme de verre (amorphe) est très réactive et la petite taille des particules accélère la réaction avec l'hydroxyde de calcium produit lors de l'hydratation du ciment portland. Les particules de fumée de silice comblent l'espace entre les grains de ciments et remplissent les vides de la matrice cimentaire [25].

**Figure III.1** : la fumée de silice

### III.3 Matériels utilisés

- a) Pour la **méthode classique** basée sur le **cône de Marsh**, on a utilisés des matériels simples pour mesurer la fluidité des coulis qui sont : cône de Marsh, malaxeur, chronomètre, et une balance. La figure III.2 présente une description de ces matériels.



Cône de Marsh



Malaxeur



Chronomètre



Balance électronique

Figure III.2 : Matériels utilisés dans la méthode classique (Cône de Marsh).

b- Pour la **méthode sophistiquée** basée sur le **rhéomètre**, on a utilisé un rhéomètre de type AR 2000 et une balance électronique.



Balance électronique.



Rhéomètre AR 2000

**Figure III.3** : Matériels utilisés dans la méthode sophistiquée (Rhéomètre).

### III.4 Compositions des coulis de ciment

Une série des coulis est préparée avec et sans ajout minéral (fumée de silice notée A). en combinant le ciment de SKIKDA avec les deux types de superplastifiants pour donner des coulis à étudier. Ces combinaisons représentent les quatre mélanges contenant :

C-SP1, C-SP2, C-SP1-A, C-SP2-A, on a varié le dosage de superplastifiant (SP/C % = 0.25 ; 0.5 ; 0.75 ; 1 ; 1.25 ; 1.5 ; 1.75 ; 2) avec des rapports E/C de 0.35, 0.4 et 0.45. Le tableau III.4 donne les compositions des différents coulis.

**Tableau III.3** : Paramètres d'essais de la fluidité des coulis

Variation des paramètres d'essais			
E/C	SP/C(%)	Ciment (C)	E/C (%)
0.35 0.4 0.45	0.25 ; 0.5 ; 0.75 ; 1 ; 1.25 ; 1.5 ; 1.75 ; 2	Hadjar Soud Skikda	10

### III.5 Procédure Expérimentale

#### III.5.1 L'essai au cône de Marsh

##### III.5.1.1 Procédure de Malaxage

La procédure de malaxage et le mode d'introduction de l'adjuvant utilisé pour fabriquer les coulis sont illustrés dans le tableau III.4. L'adjuvant est ajouté au début du malaxage avec la dernière tranche de l'eau de gâchage qui correspond généralement au début de la période dormante. Les étapes de l'essai sont les suivantes :

- Mettre dans le bol du malaxeur 1650 g de ciment.
- Introduire la 2/3 de l'eau de gâchage et malaxer pendant 1 min à vitesse lente.
- Introduire la 1/3 de l'eau de gâchage plus les superplastifiants progressivement en malaxant pendant 1 minute.
- Malaxer pendant 1 minute à grande vitesse.
- Préparer le coulis à l'essai d'écoulement au cône de Marsh.

**Tableau III.4:** Procédure de malaxage et mode d'introduction de l'adjuvant

Opérations	Introduire le ciment	Verser (2/3 E)	Verser (1/3E+SP)		Préparation de l'essai	Procéder l'essai d'écoulement au cône de Marsh à t = 5min
Durée						
Malaxeur	Vitesse lente		Vitesse Lente	Vitesse Rapide		

##### III.5.1.2 Mesure du temps d'écoulement au cône de Marsh

Le principe est de mesurer le temps d'écoulement d'une certaine quantité de coulis à travers un ajutage. Plus il est aussi utilisé pour déterminer le dosage de saturation en superplastifiant qui est le dosage à partir duquel le temps d'écoulement ne diminue pas appréciablement. Après la préparation du coulis, sa fluidité au cône de Marsh est évaluée en suivant les étapes ci-dessous comme c'est illustré sur la figure III.3.

- Fixer le cône dans une structure en bois.
- Fermer l'ajutage du cône de Marsh à l'aide du doigt.
- Prélever le coulis dans le bol et verser sur le tamis de cône jusqu'à ce que le niveau de coulis affleure 1 litre dans le cône.

- Déclencher le chronomètre au moment où l'on enlève le doigt qui bouche l'orifice et laisser couler dans la tasse graduée.
- Stopper le chronomètre lorsque le niveau de coulis atteint 1 litre.

On fait une première mesure de l'écoulement à 5 min après le premier contact eau ciment. 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 prenant le soin de remalaxer le coulis une minute environs avant cette mesure.

### **III.5.1.3 Déroulement de l'essai**

La mesure du temps d'écoulement au cône de Marsh s'effectue selon les démarches décrites dans les illustrations suivantes :

Déroulement de l'essai



a) Préparation du coulis



b) Fermeture de l'ajutage



c) Remplissage du cône

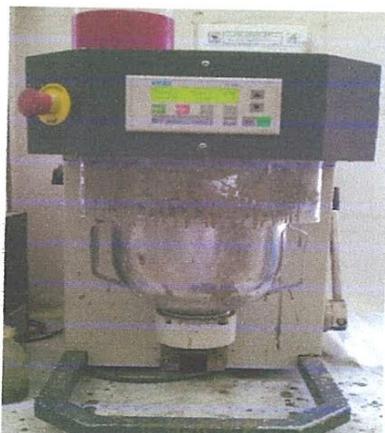


d) Mesure du temps d'écoulement

à 5 min



f) Couverture des récipients par un film plastique pour éviter toute évaporation d'eau



g) Remalaxer le coulis après 60 min



e) Mesure du temps d'écoulement à 60 min

Figure III.4 : les étapes de mesure du temps d'écoulement au cône de Marsh.

### III.5.2 L'essai au rhéomètre

Cette étude est consacrée pour la détermination du point de saturation en superplastifiant dans une pâte cimentaire c-à-d de déterminer le dosage optimum en superplastifiant pour l'obtention d'une pâte cimentaire fluide avec un rapport eau/liant faible, et ce dosage doit être respecté afin but d'éviter le gaspillage d'adjuvant qui coute cher.

Dans notre étude, on a déterminé les points de saturation des pates cimentaires par les deux superplastifiants à l'aide d'un rhéomètre de type AR2000 (figure ci-dessous) au sein de l'unité de recherche, Matériaux- Procédés & Environnement de faculté des sciences de l'ingénieur (FSI), Université de Boumerdes.

#### III.5.2.1 La composition de chaque pate utilisée

100g de ciment de Skikda.

Fumée de silice (10% du poids de ciment)

Avec un changement de quantité d'eau selon la variation du dosage de superplastifints.

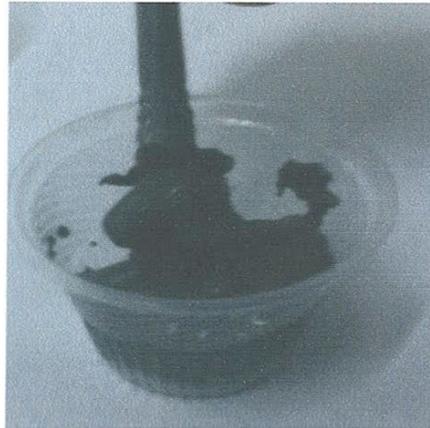
#### III.5.2.2 Les étapes de l'essai:

- Mettre dans un gobelet 100 g de ciment
- Introduire la 2/3 de l'eau de gâchage et bien mélanger à la main pendant 1 min à vitesse lente.
- Introduire la 1/3 de l'eau de gâchage plus les superplastifiants progressivement en malaxant pendant 5 minutes à grande vitesse.
- Et puis mettre le coulis dans Le rhéomètre.

III.5.2.3 Déroulement de l'essai



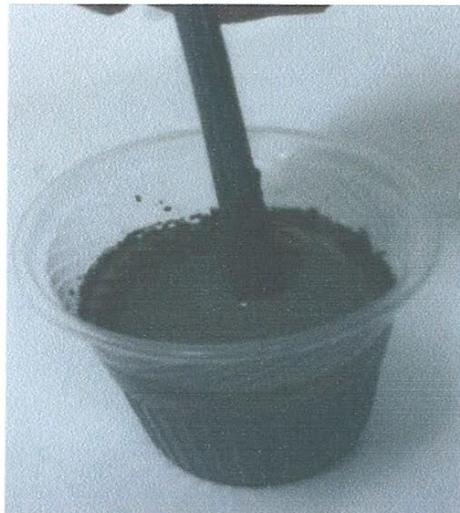
a) peser les matériaux



b) mélanger ciment et 2/3 eau



c) Ajouter 1/3 eau et SP



d) Malaxer pendant 5min



e) verser le coulis dans le rhéomètre

Figure III.5: Déroulement de l'essai par le rhéomètre

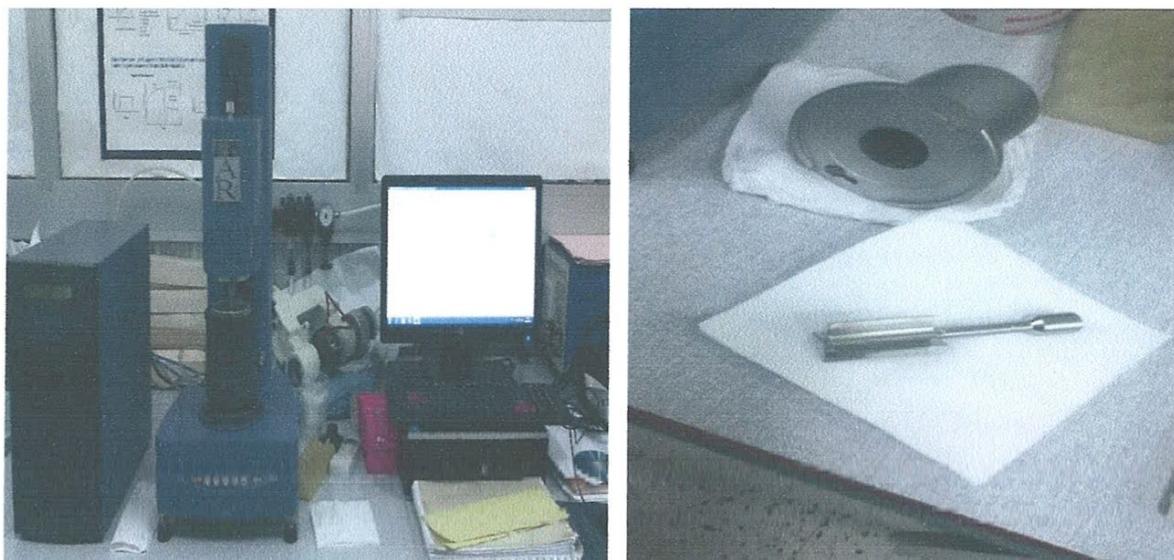


Figure III.6: Rhéomètre AR2000

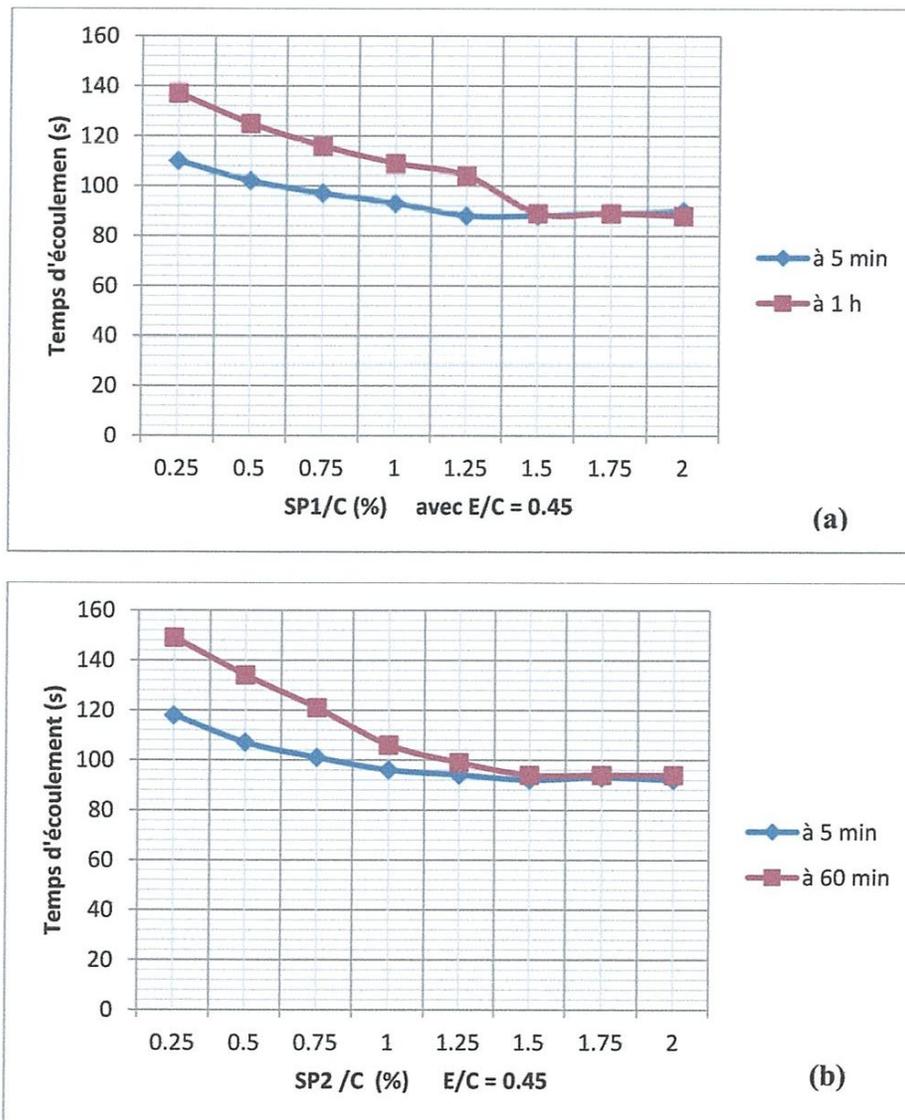
# Chapitre VI

## Analyse et discussion des résultats

## IV.1 Les résultats au Cône de Marsh

### IV.1.1 Fluidité à 5 min et 60 min

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 (a et b) montrent une bonne compatibilité de ciment de Skikda avec les superplastifiants d'Annaba. Pour les deux superplastifiants, peu de perte de fluidité est constatée après 60 min qui varie de 25s pour les faibles dosages et s'annule pour les dosages supérieurs à 1.25%.



**Figure IV.1:** Variation de la fluidité à 5 minutes et à 60 minutes en fonction de dosage de superplastifiant.

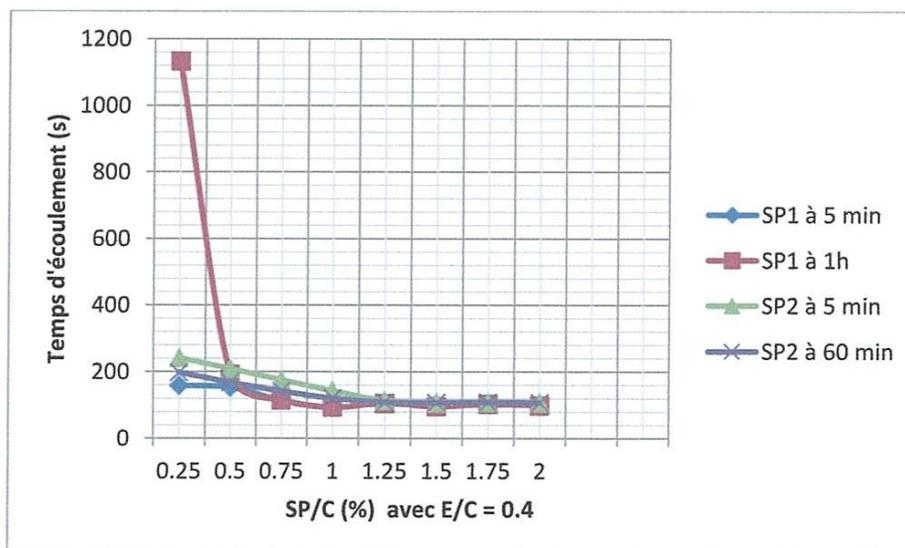
**Tableau IV.1 : Résultats de compatibilité des couples ciment-superplastifiant.**

ciment	superplastifiant	E/C=0.35	E/C=0.4	E/C=0.45
Ciment de Hadjar Soud (Skikda)	Sp1	Compatible Dosage de saturation : 1.5 %	Compatible Dosage de saturation : 1%	Compatible Dosage de saturation : 1.25%
	Sp2	Compatible Dosage de saturation : 1.5 %	Compatible Dosage de saturation : 1.5 %	Compatible Dosage de saturation : 1.5 %

#### IV.1.2 Effet de type de superplastifiant

Le choix du type de superplastifiant a une importance capitale pour avoir la fluidité la plus stable. En utilisant deux superplastifiants d'une nouvelle génération à base d'éther polycarboxilique : le Polyflow 3600 (SP1) et le Ployflow 5400 (SP2) avec le ciment de Skikda avec un rapport E/C de 0.4. D'après les résultats de la figure IV.2, on remarque que le dosage de saturation passe de 1 à 1.5 % respectivement pour le SP1 et le SP2. De même, aucune perte de fluidité n'est observée au-delà du dosage de saturation pour les deux superplastifiants. Ces deux derniers présentent une bonne compatibilité avec le ciment de Skikda notamment le SP1.

La fluidité de SP2 est améliorée après 1 heure pour un rapport E/C = 0.4.



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

### IV.1.3 Effet du rapport E/C

La fluidité du coulis est très influencée par la quantité d'eau de gâchage, pour cela on a pris le ciment de skikda avec des différents dosages de SP1 et SP2 en faisant varier le rapport E/C de 0.35 ; 0.4 à 0.45. Les résultats présentés dans la figure IV.3 (a) montrent une diminution du dosage de saturation de 1.5 à 1 % en allant d'un rapport E/C de 0.35 vers 0.4, et l'augmentation de ce dosage à 1.25% pour un rapport E/C = 0.45 donc le meilleur rapport E/C est 0.4 pour une meilleure fluidité de SP1.

Les résultats présentés dans la figure IV.3 (b) montrent que le dosage de saturation reste constante (1.5%) pour les trois rapports E/C avec le SP2.

Pour les trois rapports E/C, peu de perte de fluidité est constatée sur toute la plage des mesures qui varie de 25s pour les faibles dosages et s'annule pour les dosages élevés.

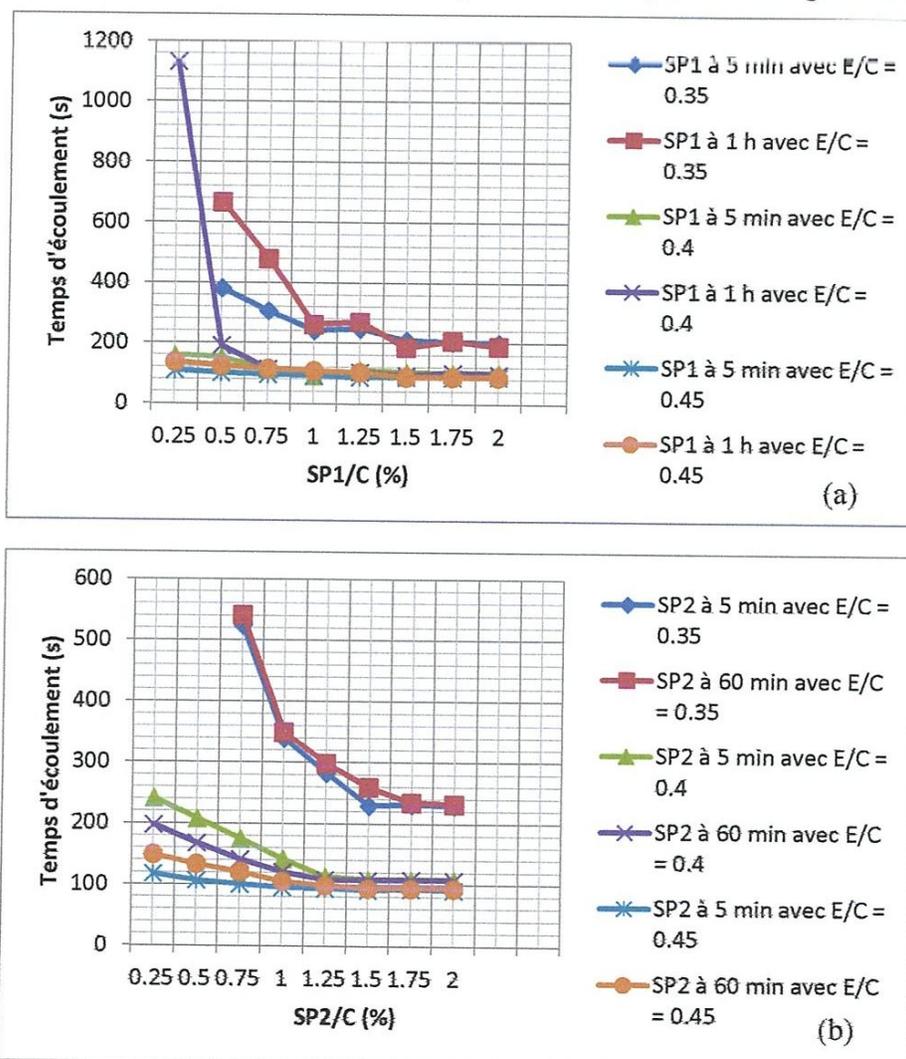


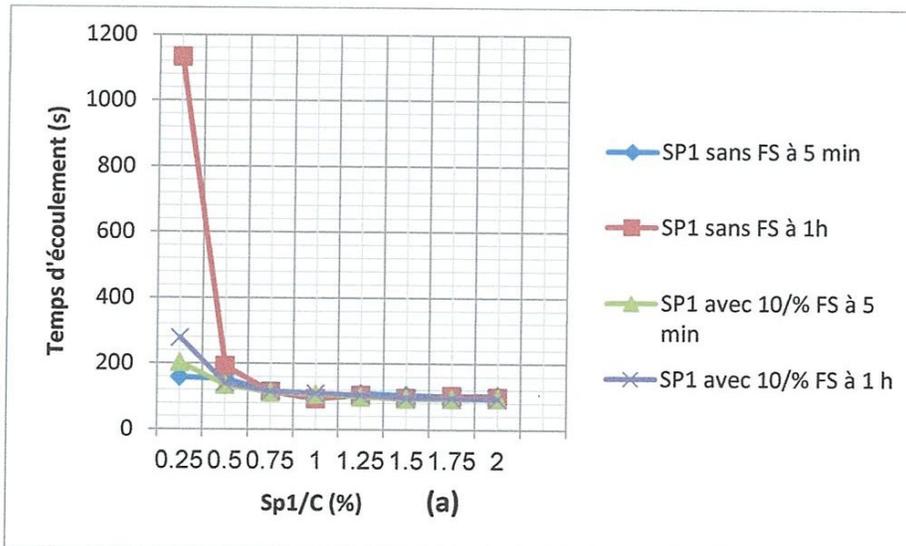
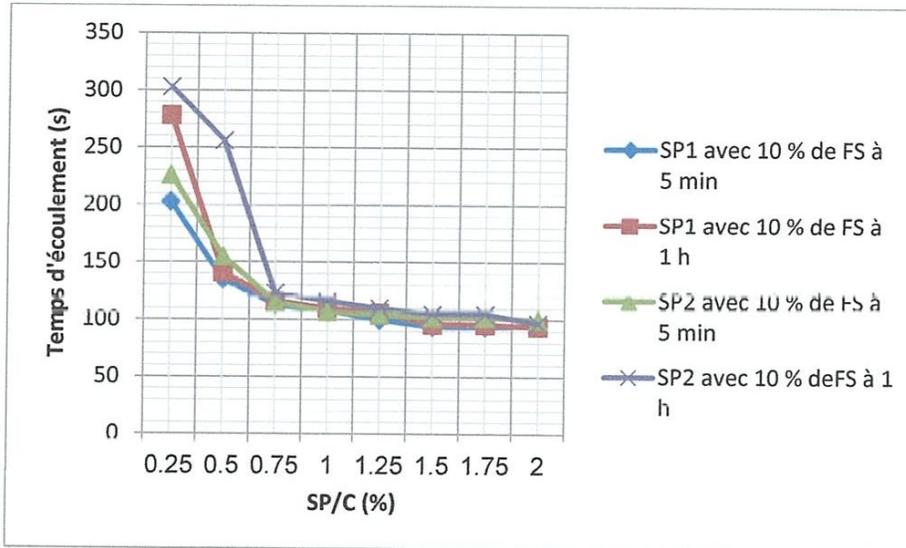
Figure IV.3 : Variation du temps d'écoulement pour différents dosages de SP avec différents rapports E/C

### IV.1.4 Effet de l'ajout minéral (Fumée de silice)

Lorsqu'on substitue le ciment de Skikda par 10% de la fumée de silice, la fluidité du coulis obtenue avec le SP2 est très influencée par rapport à SP1, le dosage de saturation pour les deux SP est 1.5%.

La figure IV.4.a montre que l'ajout de 10% de la fumée de silice dans le couple C-SP1 augmente le dosage de saturation de SP1 de 1 à 1.5%.

La figure IV.4.b montre que l'ajout de la fumée de silice dans le couple C-SP2 influe significativement, il augmente la fluidité et diminue l'effet retardateur de prise de SP2.



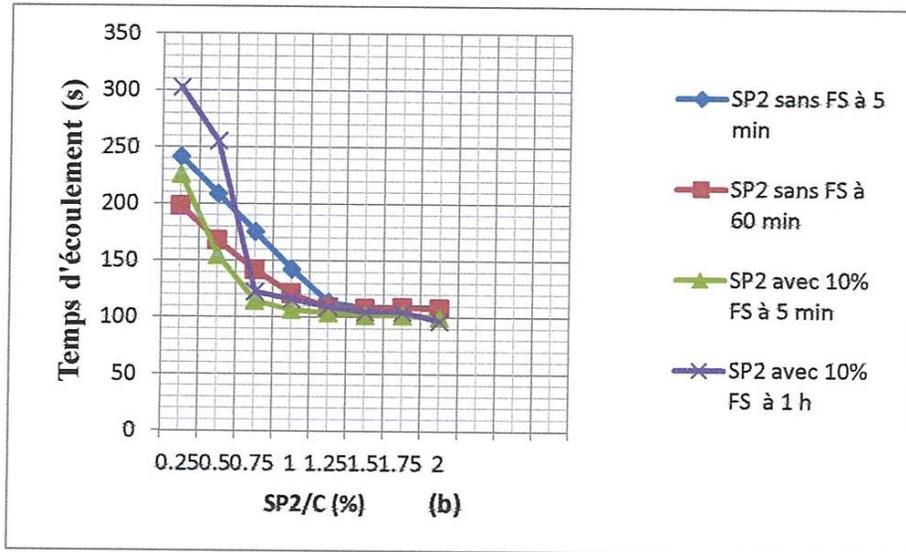


Figure IV.4: Variation du temps d'écoulement pour les deux superplastifiants sans et avec 10 % de fumée de silice (E/C = 0.4).

## IV.2 Les résultats au Rhéomètre

Les différents résultats obtenus sont représentés sur les rhéogrammes ci-dessous :

a- Pour un rapport E/C=0,35

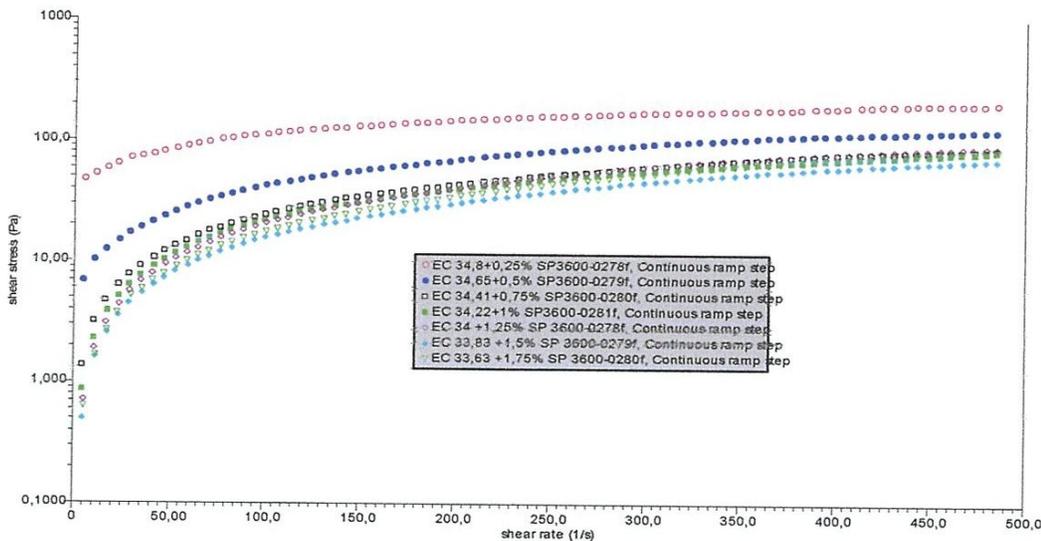


Figure IV.5: Evolution de la contrainte en fonction de la vitesse de cisaillement avec différentes teneurs en SP1.

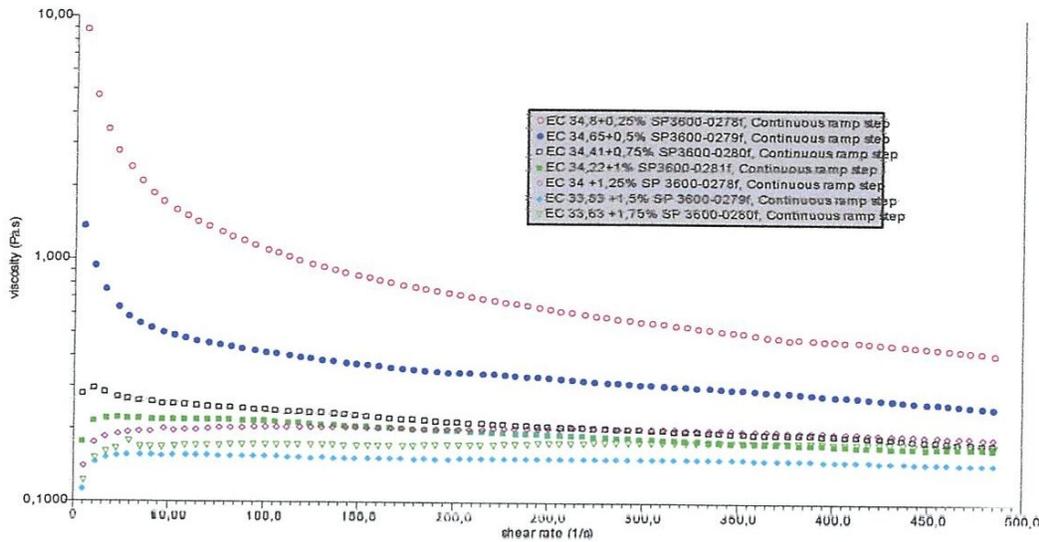


Figure IV.6. La variation de la viscosité en fonction de la vitesse de cisaillement avec différentes teneurs en SP1.

**b- Pour un rapport E/C=0,4**

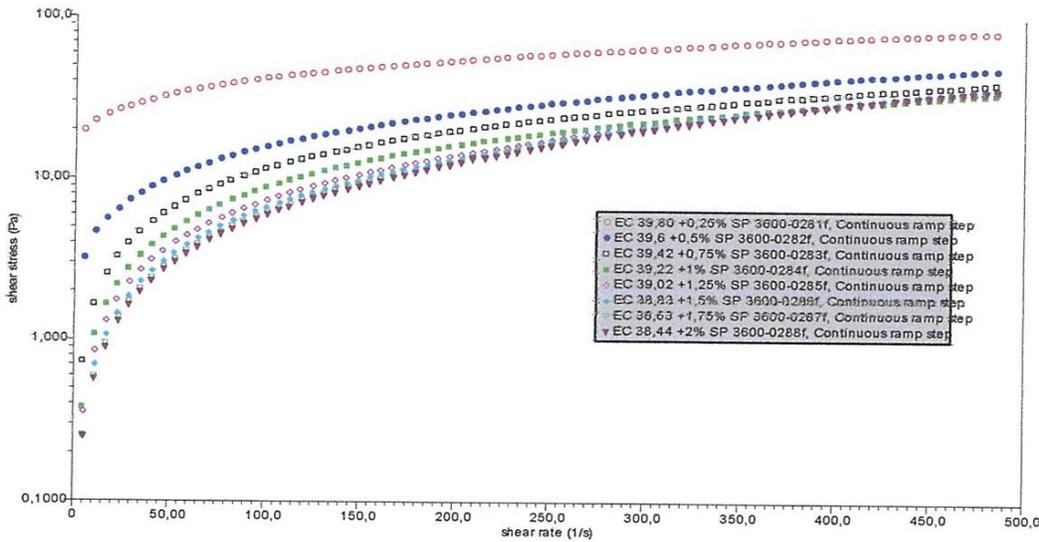
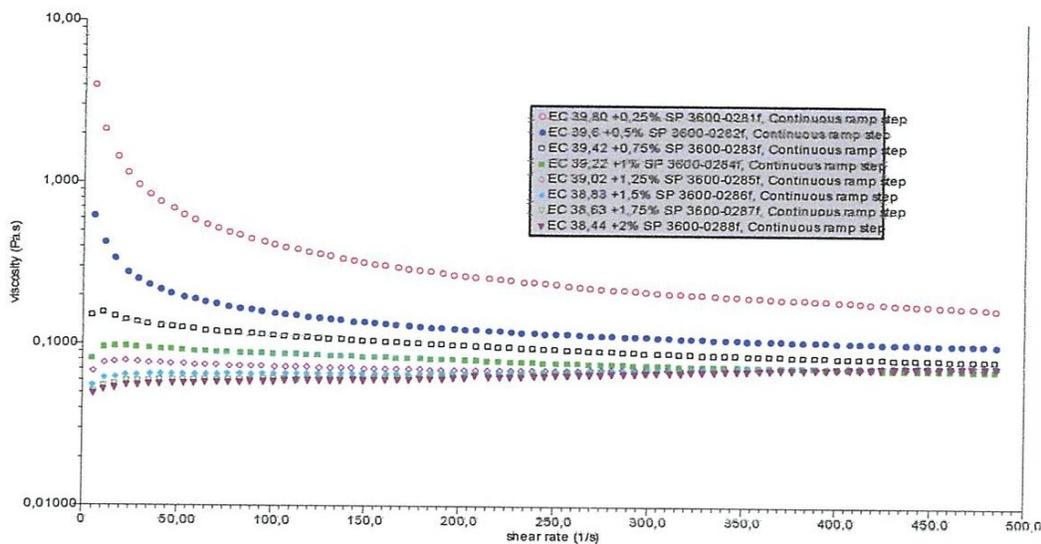


Figure IV.7: Evolution de la contrainte en fonction de la vitesse de cisaillement avec différentes teneur en SP1.

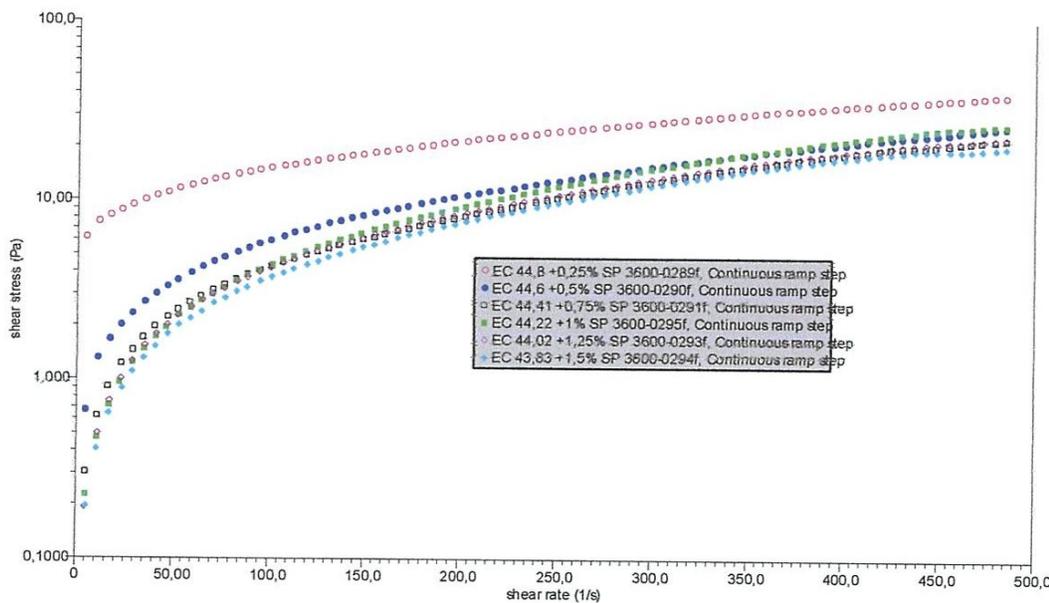


**Figure IV.8:** La variation de la viscosité en fonction de la vitesse de cisaillement avec différentes teneur en SP1.

D’après ces figures on constate une diminution de la viscosité par chaque dosage en SP, à un dosage de 1,5% une stabilité de la viscosité qui est proche de 0,3 et 0,6 Pas par l’augmentation de la vitesse de cisaillement.

A partir de ces résultats, on prend la teneur 1,5% comme un point de saturation.

**c- Pour un rapport E/C=0,45**



**Figure IV.9:** Evolution de la contrainte en fonction de la vitesse de cisaillement avec différentes teneur en SP1.

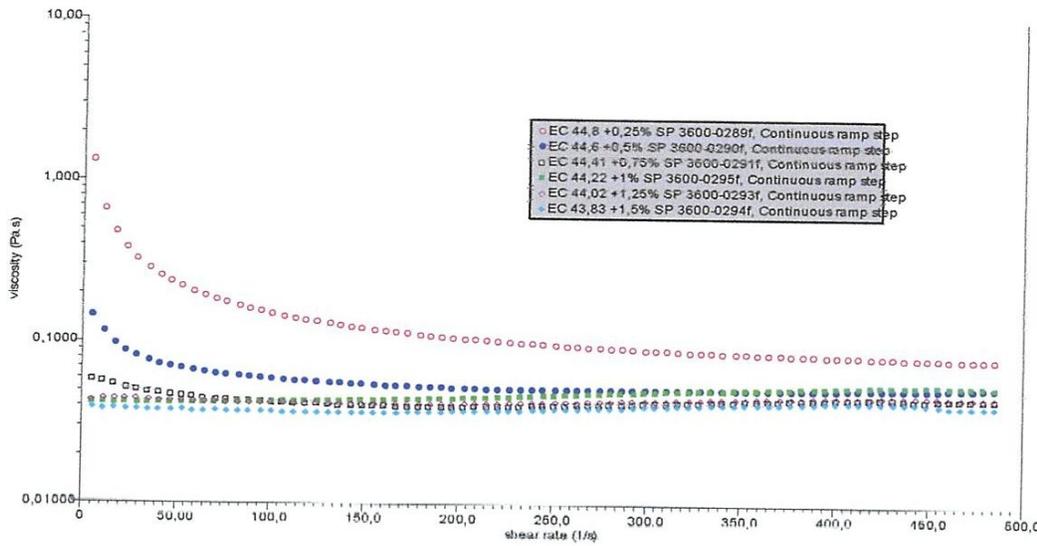


Figure IV.10: La variation de la viscosité en fonction de la vitesse de cisaillement avec différentes teneur SP1

A partir de ces résultats, on peut conclure que le dosage de saturation de SP1 est 0,75% pour un rapport E/C = 0.45.

d- Pour un rapport E/C=0,4 avec 10% FS

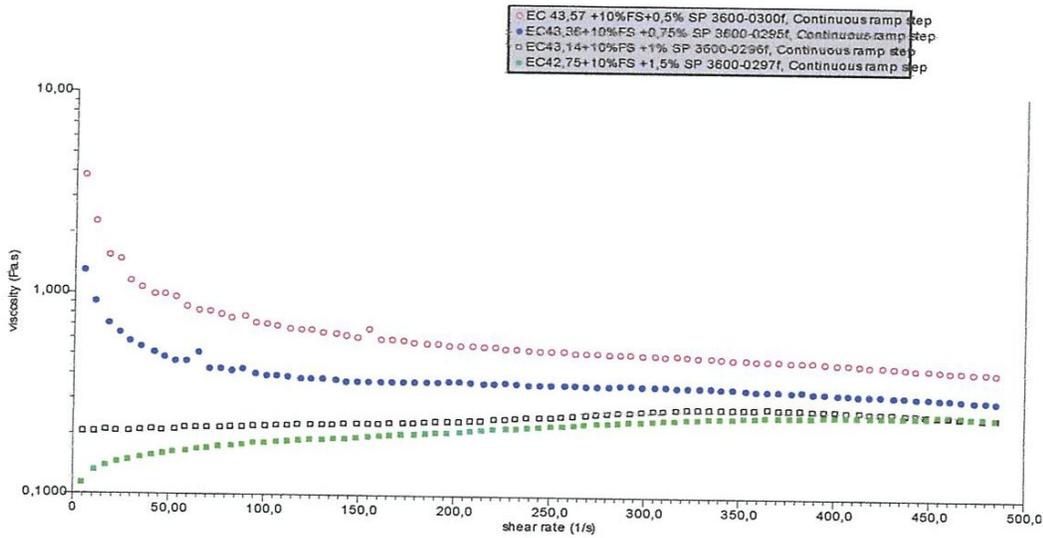


Figure IV.11: Evolution de la contrainte en fonction de la vitesse de cisaillement avec différentes teneur en SP1.

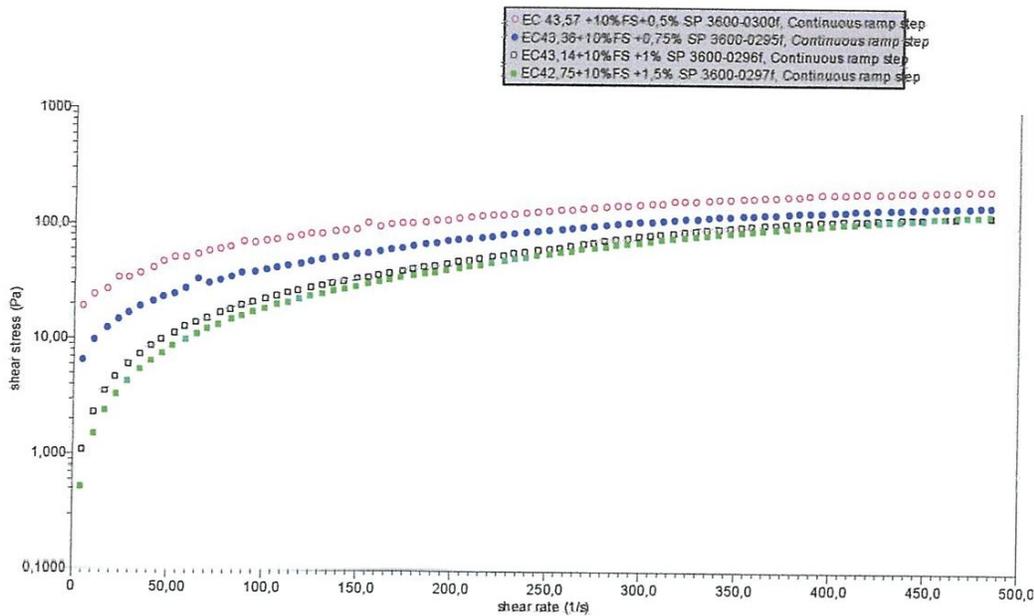


Figure IV.12: La variation de la viscosité en fonction de la vitesse de cisaillement avec différentes teneur en SP1.

e- pour un rapport E/C=0,45 avec 10% FS

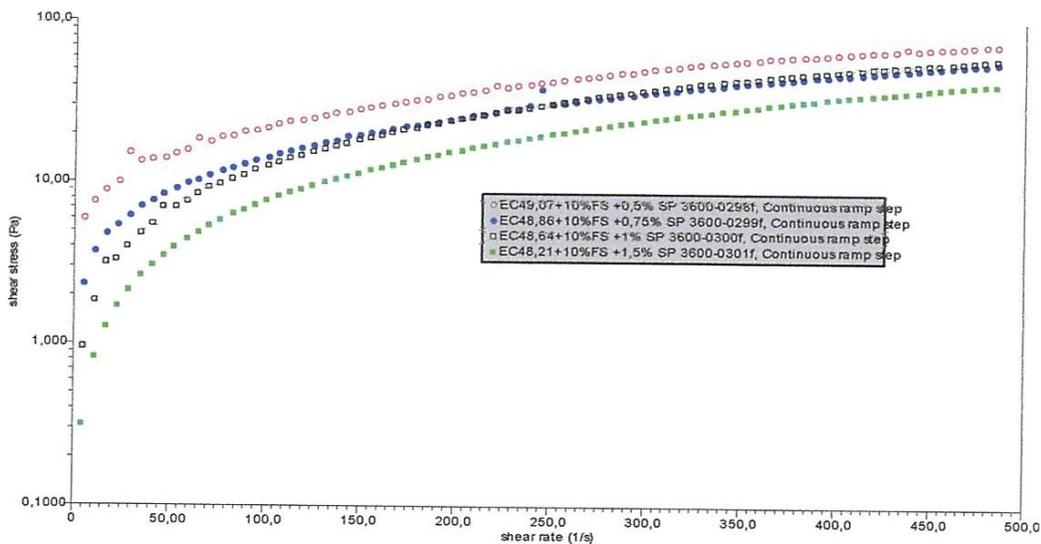
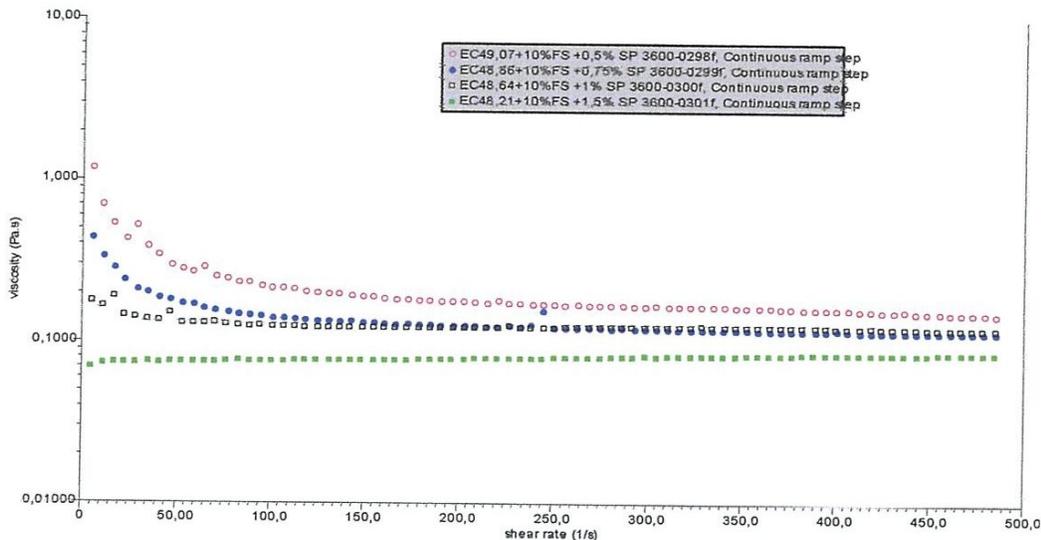


Figure IV.13: Evolution de la contrainte en fonction de la vitesse de cisaillement avec différentes teneur SP1.



**Figure IV.14:** La variation de la viscosité en fonction de la vitesse de cisaillement avec différentes teneur en SP1.

Par l'ajout de la fumée de silice le dosage de saturation de SP1 est 1.5%.

Avec différents pourcentages de superplastifiant, les résultats sont représentés sous forme des rhéogrammes.

On remarque sur tous les rhéogrammes que plus le pourcentage en adjuvant augmente plus l'écoulement se rapproche de l'écoulement Newtonien grâce à l'effet dispersant.

On remarque également qu'à un certain dosage la pâte s'écoule sans le moindre effort c'est le point de saturation (0,75%, pour le SP1, et 1,5%, pour le SP1+FS), entraînant la diminution du seuil d'écoulement (contrainte seuil).

De même que plus le pourcentage en superplastifiant augmente plus la viscosité de la pâte diminue jusqu'à ce qu'elle soit constante; ceci est dû à l'effet dispersant des superplastifiants qui s'adsorbent à l'interface des grains du ciment créant ainsi des forces répulsives entre les particules, réduisant ou éliminant carrément l'adhésion entre les particules voisines.

On remarque que le polycarboxylate joue le rôle de fluidifiant et avec une efficacité rhéologique meilleure, avec une concentration de 0,5%, seulement, l'écoulement de la pâte est presque newtonien (c'est le point de saturation) entraînant la diminution du seuil d'écoulement (contrainte seuil). Il est à noter que pour les polycarboxylates, les effets

stériques sont prédominants, en particulier pour les polymères possédant de longues chaînes latérales hydrophiles.

Par l'ajout de fumée de silice au ciment on remarque aussi une diminution de la viscosité plastique de la pâte cimentaire et pour ce là on déduit que la fumée de silice a un effet positif sur rhéologie de ciment.

Il est clair que les mortiers avec des additions minérales présentent un comportement rhéologique différent que celui du mortier sans addition. Cet effet est lié à la distribution de la taille des particules, la finesse, la composition minéralogique de ciment et les additions minérales utilisées.

A la lumière des résultats obtenus on peut donc conclure :

Les résultats obtenus par le cône de Marsh sont semblables à ceux obtenus par le rhéomètre, donc le cône de Marsh est un moyen efficace pour une première sélection du couple ciment/superplastifiant pour étudier compatibilité/incompatibilité.

La fluidité du coulis est très liée à la composition du ciment et du type de l'addition minérale présente dans sa composition. Ceci influe directement sur le choix du type de superplastifiant le mieux adapté et qui confère la plus grande fluidité et la meilleure compatibilité au coulis.

Les superplastifiants sont des adjuvants efficaces pour diminuer la viscosité des matériaux cimentaires. Le polycarboxylate est le plus compatible qui offre moins de viscosité et moins de seuil de cisaillement au mortier.

La fumée de silice se caractérise par une grande absorption d'eau aussi ainsi une chute de l'ouvrabilité du mortier. Le choix du couple addition minérale et organique demeure primordial afin de conserver leur compatibilité.

Les deux superplastifiants utilisés présentent une bonne compatibilité avec le ciment de Skikda notamment le SP1 qui a un faible dosage de saturation (1 %).

L'efficacité du superplastifiant se manifeste par la conservation de la fluidité d'un coulis pendant le temps nécessaire pour la mise en place, la fluidité de SP2 est améliorée après 1 heure pour un rapport E/C = 0.4 ; donc le SP2 permet d'obtenir un long maintien de rhéologie il est donc parfaitement adapté à l'industrie du Béton Prés à l'Emplois BPE (bétons pompés sur longue distance).

L'ajout de la fumée de silice influe significativement dans le cas ciment- SP2, il augmente la fluidité et diminue l'effet retardateur de prise de SP2.

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

## **Les référence/bibliographique:**

- [1] **GHOMARI F.**, Science des matériaux de construction, Université Aboubaker Belkaid, Faculté des Sciences département génie civil, (2006)
- [2] **ROMILLIAT E.**, Etude des modes d'action d'agents de mouture sur le broyage du clinker. Thèse de Doctorat Université Jean Monnet de Saint-Etienne (2006) 136p.
- [3] **DIDOUCHE Z.**, Effet du dosage et du type de superplastifiant sur le comportement calorimétrique des ciments composés. Mémoire de Magister ; Université Hassiba Ben Bouali Chlef, (2012).
- [4] Publication, Cements for a Low-carbone Europe, January 2000.
- [5] **MOUNIR .B.**, Influence de la surface spécifique des ciments aux ajouts minéraux sur le comportement mécanique du mortier et du béton à base de matériaux locaux. Mémoire de Master Université Mohamed Boudiaf de M'sila, Algérie (2008) 101p.
- [6] **DESARNAUD E., Ando S., Desbarbieux T., Prebay Y.**, Atelier Changement Climatique ; Les enjeux du développement durable au sein de l'Industrie du Ciment : réduction des émissions de CO<sub>2</sub>. (2006) 45p.
- [7] **GMIRA.A** ; Etude structurale et thermodynamique d'hydrates modèle du ciment ; thèse de doctorat; université d'Orléans ;(2003).
- [8] **RAMACHANDRAN V.S., MALHOTRA V.M., JOLICOEUR C., SPIRATOS N.**: Superplasticizers : properties and applications in concrete. CANMET, 404 pages, 1998.
- [9] **RIXOM M. R. et MAILVAGANAM N. P.**: Chemical admixture for concrete. E. & F. N. Spon Ltd, New York, U.S.A., 1986.
- [10] **PERCHE F.** : Adsorption de polycarboxylates et de lignosulfonates sur poudre modèle et ciments. Thèse de Doctorat, École Polytechnique Fédérale de Lausanne, 2004.
- [11] **BLASK O.** : Zur Rheologie von polymermodifizierten Bindemittelleimen und Mörtelsystemen. Thèse de Doctorat, Universität Gesamthochschule Siegen, 2002.
- [12] **HIRSCH C.M.** : Untersuchungen zur Wechselwirkung zwischen polymeren Fließmitteln und Zementen bzw. Mineralphasen der frühen Zementhydratation. Thèse de Doctorat, Technischen Universität, München, 2005.
- [13] **RAMACHANDRAN V.S., MALHOTRA V.M., JOLICOEUR C., SPIRATOS N.** : Superplasticizers : properties and applications in concrete. CANMET, 404 pages, 1998
- [14] **PLANK J., STEPHAN D., HIRSCH C.M.** : Bauchemie. Dans : Winnacker/Küchler : Chemische Technik – Prozesse und Produkte. Wiley – VCH, Weinheim, pp. 1-168, 2004.

- [15] **FLATT R.J., HOUST Y.F.** : A simplified view on chemical effects perturbing the action of superplasticizers. *Cement and Concrete Research*, Vol. 31, No. 8, pp. 1169-1176, 2001.
- [16] **ALMANG H., SCHOLZE H.** : *Keramik*. 3<sup>ème</sup> édition, Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 2007.
- [17] **NAWA T., EGUCHI H.** : Effect of cement characteristics on the fluidity of cement paste containing an organic admixture". *Proceeding of the 9th International Congress on Cement Chemistry*, New Dehli, Inde, Vol. 4, pp. 579-603, 1992.
- [18] **YOSHIOKA K., TAZAWA E.-I., KAWAI K., ENOHATA T.** : Adsorption characteristics of superplasticizers on cement component minerals. *Cement and Concrete Research*, Vol. 32, No. 10, pp. 1507-1513, 2002.
- [19] **UCHIKAWA H., UCHIDA S., OGAWA K., HANEHARA S.** : Influence of  $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{CuSO}_4 \cdot 1/2\text{H}_2\text{O}$  and  $\text{CuSO}_4$  on the initial hydration of clinker having different burning degree. *Cement and Concrete Research*, Vol. 14, No. 5, pp. 645-656, 1984.
- [20] **PLANK, J.; SCHWERD, R.; VLAD, D.; BRANDL, A.; CHATZIAGORASTOU, P.**, *Kolloidchemische Aspekte zur Verflüssigung von Zementleimen mit Polycarboxylaten*, GDCh-Monographie, Vol. 31, pp. 58 -69, 2004.
- [21] **YAMADA K., OGAWA S., HANEHARA S.** : Controlling of the adsorption and dispersing force of polycarboxylate-type superplasticizer by sulfate ion concentration in aqueous phase *Cement and Concrete Research*, Vol. 31, No. 3, pp. 375-383, 2001.
- [22] **RICKERT J.** : *Wechselwirkungen zwischen Zementen und Betonzusatzmitteln*. Technisch-wissenschaftliche Zementtagung, Nuremberg, Allemagne, 2005.
- [23] **YAMADA K., TAKAHASHI T., HANEHARA S., MATSUHISA M.** : Effects of the chemical structure on the properties of polycarboxylate-type superplasticizer. *Cement and Concrete Research*, Vol. 30, No. 2, pp.197-207,
- [24] XP P 18-303, Normalisation française: Eau de gâchage pour béton, Août 1999, 16p.
- [25] **ADJOU DJ.M** ; Effet des additions minérales et organiques sur le comportement rhéologique du béton ; Thèse de doctorat, université de chlef ; 2015.