

Ecole Nationale Supérieure
des Mines de Saint Etienne
N° d'ordre : 295 CD

Université Jean Monnet de
Saint Etienne

MANUSCRIT DE THESE

Présenté par

Arnaud PESCHARD

Pour obtenir le grade de

DOCTEUR

DE L'ECOLE NATIONALE SUPERIEURE DES MINES DE SAINT ETIENNE
ET
DE L'UNIVERSITE JEAN MONNET DE SAINT ETIENNE

Spécialité : Génie des procédés

**Aspects physico-chimiques de l'interaction ciment-polysaccharides
dans les enduits**
Effets des polysaccharides sur l'hydratation du ciment

Soutenue publiquement à Saint Etienne le 10 Février 2003 devant le jury suivant

| | | |
|-------------|---|------------|
| G.FANTOZZI | INSA-Lyon | Président |
| A.NONAT | Université de Bourgogne | Rapporteur |
| A.NEGRO | Politecnico de Turin | Rapporteur |
| R.GUYONNET | ENS des Mines de St Etienne-Centre Spin | Examineur |
| P.GROSSEAU | ENS des Mines de St Etienne-Centre Spin | Examineur |
| B.GUILHOT | ENS des Mines de St Etienne-Centre Spin | Examineur |
| D.BROUSSAUD | Weber & Broutin | Invité |
| F.VALLEE | CSTB | Invité |

à ma famille, à Coralie, à mes proches...

Je tiens à remercier l'initiatrice de ce sujet : Sophie Husson. L'étude de l'interaction entre le ciment et les polysaccharides s'est révélée à la fois passionnante et ardue. Ce sujet d'intérêt industriel se prolonge d'ailleurs par une autre thèse au centre SPIN. Je remercie Daniel Broussaud, ex-directeur technique de Weber & Broutin, pour l'intérêt qu'il a porté sur ce sujet.

Je suis très reconnaissant envers Monsieur A.Nonat, directeur de recherches à l'Université de Bourgogne et envers A.Negro, professeur à politecnico de Turin d'avoir rapporté et jugé ce travail. J'exprime ma gratitude à D.Broussaud, G.Fantozzi et F.Vallée pour l'honneur qu'ils m'ont fait en acceptant d'être membres de mon jury de thèse.

Je souhaite remercier également le personnel du centre de recherche de Weber & Broutin pour ses conseils avisés lors de l'étude des propriétés d'usage des mortiers et en particulier S.Rousset et M.Lahlou.

Je remercie mes directeurs de thèse René Guyonnet et Philippe Grosseau pour leur encadrement ainsi que Bernard Guilhot qui m'a fait profiter de son expérience sur les liants hydrauliques

Je remercie Jean Jacques Weiland qui a amorcé cette étude dans le cadre d'un contrat avec Weber & Broutin, il a permis que ce sujet démarre dans de bonnes conditions. Je remercie également Emmanuel Fredon pour sa disponibilité, son expertise sur la chimie des polysaccharides et ses conseils pour la rédaction de ce mémoire.

J'adresse mes remerciements au personnel technique du centre SPIN et en particulier à Jean Pierre Poyet et à Olivier Valfort pour leurs précieux conseils ainsi qu'aux techniciens de notre département Henri Besset, Marie Claude Bartholin et Raymonde Gibert.

Table des matières

| | |
|---|-----------|
| I^{ère} partie : Bilan des connaissances et synthèse bibliographique | 19 |
| Chapitre I. Les ciments | 19 |
| I.1 Définition du ciment | 19 |
| I.2 Fabrication du ciment | 19 |
| I.3 Les différentes classes de ciment | 21 |
| I.4 Mécanismes régissant l'hydratation | 22 |
| I.4.1 La dissolution | 23 |
| I.4.2 La sursaturation | 24 |
| I.4.3 La précipitation | 24 |
| I.5 Evolution de la pâte | 24 |
| I.6 Hydratation des phases seules | 25 |
| I.6.1 Hydratation des phases silicatées | 25 |
| I.6.2 Hydratation des phases aluminates | 27 |
| I.7 Hydratation du ciment et interaction entre les phases | 29 |
| I.8 Paramètres physico-chimiques à l'origine de la prise | 31 |
| I.9 Structure des hydrates | 31 |
| I.9.1 La portlandite | 31 |
| I.9.2 L'ettringite | 31 |
| I.9.3 Le monosulfoaluminate de calcium | 32 |
| I.9.4 L'hydrogrenat | 32 |
| I.9.5 Les CSH | 32 |
| Chapitre II. Adjuvantation des ciments | 34 |
| II.1 Composition d'un mortier | 34 |
| II.2 Les différents types d'adjuvants | 34 |
| II.3 Les réducteurs d'eau et retardateurs de prise | 37 |
| II.4 Les polysaccharides | 37 |
| II.5 La cellulose | 39 |
| II.6 Les éthers de cellulose | 40 |
| II.7 L'amidon | 41 |
| II.7.1 Les amidons stabilisés | 43 |
| II.7.2 Dépolymérisation de l'amidon | 43 |
| II.7.3 La réticulation | 45 |
| II.8 Les interactions ciment-retardateurs de prise | 45 |
| II.8.1 Généralités | 45 |
| II.8.2 Théorie de l'adsorption | 46 |
| II.8.2.1 Application à l'hydratation de C_3A | 46 |
| II.8.2.2 Application à l'hydratation du système " C_3A +gypse" | 47 |
| II.8.2.3 Application à l'hydratation de C_3S | 48 |
| II.8.3 Théorie de la précipitation | 48 |
| II.8.3.1 Application à l'hydratation de C_3A | 48 |
| II.8.3.2 Application à l'hydratation de C_3S | 48 |
| II.8.4 Formation de complexes | 49 |
| II.8.4.1 Conformation des sucres pour la complexation | 49 |
| II.8.4.2 Application à l'hydratation de C_3A | 49 |
| II.8.4.3 Application à l'hydratation de C_3S | 50 |
| II.8.5 Théorie de la germination | 51 |
| II.8.6 Hydratation du ciment en présence d'adjuvants retardateurs de prise | 51 |
| II.8.6.1 Mécanismes d'interaction avec le ciment | 51 |
| II.8.6.2 Fonction chimique active dans le retard | 53 |
| II.8.6.3 Conditions d'utilisation des adjuvants | 53 |
| II.9 Influence des adjuvants retardateurs de prise sur les propriétés des mortiers | 54 |
| II.10 Conclusion de la synthèse bibliographique | 55 |
| II^{ème} partie : Résultats expérimentaux | 56 |
| Chapitre III. Techniques et méthodes | 57 |
| III.1 Préparation des ciments adjuvantés | 57 |

| | |
|--|-----------|
| III.2 Suivi de l'hydratation du ciment en milieu dilué | 57 |
| III.2.1 Conductimétrie | 57 |
| III.2.2 Chromatographie ionique | 59 |
| III.3 Suivi de l'hydratation en milieu concentré | 61 |
| III.3.1 Microcalorimétrie isotherme | 61 |
| III.3.2 Préparation des pâtes de ciment et des matériaux durcis | 62 |
| III.3.3 Analyse thermique | 62 |
| III.3.4 Diffractométrie des rayons X | 64 |
| III.3.5 Porosimétrie au mercure | 64 |
| III.3.6 Microscopie électronique à balayage | 65 |
| III.4 Analyse des polysaccharides | 65 |
| III.4.1 La granulométrie | 65 |
| III.4.2 Microscopie à force atomique (AFM) | 65 |
| III.4.3 Analyses par spectrométrie Infra Rouge à transformée de Fourier (IRTF) | 66 |
| III.4.4 Analyse par pyrolyse couplée à la chromatographie en phase gazeuse et à la spectrométrie de masse (Py-GC-MS) | 66 |
| III.4.5 Chromatographie d'exclusion | 67 |
| III.5 Essais sur les mortiers | 68 |
| III.5.1 La rétention d'eau | 68 |
| III.5.2 Consistance du mortier | 68 |
| III.5.3 Texturométrie | 69 |
| Chapitre IV. Analyse des matières premières et étude préliminaire sur les enduits | 70 |
| IV.1 Analyse des ciments d'étude | 70 |
| IV.1.1 Données fournies par le cimentier | 70 |
| IV.1.2 Fluorescence X | 71 |
| IV.1.3 Analyses granulométriques des ciments | 72 |
| IV.2 Analyse des adjuvants | 72 |
| IV.2.1 Données des fournisseurs | 73 |
| IV.2.2 PH-métrie des solutions de polysaccharides | 74 |
| IV.2.3 Granulométrie des polysaccharides | 74 |
| IV.2.4 Observation de dépôts de polysaccharides par Microscopie à force atomique (AFM) | 75 |
| IV.2.5 Etude structurale des polysaccharides | 78 |
| IV.2.5.1 Généralités | 78 |
| IV.2.5.2 Etude des éthers de cellulose de type MHEC | 79 |
| IV.2.5.3 Etude des éthers de cellulose de type HEC b | 81 |
| IV.2.5.4 Etude des éthers de cellulose modèles | 83 |
| IV.2.5.5 Etude de l'amidon natif et des dextrines | 83 |
| IV.2.5.6 Etude des amidons | 83 |
| IV.2.5.7 Conclusions de l'étude structurale | 84 |
| IV.2.6 Détermination des masses moléculaires des polysaccharides | 84 |
| IV.2.7 Conclusions de l'analyse des matières premières | 87 |
| IV.3 Etude préliminaire sur les enduits | 88 |
| IV.3.1 La rétention d'eau | 88 |
| IV.3.2 L'essai d'étalement (Flow Test) | 89 |
| IV.3.3 La texturométrie | 90 |
| IV.3.4 Conclusion de l'étude préliminaire sur les enduits | 91 |
| Chapitre V. Influence des polysaccharides sur l'hydratation du ciment en milieu dilué | 92 |
| V.1 Etude conductimétrique | 92 |
| V.1.1 Influence de la nature du polysaccharide | 92 |
| V.1.2 Effet des modifications des éthers de cellulose sur l'hydratation du ciment | 93 |
| V.1.3 Effet de la concentration en adjuvant | 93 |
| V.1.4 Influence du degré de substitution de la cellulose | 95 |
| V.1.5 Influence de la masse moléculaire des polysaccharides | 96 |
| V.1.6 Influence d'un mélange de polysaccharides | 98 |
| V.1.7 Influence de l'aptitude à la dispersion du polysaccharide | 99 |
| V.1.8 Influence de la nature du ciment | 100 |
| V.1.9 Conclusions de l'étude conductimétrique | 102 |
| V.2 Analyse de la phase interstitielle par chromatographie ionique | 102 |
| V.2.1 Dosage des ions sulfates | 102 |

| | |
|---|------------|
| V.2.2 Dosage des ions calcium | 104 |
| V.2.3 Comparaison de la méthode de dosage des ions calcium | 105 |
| V.2.4 Dosage du silicium | 106 |
| V.2.5 Dosage des aluminates | 107 |
| V.2.6 Conclusions de l'analyse de la phase interstitielle | 107 |
| V.3 Etude du mécanisme d'action du polysaccharide | 108 |
| V.3.1 Effet des polysaccharides sur la dissolution du ciment | 108 |
| V.3.2 Influence du moment d'introduction de l'adjuvant | 109 |
| V.3.3 Effet des ultra-sons sur la courbe conductimétrique | 111 |
| V.3.4 Conclusions sur les hypothèses du mécanisme | 112 |
| V.4 Comportement des polysaccharides en milieu basique ou cimentaire | 112 |
| V.4.1 Rappels du mécanisme de décomposition des polysaccharides en milieu basique | 112 |
| V.4.2 Cinétique de dissolution des adjuvants dans un filtrat de ciment | 115 |
| V.4.3 Effet d'une solution de chaux sur les polysaccharides | 116 |
| V.4.4 Suivi de l'effet d'un filtrat de ciment sur les polysaccharides | 117 |
| V.4.5 Suivi de la masse moléculaire des polysaccharides dispersés dans la chaux | 118 |
| V.4.6 Détermination des produits de décomposition des polysaccharides | 120 |
| V.4.7 Conclusions sur le comportement des polysaccharides en milieu alcalin | 121 |
| V.5 Détermination de la fonction active | 121 |
| V.5.1 Effet de l'isosaccharinate : produit de dégradation de la cellulose | 121 |
| V.5.2 Etude avec des molécules modélées | 122 |
| V.5.3 Effet de la réduction de AM ₂ sur l'hydratation du ciment | 122 |
| V.6 Détermination de la quantité de polysaccharide résiduel | 124 |
| V.7 Conclusion de l'étude de l'interaction en milieu dilué | 126 |
| Chapitre VI. Effet des polysaccharides sur l'hydratation du ciment en milieu concentré | 128 |
| VI.1 Détermination du taux de gâchage des échantillons | 128 |
| VI.2 Dessiccation des pâtes de ciment | 128 |
| VI.3 Suivi de l'hydratation du ciment par calorimétrie isotherme | 129 |
| VI.3.1 Influence de la nature de l'adjuvant | 130 |
| VI.3.2 Effet de la teneur en adjuvant | 132 |
| VI.4 Détermination de la porosité et de la répartition porosimétrique | 134 |
| VI.5 Microstructure du ciment hydraté | 136 |
| VI.5.1 Influence de la nature du polysaccharide | 136 |
| VI.5.2 Influence de la durée d'hydratation | 138 |
| VI.6 Analyse thermique | 139 |
| VI.6.1 Etude sur le ciment blanc | 139 |
| VI.6.1.1 Influence de l'atmosphère de séchage | 139 |
| VI.6.1.2 Influence du rapport E/C sur la quantité d'hydrates formés | 139 |
| VI.6.1.3 Influence de la nature de l'adjuvant | 140 |
| VI.6.1.4 Quantification des hydrates formés | 142 |
| VI.6.1.5 Effet de la dextrinification de l'amidon natif sur la formation des hydrates | 146 |
| VI.6.1.6 Influence de l'augmentation de la concentration en polysaccharides | 147 |
| VI.6.1.7 Evolution de la formation des hydrates à de plus longues échéances | 148 |
| VI.6.2 Etude sur le ciment gris | 148 |
| VI.6.2.1 Effet de la dextrine AM ₂ sur l'hydratation | 148 |
| VI.6.2.2 Quantification des hydrates formés | 148 |
| VI.6.3 Effet de la composition du ciment sur le pouvoir retardateur de la dextrine | 149 |
| VI.6.4 Conclusions de l'analyse thermique | 150 |
| VI.7 Diffractométrie des rayons X (DRX) | 151 |
| VI.7.1 Observation des diffractogrammes | 151 |
| VI.7.2 Détermination des phases en présence | 152 |
| VI.8 Analyse qualitative des phases hydratées par spectrométrie Infra-rouge du ciment | 154 |
| VI.8.1 Evolution des CSH | 154 |
| VI.8.2 Evolution de la portlandite | 155 |
| VI.8.3 Conclusions de l'étude de l'hydratation en milieu concentré | 156 |
| VI.8.4 Comparatif des résultats en milieu dilué et en milieu concentré | 157 |
| Chapitre VII. Discussions sur les mécanismes | 158 |
| Conclusion et perspectives | 166 |

| | |
|--|-----|
| <i>Annexe 1. Glossaire des molécules organiques</i> | 169 |
| <i>Annexe 2. Liste des principaux ciments et adjuvants</i> | 174 |
| <i>Annexe 3. Techniques et méthodes</i> | 176 |
| <i>Annexe 4. Formules de Bogue</i> | 182 |
| <i>Annexe 5. Dépôts de polysaccharides par AFM</i> | 183 |
| <i>Annexe 6. Déconvolution des pics de DTG</i> | 184 |
| <i>Annexe 7. Méthode de Rietveld</i> | 187 |
| BIBLIOGRAPHIE | 188 |

Liste des figures

| | | |
|------------|---|-----|
| figure 1. | Composition d'un ciment Portland selon JOLICOEUR [50] | 20 |
| figure 2. | Schéma d'apparition des phases depuis le cru jusqu'au clinker d'après WOLTER [109] | 21 |
| figure 3. | Développement de la microstructure pendant l'hydratation (SCRIVENER [87]) | 30 |
| figure 4. | Structure de la tobermorite et des CSH α | 33 |
| figure 5. | Glucose sous sa forme aldéhydique ou hémiacétalique | 38 |
| figure 6. | Représentation a) de la molécule du β glucose, b) du motif anhydroglucose | 38 |
| figure 7. | Molécule de cellulose avec ses liaisons β (1-4) | 39 |
| figure 8. | Liaisons hydrogènes intra et intermoléculaires de la cellulose | 39 |
| figure 9. | Série de réaction lors d'une hydroxyalkylation | 40 |
| figure 10. | Représentation d'une molécule d'hydroxyéthyl cellulose HEC | 40 |
| figure 11. | Représentation d'une molécule de méthylhydroxyéthylcellulose (MHEC) | 41 |
| figure 12. | Molécule d'amidon (chaîne linéaire : amylose, chaîne ramifiée : amylopectine) | 42 |
| figure 13. | Complexe calcique du méthyl D-glycero- α -D-gulo-heptopyranoside | 49 |
| figure 14. | Schéma du conductimètre | 58 |
| figure 15. | Différentes parties d'une courbe conductimétrique lors de l'hydratation d'un ciment selon COMPARET [24] | 58 |
| figure 16. | Schématisation de l'hydratation | 59 |
| figure 17. | Préparation des échantillons pour l'analyse par chromatographie ionique | 60 |
| figure 18. | Courbe calorimétrique de l'hydratation du ciment d'étude | 62 |
| figure 19. | Analyse thermique du ciment témoin anhydre et hydraté 1H | 63 |
| figure 20. | Principe de séparation du spectromètre de masse. | 67 |
| figure 21. | Diamètre moyen des ciments C ₁ et C ₂ | 72 |
| figure 22. | Diamètre moyen des poudres de polysaccharides | 75 |
| figure 23. | Spectre IR des 2 éthers de cellulose dans la région 3600 à 2600 cm ⁻¹ | 79 |
| figure 24. | Comparaison de MHEC 6000 et MHEC 6000 m par Py-CPG-SM | 80 |
| figure 25. | Principales différences entre les éthers de cellulose MHEC | 80 |
| figure 26. | Mécanisme de formation du levoglucosane par transglycosylation | 81 |
| figure 27. | Spectre IR des 2 HEC b dans la région 4000 à 400 cm ⁻¹ | 82 |
| figure 28. | Principales différences entre les éthers de cellulose de type HEC | 82 |
| figure 29. | Spectre IR des 2 amidons dans la région a) 3900 à 2300 cm ⁻¹ , b) 1800 à 600 cm ⁻¹ | 83 |
| figure 30. | Courbe de calibration obtenue avec les polymères étalons | 85 |
| figure 31. | Chromatogrammes des éthers de cellulose | 85 |
| figure 32. | Chromatogrammes des molécules d'amidon | 86 |
| figure 33. | Chromatogrammes de AN en fonction de la température | 86 |
| figure 34. | Masses moléculaires moyennes des polysaccharides | 87 |
| figure 35. | Valeurs de rétention d'eau pour les différentes formules de mortier | 88 |
| figure 36. | Evolution de la rétention d'eau en fonction de la teneur en MHEC 10000 | 89 |
| figure 37. | Essais d'étalement de mortier adjuvanté avec différents polysaccharides | 89 |
| figure 38. | Evolution de la consistance de mortiers par texturométrie. | 90 |
| figure 39. | Comparaison du fluage des mortiers | 91 |
| figure 40. | Influence de la nature du polysaccharide sur la courbe conductimétrique (0,5%/C ₁) | 92 |
| figure 41. | Temps correspondant au maximum de la courbe conductimétrique (t _{x,max}) | 93 |
| figure 42. | Comparaison de l'effet de la concentration en éthers de cellulose sur la pente | 94 |
| figure 43. | Effet de l'augmentation de la concentration en EA sur la pente de la courbe conductimétrique | 95 |
| figure 44. | Effet de la concentration en AM ₂ sur le temps de palier | 95 |
| figure 45. | Effet de la dextrinification de AN sur la courbe conductimétrique (0,5%/C ₁). | 97 |
| figure 46. | Augmentation de la concentration de AN et AM ₁ par rapport au ciment | 97 |
| figure 47. | Effet de l'augmentation de la concentration de EA dans un mélange EC/EA sur la pente | 98 |
| figure 48. | Courbe conductimétrique du ciment adjuvanté avec un mélange EC / AM ₂ | 99 |
| figure 49. | Effet de la solubilisation de AN par chauffage (0,5%AN/C ₁) | 100 |
| figure 50. | Courbe conductimétrique pour les deux ciments d'étude. | 101 |
| figure 51. | Courbe conductimétrique illustrant l'effet de l'amidon modifié AM ₂ sur le ciment C ₂ | 101 |
| figure 52. | Evolution de [SO ₄ ²⁻] pour les ciments formulés avec des éthers de cellulose. | 103 |
| figure 53. | Evolution de [SO ₄ ²⁻] pour les ciments contenant les amidons | 103 |
| figure 54. | Effet de l'amidon modifié AM ₂ sur la dissolution du gypse | 104 |
| figure 55. | Evolution de [Ca ²⁺] pour les ciments contenant les éthers de cellulose | 105 |
| figure 56. | Evolution de [Ca ²⁺] pour les ciments contenant les amidons | 105 |
| figure 57. | Effet du sucrose (molécule complexante du calcium) | 106 |

| | | |
|-------------|--|-----|
| figure 58. | Evolution de la concentration en silicates au cours du temps | 107 |
| figure 59. | Effet de la concentration en polysaccharide sur la dissolution du ciment en milieu très dilué (E/C=8000). | 109 |
| figure 60. | Effet du retard d'incorporation de EA sur la pente de la courbe conductimétrique | 109 |
| figure 61. | Effet du retard d'introduction de AM ₂ sur l'allure de la courbe conductimétrique | 110 |
| figure 62. | Effet du retard d'introduction de 1% de AM ₂ | 111 |
| figure 63. | Effet des ultra-sons sur les courbes conductimétriques de a) C ₁ , b) C ₁ +AM ₂ | 111 |
| figure 64. | Dégradation alcaline d'une chaîne 1-4 glycosidique, R : chaîne polysaccharidique | 113 |
| figure 65. | Arrêt de la dégradation alcaline du polysaccharide par formation d'un métasaccharinate | 114 |
| figure 66. | Suivi du diamètre moyen des poudres de AN, AM ₁ , AM ₂ dans un filtrat de ciment | 115 |
| figure 67. | Effet de la chaux sur le spectre Infra-Rouge de l'amidon de maïs standard | 116 |
| figure 68. | Effet de la chaux sur le spectre Infra-Rouge de l'amidon modifié AM ₂ | 116 |
| figure 69. | Evolution des spectres de a) EC, b) EA dispersés dans un filtrat de ciment | 117 |
| figure 70. | Evolution des spectres de a) AN et de b) AM ₁ dispersés dans un filtrat de ciment | 118 |
| figure 71. | Evolution des spectres de AM ₂ dispersés dans un filtrat de ciment | 118 |
| figure 72. | Chromatogrammes de AM ₂ dispersés dans la chaux | 119 |
| figure 73. | Evolution des masses moléculaires des adjuvants dispersés dans la chaux | 119 |
| figure 74. | Chromatogrammes des produits de décomposition des polysaccharides dans la chaux | 120 |
| figure 75. | Effet du Ca(ISA) ₂ sur la courbe conductimétrique | 122 |
| figure 76. | Effet du glucose et du gluconate de sodium sur les courbes conductimétriques | 122 |
| figure 77. | Réduction des polysaccharides par NaBH ₄ , R : Chaîne polymérique | 123 |
| figure 78. | Effet de AM ₂ réduit sur la courbe conductimétrique | 124 |
| figure 79. | Préparation des échantillons pour la quantification du polysaccharide résiduel | 124 |
| figure 80. | Quantité de polysaccharide résiduel dans une suspension de ciment | 125 |
| figure 81. | Dessiccation des pâtes de ciment à 20°C et 65% HR | 129 |
| figure 82. | Courbe calorimétrique de l'hydratation des ciments contenant les molécules HEC modèles | 130 |
| figure 83. | Comparaison de l'hydratation des formules "C ₁ +HEC modèles" : a) temps caractéristiques b) quantité de chaleur dégagée | 131 |
| figure 84. | Comparaison de l'hydratation des formules "C ₁ +éthers de cellulose" : a) temps caractéristiques b) quantité de chaleur dégagée | 131 |
| figure 85. | Comparaison du pouvoir retardateur des amidons : a) temps caractéristiques b) quantité de chaleur dégagée | 132 |
| figure 86. | Courbes calorimétriques de l'hydratation de "C ₁ +AM ₂ " pour une concentration en AM ₂ croissante | 132 |
| figure 87. | Quantité de chaleur dégagée en 24 heures pour des concentrations croissantes en a) EA et b) AM ₂ | 133 |
| figure 88. | Répartition de la porosité à 1 jour d'hydratation | 135 |
| figure 89. | Porosité des échantillons déterminée par porosimétrie au mercure | 136 |
| figure 90. | Comparaison de la quantité de portlandite pour des rapports E/C différents | 140 |
| figure 91. | Courbes DTG de C ₁ de l'anhydre jusqu'à 24 heures d'hydratation | 140 |
| figure 92. | Courbes DTG de "C ₁ +EA" de l'anhydre jusqu'à 24 heures d'hydratation | 141 |
| figure 93. | Analyse des gaz émis lors de l'analyse thermique de "C ₁ +1,5%EA" hydraté 16h | 142 |
| figure 94. | Perte de masse attribuée à la décomposition du gypse | 143 |
| figure 95. | Perte de masse liée à la décomposition de l'ettringite | 144 |
| figure 96. | Effet des polysaccharides sur la quantité de portlandite formée | 145 |
| figure 97. | Perte de masse liée à la décarbonatation | 146 |
| figure 98. | Effet de la dextrinification sur la consommation du gypse et la formation d'ettringite | 146 |
| figure 99. | Effet de la dextrinification de l'amidon natif sur la formation de la portlandite | 147 |
| figure 100. | Quantité d'hydrates formés pour des concentrations croissantes en a) EA et b) AM ₂ | 147 |
| figure 101. | Effet de 0,5% de AM ₂ sur la perte de masse liée à la décomposition du gypse pour C ₂ | 149 |
| figure 102. | Effet de 0,5% de AM ₂ sur la quantité de portlandite formée pour C ₂ | 149 |
| figure 103. | Comparaison du pouvoir retardateur de AM ₂ suivant la composition du ciment | 150 |
| figure 104. | Comparaison des diffractogrammes de C ₁ et de C ₁ +EA à 8 heures d'hydratation | 151 |
| figure 105. | Comparaison des diffractogrammes de C ₁ et de C ₁ +AM ₂ à 8 heures d'hydratation | 152 |
| figure 106. | Comparaison des teneurs en a) gypse et en b) ettringite à 8h et 24h d'hydratation | 152 |
| figure 107. | Comparaison de la quantification de la portlandite à a) 8h, b) 24h | 153 |
| figure 108. | Comparaison de la teneur en silicates anhydres par rapport au témoin | 153 |
| figure 109. | Comparaison des ciments hydratés 8 heures | 155 |
| figure 110. | Effet des adjuvants sur la formation de la portlandite | 155 |
| figure 111. | Mécanismes possibles d'interaction entre le ciment et les adjuvants organiques | 158 |

| | | |
|-------------|--|-----|
| figure 112. | Mécanismes pouvant survenir à l'interface ciment-solution selon JOLICOEUR [50] | 159 |
| figure 113. | Représentation de l'interaction polymère-ciment selon OHAMA [75] | 161 |
| figure 114. | Paramètres déterminant l'action de l'amidon sur le ciment | 163 |
| figure 115. | Mécanismes possibles d'interaction ciment-polysaccharides | 164 |
| figure 116. | Schéma du calorimètre | 177 |
| figure 117. | Différentes interactions entre un faisceau d'électrons et une surface solide | 179 |
| figure 118. | Principe de déviation de la lumière suivant le diamètre des particules | 180 |
| figure 119. | Principe de fonctionnement du microscope à force atomique | 181 |
| figure 120. | Ajustement de la courbe calculée par rapport à la courbe mesurée | 184 |
| figure 121. | Evolution des courbes DTG de a) C ₁ +EC et b) C ₁ +AM ₂ | 186 |
| figure 122. | Evolution des courbes DTG de a) C ₂ et b) C ₂ +AM ₂ | 186 |

Liste des tableaux

| | | |
|------------|---|-----|
| tableau 1 | Composition chimique du clinker et notation cimentière | 19 |
| tableau 2 | Liste des principaux hydrates | 22 |
| tableau 3 | Classification des sables suivant leurs diamètres | 34 |
| tableau 4 | Liste des conditions opératoires de la chromatographie ionique | 60 |
| tableau 5 | Composition des 2 ciments | 70 |
| tableau 6 | Composition du ciment en pourcentage d'oxydes par fluorescence X | 71 |
| tableau 7 | Composition des phases potentielles par formules de Bogue | 71 |
| tableau 8 | Liste des polysaccharides étudiés | 73 |
| tableau 9 | Caractéristiques physico-chimiques des polysaccharides | 73 |
| tableau 10 | pH des solutions de polysaccharides | 74 |
| tableau 11 | Principales fonctions des dérivés cellulosiques GRÖBE [44] | 78 |
| tableau 12 | Principaux produits de décomposition des dérivés cellulosiques lors d'une pyrolyse | 79 |
| tableau 13 | Récapitulatif de la structure des polysaccharides | 87 |
| tableau 14 | Comparaison des pentes des courbes conductimétriques | 93 |
| tableau 15 | Effet de la masse moléculaire de HEC sur la pente de la courbe conductimétrique | 96 |
| tableau 16 | Carboxylates formés par attaque à la chaux des polysaccharides | 121 |
| tableau 17 | Taux de gâchage des différentes formules | 128 |
| tableau 18 | Classification de la taille des pores et propriétés associées | 134 |
| tableau 19 | Bandes d'absorption des hydrates par spectroscopie infra-rouge | 154 |
| tableau 20 | Ordre du pouvoir retardateur des polysaccharides en milieu dilué et concentré | 156 |
| tableau 21 | Informations obtenues par les différentes techniques | 157 |
| tableau 22 | Principales caractéristiques induites par les polysaccharides sur les propriétés d'usage et la physico-chimie | 158 |
| tableau 23 | Les différentes classes de ciment | 174 |
| tableau 24 | Propriétés conférées au béton par les adjuvants | 175 |
| tableau 25 | Conductivités équivalentes des ions en solution aqueuse à 25°C (S.cm ² /équivalent) | 176 |
| tableau 26 | Récapitulatif des pics caractéristiques de DRX du ciment | 178 |
| tableau 27 | Pourcentages relatifs des phases en présence | 187 |

Tableau des polysaccharides de l'étude

| Abréviations | Désignation Chimique | Degré de substitution (DS) | Solubilité dans l'eau à 25°C |
|-------------------|---|----------------------------|------------------------------|
| MHEC 10 000 ou EC | Méthyl hydroxy éthyl cellulose 10 000 | 1,75-2 | Oui |
| MHEC 6 000 m | Méthyl hydroxy éthyl cellulose 6 000 modifiée | 1,75-2 | Oui |
| HEC b | Hydroxy éthyl cellulose | Nd | Oui |
| HEC b m | Hydroxy éthyl cellulose modifié | Nd | Oui |
| HEC 90K | Hydroxy éthyl cellulose Mw= 90 000 | 1,5 | Nd |
| HEC 720K | Hydroxy éthyl cellulose Mw= 720 000 | 1,5 | Nd |
| HEC 1,3M | Hydroxy éthyl cellulose Mw= 1,3 million | 1,5 | Nd |
| EA | Ether d'amidon | Nd | Oui |
| AN | Amidon de maïs natif | - | Insoluble (150g/l à 90°C) |
| AM ₁ | Amidon modifié 1 (dextrine blanche) | - | 5<FS<35% |
| AM ₂ | Amidon modifié 2 (dextrine jaune) | - | Oui (FS ≥ 98%) |

FS : fraction soluble de l'adjuvant pour une masse m introduite inférieure à la limite de solubilité

Introduction

L'utilisation des liants calciques remonte à l'antiquité. Les égyptiens avaient découvert que le chauffage du gypse conduisait à du plâtre qui pouvait être réhydraté. Ils ont également constaté que la chaux obtenue par cuisson de roches calcaires pouvait être "éteinte" par réaction avec l'eau pour former l'hydroxyde de calcium. Celui-ci durcit à l'air par carbonatation et forme alors la chaux aérienne. Plus tard, les romains ont ajouté à la chaux des roches volcaniques (pouzzolanes) et ont ainsi produit le "ciment romain". Ce matériau restera peu utilisé au moyen-âge, du fait de la concurrence de la chaux et de la brique. Il faudra attendre 1824 pour que le ciment Portland soit mis au point par l'anglais ASPDIN. Louis VICAT a ensuite industrialisé le procédé d'obtention du ciment. L'usage du ciment dans les matériaux de construction s'est ainsi rapidement répandu.

L'utilisation des enduits à base de ciment s'est généralisée pendant le 20^{ème} siècle, du fait des nombreux avantages qu'ils offrent pour la protection des murs. Les conditions climatiques peuvent en effet être agressives pour la structure des bâtiments, qui à long terme serait alors sujette à des changements importants. L'eau est le principal agent détériorant les murs sans enduits : elle peut pénétrer par infiltration ou par remontée capillaire. Les enduits doivent protéger de l'humidité tout en laissant "respirer" le mur. Ils retardent également l'effet de la carbonatation et des pluies acides sur l'acier des bétons armés. Ces agents corrodants de l'acier peuvent en effet entraîner à terme un gonflement puis un éclatement du béton. Pour toutes ces raisons, **les enduits sont utilisés couramment pour augmenter la durabilité du gros œuvre.**

Les adjuvants sont des produits introduits avant ou pendant le malaxage conférant des effets bénéfiques au béton ou au mortier comme la résistance au gel et aux sulfates. Ils permettent également de contrôler la prise et le durcissement, d'accroître la maniabilité, et d'augmenter les résistances mécaniques, etc... Les sucres sont des adjuvants qui peuvent être classés parmi les retardateurs de prise. Le pouvoir retardateur des sucres a été découvert de façon accidentelle par stockage du ciment dans des sacs ayant contenu du sucre ou par réalisation de dalles en béton dans des usines de confiserie, l'eau de malaxage ayant été contaminée par du sucre.

Le type et l'étendue de l'interaction entre le ciment et l'adjuvant déterminent les propriétés physico-chimiques et mécaniques du matériau. Les caractéristiques de plus en plus

performantes demandées aux matériaux de construction ont rendu nécessaire l'utilisation d'adjuvants organiques dans les bétons et les mortiers.

Le marché des enduits est actuellement dans une phase de transition. En effet il y a un tassement du marché de la construction de logements neufs, alors que celui de la rénovation est en expansion. Ce dernier nécessite des enduits spéciaux pour obtenir une bonne adhérence du fait de supports de diverses qualités (tuffeau, pisé, béton cellulaire...). Parmi les nombreux constituants des mortiers industriels, le **polysaccharide** est un adjuvant "clé" dans les formules, son coût pouvant constituer la moitié du prix de revient de l'enduit. Il est ajouté à raison d'environ 1% massique par rapport au ciment ce qui correspond à une teneur d'environ 1% dans le mortier formulé. Des travaux antérieurs ont montré que les réactions d'hydratation peuvent être fortement influencées par ces adjuvants (VALLEE [103]). On attend pour le matériau adjuvanté, des propriétés macroscopiques telles qu'une rétention d'eau plus importante, un temps ouvert plus long (temps jusqu'au début de la prise), et un retrait diminué. Dans le cas du marché de la rénovation, les supports sont poreux et vont avoir tendance à absorber l'eau de l'enduit. L'agent rétenteur d'eau permet à l'enduit de conserver l'eau nécessaire à son hydratation. Les propriétés finales du matériau durci sont ainsi améliorées. Les dessiccations trop rapides sont souvent la cause des décollements, de fissurations, et d'hétérogénéité dans les enduits. D'autre part, le temps ouvert accru permet aux applicateurs de disposer d'une durée plus longue pour effectuer les travaux de maçonnerie et de finitions. Les retardateurs de prise sont incontournables pour des chantiers réalisés l'été car ils évitent une prise trop rapide du ciment qui nuit à la durabilité de l'enduit. Actuellement les polysaccharides utilisés sont les éthers de cellulose, nous avons élargi l'étude sur des dérivés de l'amidon. Outre l'intérêt économique d'une substitution partielle des éthers de cellulose, l'amidon peut conférer des propriétés intéressantes (retard d'hydratation et propriétés rhéologiques).

Les formulateurs de mortiers étant tributaires des changements effectués sur les molécules par les fabricants de polysaccharides, les règles d'emploi de ces adjuvants restent empiriques à l'heure actuelle. Ce contexte a été propice à la naissance d'une collaboration entre la société WEBER & BROUTIN (fabricant de mortiers industriels) et le département PC2M du centre SPIN de l'Ecole des Mines de Saint-Etienne. Un sujet de recherche a ainsi été défini sur "l'étude des interactions ciments-polysaccharides", l'objectif étant d'élucider les mécanismes d'interactions. La finalité est de rationaliser et d'optimiser l'emploi des

polysaccharides dans les matériaux à matrice cimentaire. Notre démarche repose sur une connaissance approfondie des adjuvants utilisés et de leur comportement dans l'enduit afin d'explicitier les modifications qu'ils engendrent sur l'hydratation d'un ciment. Cette étude se limite à l'aspect physico-chimique de l'interaction, une collaboration avec le laboratoire GEMPPM de l'INSA de Lyon permet d'étendre l'étude au niveau des propriétés mécaniques de l'enduit sur son support (adhérence et durabilité).

La première partie de ce mémoire est composée de 2 chapitres consacrés à une étude bibliographique sur le ciment et son adjuvantation.

La deuxième partie regroupe les résultats expérimentaux et comprend cinq chapitres.

Le chapitre III rassemble les techniques utilisées ainsi que les protocoles opératoires, le principe des techniques étant consigné en annexe 2.

Le chapitre IV réunit les données sur la caractérisation des matières premières (organiques et minérales), et se conclut par une étude préliminaire montrant l'influence de la nature des polysaccharides sur les caractéristiques des mortiers.

Le chapitre V présente l'effet des polysaccharides sur l'hydratation du ciment en milieu dilué afin d'élucider partiellement les mécanismes d'interaction. L'effet du milieu basique sur les polysaccharides est également abordé.

Le chapitre VI traite de l'effet des polysaccharides sur l'hydratation du ciment en milieu concentré afin de suivre l'évolution de la formation et de la consommation des hydrates.

Enfin le Chapitre VII clôture ce mémoire par une discussion sur les différents mécanismes d'interaction possibles entre les polysaccharides et le ciment.

*I^{ère} partie : Bilan des connaissances et synthèse
bibliographique*

CHAPITRE I. LES CIMENTS

Ce chapitre s'inspire des ouvrages de TAYLOR [100], et de PLISKIN [77].

I.1 DEFINITION DU CIMENT

Le ciment est défini selon la norme NF P 15-301 en vigueur depuis 1994. Le ciment est une fine mouture inorganique qui, gâchée avec de l'eau, forme une pâte qui fait prise et durcit par suite de réactions d'hydratation. Après durcissement cette pâte conserve sa résistance et sa stabilité, même sous l'eau. On parle alors de **liant hydraulique**.

I.2 FABRICATION DU CIMENT

Les cimenteries sont implantées à proximité des carrières où sont extraites les matières premières d'une part le calcaire et d'autre part un minéral riche en silice et en alumine : l'argile ou le kaolin. Ces matières premières sont broyées et mélangées de façon intime. La majeure partie des réactions de formation des silicates et des aluminates se fait en phase solide. Les particules doivent être proches et petites pour se combiner. Le mélange obtenu est le cru. Le **clinker** (constituant principal du ciment portland) est obtenu par calcination du cru à haute température (1450°C) dans des fours rotatifs. Il se présente sous forme de boules de l'ordre d'un centimètre de diamètre. Ces dernières sont broyées finement, la poudre obtenue est mélangée avec environ 5% en masse de gypse ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) et d'autres ajouts minéraux pour donner naissance au ciment. La composition chimique du clinker (tableau 1) peut être déterminée en équivalents d'oxydes. Les cimentiers utilisent la notation décrite dans le tableau 1. Les formules chimiques, en particulier les oxydes sont symbolisés par des lettres.

tableau 1 *Composition chimique du clinker et notation cimentière*

| Oxydes | CaO 50-70% | Al ₂ O ₃ 5-10% | SiO ₂ 15-30% | Fe ₂ O ₃ 5-15% | CaSO ₄ | H ₂ O | SO ₃ |
|---------------------|---------------|---|----------------------------|---|-------------------|------------------|-----------------|
| Notation cimentière | C | A | S | F | C \bar{S} | H | \bar{S} |

La composition minéralogique d'un clinker (figure 1) peut être décrite en 4 phases : l'alite (C₃S), la bélite (C₂S), l'aluminate tricalcique (C₃A), une phase aluminoferritique ou brownmillérite (C₄AF). Cette dernière phase est en fait une approximation car elle n'a pas une composition définie. C'est une solution solide entre les phases de composition C₂A₂ et C₂F₂.

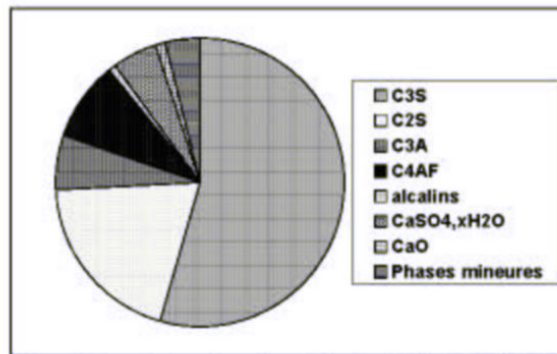


figure 1. Composition d'un ciment Portland selon JOLICOEUR [50]

Les différents modes de cuisson utilisés sont la voie humide, la voie semi-sèche, et la voie sèche. La voie humide consiste à introduire le cru sous forme pâteuse, ce qui implique une grande consommation d'énergie pour évaporer l'eau excédentaire. Pour la voie semi-sèche le cru est introduit sous forme de granules humidifiés. Le procédé par voie sèche est le plus simple et le plus courant, le cru est sous forme pulvérulente. Le four peut être divisé en plusieurs zones. La première est la zone de séchage : évaporation de l'eau à 100°C. La deuxième zone correspond au départ de l'eau liée des argiles à 450°C. La troisième zone est celle de la décarbonatation qui se produit entre 800 et 900°C. A ces températures, le quartz se transforme en cristobalite, la chaux libérée par la décarbonatation réagit avec la silice pour former le silicate bicalcique également appelé bélite (C₂S). L'alumine et l'oxyde de fer vont former avec la chaux respectivement l'aluminate tricalcique C₃A et le ferro-aluminate tétracalcique C₄AF. A 1450°C, on se trouve dans la zone de cuisson et de clinkerisation : la chaux et la bélite vont réagir pour former le silicate tricalcique (C₃S) aussi appelé alite. Dans la zone de refroidissement il faut prendre soin que l'alite formée ne se décompose pas en chaux libre et en bélite. C'est pourquoi une trempe est effectuée, qui va permettre de figer les phases réactives. Celle-ci va entraîner la solidification de la phase liquide qui s'était formée. Deux composés vont cristalliser : le C₃A et le C₄AF.

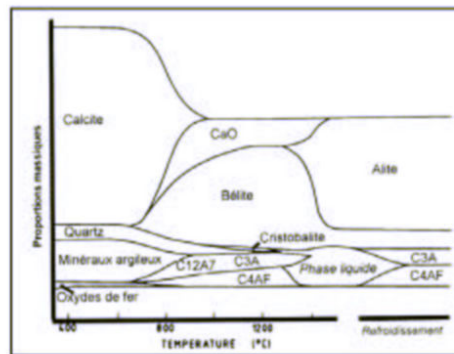


figure 2. Schéma d'apparition des phases depuis le cru jusqu'au clinker d'après WOLTER [109]

L'alite est le constituant principal du ciment, sa structure peut être modifiée par l'introduction d'ions : Fe^{3+} , Al^{3+} , Mg^{2+} . Les cristaux ont une forme hexagonale. Cette phase s'hydrate rapidement et intervient dans une grande part dans le durcissement. La bérite est reconnaissable en raison de ses cristaux arrondis. La variété présente en plus grande quantité est la forme polymorphe β . Elle s'hydrate moins rapidement que l'alite mais participe aux résistances mécaniques finales du matériau. La phase aluminatée réagit très rapidement avec l'eau, c'est pourquoi le gypse est introduit pour réguler la prise. La phase aluminoferritique dans un système tel que le ciment s'hydrate moins rapidement que l'aluminatée tricalcique, mais suivant le même processus.

I.3 LES DIFFERENTES CLASSES DE CIMENT

Plusieurs classes de ciment existent afin de répondre au plus près aux besoins de chantiers spécifiques. Il faut noter que dans les ciments, il y a des constituants secondaires. Ils peuvent être des sous-produits de l'industrie (laitiers, cendres) ou des produits naturels qui subissent une opération de séchage (fillers, pouzzolanes). Certains de ces produits peuvent avoir des propriétés hydrauliques alors que d'autres sont inertes vis-à-vis de l'eau.

Les fillers sont obtenus par broyage de certaines roches. Ils agissent grâce à une granulométrie appropriée sur la maniabilité et la perméabilité.

Les pouzzolanes sont d'origines volcaniques et essentiellement siliceuses. Les constituants (silice, alumine) sont capables de réagir avec la chaux pour donner naissance à des composés stables ayant des propriétés hydrauliques, c'est **l'effet pouzzolanique**.

Les cendres volantes proviennent de la combustion du charbon utilisé dans les centrales thermiques. Il y a toutefois un problème avec la régularité de ces cendres. Selon l'origine du charbon, le type de four et la température de calcination, la qualité peut varier et donc l'effet sur le ciment.

Le laitier de haut fourneau est un sous produit de la fabrication de la fonte. Il se présente sous la forme de nodules ou d'aiguilles. Il est le produit de la combinaison de la gangue du minerai de fer et du fondant utilisé. Il présente un effet pouzzolanique dû à une composition à forte teneur en silicates et aluminosilicates de calcium.

Un inventaire non exhaustif des principaux ciments utilisés est consigné en annexe 2.

I.4 MECANISMES REGISSANT L'HYDRATATION

Le tableau 2 regroupe les principaux hydrates qui se forment lors de l'hydratation de chacune des phases du ciment.

tableau 2 Liste des principaux hydrates

| Notation | Formule chimique | Dénomination |
|---|--|--|
| CH | Ca(OH)_2 | Portlandite |
| CSH | $(\text{CaO})_x\text{-SiO}_2\text{-(H}_2\text{O)}_y$ | Silicate de calcium hydraté |
| $\text{C}_3\text{A} \cdot (\text{C}\bar{\text{S}})_3 \cdot \text{H}_{32}$ | $[\text{Ca}_3\text{Al(OH)}_6]_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 26\text{H}_2\text{O}$ | Trisulfoaluminate de calcium hydraté "TSA" ou ettringite |
| $(\text{C}_3\text{A} \cdot \text{C}\bar{\text{S}} \cdot \text{H}_{12})$ | $[\text{Ca}_2\text{Al(OH)}_6]_2\text{SO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ | Monosulfoaluminate de calcium hydraté "MSA" |
| C_2AH_8 | $(\text{CaO})_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-(H}_2\text{O)}_8$ | Aluminate dicalcique hydraté |
| C_3AH_6 | $(\text{CaO})_3\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-(H}_2\text{O)}_6$ | Aluminate tricalcique hydraté |
| C_4AH_{13} | $(\text{CaO})_4\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-(H}_2\text{O)}_{13}$ | Aluminate tétra calcique hydraté |

L'hydratation regroupe l'ensemble des réactions chimiques qui se produisent entre le ciment et l'eau. Ces réactions commencent dès la mise en contact de ces 2 phases.

Le ciment est un liant hydraulique : il réagit avec l'eau pour former des hydrates qui vont conférer au matériau sa résistance. Selon la théorie de LE CHATELIER (1887) le phénomène de prise se décompose en 3 étapes successives :

- la **dissolution** des constituants du ciment : l'eau de gâchage est sous-saturée vis-à-vis des phases anhydres qui peuvent alors se dissoudre.

- la formation de **solutions sursaturées** par rapport aux différents hydrates : la dissolution des composés anhydres entraîne un enrichissement en calcium, silicium, sulfates, aluminium et alcalins. Le seuil de saturation de certaines phases hydratées est atteint.

- la **précipitation** et la cristallisation de ces hydrates dans les espaces inter granulaires.

Le mécanisme fondamental de l'hydratation a été résumé par VERNET [105]

I.4.1 LA DISSOLUTION

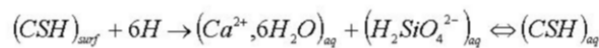
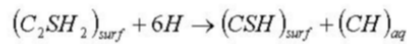
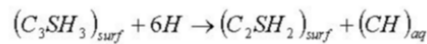
La dissolution des constituants du ciment relargue des ions qui diffusent dans l'eau de gâchage. Cette dissolution suit un mécanisme en 3 étapes.

La **première** correspond à l'hydroxylation superficielle, ce qui signifie que l'eau réagit avec les ions O^{2-} et SiO_4^{4-} pour les silicates, et avec AlO_4^{5-} pour les aluminates. La moindre trace d'eau entraîne une chimisorption à la surface des grains.

Si l'on prend le C_3S comme exemple pour détailler ce mécanisme, dans un premier temps il y a une réorganisation de la surface par réaction avec l'eau, il se forme des sites de surface de formule : $\{(Ca^{2+})_3(H_2SiO_4^{2-})(OH^-)_4\}$ ou $\{C_3SH_3\}$ qui peuvent être assimilés à des "complexes activés de surface".



La **seconde étape** de la dissolution correspond à la solvatation. Il y a une attraction directe des molécules d'eau par les cations. L'ion calcium est ainsi coordonné par 6 molécules d'eau. La dissolution du complexe de surface peut alors s'écrire :



Si la dissolution se déroule selon les 3 stades précédents on dit que la dissolution est congruente. Si elle s'arrête à un stade intermédiaire, elle a un caractère topochimique. Dans ce cas, la formation des silicates de calcium hydratés pourrait se faire par des restructurations in situ du réseau sans nécessiter le passage en solution des ions silicates. Seuls les ions calcium et hydroxyles passeraient alors en solution laissant sur place un squelette de CSH.

La troisième étape de la dissolution est la diffusion des ions au sein de la solution.

I.4.2 LA SURSATURATION

Les hydrates ont une solubilité très faible, ils ont donc tendance à précipiter. Pourtant au cours de l'hydratation la vitesse de dissolution est supérieure à la vitesse de précipitation. La germination et la croissance des hydrates nécessitent une énergie d'activation suffisante. La concentration des ions dissous va dépasser la valeur correspondant à l'équilibre. Il va se créer une solution sursaturée par rapport à chacun des hydrates.

I.4.3 LA PRECIPITATION

La vitesse de germination dépend de l'écart des concentrations par rapport à l'équilibre. Dans le domaine sous-saturé, la vitesse de germination est nulle, il faut s'écarter sensiblement de l'équilibre pour que la vitesse de germination devienne significative.

Ainsi les silicates de calcium présentent un taux de sursaturation très important, ils vont donc précipiter dès les premiers instants. Ensuite la portlandite plus soluble commencera sa germination.

I.5 ÉVOLUTION DE LA PÂTE

La pâte évolue en 3 étapes. Dès le contact de l'eau avec le ciment, les premiers hydrates se forment à la surface des grains anhydres.

Dans un deuxième temps, les grains qui grossissent grâce à la couche externe d'hydrates en formation vont commencer à former des ponts : c'est la **coalescence** des grains. Ces liaisons deviennent de plus en plus nombreuses et vont former des sous-ensembles liés mécaniquement. On passe de l'état de suspension à celui de solide continu. C'est le phénomène de **prise**.

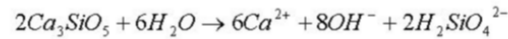
Enfin les réactions se font très lentement, la couche d'hydrates est de plus en plus étanche et freine l'hydratation sans jamais la stopper : c'est la phase de **durcissement**.

I.6 HYDRATATION DES PHASES SEULES

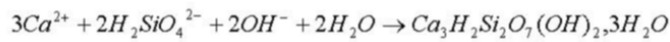
I.6.1 HYDRATATION DES PHASES SILICATEES

Plusieurs travaux ont été effectués sur l'hydratation du silicate tricalcique C_3S (CHEN *et al.* [21], ODLER *et al.* [74], GARRAULT *et al.* [42]). Cette phase est en effet majoritaire dans la composition des ciments et intervient pour une large part dans le processus de prise.

La période initiale correspond au gâchage. Il se forme des ions silicates $H_2SiO_4^{2-}$, des ions hydroxyles OH^- , des ions Ca^{2+} , selon la réaction :



Rapidement, la solution est sursaturée par rapport au silicate de calcium hydraté CSH, et il y a précipitation. La réaction peut ainsi s'écrire :



Le CSH n'est pas un composé défini stœchiométrique, le rapport molaire C/S varie de 1,5 à 1,8. Dans cette étape, le pH va augmenter rapidement jusqu'à une valeur de l'ordre de 12,8. Il y a en fait une compétition entre la germination de la portlandite $Ca(OH)_2$ appelée CH (en notation cimentière) et la précipitation des CSH. Or tant que la concentration en silicate se maintient à un niveau élevé, c'est la germination des CSH qui l'emporte. La concentration en silicates présente un maximum après quelques minutes d'hydratation. Ceci montre que la vitesse de précipitation des CSH est plus grande que la vitesse de dissolution du C_3S . Le rapport C/S dans l'anhydre égal à 3, passe à une valeur comprise entre 0,7 et 1,8 dans l'hydrate, si bien qu'il y a une augmentation de la concentration en ions calcium et en ions hydroxyles.

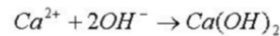
La période suivante est appelée la **période d'induction**. Les réactions décrites précédemment se poursuivent mais à une vitesse plus lente. Plusieurs hypothèses peuvent expliquer la cause et la fin de cette période :

- Une membrane de CSH peut se former autour des grains anhydres de C_3S . Cette couche pas forcément continue va former une barrière de faible perméabilité. La cinétique de réaction est alors contrôlée par un régime diffusionnel. La quantité d'hydrates formés pendant cette période étant faible, la pâte garde une certaine maniabilité (STEIN *et al.* [95], BROWN *et al.* [17]).

- La vitesse de réaction pendant la période d'induction est contrôlée par la germination et la croissance des CSH et donc par l'écart des concentrations par rapport à l'équilibre. Cette période s'achève lorsque la croissance s'amorce (ODLER *et al.* [74], BARRET *et al.* [6], FIERENS *et al.* [34],[35], GARRAULT-GAUFFINET *et al.* [40]).

- La portlandite ne peut pas croître du fait de l'adsorption de silicates sur les germes. La période d'induction s'achève lorsque la sursaturation par rapport à la portlandite permet de contrer cette adsorption (TADROS *et al.* [97]).

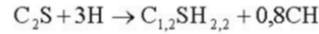
La solution est par la suite de plus en plus sursaturée par rapport à la portlandite et de moins en moins par rapport au CSH. Cette période d'induction s'achève par une brutale chute de concentration en Ca^{2+} et OH^- . Il y a alors germination de la portlandite :



Cette précipitation agit sur le système comme une "pompe à calcium", ce qui va permettre une nouvelle dissolution d'ions Ca^{2+} qui pourra ensuite précipiter sous forme de CSH ou de CH. Ce mécanisme est cyclique et auto-entretenu tant qu'il reste des espèces à dissoudre.

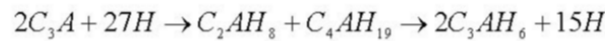
La période suivante correspond à la prise : les réactions à nouveau rapides produisent des hydrates et provoquent un durcissement important de la pâte. Les cristaux de portlandite et le gel constitué de silicates de calcium hydratés s'enchevêtrent dans les espaces intergranulaires. La couche d'hydrates est suffisamment épaisse pour freiner la diffusion des ions et de l'eau. Toutefois les réactions d'hydratation se poursuivent. A 28 jours, on considère que le matériau a atteint 95% de sa résistance finale.

L'hydratation du silicate bicalcique suit le même modèle que celui détaillé pour le silicate tricalcique, avec une cinétique de réaction environ 10 fois plus lente. Les travaux sont moins nombreux pour cette phase malgré son intérêt pour le développement des résistances mécaniques finales du ciment hydraté (TONG *et al.* [102]). L'hydratation de cette phase peut être résumée par l'équation bilan suivante :

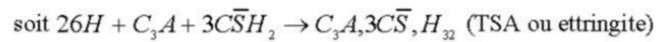
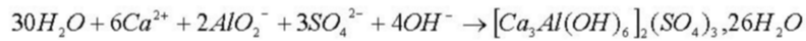
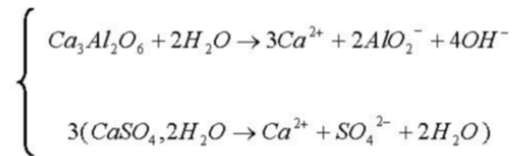


I.6.2 HYDRATATION DES PHASES ALUMINATES

L'aluminate tricalcique est une phase très réactive au contact de l'eau. De nombreux travaux ont porté sur l'hydratation du C_3A dont ceux de BREVAL *et al.* [16]. Le gypse est ajouté au ciment afin de réguler sa prise et d'éviter le phénomène de prise rapide. Sans gypse la réaction serait définie par l'équation bilan suivante :

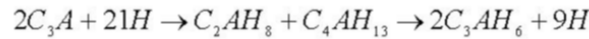


En présence de gypse la réaction est plus lente car elle passe par des intermédiaires relativement stables. Le sulfate de calcium peut être considéré comme le premier adjuvant chimique qui permet de maîtriser les réactions des aluminates. La première étape de l'hydratation du C_3A se produit pendant la gâchée. L'aluminate tricalcique et le gypse sont rapidement dissous. Le premier intermédiaire est l'ettringite ou TriSulfo-Aluminate de calcium (TSA).



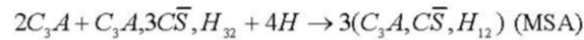
Il se produit un dégagement de chaleur important lors de cette réaction. La solution est rapidement sursaturée et les ions se combinent pour former des cristaux d'ettringite (aiguilles de sections hexagonales qui se présentent sous forme d'oursins).

BREVAL [16] a montré que la solution est également sursaturée par rapport aux hydrates hexagonaux C_2AH_8 et C_4AH_{13} qui réagissent entre eux pour former un hydrate cubique plus stable C_3AH_6 .



Ce mécanisme de formation de l'hydrate cubique (C_3AH_6) à partir des hydrates hexagonaux (C_2AH_8 et C_4AH_{13}) est controversé puisque ces derniers sont les extrêmes de solutions solides. D'autres aluminates de calcium hydratés peuvent donc se former.

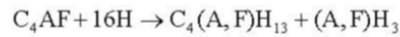
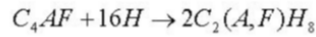
L'étape suivante correspond à l'épuisement du gypse. Le C_3A est excédentaire par rapport au gypse : 1 mole de C_3A consommant 3 moles de gypse. Entre 10 et 24 heures, il n'y a plus de gypse résiduel. La concentration en sulfate chute, nous sommes donc en sous saturation par rapport à l'ettringite, ce qui provoque sa dissolution et la précipitation du MonoSulfo-Aluminate de calcium (MSA) par réaction avec l'aluminate tricalcique excédentaire. Il y a en fait une compétition de germination et de croissance d'hydrates, entre l'ettringite et le monosulfoaluminate.



S'il reste encore du C_3A , au terme de ces réactions, il va réagir avec le MSA pour former des composés de moins en moins riches en sulfate. A plus long terme, suivant le rapport molaire initial entre le C_3A et le gypse, on aboutit à des aluminates de calcium hydratés plus ou moins rapidement.

La phase ferritique (C_4AF) est en fait un ensemble de solution solide qui répondent à la formule $Ca_2Fe_{(2-x)}Al_xO_5$ (avec $x < 0,65$). Elle est présente entre 8 et 13% dans un ciment Portland. Le ferro aluminate de calcium s'hydrate suivant le même modèle que le C_3A . FUKUHARA [38] a montré que les produits d'hydratation de C_4AF sont analogues à l'ettringite (phase Aft) et à la phase monosulfoaluminate (phase Afm).

Sans ajout de gypse, il se forme des hydroxydes de fer et d'aluminium. Le composé thermodynamiquement stable est l'hydrate $C_3(A,F)H_6$ qui résulte de la transformation des hydrates hexagonaux : $C_2(A,F)H_8$ et $C_4(A,F)H_{13}$. Les réactions d'obtention de ces derniers sont représentées par les équations bilans suivantes :



Le gypse retarde plus efficacement l'hydratation du C_4AF que celle du C_3A . La vitesse de réaction dépend de la composition de la phase ferritique : plus la teneur en fer est élevée et plus la vitesse est faible.

I.7 HYDRATATION DU CIMENT ET INTERACTION ENTRE LES PHASES

Ce paragraphe s'inspire des synthèses de VERNET [105] et de JOLICOEUR *et al.* [50]. Les 2 phases actives aux premiers âges (< 24 heures) dans l'hydratation du ciment sont le C_3S et le C_3A . C'est pourquoi, on retrouve au cours de l'hydratation du ciment les séquences propres à chacune de ces deux phases. Entre 0 et 1 heure, l'hydratation correspond essentiellement aux réactions des phases aluminates. Alors que la prise et le développement des résistances mécaniques sont les conséquences de l'hydratation des silicates.

La première période juste après la gâchée (entre 0 et 15 minutes) correspond à la dissolution des ions calcium, aluminates, silicates, sulfates, et des alcalins. Les ions silicates et aluminates sont solubles en solution alcaline, leur concentration va augmenter à mesure que le pH de la solution augmente. Cependant leur teneur en solution sera nettement inférieure à celle des ions Ca^{2+} ou SO_4^{2-} .

Au-delà de ce stade de solubilisation, l'hydratation passe par une phase de germination. Celle-ci peut être primaire si les cristaux apparaissent dans une solution qui en était dépourvue, ou secondaire si les germes proviennent de cristaux d'une phase déjà existante. La germination primaire peut être de 2 types : homogène à partir de la solution ou hétérogène à l'interface solide-liquide. Par exemple la germination de l'ettringite se produit en solution à partir des ions Ca^{2+} , SO_4^{2-} , et $Al(OH)_4^-$ ou à l'interface C_3A -solution. La

germination en solution dépend des variations de concentration locale, et des cinétiques de précipitation-redissolution pour atteindre la taille critique des germes (GARRAULT *et al.* [42], BADENS *et al.* [4]). La croissance des hydrates (amorphes ou cristallins) dépendra de la concentration en espèces ioniques au niveau des sites réactionnels, et de l'énergie d'activation.

La dissolution du silicate tricalcique libère des ions calcium et hydroxydes entre autres, ce qui conduit à une augmentation de la conductivité. Le premier hydrate à se former est le silicate de calcium hydraté (CSH). Malgré la forte sursaturation en chaux, c'est la germination des CSH qui l'emporte tant que la concentration en silicate est élevée. Dans le même temps, la dissolution du C_3A fournit des ions qui vont réagir avec les sulfates du gypse pour former de l'ettringite.

Il s'ensuit une période d'accélération de l'hydratation provoquée par la précipitation de la portlandite. La courbe conductimétrique présente alors un décrochement brutal suivi d'un palier. Les hydrates sont alors les CSH, la portlandite et l'ettringite. Lorsque le gypse est épuisé, l'excès de C_3A va réagir avec les sulfates provenant de l'ettringite. Cette réaction est très rapide et très exothermique.

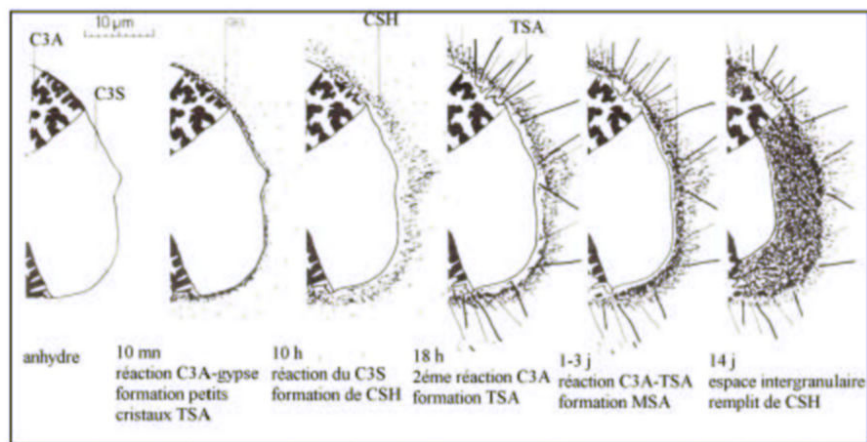


figure 3. Développement de la microstructure pendant l'hydratation (SCRIVENER [87])

Dans un ciment, la séquence d'hydratation de chaque phase est perturbée par les autres. La chaleur de réaction des aluminates provoque une accélération de la prise et du durcissement des silicates.

I.8 PARAMETRES PHYSICO-CHIMIQUES A L'ORIGINE DE LA PRISE

La prise d'un ciment n'est pas liée uniquement à la quantité d'hydrates formée (JIANG *et al.* [49]). La prise d'un ciment est en fait un phénomène en 2 étapes. La première correspond à la **coagulation**, la seconde à la **rigidification**. Les auteurs ont pu élaborer cette hypothèse par granulométrie. La coagulation est un rapprochement des particules qui peut être réversible en appliquant des ultra-sons. La rigidification au contraire est un phénomène irréversible, les ultra-sons ne permettent pas de rompre les agglomérats formés. La coagulation des grains dépend de la concentration en calcium et de la concentration en silicate de la solution interstitielle (la valeur critique étant la concentration minimale en calcium et maximale en silicate). La rigidification est interprétée comme la formation d'agglomérats consécutivement à la formation des hydrates.

I.9 STRUCTURE DES HYDRATES

La portlandite, l'ettringite, le monosulfoaluminate de calcium sont les phases les mieux cristallisées. Les CSH sont majoritaires dans le ciment hydraté, cependant leur composition chimique est variable.

I.9.1 LA PORTLANDITE

La portlandite possède un réseau cristallin hexagonal avec les paramètres de maille : $a = 0,3593$ nm, et $c = 0,4909$ nm. Elle se présente en feuillets où les atomes de calcium sont en site octaédrique et les atomes d'oxygène en site tétraédrique.

I.9.2 L'ETTRINGITE

La structure de l'ettringite a été étudiée par MOORE *et al.* [69]. Les cristaux d'ettringite se présentent sous forme de colonnes hexagonales entre lesquelles existent des canaux. Les colonnes sont constituées d'empilements d'octaèdres $Al(OH)_6$ en alternance avec des polyèdres CaO_8 liés à des groupements hydroxyles. Chaque atome de calcium est coordonné par 4 molécules d'eau. Les atomes d'hydrogène de l'eau et les groupements hydroxyles délimitent les bords des colonnes. Les groupements sulfates sont dans les canaux et ne coordinent pas le calcium. Seuls les groupements $Al(OH)_4^-$ sont responsables de la cohésion de la structure. L'ettringite possède un réseau hexagonal avec les paramètres $a = 1,123$ nm et $c = 2,150$ nm.

I.9.3 LE MONOSULFOALUMINATE DE CALCIUM

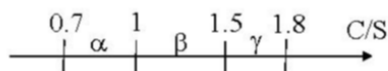
Le monosulfoaluminate de calcium (MSA) présente une structure en feuillets hexagonaux. Ces feuillets sont constitués de groupements $[\text{Ca}_2\text{Al}(\text{OH})_6, 2\text{H}_2\text{O}]^+$. L'espace interfoliaire intègre des molécules d'eau et des ions sulfates pour l'électroneutralité. Pour 2 groupements $[\text{Ca}_2\text{Al}(\text{OH})_6, 2\text{H}_2\text{O}]^+$, il correspond un ion sulfate et 2 molécules d'eau. Le MSA possède un réseau hexagonal avec les paramètres $a = 0,5761\text{nm}$ et $c = 2,683\text{nm}$.

I.9.4 L'HYDROGRENAT

L'hydrogrenat C_3AH_6 possède une structure cubique dont le paramètre de maille a vaut $1,2573 \pm 0,0005\text{nm}$. Il se compose d'octaèdres d'aluminium reliés entre eux par des atomes de calcium en coordinence dodécaédrique.

I.9.5 LES CSH

Les CSH ont longtemps été considérés comme des phases amorphes, cependant de récents travaux montrent qu'il existe une organisation sur quelques nanomètres. Ce sont en fait des phases nanocristallines. Selon NONAT *et al.* [72], il existe 3 types de CSH selon la valeur du rapport C/S (CaO/SiO_2).



Les composés de rapport C/S $< 0,66$ sont des mélanges de CSH (α) et de silice amorphe. Les composés dont le rapport C/S > 2 sont des mélanges de CSH (γ) et de portlandite.

Pour les CSH (α), la tobermorite est souvent utilisée comme modèle structural. Selon HAMID [45], la tobermorite peut être décrite comme un minéral composé de feuillets distants les uns des autres de $1,1\text{nm}$. Chaque feuillet est constitué de chaînes infinies de tétraèdres de silicium recouvrant les 2 faces d'un plan de calcium. Ces chaînes de silicates possèdent un motif de répétition de 3 unités. Deux des trois tétraèdres partagent leur oxygène avec le plan de calcium, le troisième ne partage pas d'oxygène mais possède 2 groupements hydroxyles (tétraèdres pontants). L'espace interfoliaire ne contient que des molécules d'eau. KLUR [53]

a montré que pour un rapport C/S égal à 0,83, les chaînes silicatées ne sont plus infinies. Selon FAUCON [33], le calcium présent dans l'espace interfoliaire compense moins bien que les protons, les déficits de charges des atomes d'oxygène. Ceci entraîne des ruptures des tétraèdres pontants, constitutifs des chaînes silicatées, sans leur départ.

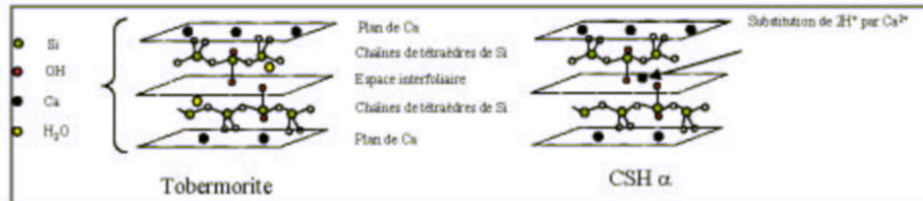


figure 4. Structure de la tobermorite et des CSH α .

Pour KLUR [53], dans le cas des CSH β , les ruptures de chaînes s'accompagnent du départ des tétraèdres pontants. Les groupements OH des tétraèdres de bout de chaînes peuvent être remplacés par du calcium en position interfoliaire. Il a également montré que la structure des CSH de type γ était analogue à celle des CSH de type β .

CHAPITRE II. ADJUVANTATION DES CIMENTS

II.1 COMPOSITION D'UN MORTIER

Un mortier est un matériau composé d'un liant, de sable, d'eau et éventuellement d'ajouts et d'adjuvants. Il se distingue du béton par l'absence de gravillons. C'est en fait un micro-béton dont les principes de composition sont les mêmes que les bétons. Le liant peut être : un ciment normalisé, un ciment spécial, de la chaux éteinte. Les sables doivent avoir un diamètre limité à 5 mm en tamis. Ils peuvent être roulés ou concassés, de nature siliceuse ou silico-calcaire.

tableau 3 Classification des sables suivant leurs diamètres

| Classification | Extra-fins | Fins | Moyens | Gros |
|-----------------|------------|------|--------|------|
| Diamètre (< mm) | 0,8 | 1,6 | 3,15 | 5 |

Les mortiers peuvent être adjuvés par des plastifiants réducteurs d'eau, des fluidifiants, des entraîneurs d'air, des agents de cohésion, des accélérateurs ou retardateurs de prise et des hydrofuges. Ils peuvent en plus contenir des ajouts tels que des pouzzolanes, des fibres, des colorants.

Le marché des mortiers industriels progresse par rapport à celui des mortiers fabriqués sur chantiers en effet ils présentent de nombreux avantages : il n'y a pas de stockage des constituants sur place, grâce à un approvisionnement à la demande. Ils permettent l'utilisation de produits réguliers contrôlés en usine, et un choix très important de produits.

II.2 LES DIFFERENTS TYPES D'ADJUVANTS

Les qualités demandées aux mortiers et bétons sont sans cesse évolutives. Pour parvenir à concurrencer d'autres matériaux et respecter les cahiers des charges, le recours aux adjuvants s'est généralisé. L'adjuvant a pour objet de modifier une ou plusieurs propriétés du béton frais ou du béton durci. Il est considéré comme le 5^{ème} "ingrédient" du béton et représente un coût non négligeable. L'adjuvant est devenu une partie intégrante dans la mise en œuvre de ce matériau.

Historiquement, les premières fonctions recherchées pour les adjuvants étaient l'amélioration du mélange plastique en terme de malaxage, et d'ouvrabilité (allongement de la durée pour effectuer les finitions). Certains adjuvants permettent de diminuer le ressuage, la ségrégation et les défauts superficiels disgracieux. Les adjuvants sont définis par la norme NF EN 934-2, ils ont souvent en plus de leur fonction principale, des fonctions secondaires.

Les **entraîneurs d'air** représentent 4 % du marché des adjuvants. Ils s'avèrent très utiles pour les bétons soumis à des climats humides ou à de fortes gelées : la maniabilité et la consistance du ciment sont ainsi améliorées. Le béton qui renferme de petites bulles d'air (10 à 300 μm de diamètre) résistera à des conditions rigoureuses (cycles gel - dégel, sel de déglçage). Sans cet adjuvant, l'air entraîné ne provient que du malaxage. La teneur en air occlus doit se situer entre 4 et 6%, mais il faut également tenir compte de la taille des bulles et de leur répartition. La perte de résistance qui peut en découler est compensée par la réduction du rapport eau/ciment (E/C) grâce à une meilleure ouvrabilité. En période de gel, les bulles d'air vont assurer une meilleure répartition des efforts et jouer un rôle de vase d'expansion des forces. Les entraîneurs d'air classiques sont des résines de bois, des hydrocarbures sulfonés, ou des détergents synthétiques (tensio-actifs), leur dosage moyen est compris entre 0,05% et 0,2% massique par rapport au ciment.

Les **plastifiants** introduits dans l'eau de gâchage ont pour fonction, à même teneur en eau, d'augmenter l'ouvrabilité (d'au moins 50%) sans diminuer les résistances mécaniques. Ils représentent 37% du marché des adjuvants, le dosage moyen étant compris entre 0,3% et 0,5% en masse par rapport au ciment.

Ils permettent :

- d'augmenter la compacité du béton (amélioration des résistances mécaniques et de l'imperméabilité), et la maniabilité tout en réduisant l'eau de gâchage,
- de faciliter la mise en place du béton,
- de réduire la ségrégation.

Les **superplastifiants** représentent 31 % du marché des adjuvants, leur dosage moyen étant de 0,8 à 3 % en masse par rapport au ciment. Ils permettent de réduire très fortement la quantité d'eau de gâchage tout en maintenant la maniabilité, d'augmenter la maniabilité tout en conservant les performances, de réaliser des bétons à compacité élevée. Les gains de performance sont très importants : résistances mécaniques initiales et finales élevées, diminution de la porosité, accroissement de la durabilité.

Les **hydrofuges de masse** représentent 3 % du marché des adjuvants. Certains comme le stéarate de magnésium se combinent à la chaux du ciment pour former des cristallisations complémentaires qui obstruent les capillaires du mortier ou du béton. Ils permettent de réduire la perméabilité et l'absorption capillaire du béton, de réduire l'apparition des efflorescences. Leur dosage moyen est de 0,5 à 2 % en masse par rapport au ciment. Ils améliorent l'étanchéité à l'eau en obturant les pores. D'autres composés comme l'acétate de vinyle, le styrène butadiène, les acides gras, certaines huiles silicones agissent en tapissant les parois des canaux capillaires et en les rendant non mouillables.

Les **réducteurs d'eau** sont utilisés pour diminuer la quantité d'eau d'un béton à ouvrabilité constante ou pour augmenter l'ouvrabilité à teneur en eau constante. Cependant il peut y avoir des effets secondaires comme le retard de prise ou l'entraînement d'air. Les composés les plus utilisés pour cette fonction sont les tensio-actifs, les sels d'acide hydroxycarboxyliques, quelques polymères hydroxylés.

Les **accélérateurs de prise** représentent 20 % du marché des adjuvants, dont 13 % pour les chlorés et 7 % pour les non chlorés. Leur dosage moyen est de 1 à 3 % massique par rapport au ciment. Ces substances permettent de réduire les temps de prise, de mettre le béton hors gel, d'augmenter la rotation des coffrages. Ils agissent principalement sur les solubilités, les cinétiques de dissolution et d'hydratation des constituants du ciment. Les accélérateurs sont employés par temps froid. De manière générale, les sels inorganiques ont cette propriété. Le produit le plus couramment utilisé est le chlorure de calcium mais des adjuvants non chlorés tels que les aluminates, carbonates et silicates de soude dosés entre 2 et 5% peuvent également convenir.

Les **accélérateurs de durcissement** représentent 1 % du marché des adjuvants. Leur dosage moyen est de 0,8 à 2 % en masse par rapport au ciment. Les accélérateurs de durcissement permettent d'accroître la vitesse de montée en résistance du béton. L'évolution du béton passe par trois phases essentielles :

- la première est la phase plastique correspondant à la fabrication, au transport et à la mise en œuvre,
- la seconde est la prise se traduisant par une perte de maniabilité, et de faibles résistances mécaniques,
- la troisième correspond au durcissement et à l'augmentation des résistances mécaniques.

II.3 LES REDUCTEURS D'EAU ET RETARDATEURS DE PRISE

Les retardateurs de prise représentent 3,5 % du marché des adjuvants. Ils permettent d'augmenter le temps de début et de fin de prise, de réguler le dégagement de chaleur due à l'hydratation du ciment. Leur dosage moyen est compris entre 0,2 et 0,5 % en masse par rapport au ciment. Un retard de prise entraîne habituellement une diminution des propriétés mécaniques initiales, en revanche au-delà de 7 jours, les propriétés mécaniques sont généralement améliorées par rapport au témoin. Ces produits ont la propriété de prolonger le temps ouvert. Les retardateurs de prise sont utilisés pour les bétonnages par temps chaud, pour un transport sur une longue distance, pour des ouvrages de masse, pour des bétons pompés.

Beaucoup de composés organiques possèdent cette propriété, en particulier les sucres, le citrate de calcium¹ (annexe 1), les acides hydroxycarboxyliques, les lignosulfonates de calcium et de sodium². Leur efficacité est réelle même à basse concentration, ce qui laisse penser qu'il s'agit d'un mécanisme d'adsorption comme le suggère TAPLIN *et al.* [99]. D'après BRUERE [18], l'échéance à laquelle a lieu l'ajout de certains retardateurs a un effet sur l'efficacité du retard engendré. Selon cet auteur, l'acide citrique et le lignosulfonate de calcium s'adsorbent préférentiellement sur l'aluminate tricalcique. Il y aurait une compétition entre le gypse et les retardateurs pour réagir ou s'adsorber sur le C₃A. Si le retardateur est ajouté après le début de la réaction du ciment et de l'eau, il va s'adsorber sur le silicate car le C₃A a déjà réagi avec le gypse. Parmi les sucres, les **polysaccharides** ont une action sur le retard de prise, mais aussi sur la rétention d'eau, et sur la rhéologie ce qui permet d'ajuster la maniabilité des pâtes. Ce sont ces produits qui font l'objet de notre étude au travers de leurs interactions physico-chimiques avec le ciment.

II.4 LES POLYSACCHARIDES

Les **polysaccharides** sont des macromolécules de nature glucidique composées essentiellement d'oses liés par des liaisons glycosidiques. Un **ose** est une substance ayant pour formule globale (CH₂O)_n, n étant compris entre 3 et 7. Les molécules d'oses comportent n-1 groupements hydroxyles et un groupement carbonyle. On peut distinguer les aldoses (forme aldéhydrique) et les cétooses (forme cétonique). Le glucose motif de base de nos composés appartient à la famille des aldoses et comporte 6 carbones. Les atomes de carbone sont numérotés à partir du carbone possédant la fonction aldéhyde. En solution, deux formes

coexistent en équilibre : l'une est linéaire, l'autre prépondérante est cyclisée. La cyclisation entraîne la formation d'un pont oxygène appelé liaison hémiacétal (HO-C-OR) entre soit le carbone 1 et le carbone 5 (glucopyranose) soit entre le carbone 1 et le carbone 4 (glucofuranose).

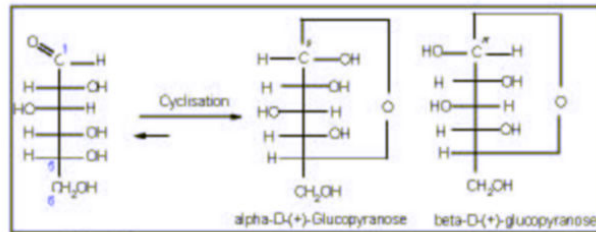


figure 5. Glucose sous sa forme aldéhydrique ou hémiacétalique

Le carbone C_1 est appelé carbone anomérique. Les liaisons équatoriales (e) sont parallèles au plan moyen du cycle, alors que les liaisons axiales (a) sont perpendiculaires. Si le substituant stériquement important du carbone anomérique est en position équatoriale, on est en présence de la forme β (figure 6a). La forme α correspond à la position axiale.

Glucide est le nom général attribué aux oses qu'il soit sous forme monomère, oligomère ou polymère. Il est réducteur si la forme hémiacétalique (ou cyclisée) du motif terminal est en équilibre avec sa forme aldéhydrique ou cétonique (figure 5). Si le carbone anomérique de la forme cyclisée ne possède pas de groupe OH, le sucre est non réducteur.

Dans le cas des oligomères et des polymères, la liaison intermotifs appelée glycosidique est de type acétalique (RO-C-OR'). Parmi les produits qui répondent à la famille des polysaccharides, on trouve la **cellulose** et ses dérivés, ainsi que les **amidon**s. Ces polymères sont constitués par l'enchaînement du motif monomère l'**anhydroglucose** issu du même monosaccharide : le **glucose** (figure 6) par élimination d'eau entre 2 hydroxyles.

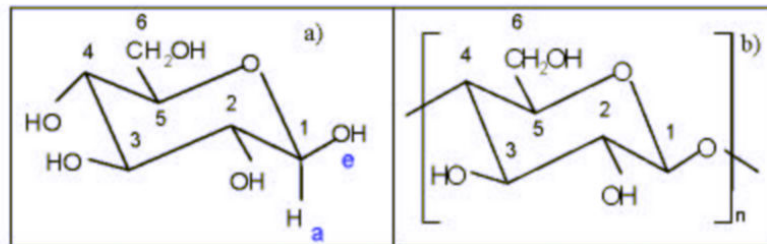


figure 6. Représentation a) de la molécule du β glucose, b) du motif anhydroglucose

La plupart de ces polymères sont hydrosolubles. Du fait des nombreux groupes hydroxyles, des liaisons hydrogènes inter et intra moléculaires se forment, ce qui donne une structure plus ou moins cristalline suivant l'alignement des chaînes. Les liaisons hydrogènes participent pour une grande partie au comportement de ces produits dans l'eau. En effet, mis en contact avec ce solvant polaire, ils gonflent et épaississent par suite d'adsorption de molécules d'eau sur les sites hydroxyles.

II.5 LA CELLULOSE

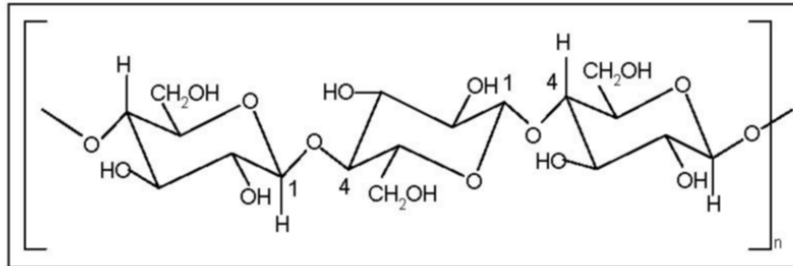


figure 7. Molécule de cellulose avec ses liaisons β (1-4)

La cellulose (figure 7) est le polysaccharide le plus abondant. Ce polymère est linéaire constitué de liaisons β (1-4) glucopyranosique. Formé d'unités d'anhydroglucose, c'est un isomère de l'amidon mais avec des propriétés différentes. Elle peut compter jusqu'à 3 000 unités monomères qui vont développer une masse moléculaire de 500 000 daltons. La cellulose native n'est pas soluble dans l'eau, elle peut être modifiée pour le devenir. La réactivité des liaisons C-OH décroît selon la séquence $\text{C}_2 > \text{C}_6 > \text{C}_3$. Cette molécule a une forte tendance à former des liaisons hydrogènes intra et intermoléculaires (figure 8). Elle possède donc une structure fibrée plus ou moins cristalline.

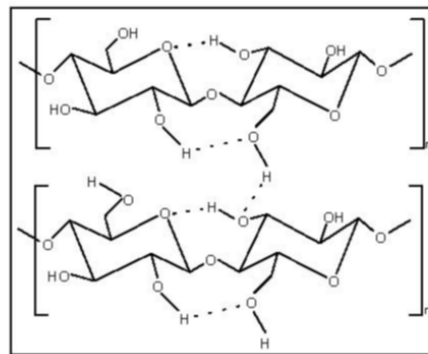
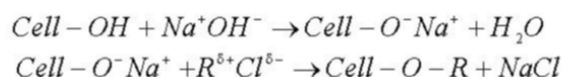


figure 8. Liaisons hydrogènes intra et intermoléculaires de la cellulose

II.6 LES ÉTHERS DE CELLULOSE

Les éthers de cellulose sont solubles et stables chimiquement. Ils sont obtenus en plusieurs étapes (KLEMM *et al.* [52]). Après la transformation de la cellulose en alcalicellulose par action de la soude, différents réactifs sont utilisés pour obtenir les éthers cellulosiques. Des éthers de cellulose industriels HEC et MHEC seront étudiés dans ce travail.

L'**alkylation** de la cellulose peut se faire suivant la réaction de Williamson (une mole d'alcalin est consommée par mole de chlorure d'alkyle ayant réagi). Elle peut être assimilée à une réaction de type SN_2 (attaque nucléophile du groupe alkoxyde de cellulose sur le carbone accepteur du chlorure d'alkyle). La méthyl cellulose par exemple est obtenue suivant ce procédé.



Les conditions réactionnelles de l'**hydroxyalkylation** sont différentes de l'alkylation. La réaction s'effectue en présence d'époxydes et ne nécessite pas une quantité stoechiométrique mais catalytique de OH^- (figure 9). De plus l'hydroxyalkylation n'est pas limitée au nombre de groupements hydroxyles initialement présents sur la chaîne. Elle peut continuer au niveau des nouveaux groupements hydroxyles greffés. Il en résulte des chaînes d'hydroxyalkyls de longueur variable.

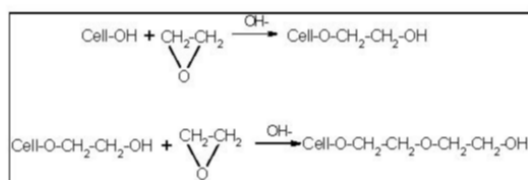


figure 9. Série de réaction lors d'une hydroxyalkylation

La figure 10 et la figure 11 représentent les deux éthers de cellulose qui seront utilisés au cours de cette étude.

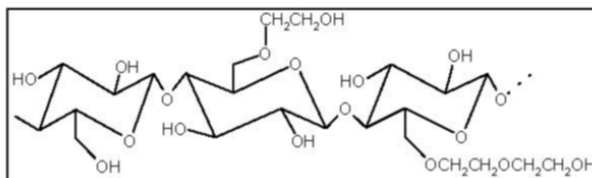


figure 10. Représentation d'une molécule d'hydroxyéthyl cellulose HEC

Pour obtenir la méthylhydroxyéthylcellulose (MHEC), deux réactifs sont utilisés le chlorure de méthyle et l'oxyde d'éthylène. Elle résulte d'une alkylation pour former la méthylcellulose puis d'une hydroxyalkylation pour former la MHEC.

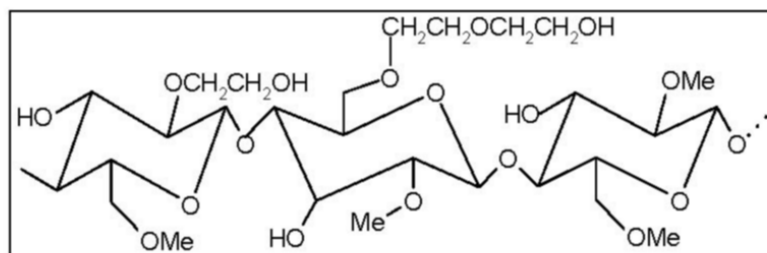
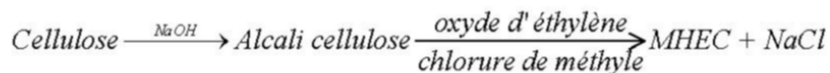
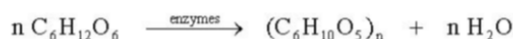


figure 11. Représentation d'une molécule de méthylhydroxyéthylcellulose (MHEC)

Le nombre de variantes possibles pour HEC et MHEC est donc considérable du fait de la valeur du degré de substitution (DS) et de la longueur de chaîne des substituants.

II.7 L'AMIDON

L'amidon est une substance végétale contenue dans les graines de céréales et de légumineuses. C'est un polysaccharide de formule brute $(C_6H_{10}O_5)_n$. Il se différencie de la cellulose par des liaisons glucosidiques α (1-4) et α (1-6). Il provient de la polycondensation enzymatique du glucose.



Comme la cellulose, l'amidon peut être hydrolysé par catalyse acide. L'eau chaude permet de faire gonfler les grains et d'en séparer les 2 constituants : l'amylose et l'amylopectine. L'amylose est un polymère non ramifié comme la cellulose, toutefois la différence de conformation au niveau du carbone anomérique est la cause d'un arrangement moléculaire hélicoïdal par un enchaînement de monomères en α (1-4). En moyenne, la longueur de chaîne du polymère est de 6000 unités anhydroglucose. Sa masse molaire varie de 150 000 à 600 000 daltons. L'amylopectine est ramifiée, en moyenne la longueur des ramifications varie de 24 à 30 motifs anhydroglucose. La chaîne principale est formée de

liaisons $\alpha(1-4)$, alors que les ramifications se branchent à la chaîne principale par liaisons $\alpha(1-6)$. L'amylopectine est la plus grosse molécule naturelle, son degré de polymérisation pouvant être de 2 millions. La masse moléculaire peut atteindre 400×10^6 daltons soit environ 1000 fois plus que l'amylose. La figure 12 schématise la molécule d'amidon et ses 2 composantes : l'amylose et l'amylopectine.

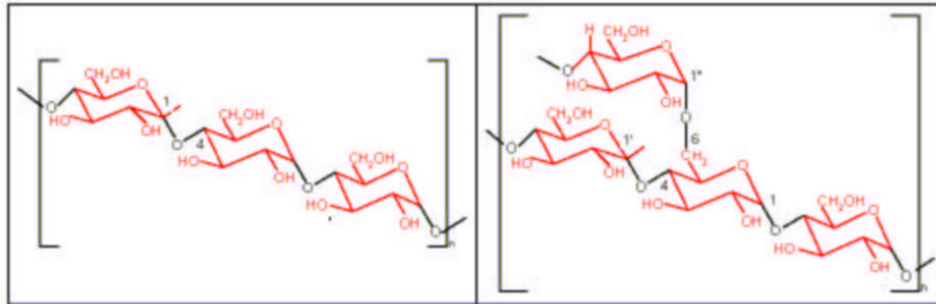


figure 12. Molécule d'amidon (chaîne linéaire : amylose, chaîne ramifiée : amylopectine)

En fonction des origines végétales de l'amidon (blé, maïs, pomme de terre, etc...) la composition chimique de la molécule d'amidon est différente. Le rapport amylose / amylopectine varie ainsi que la teneur en eau, en protéines, en lipides et le pouvoir de gonflement.

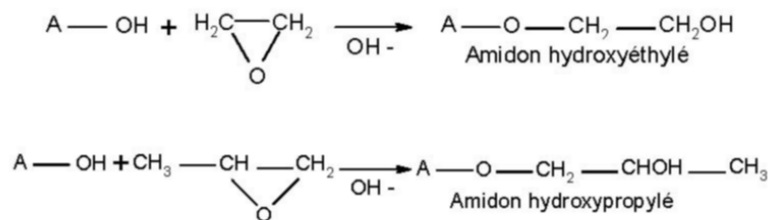
Les amidons peuvent être employés soit directement soit sous la forme d'un empois. Les granules d'amidon natifs sont insolubles dans l'eau froide. L'empois est obtenu par chauffage et agitation d'une suspension aqueuse d'amidon. Suite à l'élévation de température, les granules gonflent et absorbent plusieurs fois leur masse en eau. Ce phénomène correspond à la gélatinisation qui se traduit par une augmentation de la viscosité. A température plus élevée (100°C), les granules gonflés se désintègrent provoquant une baisse de viscosité.

Les amidons natifs sont souvent modifiés dans les procédés industriels pour répondre à des applications spécifiques. La modification a pour objet d'intervenir sur différentes propriétés : le caractère hydrophile, le caractère ionique, la résistance à la chute de viscosité des pâtes sous l'action d'acide, le seuil de viscosité. Comme la cellulose, les molécules d'amidon possèdent 2 groupements réactifs : les fonctions hydroxyles et les liaisons acétaliques inter monomères. Les groupements hydroxyles peuvent être facilement éthérifiés ou estérifiés. La liaison acétalique entre monomères peut s'hydrolyser pour donner des produits de masse moléculaire plus faible. Les modifications de l'amidon se traduisent soit

par des changements rhéologiques : dépolymérisation ou réticulation, soit par la stabilisation de la molécule (estérification ou étherification).

II.7.1 LES AMIDONS STABILISES

L'estérification ou l'étherification de la molécule d'amidon permet une stabilisation de la viscosité à basse température. Les éthers d'amidon les plus classiques sont les amidons hydroxyéthylés et hydroxypropylés. Ils résultent de l'action de l'oxyde d'éthylène et de l'oxyde de propylène sur l'amidon. Les réactions d'obtention sont décrites ci-dessous (A représentant la molécule d'amidon). Outre leur caractère stabilisant sur la viscosité, les amidons hydroxyalkylés possèdent généralement de bonnes propriétés de rétention d'eau.



II.7.2 DEPOLYMERISATION DE L'AMIDON

La dépolymérisation a pour but de réduire la viscosité de l'amidon et donc d'augmenter sa concentration d'utilisation. Selon le procédé d'obtention, 3 types de produits peuvent être définis : les amidons fluides, les amidons oxydés et les dextrans.

Les **amidons fluides** sont obtenus par hydrolyse acide partielle. La réaction se déroule en phase aqueuse à 50°C sur un lait d'amidon. L'acide chlorhydrique est employé en faible concentration. Après neutralisation, l'amidon fluide est recueilli et filtré (SHILDNECK *et al.* [89]). L'acide hydrolyse les liaisons $\alpha(1-4)$ et $\alpha(1-6)$ glycosidiques, d'où une réduction de la masse moléculaire. L'attaque se ferait en 2 étapes : une attaque rapide de l'amylopectine (amorphe) suivie d'une attaque plus lente de la partie cristalline (amylose).

Pour les **amidons oxydés**, la réaction en phase aqueuse se passe en présence d'un agent oxydant. Le réactif souvent utilisé est l'hypochlorite de sodium, la réaction se fait en milieu alcalin (pH 8 à 10). La réaction exothermique nécessite un ajout contrôlé du réactif et

un refroidissement du milieu réactionnel. Au terme de la réaction, on procède à une neutralisation. Sur le plan moléculaire, le réactif a un double effet : dépolymérisation et oxydation des hydroxyles en groupements aldéhydiques, cétoniques ou carboxyliques (WURZBURG [110]). La réaction affecte autant l'amylose que l'amylopectine. L'oxydation des hydroxyles en fonctions carboxyliques diminue la tendance des chaînes à s'associer par liaisons hydrogènes et à former un réseau de chaînes parallèles. Les groupements carboxyliques incitent plutôt à la répulsion des molécules entre elles.

Les **dextrines** peuvent être de 4 types suivant leur procédé de préparation. Elles peuvent d'abord être obtenues par l'action d'amylases enzymatiques, ou par l'action d'une bactérie *Bacillus macerans*. On peut également les former soit par hydrolyse acide en milieu aqueux soit par l'action de la chaleur en absence ou en présence d'acide. Ce dernier procédé d'obtention est celui le plus classiquement utilisé par les industriels. La dextrinification est souvent la technique retenue lorsque l'on désire un produit partiellement ou totalement soluble dans l'eau froide. De nombreux travaux détaillent la dextrinification (EVANS *et al.* [32], SATTERSWHAITE *et al.* [82]). L'amidon est pulvérisé à l'aide d'une solution diluée d'un acide volatil, puis séché et chauffé, la réaction se termine par le refroidissement afin d'éviter un emballement de la conversion. Les caractéristiques du produit obtenu sont fortement tributaires des conditions opératoires (teneur en humidité de l'amidon, quantité d'acide, température de conversion, durée de chauffage, etc).

Les **dextrines blanches** sont préparées entre 100 et 140°C en présence d'une quantité importante d'acide. La réaction consiste en une dépolymérisation par hydrolyse des liaisons $\alpha(1-4)$. Selon l'importance de la dépolymérisation, la dextrine sera d'autant plus soluble avec une viscosité réduite.

Dans le cas des **dextrines jaunes**, le degré de conversion est plus important. La réaction se déroule à des températures plus élevées (140 à 180°C), avec une quantité d'acide plus faible. En plus de l'hydrolyse qui diminue la longueur des chaînes, il peut se produire une transglucosidation. Celle-ci consiste en la transformation, pour l'amylose, de certaines liaisons $\alpha(1-4)$ en liaisons $\alpha(1-6)$ ou $\alpha(1-3)$. Du fait de la diminution du nombre de composants linéaires, ces dextrines sont plus stables en solution et moins sensibles à la rétrogradation. Les dextrines jaunes sont très solubles (90 à 100%) et se caractérisent par une viscosité réduite. Il peut également y avoir une repolymérisation des plus petites molécules.

II.7.3 LA RETICULATION

La **réticulation** consiste à créer des ponts entre les molécules d'amidon. Les liaisons hydrogènes responsables de la cohésion du granule sont remplacées par des liaisons covalentes. Cette opération va diminuer la réactivité de l'amidon et le rendre plus résistant au cisaillement. Le réseau moléculaire ainsi réorganisé conduit à une modification de la rétention d'eau. Les agents de pontage sont des composés bifonctionnels qui réagissent sur 2 hydroxyles. Ils sont utilisés en faible quantité (0,01 à 0,05%). On trouve parmi ces composés des dérivés chloroépoxydés, des dérivés phosphoriques, des dérivés aldéhydiques. La réaction s'effectue généralement à température modérée, en suspension dans l'eau. La réticulation permet, lors de la formation d'un empois, de stabiliser l'état de viscosité maximale. L'empois permet de mettre en valeur les qualités texturales de l'amidon. En revanche, un niveau de réticulation trop élevé entraîne un retard du gonflement et une gêne de l'hydratation de l'amidon.

II.8 LES INTERACTIONS CIMENT-RETARDATEURS DE PRISE

L'utilisation des dérivés glycosidiques dans les ciments remonte à plusieurs décennies. La bibliographie est assez abondante sur l'hydratation du ciment ou de ses phases pures, avec des lignosulfonates ou des **monosaccharides**. Les études avec les polysaccharides ont porté essentiellement sur la mise en œuvre des mortiers ou des bétons à l'état frais (MENTINK *et al.* [62], DEWACKER *et al.* [30], TANAKA *et al.* [98]). L'interaction ciment-polysaccharide traitée sous l'angle physico-chimique a été peu développée. Un état de l'art est dressé ci-dessous sur les mécanismes d'interaction susceptibles d'intervenir entre les phases pures du ciment et les retardateurs de prise.

II.8.1 GENERALITES

Les effets des réducteurs d'eau et des retardateurs de prise sur l'hydratation du ciment sont très proches. Les sucres peuvent être classés à la fois parmi les réducteurs d'eau et parmi les retardateurs de prise. Cette synthèse prendra donc en compte les 2 types d'adjuvants. Rappelons que ces familles d'adjuvants regroupent les lignosulfonates, les hydroxy acides et les glucides.

Beaucoup de travaux ont porté sur l'influence des lignosulfonates sur l'hydratation de C_3A . De manière générale, tous ces adjuvants retardent l'hydratation du C_3A et la conversion des hydrates hexagonaux (dont C_2AH_8 et C_4AH_{13}) en hydrates cubiques (C_3AH_6). Nous avons vu que l'hydratation du C_3A était différente selon la présence ou non de gypse, l'action des adjuvants sur le système contenant à la fois le C_3A et le gypse risque donc d'être différente. YOUNG [112] a démontré que l'ettringite pouvait être modifiée par les sucres. L'ettringite présente une morphologie en aiguilles avec les ions sulfates et les molécules d'eau localisées entre ces aiguilles. Les molécules organiques peuvent s'insérer entre ces aiguilles et stabiliser l'ettringite. La transformation de l'ettringite en monosulfoaluminate de calcium est alors retardée.

D'autre part MILESTONE [65] a montré que l'addition de 0,1% de lignosulfonate², de glucose³, ou de gluconate de sodium⁴ provoque un blocage de l'hydratation du C_3S jusqu'à 7 jours. Il a établi un classement par ordre décroissant du pouvoir retardateur : sucres acides > glucides > lignosulfonates. La microstructure observée au MEB montre que les grains de C_3S sont recouverts par du CSH sous forme de paillette alors qu'il devrait être sous forme aciculaire.

Le mécanisme d'action de ces adjuvants dans les matrices cimentaires reste assez controversé. Plusieurs hypothèses existent concernant le mécanisme d'interaction entre ces adjuvants et les phases du ciment, elles s'appuient sur l'adsorption, la précipitation, la formation de complexes, et la germination. Nous allons décrire ces théories appliquées à chacune des phases du ciment.

II.8.2 THEORIE DE L'ADSORPTION

II.8.2.1 Application à l'hydratation de C_3A

Plusieurs auteurs ont montré que les adjuvants organiques retardateurs de prise s'adsorbent plus sur les aluminates de calcium hydratés de forme hexagonale que sur la phase C_3A anhydre. Ceci est plus lié à une grande surface développée par les hydrates comparée à celle des anhydres qu'à une différence d'affinité de l'adjuvant pour l'une des phases. MILESTONE [63] a ainsi montré par analyse thermique sous balayage d'azote, qu'il apparaît un pic exothermique à 400°C pour les pâtes de C_3A contenant indifféremment 1% de gluconate de calcium, d'acide gluconique⁵ ou de glucose³. Celui-ci est attribué à la

décomposition d'un complexe organique hexagonal intercouche. DIAMOND [31] a observé par marquage isotopique que l'adsorption d'acide salicylique⁶ sur le C_3A anhydre est relativement faible comparée à celle qui se produit sur les produits d'hydratation de C_3A . Selon HANSEN [46] ce mécanisme d'adsorption qui crée un effet retard se produirait par la formation de liaisons hydrogènes entre les groupes hydroxyles des adjuvants et des hydrates.

Certains auteurs ont constaté qu'il existe une fonction chimique commune à tous les retardateurs. Pour TAPLIN *et al.* [99] beaucoup d'agents retardateurs tels que le glucose et le maltose⁷ contiennent des groupements carbonyles α hydroxylés ($HO-C_{\alpha}-C=O$). BRUERE [19] a montré également que les sucres retardateurs possèdent ce groupement ou sont capables de les former en milieu alcalin (cas du sucrose⁸ et du raffinose⁹). D'après THOMAS *et al.* [101] ce groupe est bien la fonction active puisque le trehalose¹⁰ qui ne possède pas ce groupement n'est pas un agent retardateur. D'autres auteurs ne confirment pas l'existence de cette fonction active pour retarder l'hydratation de C_3A . Pour DAUGHERTY *et al.* [27] le trehalose retarde l'hydratation de la pâte de C_3A , et les molécules possédant des groupes carbonyles α hydroxylés ne retardent pas systématiquement l'hydratation de C_3A de façon significative. Il suggère plutôt que ce sont les composés avec au moins 2 groupes hydroxyles tels que le sorbitol¹¹ ou le mannitol¹² qui retardent le plus l'hydratation du C_3A .

II.8.2.2 Application à l'hydratation du système " C_3A +gypse"

D'après SELIGMANN *et al.* [88] il est difficile de classer un adjuvant comme retardateur ou accélérateur, puisque en plus du type d'adjuvant et de sa concentration, il faut tenir compte de son moment d'introduction. Il a ainsi identifié de l'ettringite au bout de 1h30 pour une formule sans adjuvant avec un rapport eau/solide égal à 2. Bien qu'il soit possible qu'il s'en forme avant. Si l'addition de 0,7% de sucrose est immédiate, la formation d'ettringite a lieu au bout de 17h, mais si l'addition est retardée de deux minutes l'ettringite se forme au bout de 60h. Contrairement aux auteurs précédemment cités il a montré que 99% du sucrose contenu dans une solution préparée à 1g/l s'adsorbait en 7 minutes sur un gramme de C_3A . La surface du grain est alors indisponible empêchant la formation d'une couche d'ettringite imperméable. Si l'on retarde l'ajout de sucrose, en laissant le C_3A et le gypse réagir, l'adsorption du sucrose par le C_3A est alors fortement diminuée. La concentration plus élevée de sucrose dans la phase liquide retardera alors toutes les étapes de l'hydratation du C_3A .

II.8.2.3 Application à l'hydratation de C_3S

La plupart des études ont porté sur l'adsorption des lignosulfonates sur le C_3S , elles montrent que le lignosulfonate ne s'adsorbe pas sur le C_3S , mais s'adsorbe sur ses produits d'hydratation : CSH et portlandite. D'après RAMACHANDRAN [81], l'adsorption dans un système " C_3S - H_2O -lignosulfonate" est importante jusqu'à 1g/l de lignosulfonate. Ceci est dû à la formation de CSH avec une grande surface spécifique, l'hydratation de C_3S étant facilitée pour de faibles concentrations en lignosulfonate. L'adsorption diminue ensuite pour des concentrations comprises entre 1 et 3 g/l en raison d'une vitesse d'hydratation de C_3S plus faible. L'adsorption de lignosulfonate par les CSH est pratiquement irréversible.

Sur du C_3S totalement hydraté, l'adsorption de lignosulfonate est rapide pour des concentrations inférieures à 0,5 g/l puis devient plus lente ensuite. L'adsorption sur le C_3S hydraté dépend également du solvant utilisé. L'adsorption est plus élevée dans l'eau que dans le DMSO, l'eau dispersant mieux les particules de CSH et de portlandite, l'adsorption du lignosulfonate sur les CSH est alors plus facile.

II.8.3 THEORIE DE LA PRECIPITATION

II.8.3.1 Application à l'hydratation de C_3A

L'hypothèse de la précipitation d'hydrates insolubles sur la surface des anhydres a été proposée par SUZUKI *et al.* [96]. Il se formerait alors des sels insolubles, produits par les adjuvants organiques qui réagiraient avec les ions calcium. L'hydratation du C_3A comme celle des autres composés du ciment serait alors retardée par la formation d'une barrière qui empêcherait l'accès de l'eau. Cependant MILESTONE [64] met en doute cette théorie car la corrélation entre les produits de solubilité de certains sels d'acides carboxyliques et l'effet retard sur l'hydratation de C_3A n'est pas toujours évidente.

II.8.3.2 Application à l'hydratation de C_3S

Au cours des premières heures d'hydratation, le C_3S libère des ions Ca^{2+} aussi vite que le C_3A . Si la cause du retard est liée à la formation de sels insolubles entre le calcium et les molécules organiques, il serait relativement indépendant au rapport C_3A/C_3S . Or plusieurs

auteurs ont montré (YOUNG [114], RAMACHANDRAN [81]) que l'effet retard augmentait quand le rapport C_3A/C_3S diminuait.

La théorie de la précipitation semble donc être difficile à appliquer qu'il s'agisse des phases C_3A ou C_3S .

II.8.4 FORMATION DE COMPLEXES

II.8.4.1 Conformation des sucres pour la complexation

Des études ont été menées sur le pouvoir **complexant** des monosaccharides avec les ions métalliques. Une complexation significative peut être obtenue dans une conformation particulière impliquant 2 ou 3 groupes hydroxyles selon ANGYAL [2]. La complexation est favorisée lorsque les hydroxyles d'un cycle pyranosique sont en position **axiale-équatoriale-axiale**. La stabilité des complexes dépend de 2 facteurs : la valence du cation et son rayon ionique. Ainsi un complexe formé avec un cation trivalent sera plus stable qu'un divalent lui-même plus stable qu'un monovalent. La valeur optimale du rayon ionique favorisant la complexation se situe entre 100 et 110 pm (l'ion Ca^{2+} est dans ce cas). Un exemple de complexe est représenté sur la figure 13.

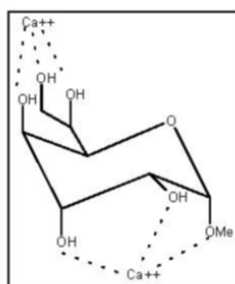


figure 13. Complexe calcique du méthyl *D*-glycero- α -*D*-gulo-heptopyranoside

II.8.4.2 Application à l'hydratation de C_3A

D'après TAPLIN *et al.* [99], les adjuvants réducteurs d'eau contiennent au moins un groupe $HO-C_{\alpha}-C=O$ dans lequel les atomes d'oxygène peuvent se rapprocher les uns des autres. Ils pourraient alors coordonner les ions calcium, aluminium, fer. Cette complexation pourrait alors jouer un rôle important dans le mécanisme de retard de l'hydratation.

Selon YOUNG [112], au contraire les complexes de calcium ne sont pas très stables. Les composés qui retardent le plus l'hydratation ne sont pas ceux qui forment des complexes ayant les constantes de stabilité les plus grandes. Il n'existe donc pas de corrélation simple entre les constantes de stabilité de ces complexes et l'effet retard des composés organiques. Du fait de la faible concentration en adjuvant organique, la forte concentration en calcium de la phase aqueuse ne sera pas affectée de façon importante par la présence de complexes. La complexation ne serait pas alors un facteur essentiel dans l'effet retard des adjuvants. Elle serait plus significative pour les ions aluminates et ferritiques du fait de leur concentration plus faible. SUZUKI *et al.* [96] a d'ailleurs montré que les concentrations en ions aluminates et en fer sont plus élevées dans les phases aqueuses contenant des sucres.

CASU *et al.* [20] a observé que le pouvoir rotatoire des sucres réducteurs comme le glucose ou le maltose chutait après quelques minutes de contact avec le C_3A . L'interaction avec le C_3A n'a pas lieu dans le cas de sucre non-réducteur (substitution du groupe hémiacétalique par une fonction méthyle par exemple). L'augmentation du pouvoir rotatoire ainsi que l'analyse par IR et par RMN du proton lui ont permis de mettre en évidence l'existence de complexes en solution qui se formeraient grâce aux fonctions hydroxyles. La complexation aurait lieu davantage avec les aluminates qu'avec le calcium, toutefois la formation de complexes entre les aluminates et les anions n'est pas expliquée par cet auteur. La chute subséquente du pouvoir rotatoire est attribuée à la précipitation des complexes sur le C_3A .

II.8.4.3 Application à l'hydratation de C_3S

La dissolution du C_3S entraîne la libération d'ions Ca^{2+} et silicates. D'après YOUNG [114] les adjuvants responsables de l'effet retard tels que le sucrose ou l'acide tartrique¹³ augmentent la concentration en silicium dans la phase aqueuse du système " C_3S-H_2O ". En revanche, l'acide succinique¹⁴ qui n'a pas d'effet retard ne cause pas de changement de concentration. Comme pour le C_3A , CASU *et al.* [20] attribue l'augmentation du pouvoir rotatoire à la formation de complexes dans la phase liquide. La chute du pouvoir rotatoire provient de la précipitation de ces complexes sur les particules de C_3S . La formation de complexes entre les hydroxyles ou les carboxyles d'une part et les silicates d'autre part a été proposée. Des complexes entre le calcium et le gluconate, l'acide gluconique, ou des sucres ont également été identifiés par SCHUBERT *et al.* [84]. De tels complexes diminueraient la concentration en calcium dans la phase liquide et retarderaient la croissance de la portlandite

(MILESTONE [65]). Mais comme pour la phase C_3A , ces complexes ont une faible constante de stabilité et sont en concentration trop faible pour affecter la forte concentration en calcium.

II.8.5 THEORIE DE LA GERMINATION

Cette théorie s'applique essentiellement à l'hydratation du C_3S . Selon TADROS [97], les sucres sous forme anionique (les gluconates par exemple) s'adsorbent sur les charges positives des CSH. En conséquence la germination des CSH en plus de celle de la portlandite peut être perturbée.

D'après COLLEPARDI [22] l'addition d'alcool (comme le méthanol ou l'éthanol), en grande quantité, augmente la durée de la période d'induction et ralentit l'hydratation du C_3S . Il a attribué l'effet retardateur à la diminution de la diffusion du Ca^{2+} des grains de C_3S dans la phase liquide et à l'adsorption des molécules d'alcool sur le CSH et la portlandite. Il fait l'hypothèse que l'addition d'alcool modifie la morphologie des CSH et empêche la germination des CSH aciculaires. Les molécules organiques non ioniques semblent occuper les sites de germination des CSH.

Après avoir détaillé les différentes théories de l'interaction entre les phases pures du ciment et les adjuvants, nous allons aborder les interactions avec le ciment.

II.8.6 HYDRATATION DU CIMENT EN PRESENCE D'ADJUVANTS RETARDATEURS DE PRISE

Des études ont montré que les sucres retardent l'hydratation du ciment aux jeunes âges (avant 24 heures) en agissant à la fois sur le début et sur la fin de la prise. En revanche ils ont tendance à augmenter le degré d'hydratation à de plus longues échéances. Il existe quelques cas où l'hydratation aux très jeunes âges est accélérée en causant une prise rapide et un durcissement.

II.8.6.1 Mécanismes d'interaction avec le ciment

Nous avons vu que le retard d'hydratation des **phases pures** pouvait être attribué à plusieurs mécanismes : adsorption des adjuvants sur les particules anhydres et/ou hydratées, précipitation de sels insolubles formant une barrière imperméable, complexation des ions de la phase aqueuse dont le calcium, germination et croissance gênés par des molécules

organiques adsorbées. Ces mécanismes d'interaction sont transposables au **ciment** dans sa globalité. Mais visiblement aucun de ces mécanismes n'explique totalement l'effet de ces adjuvants sur l'hydratation du ciment.

Plusieurs auteurs pensent que le retard d'hydratation du ciment en présence de monosaccharides peut s'expliquer par l'adsorption. Par exemple SINGH [92] explique la chute du potentiel Zéta d'un ciment adjuvanté en cours d'hydratation par l'adsorption du glucose. D'autres pensent que le retard provient de la formation de complexes. Ainsi THOMAS [101] a montré que le rapport Ca/Si dans la phase aqueuse est égal à 1000 pour une hydratation sans retardateur, alors qu'il est égal à 6 pour une hydratation réalisée avec 50 mmol/l de sucrose. Le sucrose et le raffinose ont en fait un pouvoir de solubilisation du ciment très important, en particulier pour le silicium. Cependant cet auteur n'a pas mis en évidence l'existence de complexes entre les sucres et les silicates. Pour SKALNY *et al.* [94], les retardateurs sont ceux qui se lient facilement au calcium. Mais d'après THOMAS, la corrélation n'est pas si simple. D'ailleurs l'EDTA¹⁶ qui est un bon agent complexant du calcium est un faible retardateur comparé au sucrose.

C'est pourquoi THOMAS suggère que l'entité R-O⁻...Ca⁺-OH pourrait s'adsorber sur les germes de portlandite, ils seraient alors incapables d'atteindre la taille critique nécessaire à la croissance cristalline. Il émet l'hypothèse que cette entité peut être aussi un inhibiteur de croissance des CSH en s'adsorbant à leur surface. D'après LUKE *et al.* [58], de 50 à 80% du sucrose est consommé durant les 30 premières minutes de l'hydratation du ciment. Par une étude de la microstructure, il suppose que le sucrose est incorporé dans un produit de réaction gélifié. Ce produit est d'autant plus abondant que la concentration en sucrose est élevée. L'analyse de la phase aqueuse lui laisse penser que le produit gélifié est un alumino-sulfate de calcium incorporant des ions silicates, le sucrose pourrait même servir de site de germination pour la précipitation de ce gel.

WANG *et al.* [107] a prouvé que le sucrose accélère la formation d'ettringite et inhibe l'hydratation des phases silicates. Au-delà d'une concentration critique égale à 0,1% en masse par rapport au ciment, le sucrose pourrait réagir avec les ions calcium pour former des **complexes sphériques** qui absorbent les hydroxydes d'aluminium Al(OH)₃ et formerait le composé C₃A.CH.H₃₁ en substitution de l'ettringite. Ce composé consomme une quantité importante d'eau et serait à l'origine d'un raidissement prématuré de la pâte. D'après

LUDWIG *et al.* [56] le sucrose introduit dans l'eau de gâchage diminue l'activité des ions calcium et hydroxyles par la formation de **complexes de sucrates calciques** dans la solution interstitielle.

II.8.6.2 Fonction chimique active dans le retard

HANSEN [46] a montré que les molécules actives pour retarder l'hydratation du ciment sont celles qui contiennent des groupes H-C-OH. Ces composés organiques s'adsorbent par liaisons hydrogènes. Cependant, ceci ne permet pas d'expliquer pourquoi certains sucres comportant ces fonctions sont des faibles retardateurs.

Pour d'autres auteurs dont TAPLIN *et al.* [99] et PREVITE *et al.* [79], le groupe actif serait plutôt HO-C_α-C=O. Cette fonction se retrouve dans la plupart des sucres réducteurs ou par conversion des sucres réducteurs en acide saccharinique³³ par l'action d'un milieu alcalin. Certains produits dégradés en milieu alcalin sont même plus actifs que les saccharides d'après YOUNG [114]. Les sucres non réducteurs en revanche sont relativement stables en milieu alcalin et seront de faibles retardateurs. PREVITE a également observé que l'efficacité du retard est liée à la masse moléculaire et à la conformation du sucre. La durée de la période d'induction serait proportionnelle à la masse moléculaire. Ainsi les ciments contenant le raffinose (trisaccharide) et le sucrose (disaccharide) présentent une période d'induction plus longue que ceux formulés avec les monosaccharides.

Pour LUKE *et al.* [58], il n'y a pas de transformation en acide saccharinique ou en sucres réducteurs car le sucrose est stable à pH 13,5 pendant au moins 90 heures. Ceci signifierait que ce ne sont pas les groupes HO-C_α-C=O qui jouent un rôle important mais plutôt la formation d'un sel Ca⁺-OH comme l'avait proposé THOMAS.

II.8.6.3 Conditions d'utilisation des adjuvants

Plusieurs paramètres contrôlent l'efficacité des retardateurs. Au-delà d'une concentration critique de 0,1%, l'addition de **sucrose** a plutôt un effet accélérateur que retardateur (WANG [107]). D'après RAMACHANDRAN [81] la proportion d'adjuvant, le moment de l'ajout, la température et la composition du ciment sont également des facteurs déterminants. D'après ses travaux, le temps de début de prise augmente avec la proportion de

retardateur et décroît avec la température. Les retardateurs sont plus efficaces **sur les ciments à faible teneur en C₃A**. Cette phase consommant énormément de retardateur, la concentration en adjuvant est alors insuffisante pour retarder les autres phases. BRUERE [19] a observé que l'addition de lignosulfonate de calcium ou d'acide citrique provoquait un effet retard plus important si l'ajout est retardé de 4 minutes. Dans ce cas les aluminates ont eu le temps d'amorcer leur réaction avec les sulfates provenant du gypse. Pour un ajout simultané d'adjuvant, les molécules organiques s'adsorbent sur le C₃A en plus grande quantité que sur les phases silicates.

II.9 INFLUENCE DES ADJUVANTS RETARDATEURS DE PRISE SUR LES PROPRIETES DES MORTIERS

Les polysaccharides ont une action sur les propriétés des mortiers à l'état frais (maniabilité, pompabilité et rétention d'eau), mais également sur la prise. L'applicateur dispose ainsi de plus de temps pour effectuer ses finitions. Ces propriétés résultent la plupart du temps d'une meilleure dispersion des particules de ciment.

L'effet des adjuvants sur la maniabilité pour un rapport E/C donné (mesurée par l'essai d'affaissement) décroît dans l'ordre suivant gluconate > glucose > lignosulfonate. Le gluconate augmente la coulabilité et facilite la mise en place des mortiers et des bétons, le glucose les diminue alors que le lignosulfonate n'a pas d'effet. Certains adjuvants retardateurs de prise peuvent entraîner 2 à 3 % d'air. Ceci peut engendrer une réduction du taux de gâchage et augmenter la plasticité du mortier frais. L'addition de réducteurs d'eau permet de diminuer l'effet de l'augmentation de la température, celle-ci occasionnant une augmentation du taux de gâchage.

Les propriétés physiques et mécaniques du mortier durci sont influencées par l'introduction d'adjuvant, en particulier lorsqu'il s'agit de réducteurs d'eau. En raison de la diminution du rapport E/C avec ces adjuvants, la porosité et la perméabilité sont diminuées. La résistance en compression aux jeunes âges diminue par rapport à un mortier témoin du fait de l'effet retardateur de ces adjuvants, en revanche elle est augmentée de 20% à 28 jours. Selon MACPHERSON *et al.* [59] la résistance en flexion à 7 jours est également augmentée de 15%.

Les mécanismes proposés pour expliquer l'effet de ces adjuvants sur les mortiers reprennent les mécanismes d'interaction sur le ciment développés précédemment : adsorption des molécules organiques, changements de la morphologie des hydrates. D'où l'intérêt de notre étude qui se limite au système "polysaccharides-ciment".

II.10 CONCLUSION DE LA SYNTHÈSE BIBLIOGRAPHIQUE

Dans cette synthèse on retiendra que le mécanisme d'interaction entre les adjuvants retardateurs de prise et le ciment est controversé et n'est pas complètement élucidé. Le ciment est un système complexe, son hydratation se traduit par de multiples réactions qui interagissent les unes sur les autres. L'hydratation du ciment ou de phases pures en présence de monosaccharide a été étudiée de manière conséquente. Toutefois la fonction chimique active et le mécanisme d'action de ces adjuvants ne sont pas déterminés avec certitude.

La nature du polysaccharide peut être très variée du fait de nombreuses possibilités de modifications de ces molécules (cas des polysaccharides industriels). Le polysaccharide peut varier suivant sa conformation, sa substitution (nature du substituant, degré de polymérisation du substituant, degré de substitution) et sa masse moléculaire. D'après ces premiers éléments il semble que le champ d'investigation soit très vaste. Le but de notre étude est d'élucider les mécanismes : effet des polysaccharides sur l'hydratation des ciments et inversement de la matrice cimentaire sur les polysaccharides. La détermination d'outils de sélection des adjuvants pour la formulation de mortiers industriels devrait permettre de rationaliser leur emploi.

II^{ème} partie : Résultats expérimentaux

CHAPITRE III. TECHNIQUES ET METHODES

Certaines techniques sont classiques pour analyser les pâtes cimentaires : la diffraction des rayons X (DRX), l'analyse thermique (ATG/DSC), la porosimétrie au mercure, la microscopie électronique à balayage (MEB). D'autres sont plus couramment utilisées pour analyser les composés organiques comme la chromatographie liquide (HPLC) et la chromatographie en phase gazeuse couplée à la spectrométrie de masse (CPG-SM). Le suivi continu de l'hydratation du ciment est couramment réalisé par conductimétrie et par calorimétrie isotherme. Nous avons utilisé l'ensemble de ces techniques afin de rassembler le maximum de précisions sur les produits, et de caractériser l'hydratation en présence d'adjuvants.

III.1 PREPARATION DES CEMENTS ADJUVANTES

Pour reproduire les conditions industrielles, les polysaccharides sont introduits sous forme de poudres et mélangés au ciment. Le mélange des poudres est réalisé à la vitesse maximale dans un agitateur à mouvement planétaire WAB de type TURBULA pendant 2 périodes de 2 minutes. Les poudres de ciment adjuvanté ainsi obtenues serviront d'échantillon aussi bien pour l'étude en milieu dilué qu'en milieu concentré.

III.2 SUIVI DE L'HYDRATATION DU CIMENT EN MILIEU DILUE

III.2.1 CONDUCTIMETRIE

La théorie et le détail de l'appareillage pour réaliser les expériences de conductimétrie sont consignés en Annexe 3.

Une cellule constituée de 2 électrodes en platine (Tacussel XE 160) est reliée à un conductimètre Tacussel CD 810 ou CD 78. L'évolution de la conductivité d'une suspension de ciment, de rapport massique eau sur ciment (E/C) égal à 20, est mesurée en fonction du temps. La suspension placée dans un réacteur à double enveloppe est thermostatée à 25°C et maintenue continuellement sous agitation (figure 14). La constante de cellule du conductimètre est ajustée avec une solution de KCl à 0,1M ($\lambda_{25^\circ\text{C}}=12,88 \text{ mS}\cdot\text{cm}^{-1}$). La cellule

de platine plonge ensuite dans 5 ml d'eau déionisée, 250 mg de solide (ciment + adjuvant) sont ajoutés au bout de 2 minutes d'acquisition.

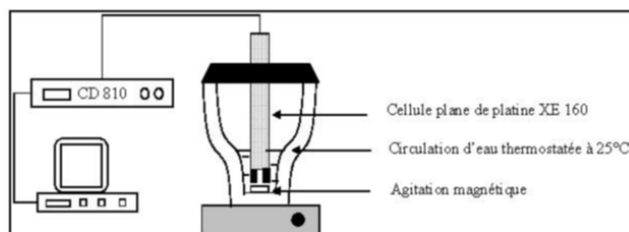


figure 14. Schéma du conductimètre

Cette technique est classique pour caractériser les ciments et l'effet des adjuvants sur ceux-ci. Elle a été utilisée par de nombreux auteurs dont COMPARET *et al.* [24], MAXIMILIEN *et al.* [60] [61], VERNET [105]. Une courbe conductimétrique se décompose en plusieurs parties.

Il y a tout d'abord une augmentation instantanée de la conductivité. Ceci correspond à la dissolution des constituants du ciment (figure 15). Dans un deuxième temps, un infléchissement intervient sur la courbe correspondant à la germination des premiers hydrates. Les silicates de calcium hydratés vont se former en périphérie des grains anhydres. Ils apparaissent d'abord de façon ponctuelle. La croissance est limitée par le nombre de germes (CSH et ettringite), on est alors dans un régime de croissance libre. Lorsque la surface est totalement recouverte, le régime est gouverné par la diffusion. Il y a un ralentissement de la migration des ions vers la phase liquide et de la diffusion de l'eau vers les grains anhydres. Le maximum de conductivité survient lorsque la sursaturation par rapport à la chaux est atteinte. La portlandite va alors précipiter ce qui se traduit par une chute brutale de la conductivité.

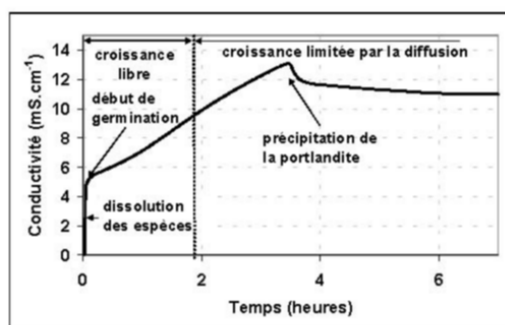


figure 15. Différentes parties d'une courbe conductimétrique lors de l'hydratation d'un ciment selon COMPARET [24]

Par la suite il intervient une diminution progressive de la conductivité qui correspond à une compétition entre la dissolution des grains anhydres et la précipitation. La formation des hydrates en appauvrissant le système en ions permet à nouveau des dissolutions. Nous suivrons ainsi le temps correspondant à la conductivité maximale, et la cinétique de croissance cristalline exprimée par la valeur de la pente de la courbe située avant le maximum de conductivité. L'hydratation du ciment peut être schématisée selon la figure 16.

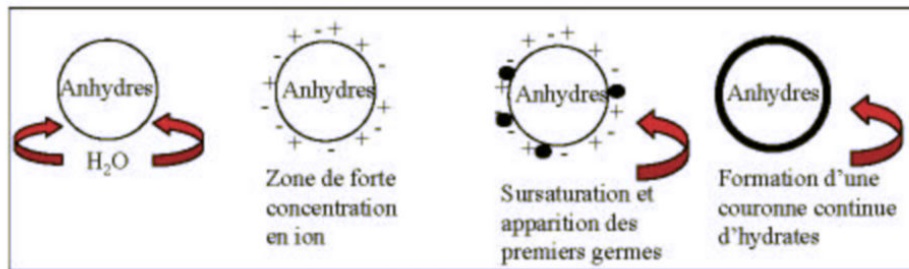


figure 16. Schématisation de l'hydratation

III.2.2 CHROMATOGRAPHIE IONIQUE

Les courbes conductimétriques ne représentent qu'un comportement global. La chromatographie ionique permet de déterminer la contribution de chaque espèce ionique présente dans la suspension de ciment. Ceci afin d'expliquer le mécanisme d'action des polysaccharides sur les différents constituants du ciment. Le principe de la technique est présenté en Annexe 3.

L'appareillage est constitué d'une pompe DIONEX GP 50, de 2 colonnes de séparation, l'une spécifique pour les cations : (CS12A), l'autre spécifique pour les anions : (AS11HC), d'un détecteur conductimétrique DIONEX CD 20 et d'un détecteur UV-Visible DIONEX AD 25.

Les échantillons sont prélevés dans un réacteur thermostaté à $25^{\circ}C$ contenant un litre de suspension de ciment ($E/C=20$) lors d'une analyse par conductimétrie. Des prélèvements de 10 ml ont lieu à plusieurs échéances, et sont préparés avant d'être analysés par chromatographie ionique (figure 17).

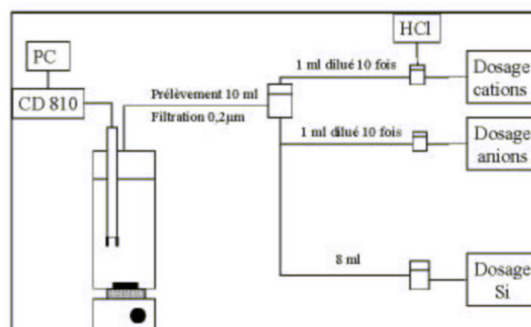


figure 17. Préparation des échantillons pour l'analyse par chromatographie ionique

Les conditions d'analyse en fonction de l'espèce à doser sont rassemblées dans le tableau 4.

tableau 4 Liste des conditions opératoires de la chromatographie ionique

| Espèces | Eluant | Débit (ml/min) | Mode | Réactif post colonne | Détection |
|--|---------------------------------------|----------------|-------------|---|------------------|
| Na ⁺ , K ⁺ , Ca ²⁺ | Acide méthanesulfonique (HMSA) 20 mM | 1 | isocratique | - | conductimétrique |
| F ⁻ , Cl ⁻ , SO ₄ ²⁻ | NaOH 25mM | 1,5 | isocratique | - | conductimétrique |
| Si | NaOH (10mM) + HBO ₄ (10mM) | 1 | Isocratique | Sodium molybdate 20mM + sodium lauryl sulfate 5mM + acide nitrique 0,2N | UV-Vis à 410 nm |

La chromatographie ionique est également utilisée pour identifier et doser des fragments issus de la décomposition des polysaccharides en milieu basique. Les polysaccharides sont dispersés à 5g/l dans une solution de chaux à 1g/l pendant 3 heures ou 24 heures, filtrés à 0,2 µm, et dilués 10 fois. Le milieu de dispersion est la chaux et non le ciment du fait de la superposition de pics provenant des ions minéraux et organiques. Pour ces analyses, l'éluant est la soude, le débit est égal à 1 ml/mn, le fonctionnement se fait en mode gradient de 1 mM à 60 mM sur 38 minutes.

III.3 SUIVI DE L'HYDRATATION EN MILIEU CONCENTRE

III.3.1 MICROCALORIMETRIE ISOTHERME

Cette technique permet de mesurer la chaleur dégagée lors des réactions d'hydratation du ciment. L'appareil utilisé est de type Calvet (SETARAM C 80). L'appareillage est décrit en Annexe 3.

Une masse de 250 mg d'échantillon est introduite dans la cellule. Une addition de 100 μ l d'eau ($E/C=0,4$) a lieu hors de l'enceinte du calorimètre. L'acquisition débute à ce moment. La cellule est ensuite introduite dans le calorimètre. Au bout de 4 minutes, l'échantillon est soumis à une agitation à vitesse moyenne pendant 2 minutes. La période d'induction lors de l'hydratation du ciment va servir au retour à l'équilibre thermique du système. Nous procédons ainsi pour obtenir une reproductibilité optimale. Dans ces conditions le pic de mouillage n'est pas observable. Plusieurs auteurs dont SAUVAT *et al.* [83] et RAMACHANDRAN *et al.* [80] ont utilisé ce type de procédure par mélange des phases à l'extérieur du calorimètre. L'addition d'eau pourrait être effectuée à l'intérieur du calorimètre en perçant un opercule en aluminium, mais cette méthode ne permet pas de contrôler de manière satisfaisante la quantité d'eau introduite.

Lors de la période d'induction, le dégagement de chaleur est très faible, la fin de ce palier correspondant au temps de début de prise. Le pic d'hydratation est généralement constitué de 2 pics (figure 18). Pour BENSTED [10], le premier de ces pics représenterait l'hydratation du C_3S formant les CSH et CH, et le 2^{ème} pic celle de C_3A qui conduit à la formation des aluminates de calcium hydratés. Selon SAUVAT *et al.* [83], une attribution inverse est plutôt valable.

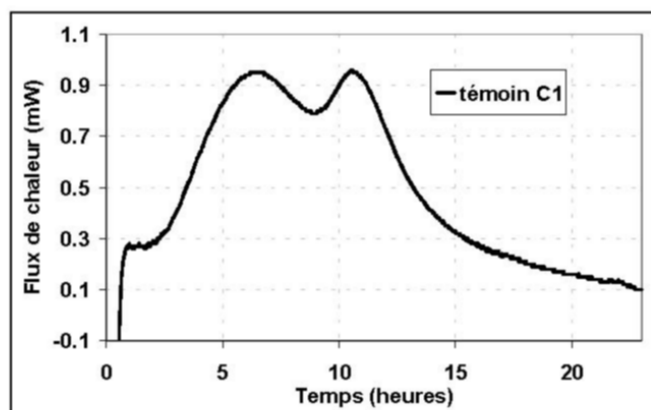


figure 18. Courbe calorimétrique de l'hydratation du ciment d'étude

III.3.2 PREPARATION DES PATES DE CIMENT ET DES MATERIAUX DURCIS

Après le mélange des poudres de ciment et de polysaccharide selon le protocole défini au §III.1, la pâte de ciment est préparée à **maniabilité constante**, ce qui signifie que le rapport E/C est compris entre 0,25 et 0,35 et ajusté pour obtenir la même maniabilité quel que soit l'adjuvant utilisé. L'agitation est réalisée, par un malaxeur à petite vitesse pendant une minute puis à grande vitesse pendant 4 minutes. Le malaxage passe par plusieurs stades : poudre mouillée, formation de 4 boules, et rapprochement de ces 4 boules jusqu'à former une pâte homogène. La pâte est ensuite conditionnée dans des moules en carton et stockée dans un dessiccateur à 20°C dont l'atmosphère est saturée en vapeur d'eau et en azote. A l'échéance souhaitée, les cubes obtenus sont cassés et broyés, l'hydratation est stoppée par rinçage des poudres à l'éthanol anhydre et filtration sous vide pendant 2 périodes de 30 minutes. Lorsque celles-ci sont bien sèches, elles sont tamisées à 100 µm. Elles serviront alors d'échantillons pour les analyses du matériau durci par diffractométrie des rayons X, et analyse thermique.

III.3.3 ANALYSE THERMIQUE

L'appareil est constitué d'une thermobalance couplée à un calorimètre différentiel à balayage (modèle ATG-DSC 111, SETARAM). Les analyses sont réalisées sous argon sur une masse d'échantillon d'environ 25 mg. Le principe consiste à enregistrer les pertes de masse ainsi que les transformations endothermiques et exothermiques au cours d'une élévation de la température de 20 à 800°C à 10°C/min. Les phénomènes endothermiques correspondent à des pertes d'eau libre ou d'eau liée ou à une décarbonatation. Cette technique

va permettre de suivre les phases amorphes ou mal cristallisées, alors que la DRX ne le permet pas.

Pour le ciment anhydre, le pic à 130°C correspond à la décomposition du gypse, celui à 425°C correspond à la déshydroxylation de la chaux libre, et ceux à 690°C et 740°C correspondent respectivement à la décarbonatation de CaCO₃ amorphe et cristallin. Sur un ciment hydraté, on observe 4 pics endothermiques associés à 4 pertes de masse (figure 19). Pour l'attribution des pertes de masse, nous avons retenu l'interprétation de BENSTED [8] et de ODLER *et al.* [73]. Les deux premiers pics à 110°C et 140°C correspondent respectivement à la décomposition de l'ettringite et du gypse. Les pics suivants à 450°C et à 780°C sont attribués respectivement à la décomposition de la portlandite et à la décarbonatation de la calcite. Pour un ciment non adjuvanté, l'attribution des 2 premiers pics à 110 et 140°C n'est valable que si le temps d'hydratation est inférieur à 4 heures. Après cette échéance, le pic de décomposition des CSH intervient et chevauche celui de l'ettringite. Le but de cette étude est de réaliser une analyse quantitative des espèces formées lors de l'hydratation afin de comparer les échantillons adjuvantés au témoin. Il sera ainsi possible d'établir l'évolution de la quantité de chaque hydrate en fonction du temps d'hydratation.

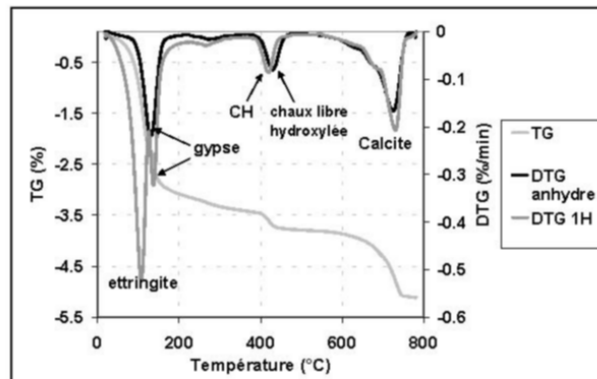


figure 19. Analyse thermique du ciment témoin anhydre et hydraté 1H

Sur les courbes de DTG, un traitement mathématique est entrepris afin de quantifier la perte de masse attribuée à l'ettringite et celle attribuée au gypse. Pour cela, le logiciel GRAMS/386 version 3.01B est utilisé sur l'intervalle d'étude de 20 à 200°C. Les paramètres d'intégration (détaillés en annexe 4) resteront constants quel que soit l'échantillon. Selon SILVA *et al.* [91], la quantité de portlandite est déterminée selon l'équation :

$$\text{CH}(\%) = \text{WL}_{\text{CH}}(\%) \times \frac{\text{MW}_{\text{CH}}}{\text{MW}_{\text{H}}}$$

CH(%) représente la teneur en portlandite, $\text{WL}_{\text{CH}}(\%)$ est la perte de masse due à la déshydratation de la portlandite, MW_{CH} est la masse moléculaire de la portlandite et MW_{H} celle de l'eau.

III.3.4 DIFFRACTOMETRIE DES RAYONS X

La diffractométrie des rayons X est réalisée sur un appareil Bruker D8 advance. On utilise la raie $\text{K}\alpha_1$ du cuivre ($\lambda = 0,15406 \text{ nm}$). Le dispositif comprend une anticathode de cuivre et un détecteur ponctuel. Le temps de comptage est de 12 secondes et le pas du goniomètre de $0,04^\circ$. L'analyse se fait sur une plage en 2θ allant de 5 à 59° .

Malgré des superpositions de pics, il est possible de quantifier certaines phases anhydres et hydratées. Cette technique apporte des informations supplémentaires par rapport à l'analyse thermique pour l'identification des phases.

Les analyses sont effectuées sur le ciment anhydre et des ciments hydratés 8 heures et 24 heures. Une tentative de quantification par la méthode de Rietveld est entreprise à l'aide du logiciel SIROQUANT version 2,5 afin d'identifier les phases en présence. Pour une phase donnée, les résultats sont exprimés en normalisant par rapport à la valeur obtenue pour le ciment témoin.

III.3.5 POROSIMETRIE AU MERCURE

Les essais de porosimétrie au mercure se sont déroulés sur un appareil MICROMERITICS (Autopore IV). Des auteurs tels que COOK [25] et VOCKA [106] ont mis au point les procédures à suivre pour cet essai.

La préparation la plus efficace est de stopper l'hydratation des échantillons par rinçage à l'éthanol anhydre puis de les faire séjourner dans un dessiccateur sous un vide de $8 \times 10^{-2} \text{ Pa}$ pendant 48 heures. L'essai de porosimétrie peut alors se dérouler dans de bonnes conditions avec un temps de dégazage relativement court. Cette procédure se rapproche de celle exposée

par BREDY [15]. L'étuvage permet également de dégazer rapidement les échantillons mais risque de dénaturer le matériau.

III.3.6 MICROSCOPIE ELECTRONIQUE A BALAYAGE

Les échantillons analysés sont des ciments hydratés 8 heures ou 24 heures avec les différents polysaccharides étudiés. Ils sont stockés comme ceux de porosimétrie au mercure dans un dessiccateur sous un vide de 8×10^2 Pa pendant 48 heures. L'observation des surfaces se fera sur une fracture. L'appareil utilisé est un microscope à émission de champ (FEG JEOL modèle JSM 6500F)

III.4 ANALYSE DES POLYSACCHARIDES

III.4.1 LA GRANULOMETRIE

Le granulomètre utilisé est un COULTER LS 130. Les polysaccharides sont analysés dans l'éthanol anhydre pour connaître leur répartition granulométrique. Ils seront également étudiés dans un filtrat, issu d'une suspension de ciment ($E/C=20$) afin d'établir la cinétique de dissolution des polysaccharides dans ce milieu.

III.4.2 MICROSCOPIE A FORCE ATOMIQUE (AFM)

Il existe 2 modes de fonctionnement pour l'AFM : le mode contact et le mode vibrant. Le premier permet d'accéder aux forces de répulsion entre la pointe et l'échantillon. Le second protège la pointe et l'échantillon des détériorations éventuelles, cependant la résolution latérale diminue notablement. C'est ce 2^{ème} type de fonctionnement que nous avons utilisé.

Pour cette étude, les polysaccharides sont dispersés à 10g/l dans l'eau ou dans une solution saturée en chaux à 1g/l et maintenus sous agitation pendant 24 heures. Une goutte de ces dispersions est déposée sur des pastilles en inox, celles-ci sont ensuite stockées 24 heures dans une étuve à 40°C. Les dépôts sont ensuite observés par AFM (Digital Instrument Nanoscope III)

III.4.3 ANALYSES PAR SPECTROMETRIE INFRA ROUGE A TRANSFORMEE DE FOURIER (IRTF)

L'appareil est un spectromètre à transformée de fourier BIORAD FTS 185 (digilab) muni d'un accessoire de réflexion diffuse modèle Harrick. Les spectres obtenus en réflexion diffuse peuvent être comparés à ceux obtenus par absorption en utilisant l'algorithme de Kubelka-Munk. Il faut toutefois s'assurer de ne pas avoir de réflexion spéculaire. Pour cela la taille des particules doit être inférieure à la longueur d'onde incidente. Cette méthode présente l'avantage de ne pas altérer le produit car il ne subit pas de compression lors d'une mise en forme en pastille dans du KBr (méthode utilisée pour les appareils dispersifs qui ne possèdent pas assez d'énergie pour travailler en mode réflexion). Le polysaccharide est introduit à 5% dans du KBr puis l'ensemble est broyé avant d'être analysé. Le même protocole sera utilisé pour analyser des ciments hydratés à plusieurs échéances.

III.4.4 ANALYSE PAR PYROLYSE COUPLEE A LA CHROMATOGRAPHIE EN PHASE GAZEUSE ET A LA SPECTROMETRIE DE MASSE (PY-GC-MS)

L'appareillage est constitué d'un pyrolyseur (SHIMADZU PYR-4A), couplé avec un chromatographe en phase gazeuse (SHIMADZU GC-17A) et à un spectromètre de masse (SHIMADZU QP 5000).

Les échantillons pulvérulents sont instantanément décomposés par le pyrolyseur (600°C) et entraînés à travers une colonne polaire (SUPELCO Supelcowax10 de caractéristiques 30m x 0,25mm x 0,25µm). Le programme de température du chromatographe est constitué d'une isotherme à 50°C pendant 10 minutes, puis d'une montée à 240°C à la vitesse de 3°C/min, et d'une isotherme à 240°C pendant 30 minutes. La colonne va séparer les différents fragments issus de la pyrolyse par entraînement différentiel des constituants. La phase stationnaire est un polysiloxane greffé de manière variable suivant la polarité désirée, le gaz vecteur est l'hélium.

En sortie de colonne, les composés organiques élués parviennent dans la source du spectromètre de masse et ionisés par bombardement électronique à 70 eV. L'ion obtenu appelé ion moléculaire permet la détermination de la masse moléculaire du composé. Celui-ci est susceptible de former des ions fragments par rupture de ses liaisons chimiques. Ces ions fragments sont ensuite séparés en fonction de leur rapport masse/charge (m/z) par l'application d'un champ magnétique et/ou électrique. Le spectromètre de masse utilisé est

équipé d'un quadripôle (figure 20). Sous l'action de 2 champs électriques orthogonaux variables, les ions sont triés selon le rapport m/z . Les spectres de masse représentent alors l'intensité détectée en fonction de ce rapport. Les dissociations des molécules sous l'effet du bombardement électronique étant caractéristiques de leur structure, un spectre de masse est "l'empreinte digitale" d'une molécule unique. L'identification des molécules est possible par comparaison du spectre de masse avec une banque de spectres (CLASS 5000). Compte tenu de la gamme du rapport masse/charge, le spectromètre ne retiendra que les ions dont le rapport m/z est compris entre 31 et 300. Le traitement des résultats et la quantification des espèces se feront par normalisation des pics par rapport à un ion fragment : le furfural.

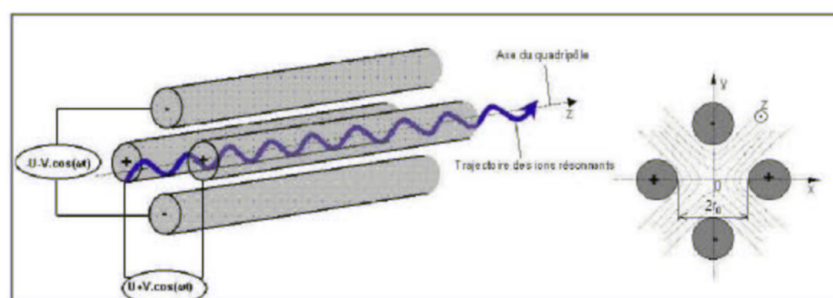


figure 20. Principe de séparation du spectromètre de masse.

III.4.5 CHROMATOGRAPHIE D'EXCLUSION

Cette technique permet de déterminer la distribution et la masse moléculaire moyenne des polymères. On utilise un chromatographe en phase liquide équipé d'une pompe (WATERS 916) et de 2 détecteurs : l'un est à barrettes de diode en UV et visible (WATERS 996), l'autre est un réfractomètre (WATERS 410). Une colonne spécifique pour la chromatographie d'exclusion de polysaccharides est utilisée (TOSHAAS TSK GEL GMPWXL 7,8 mm x 30 cm). La colonne est conditionnée dans un four maintenu à 30°C. Le principe de la séparation réside sur l'exclusion stérique, suivant le volume hydrodynamique des macromolécules, au lieu de l'affinité chimique par différence de polarité pour une colonne classique. Les polymères de plus grande taille sont élués en premier car ils passent par la porosité intergranulaire alors que les petits seront élués plus tard car ils passeront en plus par la porosité intragranulaire. Du fait d'une tortuosité plus importante, ils parcourront alors une distance plus longue pour sortir de la colonne.

L'éluant utilisé est l'eau déionisée (MILLIPORE mQ). Elle est dégazéifiée grâce à un dégazeur en ligne (WATERS). Le débit est fixé à 0,5 ml/min. Une calibration préalable avec des polymaltotrioses étalons (SHODEX standard P-82) est effectuée. Les chromatogrammes obtenus représentent l'intensité de la réponse du réfractomètre en fonction du temps. A chaque temps de rétention, il correspond une masse moléculaire du polymère. Les pics obtenus permettent d'établir la courbe de calibration $\ln(Mw) = f(\text{temps de rétention})$. Les polysaccharides d'étude sont dispersés dans l'eau ou dans la chaux à des teneurs de 1 à 5g/l. Après filtration à 0,2 μm et centrifugation (10 minutes à 10 000 rpm) le surnageant est analysé.

L'analyse du polysaccharide dispersé dans une suspension de ciment est perturbée par un pic parasite provenant de la matrice. C'est pourquoi nous avons adopté une procédure particulière qui sera développée dans le chapitre V.

III.5 ESSAIS SUR LES MORTIERS

III.5.1 LA RETENTION D'EAU

La valeur de rétention d'eau est le premier critère de choix des adjuvants. Le polysaccharide doit permettre d'obtenir une rétention d'eau $\geq 95\%$. L'essai est normalisé, il consiste à appliquer une dépression de 50 mm de mercure pendant 15 minutes sur un mortier dont on connaît le taux de gâchage. La rétention est alors exprimée selon la formule :

$$R = \frac{E - e}{E} \times 100$$

E correspond à la masse d'eau introduite, et e est la masse d'eau perdue

III.5.2 CONSISTANCE DU MORTIER

Un moule tronconique de diamètre interne D_1 est placé au centre d'une plaque de verre. On remplit le moule de mortier que l'on arase, puis le moule est retiré. Le dispositif va produire 15 chocs (chute du support de 1 cm) en 15 secondes. Le diamètre D de la "galette" se mesure suivant 2 axes perpendiculaires. La consistance d'une pâte est alors donnée par la formule :

$$FT = \frac{D - D_1}{D_1} \times 100$$

III.5.3 TEXTUROMETRIE

La **texturométrie** est effectuée à l'aide d'une sonde hémisphérique reliée à un capteur de force. La sonde pénètre dans le mortier sur une profondeur de 10 mm. Un capteur mesure la force de compression exercée sur le mortier pour enfoncer la sonde. La réaction du mortier se traduit par la phase de relaxation, la sonde restant enfoncée de 10 mm pendant 30 secondes.

CHAPITRE IV. ANALYSE DES MATIERES PREMIERES ET ETUDE PRELIMINAIRE SUR LES ENDUITS

Il est important de connaître la composition des ciments et les caractéristiques physico-chimiques des polysaccharides pour élucider les mécanismes d'interaction.

IV.1 ANALYSE DES CEMENTS D'ETUDE

IV.1.1 DONNEES FOURNIES PAR LE CIMENTIER

Afin de comprendre l'effet de la composition des ciments sur l'action des polysaccharides deux ciments ont été retenus. C_1 est un ciment "CPA CEM 1 52,5 superblanc" de la société CALCIA, utilisé pour les enduits car il peut être facilement coloré. Le ciment C_2 : "PMES 42,5 Gaurain" de la société CALCIA est également utilisé. La composition respective de chaque ciment fournie par le cimentier est consignée dans le tableau 5. Ils se distinguent sur deux composantes : la teneur en C_3A , et la teneur en oxydes alcalin. Ces valeurs doivent être prises avec précautions, en particulier la teneur en SO_3 tient compte de toutes les formes de sulfate de calcium (gypse $CaSO_4 \cdot 2H_2O$, hémihydrate $CaSO_4 \cdot 0,5H_2O$, anhydrite $CaSO_4$) mais également les sulfates alcalins comme K_2SO_4 ou Na_2SO_4 . La teneur en Na_2O est également imprécise car elle ne permet pas de faire la distinction entre les différents oxydes alcalins (Na_2O , K_2O). Les valeurs sont données à titre indicatif et sont des moyennes de compositions déterminées tout au long de l'année.

tableau 5 *Composition des 2 ciments*

| Ciment | C_3S | C_2S | C_3A | SO_3 | Na_2O équivalent actif (Na_2O+K_2O) |
|--------|--------|--------|--------------|--------|--|
| C_1 | 69 % | 15 % | 12 % | 3 % | 0,1% |
| C_2 | 61,5 % | 15 % | 1,9 % | 2,6% | 0,49% |

IV.1.2 FLUORESCENCE X

N'ayant pas la teneur en C_4AF pour les ciments, nous avons affiné les valeurs du tableau 5, à partir des valeurs des pourcentages d'oxydes déterminées par fluorescence X.

tableau 6 *Composition du ciment en pourcentage d'oxydes par fluorescence X*

| Ciment | SiO ₂ | TiO ₂ | Al ₂ O ₃ | Fe ₂ O ₃ | CaO | MnO | MgO | Na ₂ O | K ₂ O | P ₂ O ₅ |
|----------------|------------------|------------------|--------------------------------|--------------------------------|------|------|-----|-------------------|------------------|-------------------------------|
| C ₁ | 22,2 | 0,2 | 4,4 | 0,3 | 67,2 | 0,01 | 0,5 | 0,4 | 0,05 | 0,11 |
| C ₂ | 21,9 | 0,4 | 3,8 | 4,3 | 62,8 | 0,04 | 2,2 | 0,4 | 0,39 | 0,26 |

Le tableau 6 nous apprend que le ciment C₂ possède nettement plus d'oxydes de fer que C₁. On constate également que la teneur en Na₂O est identique pour les deux ciments contrairement à la composition donnée par les cimentiers.

A partir de la composition des pourcentages d'oxydes, il est possible de déterminer les phases potentielles par les formules de Bogue (annexe 1).

tableau 7 *Composition des phases potentielles par formules de Bogue*

| Ciment / Phases | C ₃ S | C ₂ S | C ₃ A | C ₄ AF | SO ₃ | Na ₂ O+K ₂ O |
|-----------------|------------------|------------------|------------------|-------------------|-----------------|------------------------------------|
| C ₁ | 66 | 14 | 11 | 1 | 3 | 0,4 |
| C ₂ | 51 | 24 | 2,6 | 13,2 | 2,6 | 0,8 |

Par rapport aux données du cimentier, nous obtenons un écart de composition entre les ciments plus important pour les phases C₃S et C₂S. Cette dernière phase est plus abondante dans le ciment C₂ alors que les teneurs sont égales dans le tableau 5. Ceci peut être en partie lié aux formules de Bogue qui sous estiment la teneur en C₃S et surestiment celle de C₂S. L'écart de composition concernant C₃A est conforme aux données. La phase C₄AF est très minoritaire dans C₁, alors qu'elle s'élève à 13,2% pour C₂.

Ces différences de composition laissent supposer que le ciment C₁ doit être beaucoup plus réactif que le ciment C₂ puisque les phases C₃S et C₃A s'hydratent respectivement plus rapidement que les phases C₂S et C₄AF (RAMACHANDRAN *et al.* [80]). Selon FUKUHARA *et al.* [38], les ciments qui possèdent une forte teneur en C₄AF et une faible teneur en C₃A présentent une plus grande stabilité chimique. Ceci peut également intervenir sur les résistances mécaniques puisque JAWED *et al.* [48] a montré qu'en présence d'oxydes alcalins les résistances mécaniques aux jeunes âges augmentent alors qu'elles diminuent à plus long terme.

Les sulfates de calcium représentés par l'oxyde SO_3 servent à réguler l'hydratation de C_3A , or les teneurs en SO_3 des ciments sont très proches alors que le ciment C_2 présente 5 fois moins de C_3A que le ciment C_1 . Ceci est lié au fait que le ciment C_2 est destiné à être soumis à des eaux à fortes concentrations en sulfates ou à des environnements chimiquement agressifs tels que des milieux marins. Les sulfates servent également à réguler l'hydratation de la phase C_4AF dont la teneur est assez élevée dans le ciment C_2 .

IV.1.3 ANALYSES GRANULOMETRIQUES DES CIMENTS

Les ciments sont caractérisés par granulométrie laser suivant la procédure établie § III.4.1. A partir de la 3^{ème} mesure, des ultra-sons sont appliqués pendant des périodes de plus en plus longues (30 à 60 secondes) et à des puissances croissantes afin de vérifier la présence d'éventuels agglomérats.

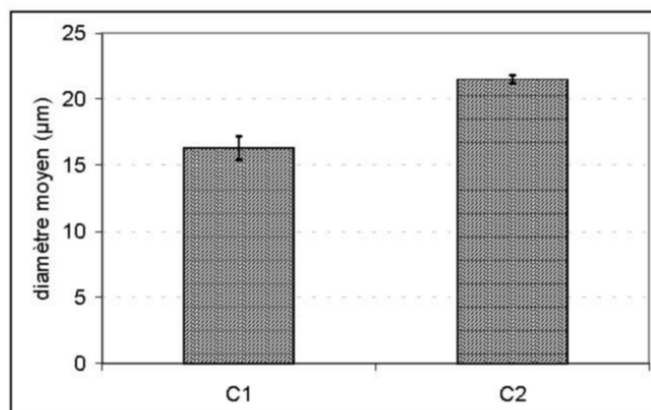


figure 21. Diamètre moyen des ciments C_1 et C_2

La valeur du diamètre moyen des ciments C_1 et C_2 est respectivement de 16,3 µm et de 21,5 µm. En plus des différences de composition, la différence de granulométrie laisse supposer que C_1 est plus réactif que C_2 , la finesse du ciment étant un paramètre favorisant l'hydratation (BEZJAK *et al.* [11]). Les ultra-sons ne semblent pas avoir d'effet important sur la répartition granulométrique des ciments ce qui signifie qu'il ne se forme pas d'agglomérats.

IV.2 ANALYSE DES ADJUVANTS

Deux familles de polymères **industriels** sont utilisées au cours de cette étude : des éthers de cellulose commerciaux et des dérivés de l'amidon (tableau 8). Nous avons en plus

sélectionné des hydroxyethyl cellulose modèles de masse moléculaire variable (Mw de 90 000 Da à 1,3 million Da) de la société Aldrich. Pour l'amidon de maïs natif (AN) les proportions en amylose et en amylopectine sont respectivement de 24% et 76%. Les amidons modifiés issus de l'amidon de maïs natif ont subi une dextrinification : ainsi AM₁ est une dextrine blanche, alors que AM₂ est une dextrine jaune (§II.7.2). La provenance de l'éther d'amidon (EA) et le rapport amylose/amylopectine sont inconnus.

IV.2.1 DONNEES DES FOURNISSEURS

tableau 8 Liste des polysaccharides étudiés

| | Abréviations | Désignation Chimique |
|-----------------------|-----------------|---|
| Dérivés cellulosiques | MHEC 10 000 | Méthyl hydroxy éthyl cellulose 10 000 |
| | MHEC 6 000 m | Méthyl hydroxy éthyl cellulose 6 000 modifiée |
| | HEC b | Hydroxy éthyl cellulose |
| | HEC b m | Hydroxy éthyl cellulose modifiée |
| | HEC 90K | Hydroxy éthyl cellulose Mw= 90 000 |
| | HEC 720K | Hydroxy éthyl cellulose Mw= 720 000 |
| | HEC 1,3M | Hydroxy éthyl cellulose Mw= 1,3 million |
| Dérivés de l'amidon | EA | Ether d'amidon |
| | AN | Amidon de maïs natif |
| | AM ₁ | Amidon modifié 1 (dextrine blanche) |
| | AM ₂ | Amidon modifié 2 (dextrine jaune) |

Le tableau 9 rassemble les caractéristiques physico-chimiques de ces adjuvants. Rappelons que le degré de substitution DS correspond au nombre moyen de substituants greffés par chaînons (ainsi $0 < DS < 3$)

tableau 9 Caractéristiques physico-chimiques des polysaccharides

| Abréviation | Degré de substitution (DS) | Solubilité dans l'eau à 25°C |
|-----------------|----------------------------|------------------------------|
| MHEC 10 000 | 1,75-2 | Oui |
| MHEC 6 000 m | 1,75-2 | Oui |
| HEC b | Non disponible | Oui |
| HEC b m | Non disponible | Oui |
| HEC 90K | 1,5 | Non disponible |
| HEC 720K | 1,5 | Non disponible |
| HEC 1,3M | 1,5 | Non disponible |
| EA | Non disponible | Oui |
| AN | - | Insoluble - (150g/l à 90°C) |
| AM ₁ | - | 5<FS<35% |
| AM ₂ | - | Oui (FS ≥ 98%) |

FS : fraction soluble d'une masse m de dextrine mise en dispersion dans l'eau

Ces produits sont des polysaccharides industriels pour lesquels peu d'informations sont disponibles par les fiches techniques ou les fiches de sécurité. Une connaissance plus approfondie de ces adjuvants est nécessaire pour établir des mécanismes d'interaction entre ceux-ci et le ciment. C'est pourquoi nous avons procédé à des analyses complémentaires.

IV.2.2 PH-METRIE DES SOLUTIONS DE POLYSACCHARIDES

Des solutions de polysaccharides à 5g/l sont préparées dans l'eau déionisée. Cette concentration est limitée en raison de la tendance à gélifier des éthers de cellulose. Les valeurs des pH obtenues sont consignées dans le tableau 10. La plupart des éthers de cellulose présentent un pH neutre ou faiblement acide, les amidons de maïs possèdent un pH acide. Le pH des adjuvants peut être un paramètre important en raison du milieu alcalin du ciment. Un pH plus acide entraîne une consommation des ions OH^- et peut ainsi perturber l'hydratation du ciment en intervenant sur la concentration des autres ions en solution du fait de l'électroneutralité.

tableau 10 *pH des solutions de polysaccharides*

| Solutions à 5g/l | pH |
|------------------|-----|
| MHEC 10 000 | 6,8 |
| MHEC 6 000 m | 8,4 |
| HEC b | 7,1 |
| HEC b m | 5,3 |
| HEC 90 K | 5,9 |
| HEC 720 K | 6,5 |
| HEC 1,3M | 7,5 |
| EA | 7,4 |
| AM ₂ | 4,6 |
| AN | 4,5 |

IV.2.3 GRANULOMETRIE DES POLYSACCHARIDES

La granulométrie des adjuvants peut être un des paramètres influents sur leur aptitude à se disperser et à se solubiliser dans l'eau ou dans une suspension de ciment. Les poudres de polysaccharides sont donc analysées par granulométrie laser conformément à la procédure établie dans le paragraphe III.4.1. Le diamètre moyen déterminé dans l'éthanol sera la référence pour l'évolution du diamètre moyen dans un filtrat de ciment (chapitre V). La distribution granulométrique de l'éther de cellulose : MHEC 10 000 présente un épaulement à 53 μm et une population centrée sur 230 μm .

La répartition granulométrique de l'éther d'amidon est plus difficile à obtenir en raison de son hétérogénéité et de grosses particules (>1mm) qui ne sont pas mesurées par l'appareil. L'adjuvant EA est donc préalablement tamisé à 1000 μm . Sa distribution est bi modale : une population est centrée sur 25 μm , l'autre sur 400 μm .

La distribution de l'amidon modifié AM₂ est bi modale. Une population est centrée sur 1 μm , l'autre est centrée sur 18 μm . La comparaison des adjuvants AN, AM₁ et AM₂ montre que les répartitions sont les mêmes. La dextrinification de l'amidon de maïs natif n'a donc pas d'effet notable sur la granulométrie. Ces adjuvants présentent des diamètres plus petits ou de l'ordre de grandeur des particules de ciment. La figure 22 rassemble les diamètres moyens des poudres de polysaccharides.

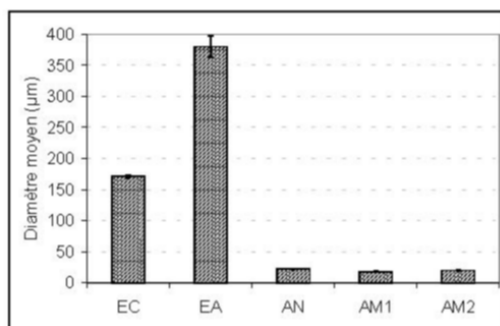


figure 22. Diamètre moyen des poudres de polysaccharides

Le diamètre moyen est fortement dépendant de la nature du polysaccharide. Il s'établit dans l'ordre décroissant $EA > EC \gg AN \geq AM_2 \geq AM_1$. Les polysaccharides semblent être insensibles à l'application des ultra-sons. Ces produits n'ont donc pas tendance à former d'agglomérats dans l'éthanol.

IV.2.4 OBSERVATION DE DEPOTS DE POLYSACCHARIDES PAR MICROSCOPIE A FORCE ATOMIQUE (AFM)

Nous avons utilisé cette technique pour mettre en évidence des différences dans la morphologie des dépôts de polysaccharides.

Sur les clichés de MHEC 10 000, on aperçoit que le dépôt est homogène sur une surface de 5 μm x 5 μm . Les plus petites entités sont de forme sphérique dont le diamètre est de l'ordre de 100 nm.

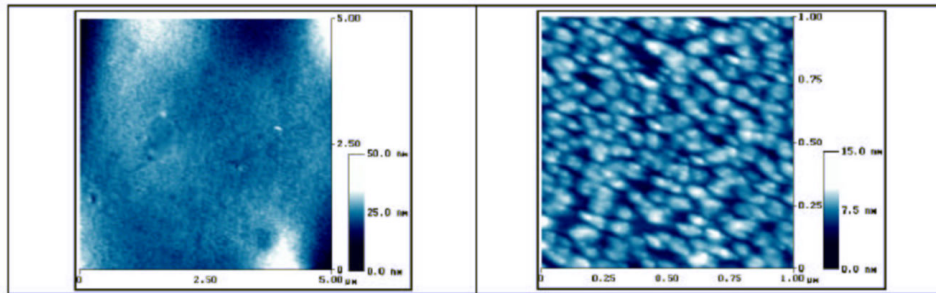


Photo 1. Observation des dépôts de MHEC 10 000

Dans le cas des dépôts de MHEC 6 000 m, on observe que les petits grains ont tendance à se regrouper sous forme d'amas dont la taille peut dépasser plusieurs microns (Photo 2).

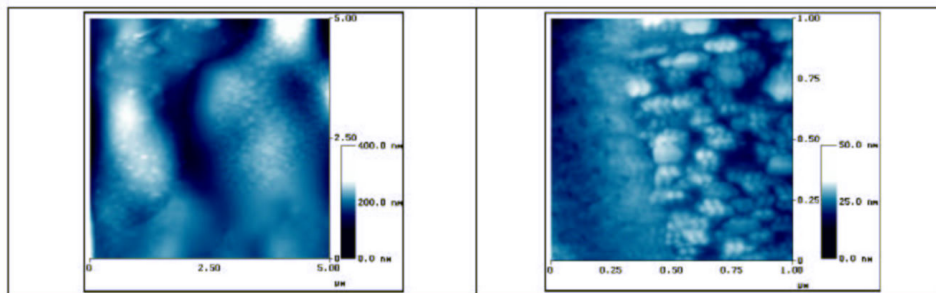


Photo 2. Observation des dépôts de MHEC 6 000 m

La plus petite entité que l'on arrive à distinguer sur une surface de 500nm x 500nm mesure une trentaine de nanomètres (Photo 3).

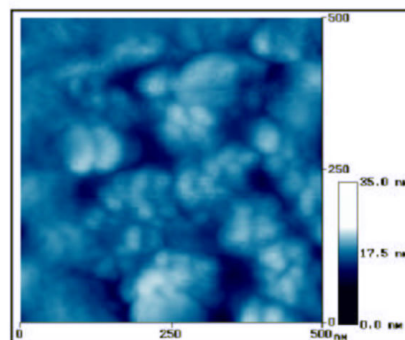


Photo 3. Observation du dépôt de MHEC 6000 m sur une surface 500 nm x 500 nm

Les dépôts d'éther d'amidon sont beaucoup plus homogènes que ceux des éthers de cellulose sur une vue de $5\mu\text{m} \times 5\mu\text{m}$ (Photo 4). On parvient à distinguer une sous texture très fine sur une vue de $1\mu\text{m} \times 1\mu\text{m}$, où le diamètre des grains n'excède pas 10 nanomètres.

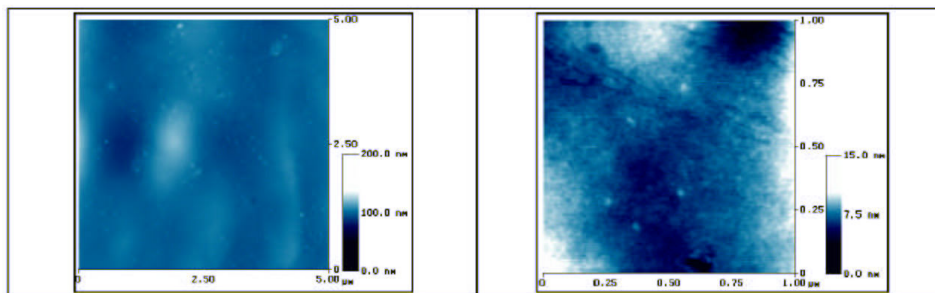


Photo 4. Observation des dépôts d'éther d'amidon

Les dépôts de l'amidon modifié AM_2 sur des surfaces de $5\mu\text{m} \times 5\mu\text{m}$ sont moins homogènes que ceux de EA. En revanche, sur une surface de $1\mu\text{m} \times 1\mu\text{m}$, les nodules de 10 nm sont répartis de façon homogène (Photo 5).

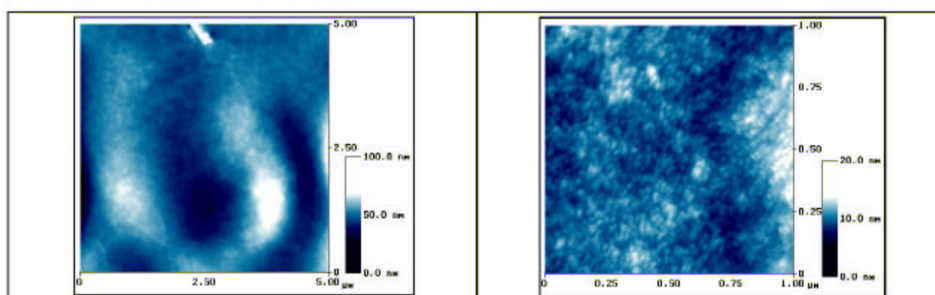


Photo 5. Observation des dépôts d'amidon modifié AM_2

Le dépôt des amidons présentent une forme beaucoup plus fine avec des nodules qui mesurent environ 10 nm contre 30 nm pour les éthers de cellulose. D'autre part, la texture des éthers de cellulose présente des grains qui ont tendance à se regrouper et à former des agglomérats de plusieurs microns. L'augmentation de la concentration en adjuvant ne montre pas d'effet sur la morphologie des dépôts. La dispersion des polymères dans l'eau et dans des solutions de chaux à 1g/l n'a pas non plus d'effet significatif sur la texture des dépôts.

D'autres auteurs ont utilisé cette technique pour étudier la structure supramoléculaire des polysaccharides (DECHO [28], BALNOIS *et al.* [5]). Ils ont ainsi pu visualiser des

chaînes individuelles et des structures en réseau sur des alginates par exemple. Ce type d'observation nécessite un dispositif spécial pour opérer en milieu liquide. Les études sont réalisées directement sur des gels à 2% ou sur des solutions diluées (picomolaires) de polysaccharides, déposées sur des surfaces en mica en utilisant le mode contact.

IV.2.5 ETUDE STRUCTURALE DES POLYSACCHARIDES

IV.2.5.1 Généralités

Pour réaliser cette étude, nous avons utilisé principalement 2 techniques : la spectrométrie infra-rouge et la Py-CPG-SM. Ces techniques sont complémentaires afin d'obtenir des informations sur la nature des greffages effectués par les fournisseurs de polymères. Les polysaccharides provenant d'un même fournisseur sont comparés 2 à 2.

Les fonctions les plus fréquemment rencontrées dans l'étude des polysaccharides par spectrométrie infra-rouge sont rassemblées dans le tableau 11.

tableau 11 Principales fonctions des dérivés cellulosiques GRÖBE [44]

| Bande (cm ⁻¹) | Intensité relative | Attribution |
|---------------------------|--------------------|------------------------------------|
| 3125-3600 | Forte | Liaison O-H d'élongation |
| 2850-2950 | Moyenne | CH d'élongation |
| 1730-1760 | Faible | C=O d'élongation symétrique |
| 1635-1670 | Moyenne | H ₂ O absorbée |
| 1550-1650 | Faible | COO d'élongation |
| 1420-1430 | Faible | CH ₂ de déformation |
| 1375 | Moyenne | CH de déformation |
| 1160 | Forte | C-O-C d'élongation antisymétrique |
| 1108 | Forte | Elongation antisymétrique du cycle |
| 1060 | Moyenne | OH de déformation |
| 1040 | Forte | C-O d'élongation |

La pyrolyse couplée à la chromatographie en phase gazeuse et à la spectrométrie de masse (Py-cpg-sm) permet d'identifier et de quantifier les substituants greffés sur la chaîne polymérique. La pyrolyse des dérivés cellulosiques a été étudiée par plusieurs auteurs (ALEN *et al.* [1], SCHWARZINGER *et al.* [86], ANTAL [3]), le tableau 12 regroupe les principaux produits de décomposition.

tableau 12 Principaux produits de décomposition des dérivés cellulosiques lors d'une pyrolyse

| Famille de produits | Composés |
|------------------------|--|
| Volatils | Monoxyde de carbone, dioxyde de carbone, méthanol, acétaldéhyde, acide acétique, hydroxyacétaldéhyde, 1-hydroxy-2-propanone ²¹ |
| Anhydroglucopyranose | Levoglucosane ¹⁵ |
| Anhydroglucofuranose | 1,6-anhydro-β-D-glucofuranose |
| Dianhydroglucopyranose | 1,4;3,6-dianhydro-α-D-glucopyranose |
| Furanes | 2H-furan-3-one ³⁰ , 5-méthyl-(3H)-furan-2-one ²⁴ , furfural ¹⁷ , 5-méthyl-2-furaldéhyde ³¹ , 5-hydroxyméthyl-3-furaldéhyde ³² |
| Autres | Pyranes ²⁹ |

Les composés obtenus lors de la pyrolyse des polysaccharides sont majoritairement : le levoglucosane, et le furfural. La quantification des fragments se fait par normalisation par rapport à l'aire du pic de furfural¹⁷, ce produit étant commun aux dérivés cellulosiques et à l'amidon.

IV.2.5.2 Etude des éthers de cellulose de type MHEC

Par rapport à une cellulose native, on remarque que la bande OH des composés MHEC est déplacée de 3420 cm^{-1} à 3450 cm^{-1} . Ceci est en accord avec les résultats de KONDO *et al.* [55] qui a observé un déplacement similaire de cette fréquence de vibration vers 3465 cm^{-1} pour la 6-O-méthylcellulose du fait des groupements alkyls. Les spectres présentent 2 épaulements : l'un à 2850 cm^{-1} caractéristique de la fonction éther méthylique, l'autre à 2900 cm^{-1} correspondant à la liaison C-H des chaînes aliphatiques. Cependant ils se distinguent par un rapport d'intensité des bandes OH/CH plus petit pour MHEC 6000m, ce qui signifie qu'il y a moins de groupements hydroxyles accessibles (figure 23). De plus MHEC 6000m présente une bande à 1730 cm^{-1} caractéristique de la fréquence de vibration des carbonyles.

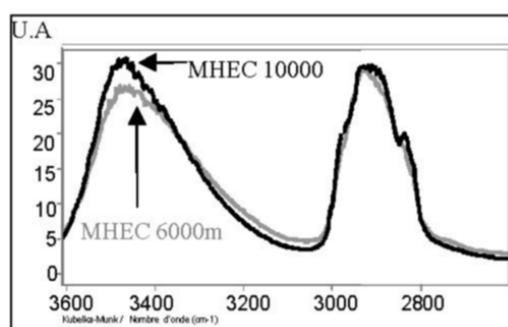


figure 23. Spectre IR des 2 éthers de cellulose dans la région 3600 à 2600 cm^{-1}

Afin de travailler avec un maximum de paramètres constants, nous avons d'abord comparé les composés avec un degré de polymérisation constant : MHEC 6000 et MHEC6000 m (figure 24). Peu de différences sont observables entre ces 2 échantillons. Toutefois il faut signaler que l'intégration du pic correspondant à l'acide acétique (temps de rétention $t_r=28,1$ minutes) présente une valeur 4 fois plus importante pour le produit modifié (figure 25). Ceci laisse à penser que la modification consiste en une acétylation (estérification par l'anhydride acétique) du produit de départ. Ceci corrobore les analyses par infra-rouge où l'on a noté une différence dans la région des carbonyles (1730 cm^{-1}). Le propylène glycol n'est pas attendu et laisse à penser qu'il existe peut être des groupements hydroxypropyles comme substituants.

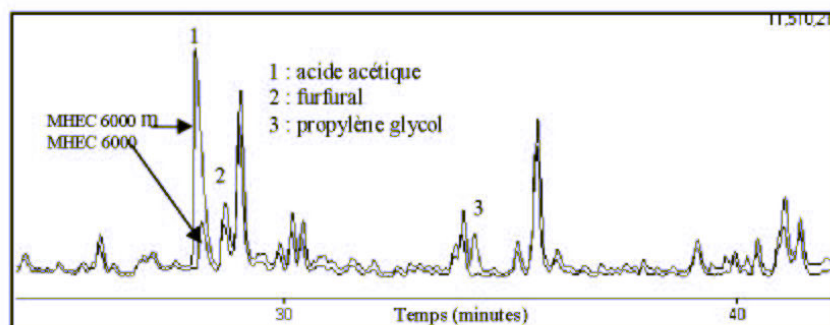


figure 24. Comparaison de MHEC 6000 et MHEC 6000 m par Py-CPG-SM

La comparaison des 2 produits d'étude (MHEC 10000 et MHEC 6000 modifiée) révèle que la quantité d'acide acétique est aussi 4 fois plus importante dans le cas de MHEC 6000m que pour MHEC 10000. Les principales différences concernant les fragments issus de la pyrolyse de ces composés sont rassemblées sur la figure 25.

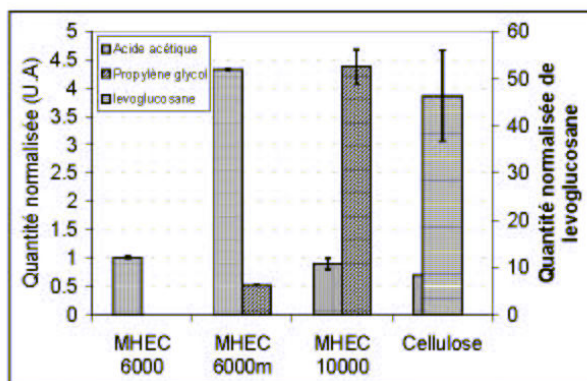


figure 25. Principales différences entre les éthers de cellulose MHEC

La pyrolyse de la cellulose native produit du levoglucosane²¹ (pic à 92 minutes). D'après BOON *et al.* [14], il peut se former par transglycosylation, ce mécanisme pouvant être appliqué indifféremment à la cellulose, aux celluloses substituées et à l'amylose. Or ce produit n'est pas observable sur les éthers de cellulose que nous analysons.

Cette absence de levoglucosane laisse à penser que pour les dérivés cellulosiques, le carbone 6 est substitué, ce qui empêcherait l'élimination et la condensation sur le cycle (figure 26). Compte tenu du degré de substitution des adjuvants MHEC compris entre 1,75 et 2 d'après les fournisseurs, l'un des carbones C₂ ou C₃ doit également être substitué. Nous verrons que cela a une importance vis-à-vis de la stabilité chimique de ces molécules en milieu alcalin (Chapitre V).

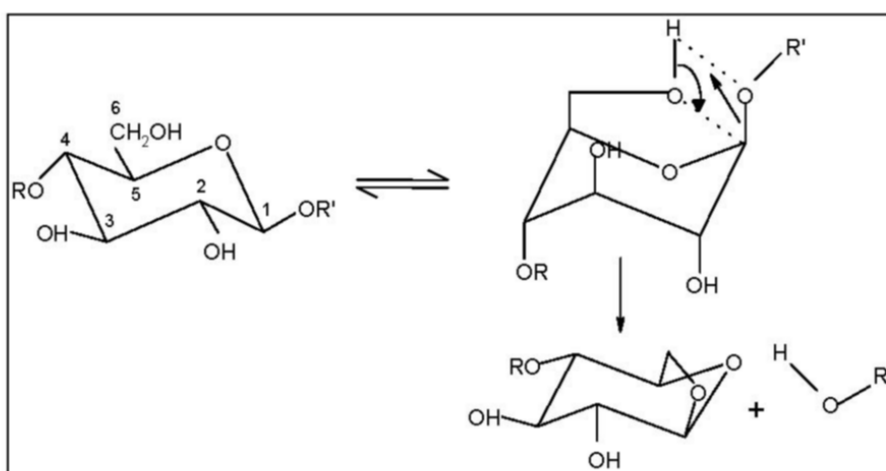


figure 26. Mécanisme de formation du levoglucosane par transglycosylation

IV.2.5.3 Etude des éthers de cellulose de type HEC b

Intéressons nous maintenant aux hydroxyéthylcelluloses (HECb et HECbm). L'adjuvant HECbm présente une bande plus étroite à 3450 cm^{-1} , ceci peut être expliqué par la disparition de certaines liaisons hydrogènes (figure 27). On remarque également des différences d'intensité à 1420 cm^{-1} et 1375 cm^{-1} dans la région de vibration des CH₂ et des CH.

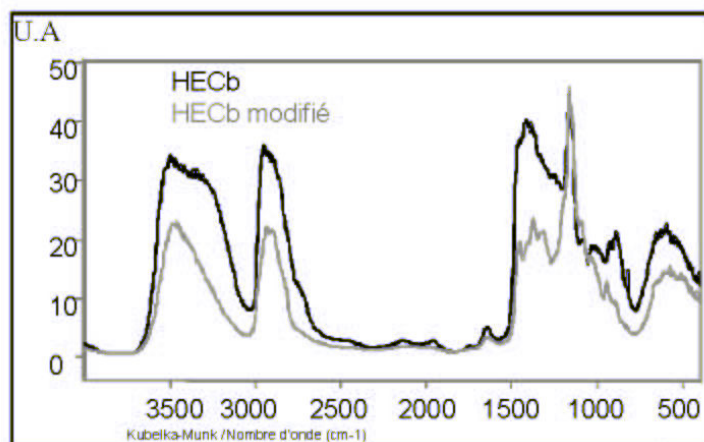


figure 27. Spectre IR des 2 HEC b dans la région 4000 à 400 cm^{-1}

La comparaison des chromatogrammes obtenus par Py-CPG-SM de HECb et HECbm montre qu'il existe une différence d'intensité importante sur le pic de méthanol ($t_r=3,3$ minutes). Ceci tend à montrer qu'il existe des groupements méthoxy. Cela est confirmé par l'obtention d'autres composés en quantité importante possédant des groupements méthoxy : le méthoxy acétaldéhyde¹⁹ ($t_r=5,7$ minutes) et le 2 méthoxy éthanol²⁰. L'obtention de ces 2 composés laisse à penser que les groupements methoxy sont greffés principalement sur les groupements hydroxyéthyles. Les principales différences concernant les produits de décomposition de ces composés sont rassemblées dans la figure 28.

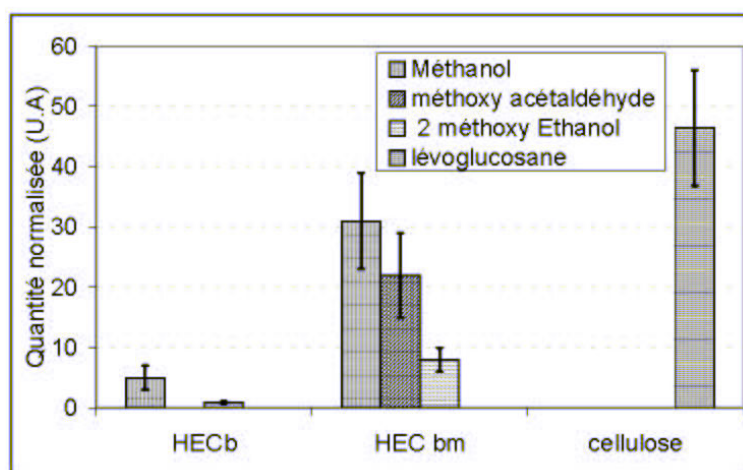


figure 28. Principales différences entre les éthers de cellulose de type HEC

IV.2.5.4 Etude des éthers de cellulose modèles

La comparaison des composés HEC 90K, HEC 720K, et HEC 1,3M ne fait pas apparaître de différence sur les spectres infra-rouges. Le seul paramètre qui varie entre ces produits est bien le degré de polymérisation et non le greffage de substituants.

IV.2.5.5 Etude de l'amidon natif et des dextrines

Les spectres infra-rouges ainsi que les chromatogrammes de l'amidon natif et des amidons modifiés se superposent. La transformation de l'amidon de maïs natif en dextrines n'a pas d'effet sur la nature des fonctions chimiques. Comme nous l'attendions, elle se traduit par une dépolymérisation, et ne résulte donc pas de greffage de groupements sur la chaîne.

IV.2.5.6 Etude des amidons

Nous avons comparé l'éther d'amidon et la dextrine afin de mettre en évidence des différences structurales. En spectrométrie Infra-rouge, le rapport d'intensité des bandes OH/CH est plus grand pour EA comparé à celui de AM₂ (figure 29a). L'amidon modifié possède des bandes plus intenses dans la région correspondant à la fréquence de vibration des OH entre 1150 et 1050 cm⁻¹ (figure 29b). Ceci montre bien que l'amidon modifié possède plus de groupements OH que l'éther d'amidon. La nature du substituant pour EA semble faire intervenir des groupements alkyls (bande à 2900 cm⁻¹).

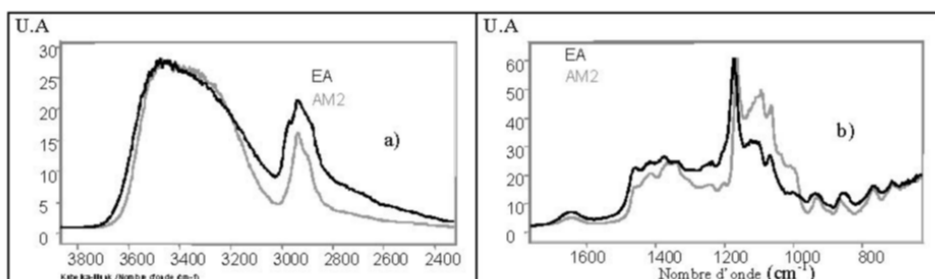


figure 29. Spectre IR des 2 amidons dans la région a) 3900 à 2300 cm⁻¹, b) 1800 à 600 cm⁻¹

L'analyse par Py-CPG-SM révèle la présence des pics correspondant au propylène glycol à 34,6 minutes et au 3 méthoxy-1,2-propanediol pour l'éther d'amidon. Ces fragments peuvent résulter d'une hydroxypropylation de l'amidon. Les autres différences entre EA et AM₂ peuvent être attribuées à un rapport amylose/amylopectine différent.

IV.2.5.7 Conclusions de l'étude structurale

Nous avons montré l'intérêt de ces 2 techniques complémentaires pour l'analyse des polysaccharides. La spectroscopie infra-rouge permet de montrer que la chaîne polymérique est respectivement plus substituée pour MHEC 6000m et EA comparés à MHEC 10000 et AM₂ du fait d'un rapport d'intensité des bandes OH/CH plus faible. L'analyse par Py-CPG-SM précise que l'adjuvant MHEC 6000 m résulterait de l'acétylation d'une MHEC, HECbm serait obtenu par méthylation de HECb, enfin EA serait un amidon hydroxypropylé.

Dans le cas de l'amidon natif et des dextrines, la modification chimique ne provoque qu'un changement de la valeur du degré de polymérisation. C'est pourquoi nous avons utilisé la chromatographie par exclusion stérique afin de déterminer les masses moléculaires moyennes des polysaccharides.

IV.2.6 DETERMINATION DES MASSES MOLECULAIRES DES POLYSACCHARIDES

La chromatographie d'exclusion (GPC) a été utilisée par beaucoup d'auteurs pour caractériser les polysaccharides (KEARY [51], NILSSON *et al.* [71]). Elle va permettre de déterminer les masses moléculaires des adjuvants ainsi que leur distribution. La calibration est effectuée à l'aide de polymères étalons (polymaltotrioses) dont la masse moléculaire varie de 5800 Daltons (Da) à 788000 Da. Rappelons que par chromatographie d'exclusion, plus un polymère possède une masse moléculaire élevée, moins il est retenu par la colonne et donc plus son temps de rétention est faible.

Pour chaque masse moléculaire (Mw), il correspond un temps de rétention ce qui permet d'établir une courbe d'étalonnage (figure 30) représentant $\ln(Mw)=f(\text{temps de rétention})$.

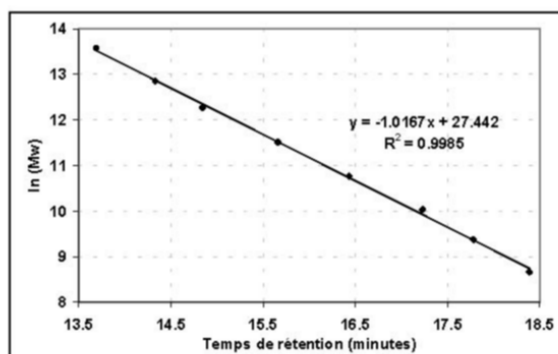


figure 30. Courbe de calibration obtenue avec les polymères étalons

L'analyse des adjuvants va nous fournir les temps de rétention nécessaires à la détermination des masses moléculaires. En dehors de la zone de calibration établie avec les polymatroses, les masses moléculaires sont déterminées de façon approximative. Toutefois la colonne étant limitée à 50 millions de daltons pour des dextrans, l'extrapolation de la courbe de calibration jusqu'à cette limite correspond à un temps de rétention égal à 9,5 minutes.

On s'aperçoit sur la figure 31a que les adjuvants de type MHEC présentent des répartitions très larges. La masse moléculaire moyenne de MHEC 6000 modifiée est plus faible que celle de MHEC 10000. La modification de l'adjuvant HEC en HECbm n'entraîne pas de changement significatif de la masse moléculaire (figure 31b).

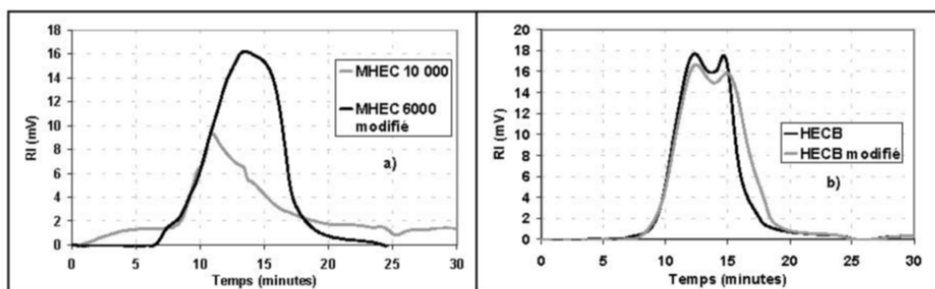


figure 31. Chromatogrammes des éthers de cellulose

L'adjuvant EA est polydispersé et présente 3 populations dont une se situe dans la zone d'exclusion totale de la colonne ($M_w > 50$ millions). L'amidon modifié AM_1 possède une population monodisperse alors que AM_2 possède une distribution bimodale. Les masses moléculaires moyennes de chacun des adjuvants sont rassemblées sur la figure 34. L'ordre de

grandeur de la masse moléculaire trouvé pour ces dextrines est conforme aux résultats de HRECZUK-HIRST *et al.* [47]. L'amidon natif étant insoluble à 30°C, il ne présente pas de signal (figure 32).

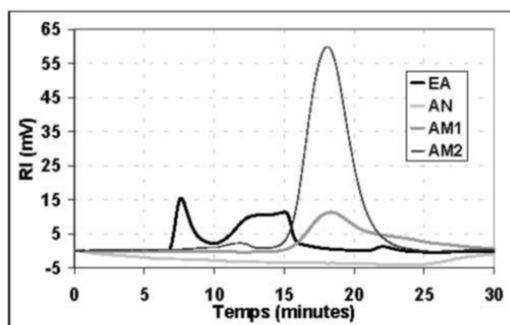


figure 32. Chromatogrammes des molécules d'amidon

L'intensité du signal délivré par le réfractomètre est proportionnelle à la concentration du produit à analyser. Les valeurs des masses moléculaires de AM₁ et AM₂ sont relativement voisines mais le signal de AM₂ est 5 fois plus intense que celui de AM₁. Ces 2 produits étant préparés à 5g/l, ceci laisse supposer que AM₂ est beaucoup plus soluble que AM₁. On retrouve bien les valeurs de fraction soluble données par les fournisseurs.

Le chauffage de AN pendant 10 minutes à 100°C permet d'obtenir un signal qui présente 2 populations (figure 33), l'une est centrée sur 25,2 millions de Da, l'autre sur 290 000 Da. Ces valeurs sont données à titre indicatif car le chauffage peut engendrer une dénaturation de l'amidon.

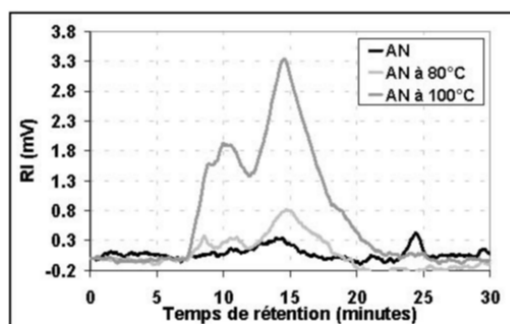


figure 33. Chromatogrammes de AN en fonction de la température

Cette étude nous a permis de montrer que les polysaccharides à notre disposition présentent des masses moléculaires qui sont très différentes. En plus des multiples

substituants qui peuvent être greffés sur la chaîne polymérique, la masse moléculaire des polysaccharides sera un paramètre important à prendre en compte.

IV.2.7 CONCLUSIONS DE L'ANALYSE DES MATIERES PREMIERES

Les analyses des ciments C_1 et C_2 ont mis en évidence des écarts de composition qui pourront expliquer des éventuelles différences de réactivité. Il sera intéressant d'étudier la variation de l'effet des adjuvants en fonction des écarts de composition des ciments.

Les polysaccharides de cette étude sont très différents. Les modifications sont soit d'ordre chimique par greffage de substituants sur la chaîne polymérique (MHEC 6000m et HEC bm) soit d'ordre rhéologique par dépolymérisation de la chaîne (dextrines AM_1 et AM_2). La figure 34 et le tableau 13 rassemblent respectivement les masses moléculaires moyennes et la nature des modifications des polysaccharides de l'étude. Nous sommes en présence de molécules suffisamment différentes pour isoler des paramètres influents sur l'hydratation du ciment.

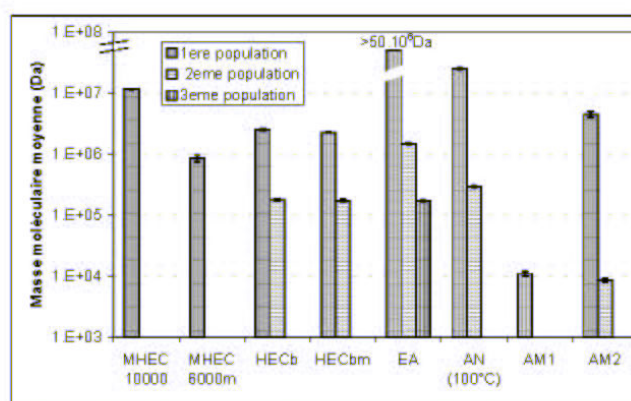


figure 34. Masses moléculaires moyennes des polysaccharides

tableau 13 Récapitulatif de la structure des polysaccharides

| Echantillon | Substituants / modification |
|-------------------|---|
| MHEC 10 000 ou EC | Groupements hydroxyéthyles, hydroxypropyles et méthyles |
| MHEC 6000m | Acétylation de MHEC |
| HEC b | Groupements hydroxyéthyles |
| HEC bm | Groupements hydroxyéthyles et méthoxy éthyles |
| EA | Groupements hydroxypropyles |
| AN (100°C) | - |
| AM_1 | - |
| AM_2 | - |

IV.3 ÉTUDE PRÉLIMINAIRE SUR LES ENDUITS

Cette étude porte sur un enduit de type monocouche. Le seul adjuvant organique introduit dans les formules est le polysaccharide afin de limiter les interactions entre adjuvants. Plusieurs types d'essais sont réalisés : la mesure de la rétention d'eau qui est un critère majeur de sélection des polysaccharides, l'essai d'étalement (Flow test), et des analyses par texturométrie des pâtes de mortiers.

IV.3.1 LA RETENTION D'EAU

L'essai consiste à mesurer la capacité d'un produit à retenir l'eau. Des études ont montré l'intérêt des polysaccharides pour obtenir une bonne rétention d'eau. Le brevet américain (n°5.575.840 de DEWACKER *et al.* [30]), revendique l'utilisation d'un mélange de polysaccharides : une cellulose de haute viscosité et un amidon non modifié soluble dans l'eau froide, comme agent rétenteur d'eau.

Un polysaccharide ne peut être retenu comme adjuvant dans ce type d'application que s'il procure au mortier une rétention d'eau supérieure ou égale à 95%. Les essais sont réalisés avec le ciment C₁ avec une teneur en polysaccharide/ciment égale à 0,8%. Les valeurs de rétention d'eau mesurées pour les différents polysaccharides étudiés sont rassemblées sur la figure 35 :

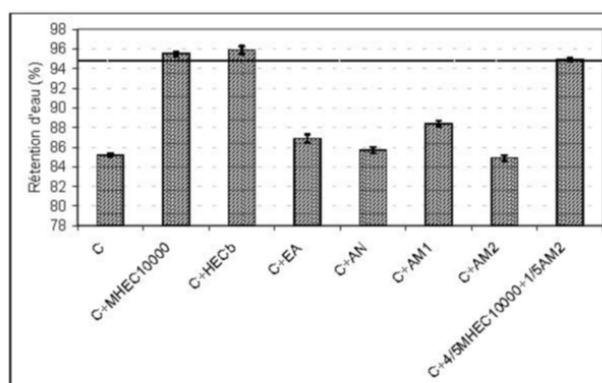


figure 35. Valeurs de rétention d'eau pour les différentes formules de mortier

Les éthers de cellulose MHEC 10000 et HEC b permettent d'atteindre la valeur requise pour les mortiers. L'adjuvant MHEC 10000 peut être partiellement substitué par l'amidon modifié AM₂ sans nuire à la rétention d'eau. La dextrinification de l'amidon natif

n'a pas d'effet sur les propriétés de rétention d'eau. Les essais sont réalisés à 2 teneurs en polysaccharide : 0,5% et 0,8% en masse par rapport au ciment. L'adjuvantation avec 0,5% de MHEC 10000 n'est pas une concentration suffisante pour obtenir des propriétés de rétention d'eau (figure 36).

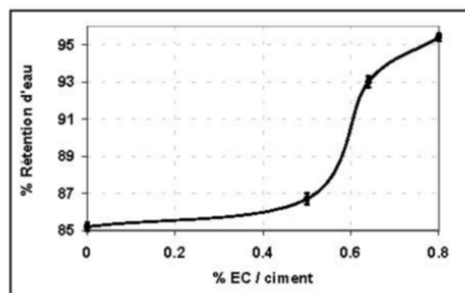


figure 36. Evolution de la rétention d'eau en fonction de la teneur en MHEC 10000

IV.3.2 L'ESSAI D'ÉTALEMENT (FLOW TEST)

Cet essai consiste à déterminer la consistance d'une pâte ou d'un mortier en mesurant l'étalement sous l'effet de secousses. Les polysaccharides sont des adjuvants qui agissent sur la rhéologie des mortiers. Le brevet américain n° 5.573.589 de TANAKA *et al.* [98], revendique l'utilisation de polysaccharides sulfatés (cellulose ou gommex xanthanes) comme additif dans les compositions de ciment pour augmenter la fluidité, la maniabilité, la résistance à la compression.

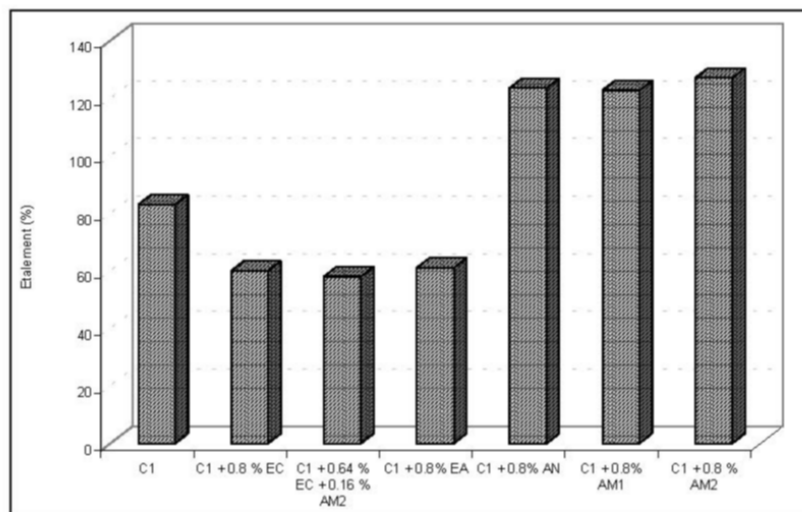


figure 37. Essais d'étalement de mortier adjuvanté avec différents polysaccharides

Les mortiers contenant l'amidon natif et les amidons modifiés (AM_1 et AM_2) présentent une fluidité équivalente et nettement plus grande que celle d'un mortier témoin. Les mortiers formulés avec EC et EA sont plus consistants. Ceci peut présenter un inconvénient puisque le façadier ajuste alors le taux de gâchage afin de prévenir le "bourrage" des tuyaux d'une machine à projection discontinue. Le mortier est plus facile à mettre en œuvre du fait de l'introduction des adjuvants AN, AM_1 et AM_2 qui augmentent la fluidité. Toutefois la substitution de 20% de EC par AM_2 ne permet pas de conférer un gain de fluidité au mortier.

IV.3.3 LA TEXTUROMETRIE

Conformément à la procédure détaillée au §III.5.3, la première phase de l'essai consiste à mesurer la consistance. Pour cela la force de compression exercée par une sonde est mesurée en fonction du temps. Le mortier est coulé sur un support non absorbant.

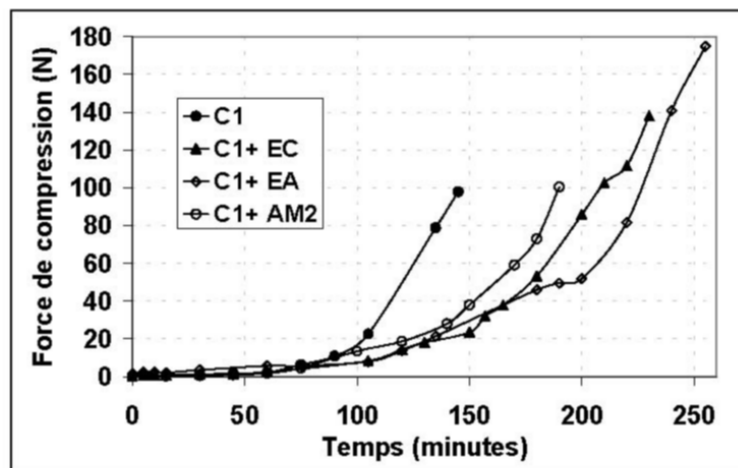


figure 38. Evolution de la consistance de mortiers par texturométrie.

La première partie de la courbe traduit une faible résistance du mortier à la pénétration de la sonde. Ceci est lié à la période d'induction pendant laquelle peu d'hydrates se forment. Lorsque la sonde rencontre une résistance de la part du mortier, la force de compression augmente, et correspond au début de la prise. Ce phénomène intervient au bout de 75 minutes pour un mortier témoin, et au bout de 120 minutes pour les mortiers adjuvés par EC, EA et AM_2 . De plus la force de compression croît plus lentement pour ces formules. La durée de maniabilité du mortier étant ainsi augmentée.

La deuxième partie de l'essai correspond à la phase de relaxation. Les résultats sont exprimés par le pourcentage de perte de la force de compression pendant cette phase. Un suivi est réalisé au cours du temps. Durant les premières minutes le pourcentage de perte est important, le mortier reste maniable, ce qui caractérise un matériau fluide. Puis ce pourcentage décroît jusqu'à des valeurs de l'ordre de 20%, le mortier s'est alors rigidifié. Le mortier témoin est celui dont la décroissance est la plus rapide.

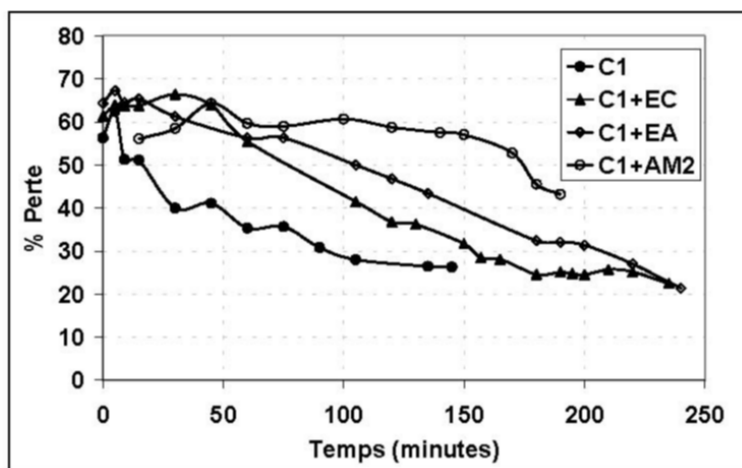


figure 39. Comparaison du fluage des mortiers

IV.3.4 CONCLUSION DE L'ETUDE PRELIMINAIRE SUR LES ENDUITS

Les polysaccharides (à moins de 1%) interviennent sur les propriétés macroscopiques du mortier frais. La nature du polysaccharide est un paramètre important à considérer pour optimiser la capacité de **rétenion d'eau** du mortier. Les éthers de cellulose (MHEC et HEC b) permettent d'atteindre la valeur spécifiée. Il est toutefois possible de substituer 20% de EC par AM₂. Les polysaccharides agissent également sur la consistance du mortier. Les adjuvants EC et EA le rendent plus **consistant** alors que les adjuvants AN, AM₁, AM₂ le rendent plus **fluide** ce qui représente un avantage pour l'application des mortiers par projection en discontinu. Il faut noter que ces essais se sont déroulés sur des mortiers exempts des autres adjuvants organiques. Les résultats sur un mortier final sont donc susceptibles d'être différents, toutefois une telle étude sortirait de notre cadre car il faudrait alors prendre en compte les interactions entre adjuvants. La durée de maniabilité est également allongée pour les formules contenant EA et AM₂ comparée au témoin et à celle contenant EC.

CHAPITRE V. INFLUENCE DES POLYSACCHARIDES SUR L'HYDRATATION DU CIMENT EN MILIEU DILUE

Nous avons montré que les polysaccharides agissaient sur les propriétés d'usage des mortiers, nous allons maintenant étudier l'influence de ces adjuvants sur l'hydratation du ciment en milieu dilué. Pour mieux cerner le mécanisme, une étude est également menée sur le comportement des polysaccharides en milieu basique.

V.1 ETUDE CONDUCTIMETRIQUE

Cette technique est classique pour étudier l'effet des adjuvants sur la cinétique d'hydratation du ciment. Dans la suite de ce mémoire **quand la concentration en polysaccharide n'est pas précisée, elle est égale à 0,5% en masse par rapport au ciment.**

V.1.1 INFLUENCE DE LA NATURE DU POLYSACCHARIDE

On observe sur la figure 40 que la nature du polysaccharide est un paramètre très influent sur l'allure de la courbe conductimétrique d'une suspension de ciment. La diminution de la pente révèle que les polysaccharides ont tendance à ralentir le processus d'hydratation du ciment. L'éther de cellulose MHEC 10000 agit faiblement sur la phase de germination-croissance. L'éther d'amidon ralentit davantage le processus en diminuant de manière importante la pente de la courbe. L'amidon modifié AM₂ bloque le processus en provoquant un palier sur la courbe conductimétrique.

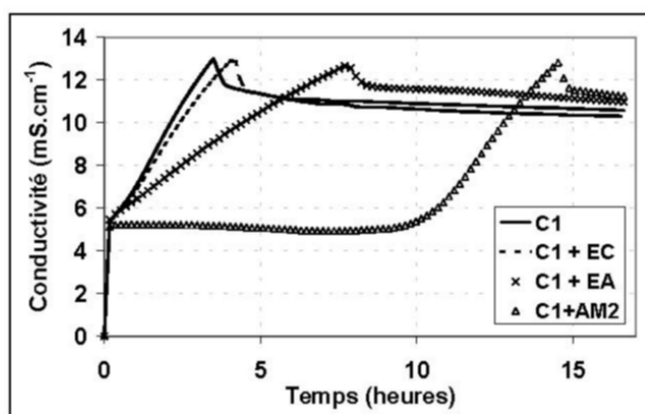
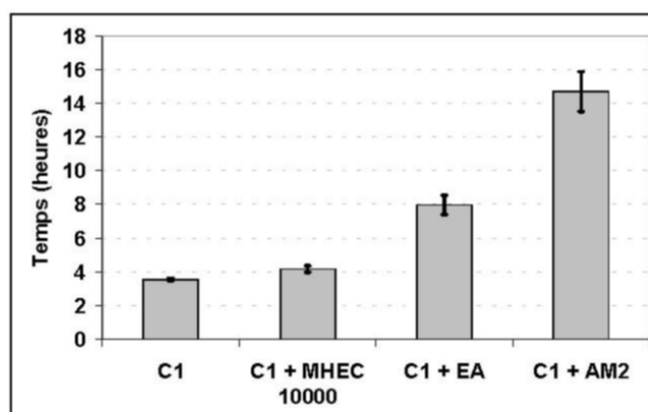


figure 40. Influence de la nature du polysaccharide sur la courbe conductimétrique (0,5%/C₁)

tableau 14 Comparaison des pentes des courbes conductimétriques

| Echantillons | C ₁ | C ₁ + MHEC 10000 | C ₁ + EA | C ₁ + AM ₂ |
|---|----------------|-----------------------------|---------------------|----------------------------------|
| Pente (mS.cm ⁻¹ .h ⁻¹) | 2,60 ± 0,10 | 2,23 ± 0,01 | 1,10 ± 0,05 | 1,90 ± 0,10 |

Sur la figure 41, le temps nécessaire pour observer le maximum de la courbe conductimétrique dépend également du polysaccharide introduit. Ce maximum correspond à la précipitation de la portlandite. On s'aperçoit que pour le ciment adjuvanté par des polysaccharides, la précipitation intervient au bout d'un temps croissant dans l'ordre C₁ < C₁+EC << C₁+EA << C₁+AM₂.

figure 41. Temps correspondant au maximum de la courbe conductimétrique (t_{max})

V.1.2 EFFET DES MODIFICATIONS DES ÉTHERS DE CELLULOSE SUR L'HYDRATATION DU CIMENT

Nous avons étudié l'incidence de la modification des éthers de cellulose. L'utilisation de MHEC 6000m à la place de MHEC 10000 a un effet secondaire sur le processus d'hydratation du ciment, les pentes possèdent les valeurs respectives de 2,2 et 1,9 mS.cm⁻¹.h⁻¹. L'effet de la modification de HEC est également négligeable sur l'hydratation du ciment (2,3 et 2,2 mS.cm⁻¹.h⁻¹). Le greffage de substituants sur la chaîne cellulosique ne semble donc pas avoir un rôle primordial sur le pouvoir retardateur des adjuvants. D'autre part, la nature du substituant greffé sur la chaîne semble être secondaire puisque les effets des MHEC et des HEC sur l'hydratation du ciment sont très proches.

V.1.3 EFFET DE LA CONCENTRATION EN ADJUVANT

Pour la suspension de ciment formulée avec MHEC 10000, la vitesse d'hydratation est peu affectée lorsque l'on augmente la concentration de 0,5 à 3%. En revanche la pente

diminue de façon plus conséquente pour MHEC 6000m pour une même augmentation de concentration.

La différence de comportement de ces adjuvants lorsque l'on augmente leur concentration peut être corrélée à leur différence de structure. En effet, la MHEC 6000m se distingue de MHEC 10000 par :

- la présence de groupements de type acétate,
- un degré de polymérisation plus faible.

Nous avons reporté les valeurs des pentes en fonction de la concentration en MHEC 10000 et MHEC 6000m sur la figure 42.

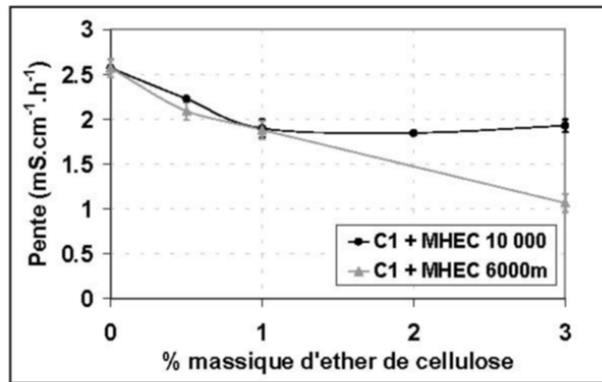


figure 42. Comparaison de l'effet de la concentration en éthers de cellulose sur la pente

Il n'y a pas de différence significative sur l'hydratation du ciment pour les formules comprenant les éthers de cellulose à des concentrations massiques inférieures à 1% (concentration maximale utilisée dans les mortiers à usage industriel). C'est pourquoi nous avons restreint leur nombre et conservé seulement l'adjuvant MHEC 10000 que nous appellerons EC.

Pour les suspensions de ciment contenant l'éther d'amidon (figure 43) : la pente diminue de manière conséquente si l'on augmente la concentration en adjuvant. Celle-ci chute d'une valeur de $2,6 \text{ mS.cm}^{-1}.\text{h}^{-1}$ pour une suspension témoin à une valeur de $0,1 \text{ mS.cm}^{-1}.\text{h}^{-1}$ pour une suspension formulée avec 1,5% de EA par rapport au ciment.

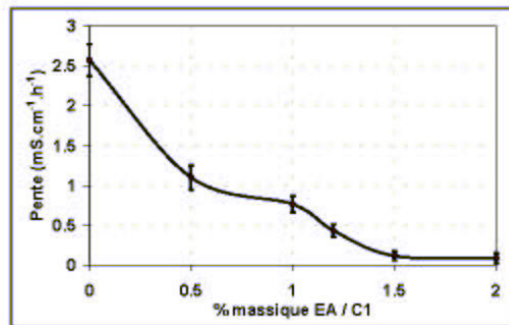


figure 43. Effet de l'augmentation de la concentration en EA sur la pente de la courbe conductimétrique

L'interaction entre le ciment et EA est plus forte que celle entre le ciment et les dérivés celluloses étudiés.

En ce qui concerne la dextrine AM₂, nous avons remarqué qu'elle provoque un palier sur la courbe conductimétrique. Nous avons donc étudié l'influence de l'augmentation de la concentration de cet adjuvant sur la durée du palier. Celui-ci s'allonge avec l'augmentation de la concentration en AM₂ et dure environ 48 heures pour une concentration de 1%. Si la concentration est égale à 0,5%, le palier ne dure plus que 10 heures. Si l'on diminue la concentration à 0,4% le palier s'estompe, il disparaît complètement pour une concentration de 0,3%. Ceci montre qu'il existe une concentration seuil comprise entre 0,3 et 0,4% à partir de laquelle on observe un palier sur la courbe conductimétrique figure 44.

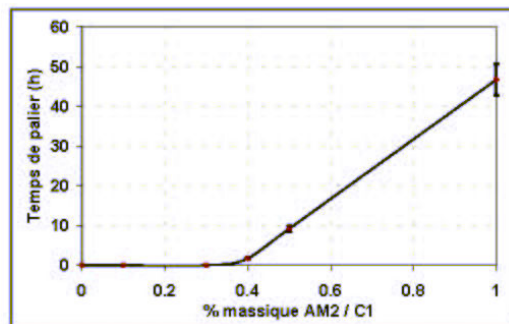


figure 44. Effet de la concentration en AM₂ sur le temps de palier

V.1.4 INFLUENCE D U DEGRE DE SUBSTITUTION DE LA CELLULOSE

Nous avons vérifié si l'effet d'un polysaccharide sur la courbe conductimétrique d'un ciment est lié à son degré de substitution. En effet, la substitution dans le cas des MHEC, en

diminuant la proportion de groupements hydroxyyles, aurait pour effet de réduire l'interaction dipôle dipôle entre le polysaccharide et les phases hydratées polaires du ciment (JOLICOEUR *et al.* [50]). La substitution de la cellulose native a également pour effet de la rendre soluble. C'est pourquoi, nous avons comparé l'effet d'une cellulose non substituée (WHATMAN CF1) à l'éther de cellulose EC dont le degré de substitution est compris entre 1,75 et 2.

Les suspensions contenant la cellulose native ou l'éther de cellulose EC présentent des pentes respectivement égales à $2,57 \pm 0,02$ et $2,23 \pm 0,02$ $\text{mS.cm}^{-1}.\text{h}^{-1}$. La variation du degré de substitution ne peut donc pas expliquer à elle seule les différences de comportement observées sur la figure 40.

V.1.5 INFLUENCE DE LA MASSE MOLECULAIRE DES POLYSACCHARIDES

L'influence de la masse moléculaire des polysaccharides est étudiée avec les hydroxy éthyl cellulose modèles (HEC) de la société ALDRICH. L'effet observé est similaire à celui induit par les MHEC. Nous avons calculé pour chacune la pente de la courbe conductimétrique (tableau 15).

tableau 15 *Effet de la masse moléculaire de HEC sur la pente de la courbe conductimétrique*

| Echantillon | C ₁ | C ₁ + HEC 90 000 | C ₁ + HEC 720 000 | C ₁ + HEC 1,3 10 ⁶ |
|---|-----------------|-----------------------------|------------------------------|--|
| Pente ($\text{mS.cm}^{-1}.\text{h}^{-1}$) | $2,60 \pm 0,10$ | $2,08 \pm 0,02$ | $1,92 \pm 0,04$ | $1,89 \pm 0,01$ |

La pente ne diminue pas de façon significative quand la masse moléculaire de HEC augmente. La variation de la masse moléculaire de HEC a un effet secondaire sur l'allure de la courbe conductimétrique du moins pour les masses moléculaires étudiées.

L'effet de la masse moléculaire de l'amidon natif (AN) et de ses dérivés (AM₁, AM₂) sur l'hydratation du ciment est également étudié. La figure 45 montre que la dextrinification provoque un changement du pouvoir retardateur de l'amidon natif. Le polysaccharide AN n'a pas d'effet sur la courbe conductimétrique (pente égale à $2,3 \pm 0,1$ mS.cm^{-1}). En revanche, la présence de AM₁ ralentit le processus en diminuant la pente à $1,86 \pm 0,01$ $\text{mS.cm}^{-1}.\text{h}^{-1}$. Enfin la dextrine jaune AM₂, dont le degré de conversion est grand, bloque l'hydratation en provoquant un palier sur la courbe.

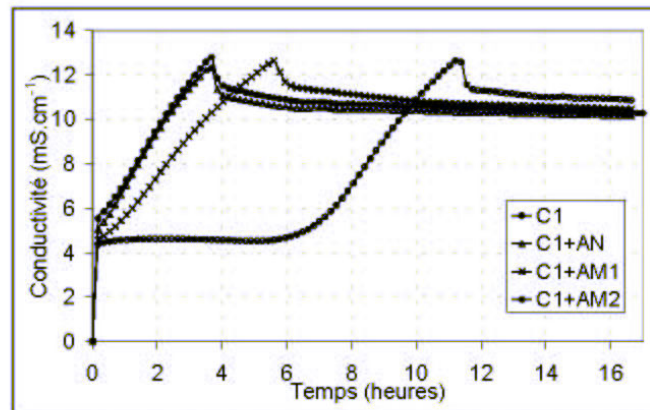


figure 45. Effet de la dextrinification de AN sur la courbe conductimétrique (0,5%/C₁).

Deux hypothèses peuvent être avancées pour expliquer cette variation provoquée par la dextrinification. Le paramètre prépondérant est soit la diminution de la masse moléculaire soit l'augmentation de la valeur de la fraction soluble. Les masses moléculaires de AN chauffé à 100°C, AM₁ et AM₂ sont respectivement égales à 25×10^6 et 290 000 Da, 11 000 Da, et 9000 Da. L'augmentation de la concentration en AN de 0,5 à 1,5% ne provoque pas de variation de la valeur de la pente. La variation de la masse moléculaire moyenne entre AM₁ et AM₂ n'explique pas la différence d'effet sur le ciment puisque une augmentation de la concentration de 0,5 à 2,5% en AM₁ provoque un blocage de la courbe conductimétrique.

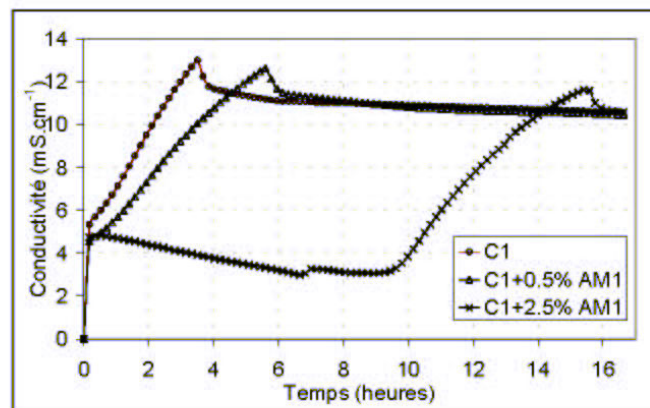


figure 46. Augmentation de la concentration de AM₁ par rapport au ciment

En plus de la variation de la masse moléculaire lors de la dextrinification de l'amidon natif, il faut donc tenir compte de la quantité de polysaccharide dissous. D'après les fiches techniques, pour une concentration inférieure à la limite de solubilité, la fraction soluble, dans

l'eau à 25°C, de AM_1 est comprise entre 5 et 35%, alors que celle de AM_2 est supérieure à 98%. Les analyses par chromatographie d'exclusion confirment l'écart de solubilité entre ces deux composés par la différence d'intensité du signal réfractométrique (figure 32).

V.1.6 INFLUENCE D'UN MELANGE DE POLYSACCHARIDES

Le mélange de polysaccharides peut avoir un intérêt sur les propriétés du matériau final. Nous avons montré qu'il était possible lors de l'étude sur les propriétés d'usage de substituer pour des raisons économiques une partie de EC par AM_2 pour obtenir une rétention d'eau égale à 95% (§IV.3.1). Ainsi la formule de mortier contenant "0,64%EC+0,16% AM_2 " présente une valeur de rétention d'eau égale à 95%. Nous avons donc étudié l'influence d'un mélange de polysaccharides sur l'hydratation du ciment. Dans cette série d'expériences illustrée par la figure 48 nous avons fait varier le ratio entre EC et EA pour une teneur globale en adjuvant égale à 0,5%.

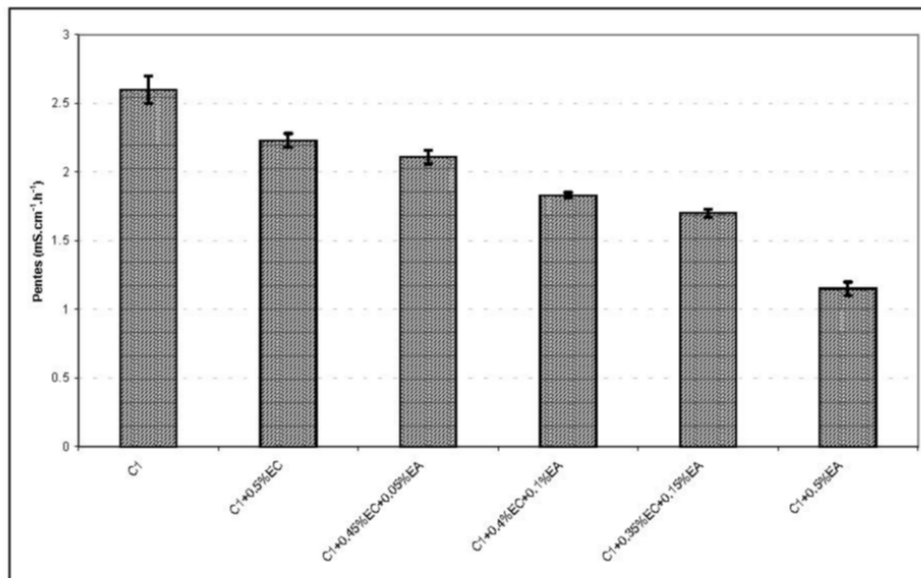


figure 47. Effet de l'augmentation de la concentration de EA dans un mélange EC/EA sur la pente

Il n'y a pas de synergie entre ces 2 produits : le mélange a un pouvoir retardateur qui est toujours intermédiaire entre celui obtenu avec l'éther d'amidon pur et celui obtenu avec EC pur. Plus le mélange présente une grande concentration en EA et plus la pente de la courbe diminue.

La même expérience est réalisée sur un mélange de EC et de AM₂, on n'observe pas non plus de synergie entre ces 2 adjuvants (figure 48). Les courbes correspondant aux formules constituées d'un mélange de ces 2 produits se situent bien entre celles obtenues pour les ciments formulés avec les produits purs. Notons que pour les formules étudiées on est en dessous de la concentration seuil de AM₂ (égale à 0,3%) qui permet le blocage.

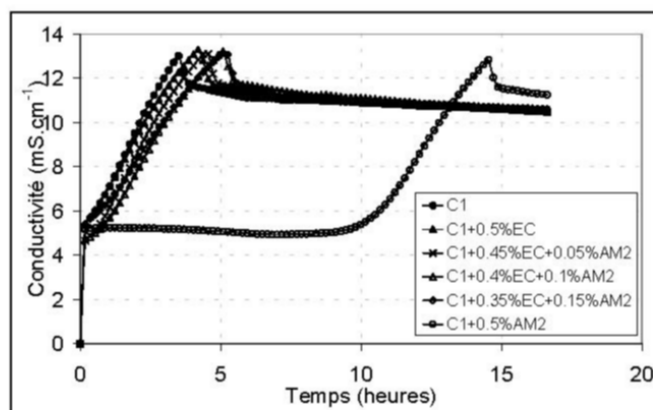


figure 48. Courbe conductimétrique du ciment adjuvanté avec un mélange EC / AM₂

V.1.7 INFLUENCE DE L'APTITUDE A LA DISPERSION DU POLYSACCHARIDE

Les adjuvants AM₂, EA et EC sont solubles dans l'eau à 25°C, cependant la dispersion de AM₂ et de EA est beaucoup plus facile que celle de EC. Ce dernier a tendance à former des agglomérats dans l'eau avant de gélifier comme nous l'avons observé par AFM. Le pouvoir retardateur du polysaccharide introduit pourrait donc provenir d'une dispersion plus rapide de AM₂ et de EA comparée à celle de EC. Nous avons réalisé un essai conductimétrique avec l'éther de cellulose EC que nous avons préalablement dissous à 1g/l et maintenu sous agitation pendant 24 heures. On n'observe pas de différence de comportement sur les courbes conductimétriques. Les pentes des formules "C₁+EC" et "C₁+EC prédissous" sont égales dans les 2 cas à $2,3 \pm 0,1 \text{ mS.cm}^{-1}.\text{h}^{-1}$. La faible aptitude à la dispersion de l'éther de cellulose EC n'est donc pas la raison de son faible pouvoir retardateur.

L'amidon de maïs natif AN est insoluble dans l'eau à 25°C. Par chauffage à 100°C d'une solution de AN à 5g/l pendant des durées croissantes de 10 minutes à 1h20, il est possible de solubiliser partiellement cet adjuvant. On observe sur la figure 49 que cette solubilisation entraîne une diminution de la pente de la courbe conductimétrique. Cet effet est

d'autant plus important que le chauffage est prolongé. La pente de la courbe de AN chauffé pendant 1h20 est égale à celle de "C₁+AM₁". La masse moléculaire de l'amidon natif n'est pas affectée par le chauffage entre 80°C et 100°C (figure 33). Il n'y a pas de changement de la structure moléculaire par le chauffage. La solubilisation entraîne une augmentation du pouvoir retardateur de l'adjuvant.

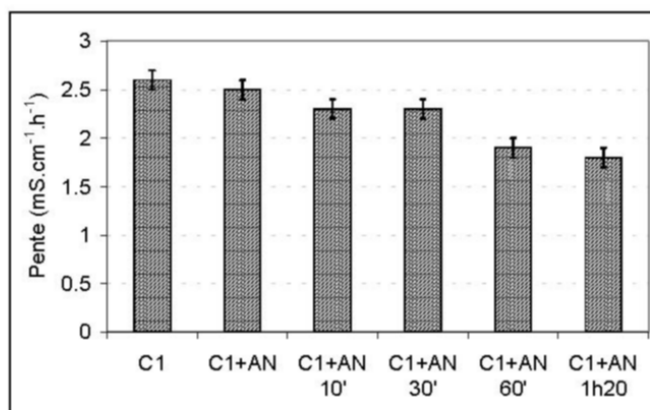


figure 49. Effet de la solubilisation de AN par chauffage (0,5%AN/C₁)

V.1.8 INFLUENCE DE LA NATURE DU CIMENT

Des études ont montré que le pouvoir retardateur des adjuvants dépendait de la nature du ciment utilisé (RAMACHANDRAN *et al.* [80]). Les retardateurs seraient d'autant plus efficaces que la teneur en C₃A du ciment est faible. Nous avons ainsi comparé l'effet de AM₂ sur les ciments C₁ et C₂ dont les compositions sont rapportées au (§IV.1.2 tableau 5). Les courbes conductimétriques obtenues pour ces ciments sans adjuvant sont très différentes (figure 50). La phase de dissolution rapide des constituants se traduit par une conductivité plus faible pour le ciment C₂, ce qui peut être dû à la présence des sulfates moins solubles (K₂SO₄, Na₂SO₄) que le gypse. Le processus d'hydratation du ciment C₂ est également moins rapide que celui du ciment C₁ : la précipitation de la portlandite intervient au bout de respectivement 13,5 ± 0,5 heures pour une suspension de C₂ et 3,5 ± 0,1 heures pour C₁. Les teneurs en C₃A et en C₃S plus élevées pour C₁ comparées à celles de C₂ peuvent expliquer la réactivité plus grande de C₁.

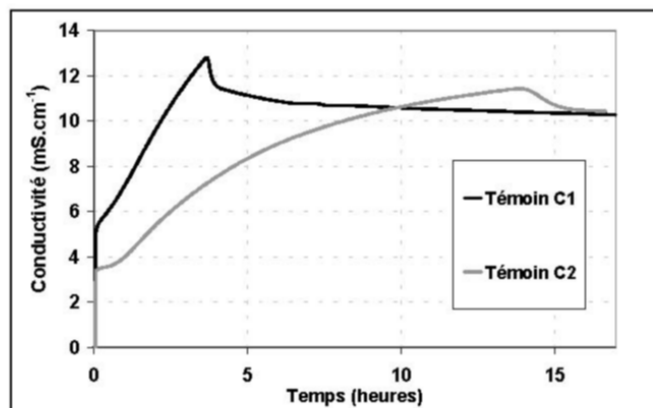


figure 50. Courbe conductimétrique pour les deux ciments d'étude.

L'introduction de AM_2 sur le ciment C_2 provoque le même phénomène de palier que celui observé sur le ciment C_1 (figure 51). La durée de ce palier n'est pas affectée par la nature du ciment utilisé. Ceci n'est pas en accord avec les résultats de RAMACHANDRAN *et al.* [80]. Celui-ci a montré que la teneur en adjuvant à introduire est d'autant plus grande que le rapport C_3A/C_3S est grand. Cette technique ne permet pas de mettre en évidence le rôle de la composition du ciment (et du C_3A en particulier) sur le pouvoir retardateur de AM_2 .

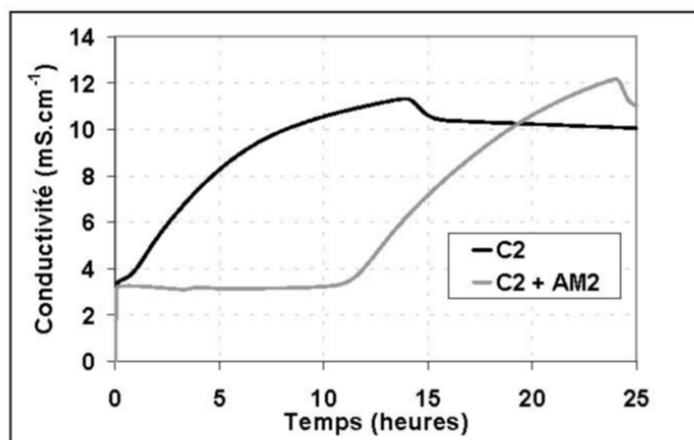


figure 51. Courbe conductimétrique illustrant l'effet de l'amidon modifié AM_2 sur le ciment C_2

V.1.9 CONCLUSIONS DE L'ETUDE CONDUCTIMETRIQUE

Nous avons montré que le retard d'hydratation du ciment est dépendant de la nature du polysaccharide utilisé. Les éthers de cellulose et l'éther d'amidon ralentissent respectivement faiblement et fortement le processus, alors que l'amidon modifié AM₂ le bloque. Les modifications chimiques des éthers de cellulose étudiés n'entraînent pas de variation sur le retard d'hydratation du ciment lorsqu'ils sont introduits à 0,5%, la pente de la courbe conductimétrique restant inchangée. La variation du substituant (alkyl ou hydroxyalkyl) et le degré de substitution du polysaccharide ne semblent pas avoir d'effet très important sur l'hydratation du ciment.

La dextrinification de l'amidon natif en revanche crée un blocage de l'hydratation. Le retard est d'autant plus important que la teneur de polysaccharide par rapport au ciment est grande et que le degré de conversion d'amidon en dextrine est élevé. Pour les dextrines **l'importance du retard est proportionnelle à la fraction soluble**. Les mélanges de polysaccharides n'apportent pas de synergie entre les produits.

V.2 ANALYSE DE LA PHASE INTERSTITIELLE PAR CHROMATOGRAPHIE IONIQUE

Ces expériences permettent de déterminer au niveau de quel ion le polysaccharide agit et complètent ainsi les résultats obtenus par conductimétrie. Les prélèvements effectués au niveau du réacteur sont analysés par chromatographie ionique selon la procédure détaillée dans le §III.2.2 figure 17.

V.2.1 DOSAGE DES IONS SULFATES

La concentration en ions sulfates augmente rapidement au début pour diminuer linéairement ensuite (figure 52). Le maximum de la concentration en sulfate correspond à la sursaturation par rapport à l'ettringite. Sa valeur est d'environ 800 mg/l ce qui est inférieur à la valeur de 1,5 g/l attendue. Cet écart de concentration est sans doute lié au fait que la valeur de 3% de SO₃ dans le ciment tient compte de toutes les espèces (CaSO₄.xH₂O 0<x<2, Na₂SO₄ et K₂SO₄) dont certaines sont moins solubles que le gypse. L'évolution de la concentration en ions sulfates pour les suspensions contenant les molécules modèles de type HEC est similaire à celle de la suspension témoin. On n'observe pas d'effet de la masse moléculaire de HEC sur

la consommation des sulfates. D'autre part, la modification chimique des éthers de cellulose (MHEC et HEC b) n'a pas d'action sur la consommation des sulfates.

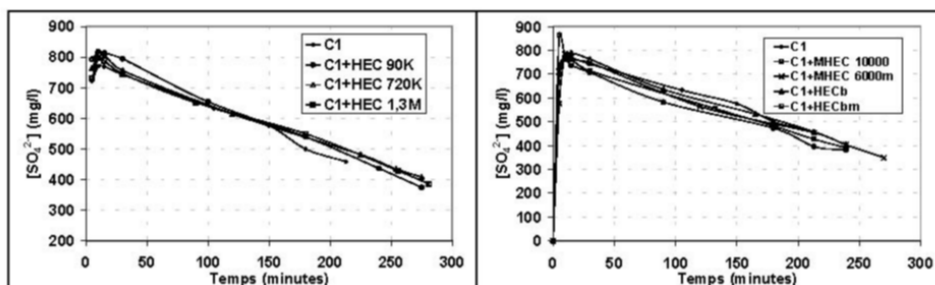


figure 52. Evolution de $[SO_4^{2-}]$ pour les ciments formulés avec des éthers de cellulose.

La même étude est réalisée avec les amidons. La concentration en sulfates décroît à la même vitesse pour la suspension témoin et celle contenant AN, en revanche elle diminue moins rapidement pour les suspensions contenant EA et AM_2 . L'adjuvant AM_2 obtenu par dextrinification de l'amidon natif entraîne un retard important de la consommation des sulfates.

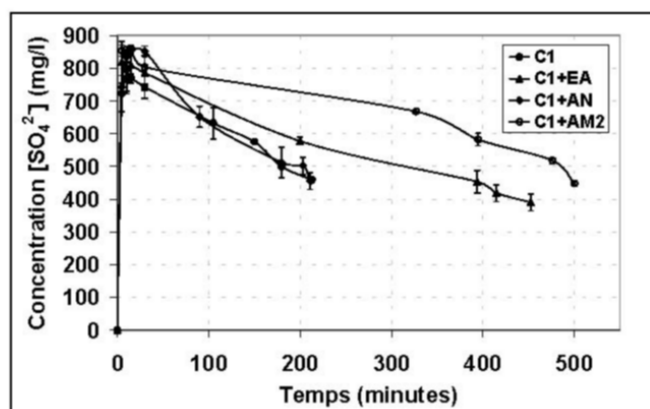


figure 53. Evolution de $[SO_4^{2-}]$ pour les ciments contenant les amidons

La chute de la concentration des sulfates résulte de leur réaction avec l'aluminate tricalcique (C_3A) pour former l'ettringite. Le ralentissement de la consommation des sulfates dans les suspensions contenant EA et AM_2 peut être lié à un ralentissement de la dissolution de C_3A , du gypse, ou à un retard de formation de l'ettringite (figure 54). Le ralentissement de la dissolution du gypse peut être dû à l'adsorption du polymère sur le celui-ci. Aussi nous avons réalisé un suivi conductimétrique de la dissolution du gypse en présence de AM_2 . Pour

cet essai AM₂ est introduit à 16% en masse par rapport au gypse pour conserver un rapport AM₂/gypse identique à celui qui existe dans le ciment adjuvanté. Nous observons que AM₂ n'a pas d'effet significatif sur la dissolution.

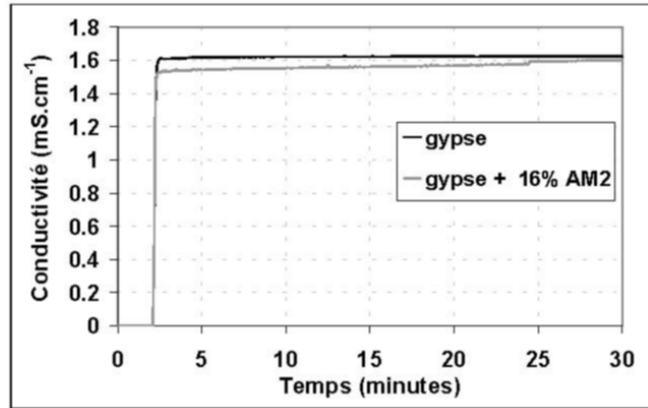


figure 54. Effet de l'amidon modifié AM₂ sur la dissolution du gypse

Le ralentissement de la consommation des sulfates serait donc lié soit à un ralentissement de la dissolution du C₃A, soit à un ralentissement de la croissance de l'ettringite. SELIGMANN *et al.* [88] a montré que le C₃A anhydre adsorbait facilement les adjuvants et privilégie ainsi la première hypothèse.

V.2.2 DOSAGE DES IONS CALCIUM

L'évolution de la concentration en calcium des suspensions de ciment ressemble à l'allure des courbes conductimétriques (figure 55). Il y a tout d'abord une augmentation très rapide de la concentration puis une augmentation plus modérée qui résulte d'une vitesse de dissolution des phases anhydres supérieure à la vitesse de précipitation des hydrates calciques. Pour les suspensions avec les éthers de cellulose (MHEC 10000, MHEC 6000m, et HECb) l'évolution est identique à celle du ciment témoin. La chute de la concentration intervenant après la sursaturation par rapport à la portlandite est également légèrement retardée avec ces adjuvants.

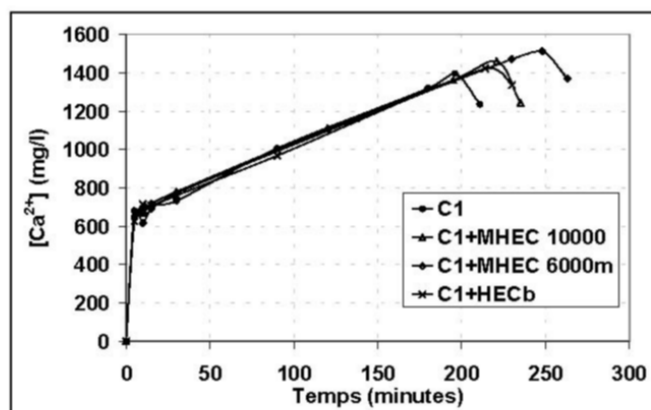


figure 55. Evolution de $[Ca^{2+}]$ pour les ciments contenant les éthers de cellulose

En revanche, l'augmentation de la concentration en calcium est ralentie pour la suspension formulée avec EA et bloquée pour celle formulée avec AM₂ (figure 56). Ici aussi, la dextrinification de AN exerce un rôle important. L'évolution de la concentration en calcium se corrèle donc parfaitement aux courbes conductimétriques.

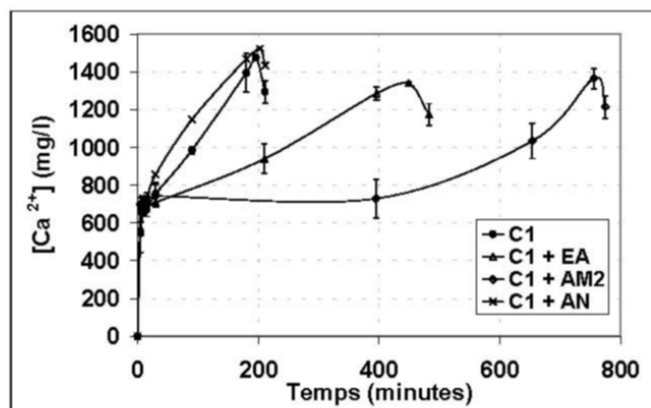


figure 56. Evolution de $[Ca^{2+}]$ pour les ciments contenant les amidons

V.2.3 COMPARAISON DE LA METHODE DE DOSAGE DES IONS CALCIUM

Les travaux de THOMAS *et al.* [101] et LUKE *et al.* [58] ont porté sur l'interaction du ciment avec des molécules modèles telles que les monosaccharides ou les "sucres acides". L'hypothèse de la complexation du calcium par des molécules organiques a été avancée. Le sucrose est considéré comme l'un des retardateurs les plus efficaces, le retard étant attribué à son pouvoir complexant vis-à-vis du calcium d'après WANG *et al.* [107] et LUDWIG *et al.*

[56] [57]. La courbe conductimétrique d'une suspension de ciment est fortement dépendante de l'évolution de la concentration du calcium. Pour une teneur de 0,5% de sucrose la pente diminue de 2,6 à $1 \text{ mS.cm}^{-1}.\text{h}^{-1}$ (figure 57). Pour une concentration de 1%, on constate qu'il se forme un palier comme pour la formule " C_1+AM_2 ". Cependant il ne se forme qu'au bout de 6 heures au lieu de se former instantanément. Ce palier pourrait avoir pour origine la complexation du calcium même si YOUNG [114] a montré que la complexation avait un effet secondaire dans le mécanisme de retard.

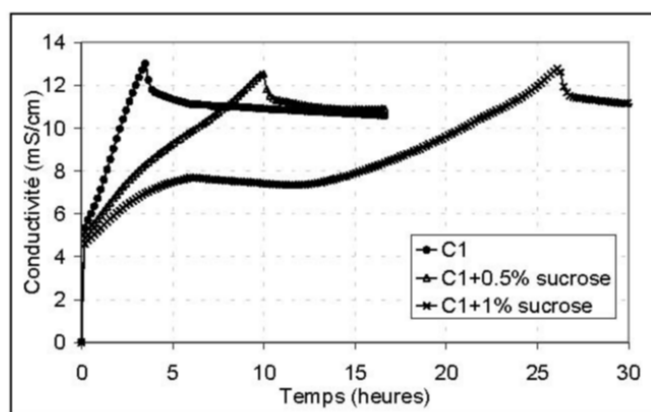


figure 57. Effet du sucrose (molécule complexante du calcium)

Afin de déterminer si la nature de l'interaction entre C_1 et AM_2 est liée à une complexation, nous avons comparé la concentration en calcium par 2 techniques : la chromatographie ionique (CI) et la spectroscopie d'absorption atomique (SAA). Cette dernière permet de doser toutes les espèces de calcium quelle que soit leur forme. Les valeurs obtenues sont globalement les mêmes. Ceci laisse à penser que la complexation du calcium même si elle existe n'est pas le seul phénomène en jeu. Ceci rejoint les résultats de YOUNG [114] qui n'a pas trouvé de corrélation entre les constantes de stabilité des complexes et l'effet retard des adjuvants.

V.2.4 DOSAGE DU SILICIUM

L'augmentation de la concentration en silicates est due à la dissolution des silicates de calcium C_3S et C_2S , celle-ci diminue ensuite jusqu'à n'être plus mesurable, du fait de la germination et de la croissance des CSH. Le milieu exempt de silicium et s'enrichissant en calcium et en hydroxyde va être favorable à la sursaturation par rapport à la portlandite qui va

pouvoir précipiter. La chute de concentration en silicates et donc la germination des CSH intervient au bout de 30 minutes pour toutes les suspensions (figure 58), ce qui laisse penser que les adjuvants ont un effet minoritaire sur la formation des premiers germes. La formule C_1+AM_2 présente un palier, après la première décroissance, pendant lequel la concentration en espèces silicates ne varie pas. Ceci laisse supposer qu'il y a un blocage de la précipitation des CSH ou de la dissolution du C_3S par adsorption sur les sites les plus réactifs. Le polysaccharide aurait donc tendance à se fixer sur les hydrates qui viennent de germer empêchant la croissance des germes ou la dissolution des phases anhydres. Ceci rejoint les travaux de COMPARET *et al.* [24] qui a montré que les adjuvants de type fluidifiant interagissaient avec le ciment pendant la phase de croissance cristalline.

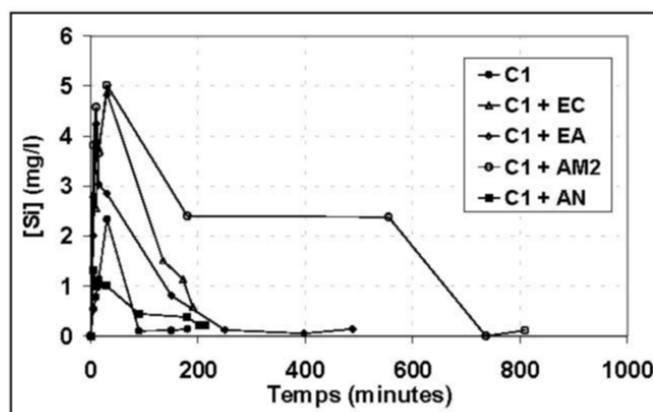


figure 58. Evolution de la concentration en silicates au cours du temps

V.2.5 DOSAGE DES ALUMINATES

Le dosage des ions aluminates n'est pas possible en raison d'une teneur inférieure au seuil de détection de la chromatographie ionique égal à 10 ppb.

V.2.6 CONCLUSIONS DE L'ANALYSE DE LA PHASE INTERSTITIELLE

Cette étude a montré que les éthers de cellulose ont peu d'action sur les concentrations ioniques de la phase interstitielle. En revanche l'éther d'amidon et l'amidon modifié AM_2 ralentissent à la fois la consommation des sulfates et l'augmentation de la concentration en calcium. Le ralentissement de la concentration en sulfates n'est pas lié à une interaction entre le gypse et ces adjuvants mais plutôt à une interaction avec le C_3A ou l'ettringite. Le ralentissement de l'augmentation de la concentration en calcium ne semble pas être lié à une

complexation du calcium par les polysaccharides. Enfin pour tous les adjuvants, la diminution de la concentration en silicates et donc la germination des CSH intervient au même moment, ce qui laisse supposer que ces composés n'agissent pas sur la germination des premiers hydrates. Il est possible que certains adjuvants dont AM₂ agissent sur la croissance cristalline en s'adsorbant sur les premiers hydrates.

V.3 ETUDE DU MECANISME D'ACTION DU POLYSACCHARIDE

V.3.1 EFFET DES POLYSACCHARIDES SUR LA DISSOLUTION DU CIMENT

Les polysaccharides agissent-ils sur la dissolution du ciment, sur la germination ou sur la croissance des hydrates ?

D'après les résultats de l'analyse de la phase interstitielle, la germination des premiers CSH n'est pas perturbée par l'introduction des polysaccharides. Nous avons réalisé le suivi de la dissolution du ciment par conductimétrie avec un rapport E/C égal à 8000. Dans ce milieu très dilué, il n'y a pas de saturation par rapport aux différents hydrates (COMPARET *et al.* [24]). Deux paramètres sont étudiés : tout d'abord la nature du polysaccharide introduit, puis l'effet de l'augmentation de la concentration. Quelle que soit la nature du polysaccharide introduit à 0,5% en masse par rapport au ciment (soit une concentration dans la phase aqueuse de 0,625 ppm), la dissolution du ciment n'est pas affectée.

Dans ces conditions, la concentration en polysaccharide dans l'eau déionisée est très inférieure à la valeur de 250 ppm que nous avons utilisée pour les essais conductimétriques réalisés à E/C égal à 20. Nous avons donc augmenté la concentration en polysaccharide jusqu'à cette valeur, c'est-à-dire 200% en masse de polysaccharide par rapport au ciment (figure 59). Pour cela une quantité de 250 mg de polysaccharide est d'abord introduite dans le réacteur contenant 1l d'eau puis au bout de 2 minutes, une quantité de 125 mg de ciment est ajoutée. Même dans ces conditions de fort excès en polysaccharide par rapport au ciment, la dissolution du ciment n'est pas perturbée de façon significative. L'hypothèse de l'adsorption des polysaccharides sur les grains anhydres ne nous semble donc pas être un phénomène prépondérant pour expliquer le retard d'hydratation. Ceci n'est pas en accord avec les résultats de SELIGMANN *et al.* [88]. Celui-ci a montré que 95% de l'adjuvant était adsorbé par le C₃A en 7 minutes. Cependant nos observations ne sont que globales sur l'ensemble des

phases du ciment et ne permettent pas de faire la distinction entre les différentes phases anhydres.

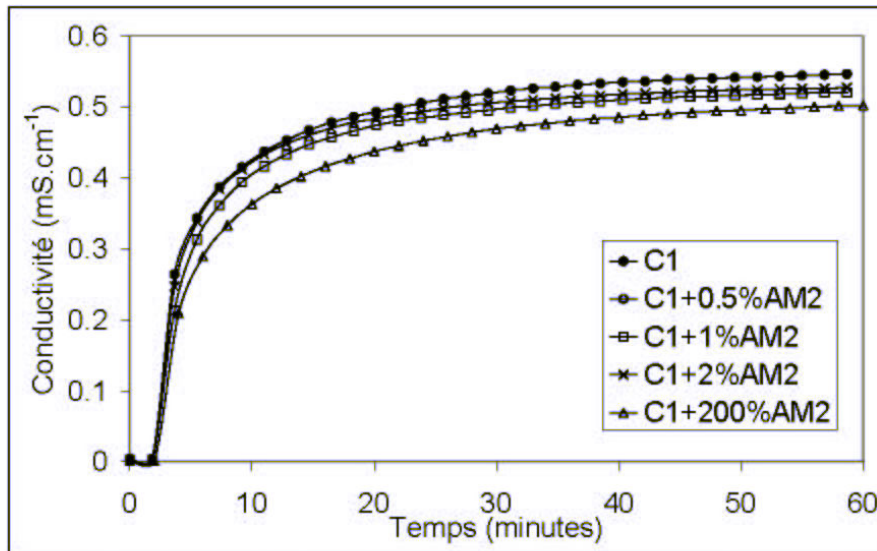


figure 59. Effet de la concentration en polysaccharide sur la dissolution du ciment en milieu très dilué ($E/C=8000$).

V.3.2 INFLUENCE DU MOMENT D'INTRODUCTION DE L'ADJUVANT

Des travaux ont montré que la séquence d'ajout des adjuvants (retardateurs de prise ou réducteurs d'eau) avait une influence sur leur pouvoir retardateur (BRUERE [18]).

Des ajouts retardés de 0,5% d'éther d'amidon allant de 5 à 90 minutes sont effectués sur la suspension de ciment.

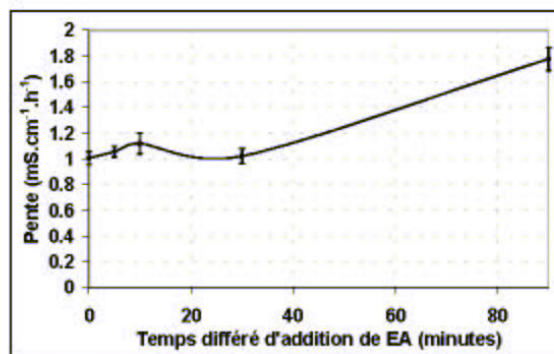


figure 60. Effet du retard d'incorporation de EA sur la pente de la courbe conductimétrique

L'éther d'amidon conserve son pouvoir retardateur optimal jusqu'à des ajouts différés de 30 minutes, au bout de 90 minutes la pente égale à $1,8 \text{ mS.cm}^{-1}.\text{h}^{-1}$ reste nettement inférieure à celle du témoin. Ceci signifie que cet adjuvant agit sur la croissance cristalline même pour des ajouts différés.

Nous avons montré précédemment que lorsque AM_2 est mélangé au ciment à une teneur de 0,5%, l'augmentation de la conductivité est bloquée pendant environ 10 heures (figure 44). Nous avons fait varier le temps d'introduction de ce composé afin de connaître le moment où l'action de cet adjuvant est optimale. Plus l'ajout de AM_2 est retardé et moins il a d'effet sur la courbe conductimétrique (figure 61). Pour un ajout différé de plus de 30 minutes, un léger décrochement intervient mais on n'observe plus de palier comme lors d'un ajout simultané.

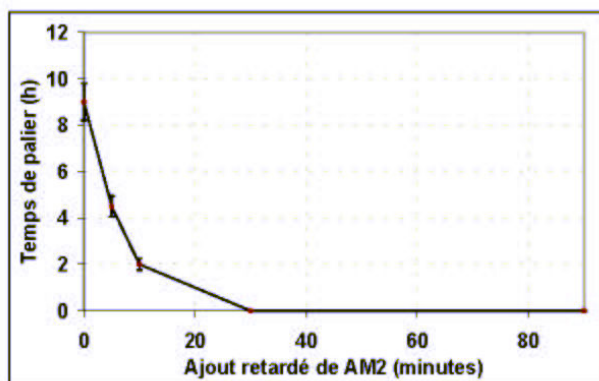


figure 61. Effet du retard d'introduction de AM_2 sur l'allure de la courbe conductimétrique

L'amidon modifié AM_2 semble agir sur la croissance des hydrates. Son action est maximale s'il est introduit simultanément avec le ciment. Ce composé en s'adsorbant sur les grains aurait pour effet de bloquer le processus.

Nous avons réalisé la même expérience pour une concentration de AM_2 égale à 1% par rapport au ciment. On remarque sur la figure 62 que cette augmentation permet de bloquer l'hydratation s'il est introduit au bout de 30 minutes, alors que l'ajout au bout de 90 minutes ne provoque plus qu'un changement de pente caractéristique d'un changement de la cinétique de croissance. Ceci corrobore l'hypothèse où AM_2 bloquerait l'hydratation par recouvrement des hydrates CSH. En effet, plus on diffère l'introduction de AM_2 et plus la réaction d'hydratation a le temps de générer des hydrates. Il y a alors une variation de la surface

adsorbante des CSH. Ceux-ci présents en plus grande quantité et de surface spécifique plus grande que les anhydres vont solliciter une concentration en AM_2 plus grande que lors d'un ajout simultané.

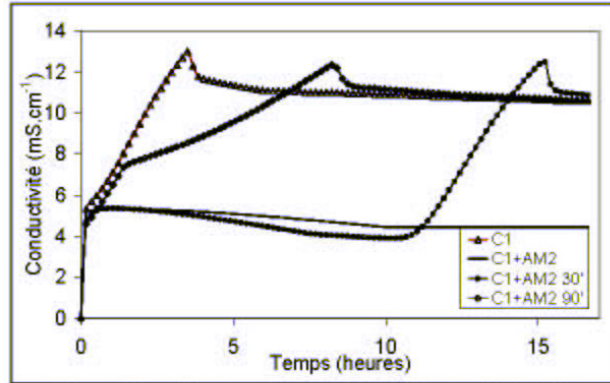


figure 62. Effet du retard d'introduction de 1% de AM_2

V.3.3 EFFET DES ULTRA-SONS SUR LA COURBE CONDUCTIMETRIQUE

Sur la suspension de ciment au bout d'une heure d'hydratation, des ultra-sons sont appliqués par impulsion pendant 2 minutes à une puissance de 8 Watts (BIOBLOCK SCIENTIFIC modèle vibra-cell CV 17). Le bécher contenant la suspension est placé dans un cristallisoir rempli de glace afin de limiter l'échauffement de l'échantillon.

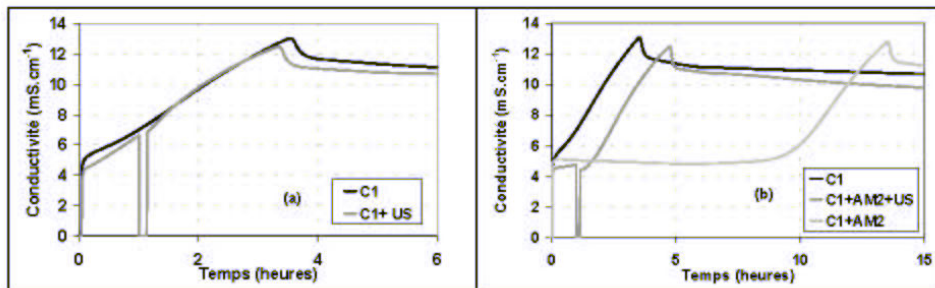


figure 63. Effet des ultra-sons sur les courbes conductimétriques de a) C_1 , b) C_1+AM_2

Sur la suspension de ciment témoin, les ultra-sons n'ont pratiquement pas d'effet sur la cinétique d'hydratation figure 63a. En revanche, l'action des ultra sons sur une suspension de ciment adjuvantée par AM_2 après 1 heure de réaction, interrompt le palier de la courbe conductimétrique. Ce phénomène pourrait être lié à la désorption du polymère. Les ultra sons peuvent accélérer la décomposition de AM_2 , empêchant ainsi une nouvelle adsorption du

polymère. Pour vérifier cette hypothèse il aurait fallu comparer la décomposition du polysaccharide dans la chaux avec et sans ultra-sons.

V.3.4 CONCLUSIONS SUR LES HYPOTHESES DU MECANISME

Les polysaccharides les plus actifs : EA et AM₂ ne semblent pas agir sur la dissolution du ciment ni sur la germination des premiers hydrates. Ils n'interviennent pas de la même manière sur le ciment : AM₂ bloque le processus seulement s'il est introduit avant l'amorce de la croissance cristalline, alors que EA conserve son pouvoir retardateur même pour des ajouts différés et agit sur la croissance. Nous avons donc cerné l'étape de l'hydratation du ciment pendant laquelle les polysaccharides sont actifs. Cependant il subsiste une question : Quel est le paramètre qui détermine le pouvoir retardateur d'un polysaccharide ?

V.4 COMPORTEMENT DES POLYSACCHARIDES EN MILIEU BASIQUE OU CIMENTAIRE

La conformation, le degré de polymérisation et de substitution déterminent le comportement de ces adjuvants dans un milieu basique comme le ciment. Plusieurs propriétés des polysaccharides vont être étudiées comme la solubilité ou la stabilité chimique. Celles-ci peuvent être à l'origine des différences relevées sur l'hydratation du ciment.

V.4.1 RAPPELS DU MECANISME DE DECOMPOSITION DES POLYSACCHARIDES EN MILIEU BASIQUE

Les polysaccharides vont subir des réactions de dégradation du fait de l'alcalinité du milieu cimentaire. Les travaux menés sur la dégradation alcaline des polysaccharides sont regroupés dans la synthèse bibliographique de WHISTLER *et al.* [108] ou de KNILL *et al.* [54]. A des températures inférieures à 170°C, la liaison glycosidique $\beta(1-4)$ de la cellulose est stable en milieu alcalin. Cependant une réduction de la masse moléculaire peut intervenir : la dégradation débute généralement par la terminaison réductrice du polysaccharide puis elle progresse le long de la chaîne. Le mécanisme général est décrit sur la figure 64.

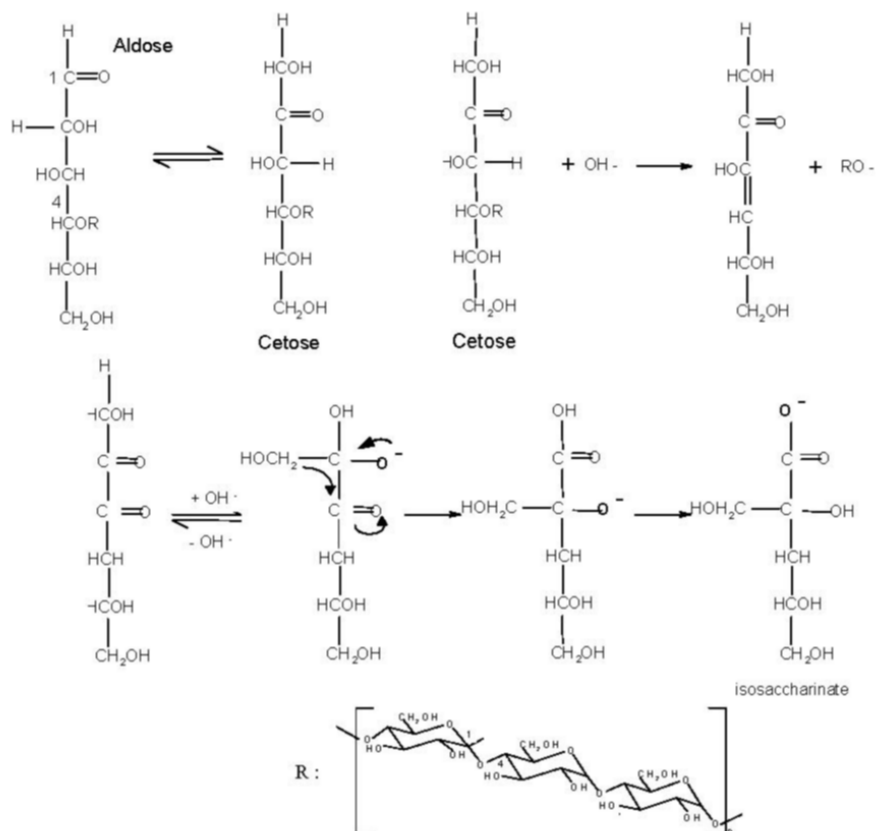


figure 64. Dégradation alcaline d'une chaîne 1-4 glycosidique, R : chaîne polysaccharidique

Le mécanisme se déroule en 3 étapes, il y a d'abord une succession de réarrangements et d'équilibre céto-énoliques pour passer d'une forme aldose sur le carbone 1 à une forme cetose sur le carbone 2. Puis grâce à une β -élimination, la chaîne polymérique notée RO^- et le motif terminal se séparent. Ce dernier en milieu basique et grâce à des réarrangements intramoléculeurs successifs (de type benzylique) forme un ion possédant une fonction carboxylate.

Le mécanisme s'arrête généralement avant que la dégradation du polysaccharide ne soit complète. Il existe plusieurs causes à cet arrêt : une liaison résistante aux alcalins, la formation d'un métagaccharinate ou d'un saccharinate terminal stable. Un exemple d'arrêt du mécanisme de dégradation est représenté sur la figure 65.

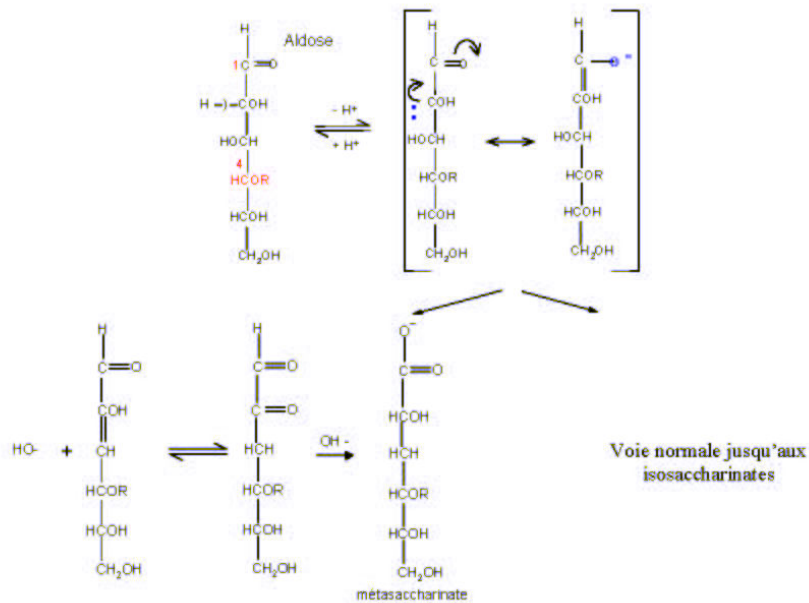


figure 65. Arrêt de la dégradation alcaline du polysaccharide par formation d'un métasaccharinate

La cinétique de formation des cétones et des acides sacchariniques est accélérée pour des pH élevés. Le meilleur catalyseur des réarrangements de type benzylique est la chaux. La nature du cation est importante, un cation bivalent comme le calcium, réagit avec les hydroxyles adjacents et favorise la réaction avec les groupements carbonyles. En général, les carbones C₂ et C₆ sont plus réactifs que le carbone C₃.

Le rapport amylose/amylopectine de l'amidon va également influencer sa labilité alcaline. Celle-ci peut être définie par son "nombre alcalin" qui est une expression empirique des acides produits par l'unité terminale. Ce nombre augmente progressivement lors d'une hydrolyse acide de l'amidon. L'amylose est la fraction de l'amidon la plus instable en milieu alcalin, son produit de dégradation principal est le D-glucoisosaccharinate. La production d'acides carboxyliques est plus faible pour l'amylopectine en raison de sa structure branchée en C₆.

Si l'unité terminale du polysaccharide est substituée sur le carbone 2 ou sur le carbone 3, le mécanisme de dégradation n'a pas lieu. L'étude de la structure des éthers de cellulose et de l'éther d'amidon a montré qu'ils sont vraisemblablement substitués en C₂ ou en C₃, il est

donc possible qu'ils soient stables en milieu alcalin et qu'ils ne subissent pas de décomposition.

V.4.2 CINÉTIQUE DE DISSOLUTION DES ADJUVANTS DANS UN FILTRAT DE CIMENT

La cinétique de dissolution du polysaccharide peut être un élément déterminant sur le pouvoir retardateur. La répartition granulométrique des polysaccharides est déterminée par des mesures dans l'éthanol anhydre (§IV.2.3). La cinétique de dissolution est établie par des mesures réalisées dans un filtrat de ciment. Ce dernier est obtenu par filtration au bout de 3 heures (afin d'atteindre la concentration en chaux maximale) de suspensions (E/C=20) maintenues sous agitation. La cinétique de dissolution sera représentée par l'évolution du diamètre moyen de la fraction non soluble en fonction du temps.

Le diamètre moyen des adjuvants AN, AM₁ et AM₂ est globalement identique et égal à environ 20 µm lorsque les mesures sont réalisées dans l'éthanol anhydre. Dans un filtrat de ciment, les adjuvants AN et AM₁ ont des diamètres moyens qui restent constants au cours du temps et jusqu'à 3 heures de séjour dans le filtrat (figure 66). En revanche le diamètre moyen de AM₂ décroît rapidement. Ceci montre que les adjuvants AN et AM₁ ne se dissolvent pas, alors que AM₂ se dissout. La dextrinification de l'amidon est d'ailleurs une dépolymérisation qui a pour but d'augmenter sa solubilité. Compte tenu des effets très différents de ces produits sur l'hydratation du ciment, la cinétique de dissolution doit être un paramètre influent sur le pouvoir retardateur du polysaccharide.

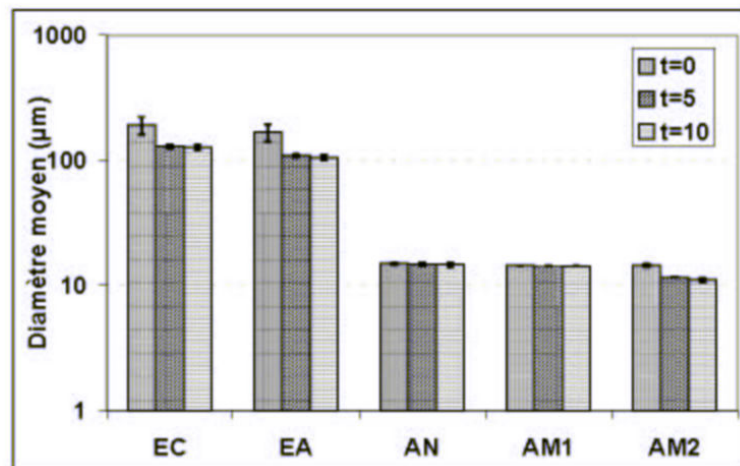


figure 66. Suivi du diamètre moyen des poudres de AN, AM₁, AM₂ dans un filtrat de ciment

Le diamètre moyen des adjuvants EC et EA décroît rapidement également (figure 66), ce qui signifie qu'ils ont tendance à se dissoudre facilement. La substitution de EC permet de le rendre soluble. Or l'éther de cellulose EC a peu d'effet en tant que retardateur d'hydratation du ciment. La vitesse de dissolution du polysaccharide n'est donc pas le seul paramètre influent pour expliquer son action sur le ciment. D'autres paramètres sont susceptibles d'intervenir. La valeur du DS présente des effets antagonistes, en effet une valeur trop élevée va certes faciliter la dissolution mais être un paramètre limitant pour la dégradation alcaline du polysaccharide.

V.4.3 EFFET D'UNE SOLUTION DE CHAUX SUR LES POLYSACCHARIDES

L'aptitude d'un polysaccharide à se dissoudre n'étant pas le seul paramètre influent, nous avons comparé la stabilité alcaline de ces produits. Pour cela, les polysaccharides sont dispersés à 5g/l dans une solution de chaux à 1g/l. Au bout de 3 heures les solutions sont évaporées à sec après neutralisation. Le résidu solide est ensuite analysé par spectrométrie infra-rouge.

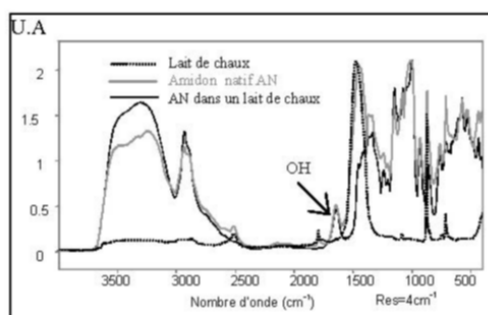


figure 67. Effet de la chaux sur le spectre Infra-Rouge de l'amidon de maïs standard

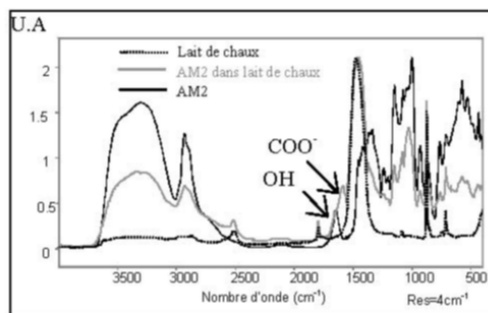


figure 68. Effet de la chaux sur le spectre Infra-Rouge de l'amidon modifié AM₂

La comparaison de la figure 67 et de la figure 68 nous apprend que les polysaccharides AN et AM₂ ne se comportent pas de la même manière dans la chaux. Contrairement à AN, on observe pour AM₂ l'apparition d'une bande à 1590 cm⁻¹ correspondant aux fonctions carboxylates (DEMIATE *et al.* [29]). La présence de cette fonction est révélatrice de la dépolymérisation de l'adjuvant dans le milieu basique (§V.4.1). Les essais menés par conductimétrie ont montré que l'adjuvant AM₂ agissait sur l'hydratation en provoquant un palier sur la courbe conductimétrique, alors que AN n'a pratiquement pas d'action sur l'hydratation. Ceci laisse supposer que la formation de groupements carboxylates a un rôle sur l'hydratation du ciment.

V.4.4 SUIVI DE L'EFFET D'UN FILTRAT DE CIMENT SUR LES POLYSACCHARIDES

Nous avons comparé l'effet du ciment à celui de la chaux sur les polysaccharides. Comme précédemment le filtrat de ciment est obtenu par filtration au bout de 3 heures (temps pour atteindre la saturation en chaux) d'une suspension de rapport E/C égal à 20. Les polysaccharides sont ensuite dispersés à 5g/l dans ces filtrats et concentrés par évaporation du solvant à l'évaporateur rotatif pour des temps de séjour variables de 30 minutes, 3h et 24h. Le résidu solide obtenu est analysé par spectrométrie infra-rouge permettant d'établir un suivi de la décomposition. La figure 69 montre qu'il n'y a pas de formation de carboxylates pour les adjuvants EC et EA quel que soit le temps de séjour dans le filtrat. Ces adjuvants sont solubles dans le filtrat, l'absence de fonctions carboxylates laisse à penser qu'il existe des substituants en C₂ ou C₃ empêchant la dégradation. Le DS compris entre 1,75 et 2 pour EC montre qu'il y a bien substitution au moins sur l'un de ces 2 carbones. Les résultats du chapitre IV obtenus par Py-CPG-SM avaient montré qu'il y avait également une substitution en C₆.

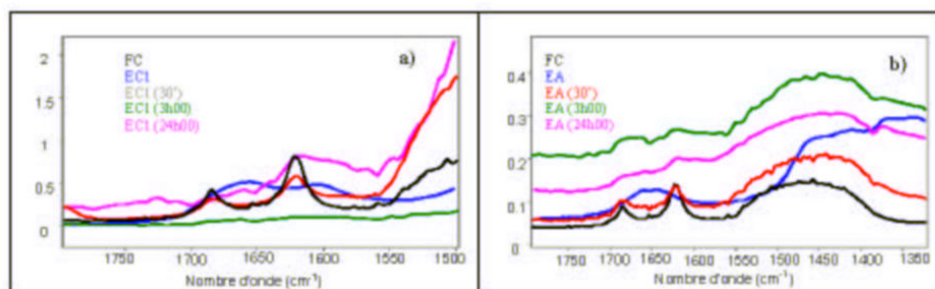


figure 69. Evolution des spectres de a) EC, b) EA dispersés dans un filtrat de ciment

La figure 70 laisse supposer qu'il ne se forme pas de carboxylates pour AN et AM₁. En revanche il s'en forme pour AM₂, d'autant plus que le temps de séjour dans le filtrat de ciment est long. Ceci peut être lié à la différence de solubilité entre AM₁ et AM₂ (figure 71).

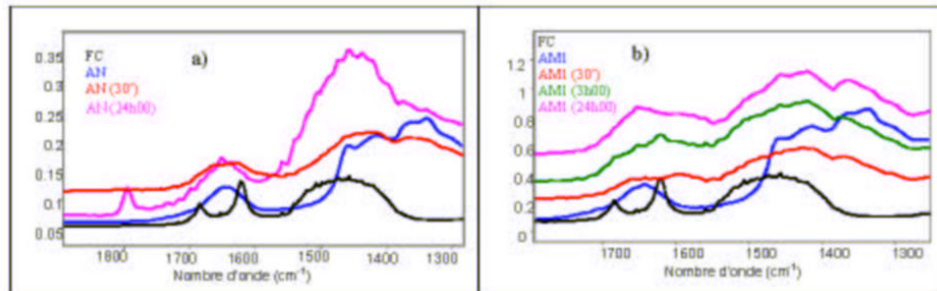


figure 70. Evolution des spectres de a) AN et de b) AM₁ dispersés dans un filtrat de ciment

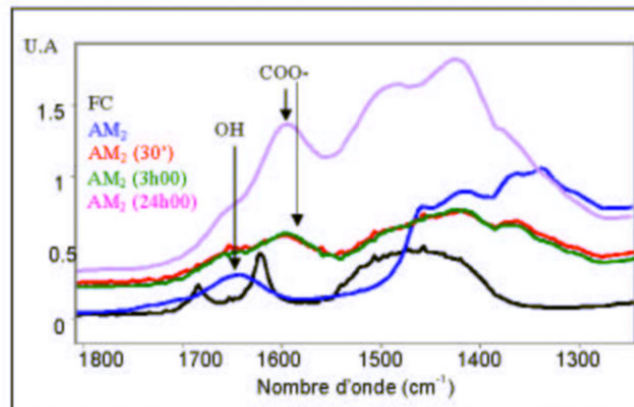


figure 71. Evolution des spectres de AM₂ dispersés dans un filtrat de ciment

Le comportement des polysaccharides dans le ciment est similaire à celui observé dans la chaux.

V.4.5 SUIVI DE LA MASSE MOLECULAIRE DES POLYSACCHARIDES DISPERSÉS DANS LA CHAUX

Après avoir montré l'existence de fragments carboxylates, nous pouvons confirmer la décomposition du polysaccharide par la mise en évidence d'une dépolymérisation. Les polysaccharides sont dispersés à 1g/l pour EC et à 5g/l pour les autres adjuvants, dans une solution de chaux à 1g/l. Le suivi de la masse moléculaire par GPC s'est limité à l'analyse de 3 prélèvements de ces solutions au bout de 3, 6, 24 heures. Les conditions opératoires d'analyse par chromatographie d'exclusion sont détaillées au §III.4.5.

La dispersion des adjuvants EC et EA dans une solution saturée en chaux n'a pas un effet important sur l'allure des chromatogrammes. Les masses moléculaires de ces adjuvants ne varient pas de façon significative en fonction du temps de séjour dans la chaux. Globalement ces 2 polymères sont relativement stables dans ce milieu.

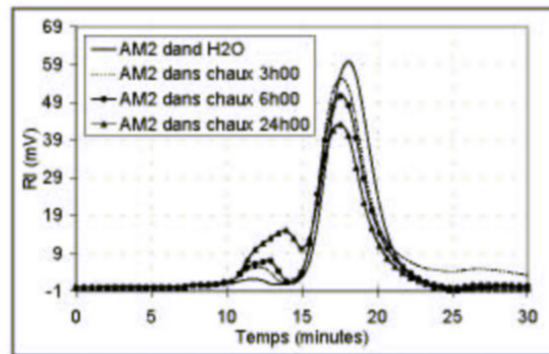


figure 72. Chromatogrammes de AM_2 dispersés dans la chaux

A l'inverse, les chromatogrammes de AM_1 et de AM_2 varient avec le temps de séjour dans la chaux (figure 72). La masse moléculaire de la première population de AM_1 diminue de 5,1 millions Da à 2,8 millions Da et son intensité augmente, celle de la seconde population est stable. L'adjuvant AM_2 présente également 2 populations, la masse moléculaire de la première décroît en 24 heures de 2,8 millions de Da à 600 000 Da. La 2^{ème} population n'évolue pas de façon significative.

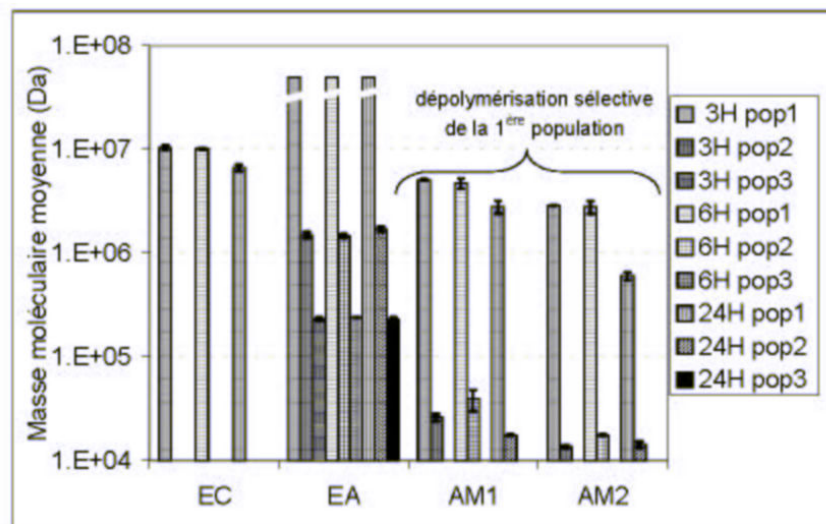


figure 73. Evolution des masses moléculaires des adjuvants dispersés dans la chaux

Cette étude montre bien que les polysaccharides n'ont pas le même comportement en milieu alcalin. Les masses moléculaires de EC et EA restent relativement stables, alors que celles de AM₁ et AM₂ évoluent.

V.4.6 DETERMINATION DES PRODUITS DE DECOMPOSITION DES POLYSACCHARIDES

L'analyse Infra-rouge a montré qu'il se forme des groupements carboxylates pour les dextrines dispersées dans la chaux. Une étude par chromatographie ionique est mise en œuvre afin d'identifier et de doser ces fragments issus de la décomposition alcaline.

La dispersion de AN dans la chaux ne provoque pas de formation d'ions carboxylates (figure 74). Ce résultat n'est pas surprenant car cet adjuvant est insoluble dans l'eau à 25°C. L'analyse des dextrines AM₁ et AM₂ met en évidence l'existence d'ions isosaccharinate, lactate et propionate, les concentrations correspondantes étant 3 fois plus élevées pour AM₂ comparées à celles de AM₁ (figure 74). Ceci est vraisemblablement dû à la différence de solubilité entre ces 2 produits, le produit le moins soluble étant moins sujet à la dégradation alcaline. Celle-ci est très complexe, YANG *et al.* [111] et NIEMELÄ [70] ayant montré que la dégradation du glucose à chaud par l'hydroxyde de calcium pouvait former un mélange regroupant plus de 50 composés. Les pics 3 et 4 demeurent non identifiés, il est toutefois possible que l'un d'eux correspondent au glycolate³⁴.

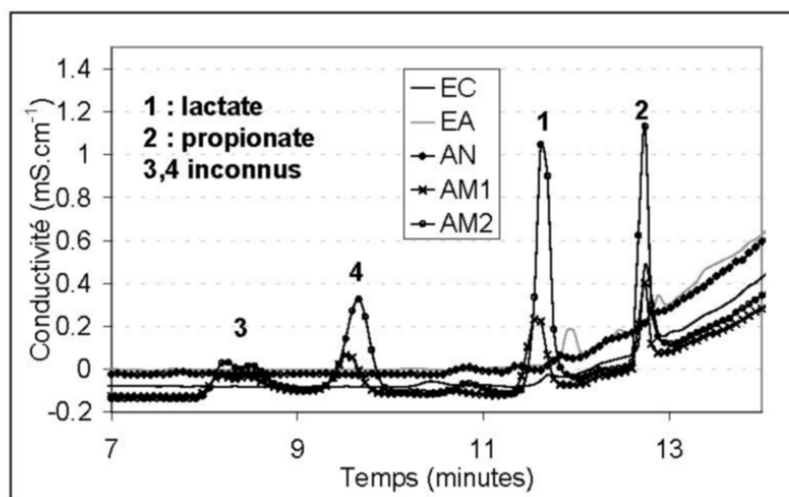


figure 74. Chromatogrammes des produits de décomposition des polysaccharides dans la chaux

tableau 16 Carboxylates formés par attaque à la chaux des polysaccharides

| [C] mg/l | EC24h | EA24h | AN24h | AM ₁ 3h | AM ₁ 24h | AM ₂ 3h | AM ₂ 24h |
|----------------------|-------|-------|-------|--------------------|---------------------|--------------------|---------------------|
| Ca(ISA) ₂ | - | - | - | 1,49 | - | 1,44 | - |
| Lactate | - | - | - | - | 11,7 | - | 34,8 |
| Propionate | - | - | - | - | 9,8 | - | 31,2 |

V.4.7 CONCLUSIONS SUR LE COMPORTEMENT DES POLYSACCHARIDES EN MILIEU ALCALIN

La solubilité des polysaccharides est variable en milieu basique. Elle est favorisée pour la dextrine (AM₂) de masse moléculaire réduite par rapport à l'amidon natif, et pour les composés EC et EA. La solubilité est le premier facteur limitant de la décomposition des adjuvants en milieu basique, les polysaccharides peu solubles étant stables (cas de AN et AM₁). Le deuxième facteur limitant est le degré de substitution : un fort DS stabilise l'adjuvant. Le comportement de ces adjuvants en milieu basique est un facteur important à prendre en compte ; plusieurs travaux ayant montré que les produits de dégradation sont de meilleurs retardateurs que les sucres. Le gluconate de sodium par exemple est un retardateur plus efficace que le glucose.

V.5 DETERMINATION DE LA FONCTION ACTIVE

V.5.1 EFFET DE L'ISOSACCHARINATE : PRODUIT DE DEGRADATION DE LA CELLULOSE

GLAUS *et al.* [43] a montré que le principal produit de dégradation de la cellulose, dans un milieu alcalin riche en calcium, est l'acide isosaccharinique³³ (ISA). Nous avons reproduit la synthèse de ISA en faisant réagir la chaux sur le lactose pendant 3 jours et en procédant à plusieurs étapes de lavage selon le protocole de VERCAMMEN *et al.* [104]. Cet auteur a montré que ce composé complexait le calcium sous la forme Ca(ISA)₂. Nous avons réalisé un essai conductimétrique avec ce composé (figure 75). Cette molécule introduite à 0,5 et 1% par rapport au ciment ralentit l'hydratation : les pentes sont respectivement égales à 1,43 et 0,93 mS.cm⁻¹.h⁻¹. Pour une concentration de 1%, un palier commence à se former, la présence de groupements carboxylates semble bien avoir un rôle important sur l'hydratation.

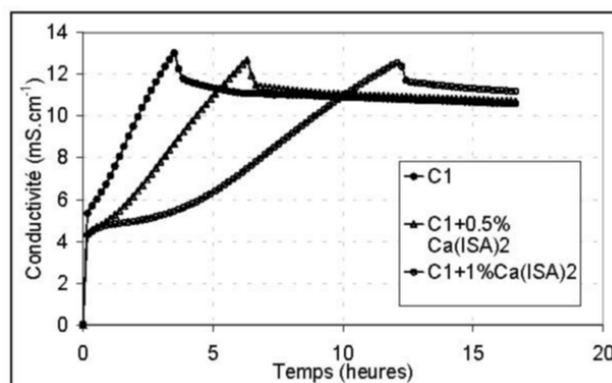


figure 75. Effet du Ca(ISA)_2 sur la courbe conductimétrique

V.5.2 ETUDE AVEC DES MOLECULES MODELES

L'augmentation de la concentration en glucose de 0,5 à 1% diminue la pente de la courbe de $1,80 \pm 0,05$ à $0,90 \pm 0,10 \text{ mS.cm}^{-1}.\text{h}^{-1}$, toutefois on ne constate pas de blocage de la courbe (figure 76). Le gluconate de sodium en revanche crée un palier pendant 26 heures. La fonction carboxylate sur le carbone 1 qui est la seule différence fonctionnelle entre le glucose et le gluconate a donc un rôle important dans le mécanisme de retard. Ceci rejoint l'hypothèse de TAPLIN *et al.* [99], qui avance que la fonction chimique en jeu dans le mécanisme de retard est la fonction α hydroxy acide. L'effet observé avec le gluconate de sodium est similaire à celui provoqué par AM_2 . La fonction carboxylate du gluconate possède un faible pouvoir complexant.

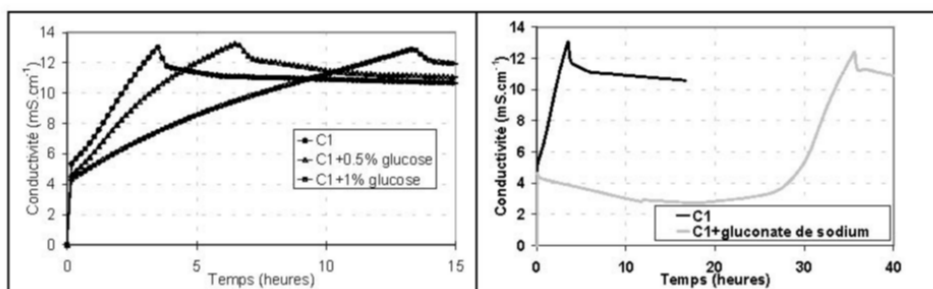


figure 76. Effet du glucose et du gluconate de sodium sur les courbes conductimétriques

V.5.3 EFFET DE LA REDUCTION DE AM_2 SUR L'HYDRATATION DU CIMENT

Le but de cet essai est de déterminer la fonction active responsable du retard d'hydratation du ciment formulé avec AM_2 . Est-ce la masse moléculaire faible de AM_2 ou les

fragments carboxylates résultant d'une dégradation alcaline qui créent la singularité de cet adjuvant? Afin de répondre à cette question, nous avons envisagé de bloquer la dégradation alcaline. Ceci peut être réalisé en réduisant la fonction aldéhydique terminale du polysaccharide : la dépolymérisation et la formation de molécules possédant des fonctions carboxylates n'aura alors pas lieu (figure 77). La réduction des polysaccharides par le borohydrure de sodium NaBH_4 est détaillée par PAINTER [76]. Celle-ci est d'autant plus rapide que la concentration en NaBH_4 est élevée. Sur une solution à 2,5g/l en AM_2 , on ajoute NaBH_4 à 5%. Le milieu est agité pendant 4 heures, puis neutralisé par H_2SO_4 1M. Un prélèvement de 500 μl de cette solution est introduit dans la phase liquide pour réaliser un essai conductimétrique. Ainsi les conditions sont équivalentes à celles utilisées sans NaBH_4 .

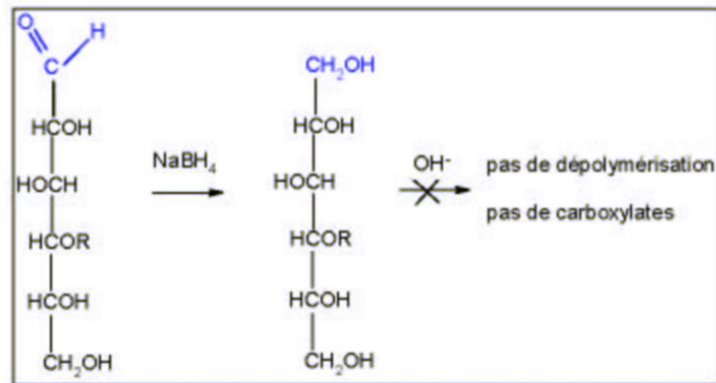


figure 77. Réduction des polysaccharides par NaBH_4 , R : Chaîne polymérique

La courbe conductimétrique du ciment contenant "AM₂ réduit" est intermédiaire entre la courbe du témoin C₁ et celle de "C₁+AM₂" (figure 78). La suspension de C₁ présente une pente de 2,6 mS.cm⁻¹.h⁻¹ et celle de "C₁+AM₂ réduit" de 2,1 mS.cm⁻¹.h⁻¹. En revanche sur cette dernière, il n'y a pas de palier et donc pas de blocage du processus. Il semble donc que la dépolymérisation des polymères et la formation de molécules possédant des fonctions carboxylates soit un facteur prépondérant sur le pouvoir retardateur de AM₂.

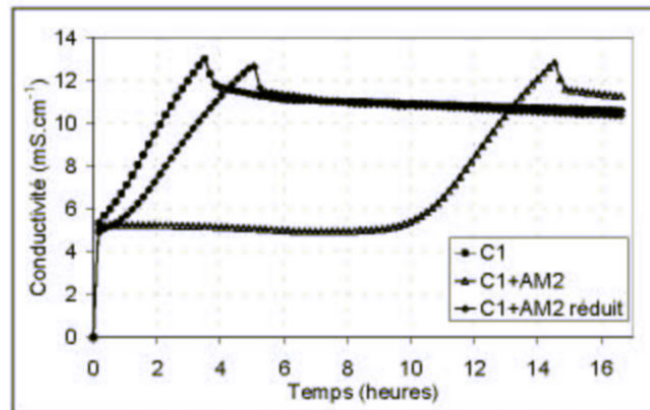


figure 78. Effet de AM₂ réduit sur la courbe conductimétrique

V.6 DETERMINATION DE LA QUANTITE DE POLYSACCHARIDE RESIDUEL

Le but de ces analyses est de déterminer la quantité de polysaccharide "consommée" par le ciment. Les polysaccharides sont introduits à 1g/l soit dans le filtrat d'une suspension de ciment (E/C=5) soit directement dans la suspension. Dans les deux cas la filtration a lieu au bout de 2h30 de réaction, une étape de centrifugation à 10 000 rpm est ensuite réalisée pendant 30 minutes avant d'effectuer une dialyse pendant une nuit sur des membranes (SPECTRAPOR 6 de seuil de coupure égal à 1000 Da) dans un litre d'eau déionisée. Le dosage du polysaccharide est ensuite réalisé par GPC. Le schéma de la préparation des échantillons est représenté sur la figure 79.

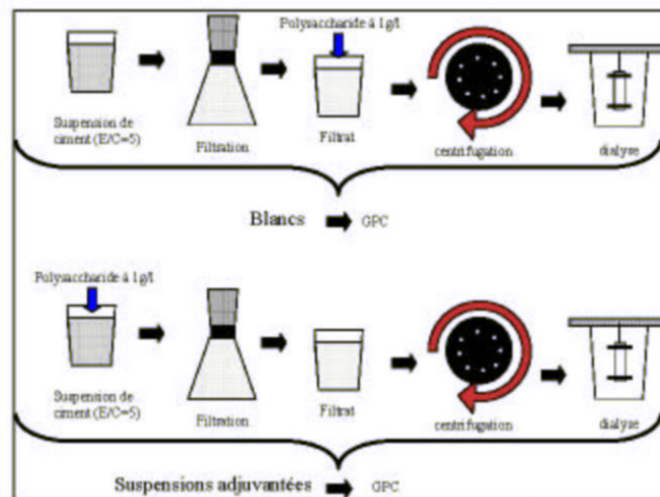


figure 79. Préparation des échantillons pour la quantification du polysaccharide résiduel

Pour réaliser les échantillons servant de référence, les polysaccharides sont introduits à une concentration de 1g/l dans un filtrat de ciment (FC) au lieu d'être dispersés dans l'eau déionisée. Une perte non négligeable de composé (environ 30%) peut survenir du fait de la dialyse. Les échantillons de référence subissent donc les mêmes étapes de préparation que les suspensions adjuvantes. On peut alors s'affranchir de cette perte. Le rétentat de dialyse est ensuite analysé par GPC.

Des suspensions de ciment contenant les adjuvants EC, EA, AM₁ ou AM₂ à une concentration de 1g/l sont préparées suivant la figure 79. La quantité de polysaccharide résiduel %P sera exprimée selon l'équation :

$$\%P = \frac{A_{SC}}{A_{FC}} \times 100$$

A_{SC} représente l'aire proportionnelle à la quantité de polysaccharide présent dans la suspension de ciment, A_{FC} est l'aire correspondant au polysaccharide présent dans le filtrat de ciment (figure 80).

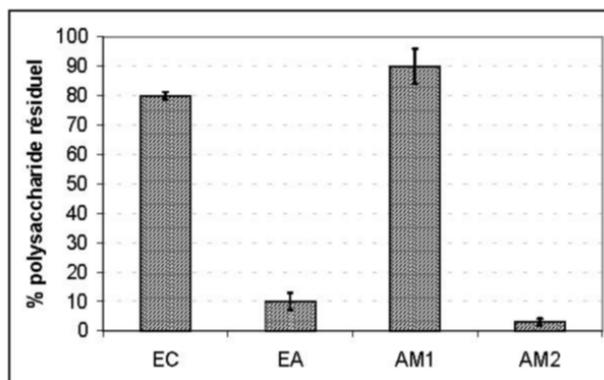


figure 80. Quantité de polysaccharide résiduel dans une suspension de ciment

Une grande quantité des adjuvants EC et AM₁ est présente dans ces suspensions indiquant une faible interaction entre ces composés et le ciment. En revanche une faible quantité des adjuvants EA et AM₂ est détectée. Le composé EA est donc adsorbé par le ciment ou, par ses produits d'hydratation. La faible quantité de AM₂ peut résulter d'une adsorption et/ou d'une décomposition. Ces résultats rejoignent ceux obtenus précédemment : les adjuvants qui présentent le pouvoir retardateur le plus fort sont ceux qui sont le moins

présent dans la phase aqueuse. Ces résultats excluent une interaction de type complexation avec le calcium auquel cas les quantités dosées seraient du même ordre de grandeur dans un filtrat de ciment et dans une suspension de ciment.

V.7 CONCLUSION DE L'ETUDE DE L'INTERACTION EN MILIEU DILUE

L'étude conductimétrique a montré que le pouvoir retardateur de l'adjuvant dépend de la nature du polysaccharide. Les **éthers de cellulose** commerciaux de notre étude sont des retardateurs peu efficaces. Leur pouvoir retardateur ne varie pas quelle que soit la nature du substituant greffé. L'analyse de la phase aqueuse des suspensions de ciment montre qu'ils ne modifient pas de manière significative l'évolution de la concentration des ions.

Le pouvoir retardateur des **dérivés de l'amidon** (EA et AM₂) est exacerbé. Ces composés retardent la consommation des sulfates. Ceci peut être lié à l'adsorption des adjuvants sur le C₃A ou sur ses produits d'hydratation. Le ralentissement ou le blocage de l'augmentation de la concentration du calcium par ces adjuvants n'est pas lié à la complexation du calcium. La diminution de la masse moléculaire de l'amidon lors de la dextrinification favorise la solubilité et augmente ainsi le pouvoir retardateur du composé. Les mélanges constitués d'éther de cellulose et de dérivés de l'amidon ne créent pas de synergie.

L'efficacité du pouvoir retardateur a été corrélée à la quantité de polysaccharide résiduel dans une suspension de ciment. Le pouvoir retardateur est d'autant plus important que la quantité résiduelle est faible (cas de EA et AM₂). Au contraire les adjuvants EC et AM₁ sont présents en quantité importante dans la phase aqueuse traduisant une interaction faible avec le ciment. Indirectement on peut déterminer la quantité adsorbée ou décomposée des adjuvants.

Intéressons nous aux **hypothèses de mécanisme** qui peuvent être avancées à partir de l'étude en milieu dilué. Dans toutes les formules la concentration des silicates décroît au même moment ce qui signifie que les adjuvants **n'interviennent pas sur la germination des premiers CSH**.

La dissolution du ciment ne semble pas être affectée par les adjuvants. La dextrine AM₂ retarde l'hydratation d'autant plus que son introduction est précoce. L'éther d'amidon ralentit l'hydratation aussi bien dans le cas d'un ajout simultané que d'un ajout différé.

Le pouvoir retardateur des dextrines est gouverné par leur comportement en milieu basique. Elles se dépolymérisent et forment des fragments qui possèdent des fonctions carboxylates. Plusieurs facteurs favorisent cette décomposition :

- la solubilité de l'adjuvant,
- l'absence de substituant sur le 2^{ème} et 3^{ème} carbone du cycle,
- une masse moléculaire faible.

Seule la dextrine AM₂ remplit ces conditions. La réduction de AM₂ empêche cette décomposition et entraîne une perte de pouvoir retardateur.

CHAPITRE VI. EFFET DES POLYSACCHARIDES SUR L'HYDRATATION DU CIMENT EN MILIEU CONCENTRE

SCHULZE [85] a montré que le rapport E/C avait un rôle sur les propriétés mécaniques des mortiers. Ainsi la résistance en compression diminue et le retrait augmente quand le rapport E/C augmente. Nous avons réalisé une étude de l'hydratation en milieu concentré à $E/C < 0,5$, cette valeur se rapproche du rapport E/C préconisé pour les enduits. Dans ces conditions nous avons déterminé les teneurs en hydrates formés.

VI.1 DETERMINATION DU TAUX DE GACHAGE DES ECHANTILLONS

Les polysaccharides étant des polymères qui agissent sur la maniabilité, le gâchage peut être réalisé de 2 manières : à maniabilité constante ou à rapport E/C constant. Pour éviter d'avoir des pâtes trop épaisses ou trop fluides nous avons choisi la première méthode (tableau 17). Les essais réalisés à maniabilité constante permettent d'obtenir des résultats plus facilement transposables d'un point de vue industriel. Toutefois cette méthode n'est pas la plus rigoureuse puisque l'on fait varier 2 paramètres : la valeur de E/C et la nature de l'adjuvant.

Globalement la valeur du rapport E/C varie peu par rapport au témoin C_1 pour les formules adjuvantées, à l'exception de celle contenant EA. Cet adjuvant augmentant de façon importante la consistance de la pâte, le rapport E/C est alors plus élevé. Les composés EC et AM_2 permettent de diminuer légèrement la quantité d'eau, ce qui laisse présager des résistances mécaniques supérieures.

tableau 17 *Taux de gâchage des différentes formules*

| Formule | C_1 | $C_1 + 0,5\%$ EC | $C_1 + 0,5\%$ EA | $C_1 + 0,5\%$ AN | $C_1 + 0,5\%$ AM_1 | $C_1 + 0,5\%$ AM_2 |
|---------|-------|---------------------|---------------------|---------------------|-------------------------|-------------------------|
| E/C (%) | 28,2 | 26,5 | 34,2 | 29,5 | 29,5 | 26,7 |

VI.2 DESSICCATION DES PATES DE CIMENT

Pour évaluer la cinétique d'évaporation, nous avons réalisé un essai de dessiccation. Après la gâchée, les pâtes de ciment sont stockées dans une chambre climatique contrôlée en

température et en hygrométrie (20°C, 65% HR). Les échantillons sont pesés périodiquement, la perte de masse va permettre d'établir la quantité d'eau éliminée par évaporation au cours du temps (figure 81). Les pâtes de ciment formulées avec EA et AM₂ présentent une perte de masse après 10 heures d'hydratation supérieure à celle du témoin. Ceci peut provoquer une hydratation incomplète et donc diminuer la durabilité du matériau.

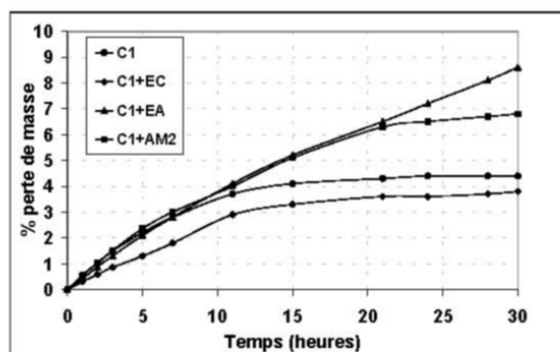


figure 81. Dessiccation des pâtes de ciment à 20°C et 65% HR

Une cinétique d'évaporation trop rapide peut être à l'origine de fissurations des enduits. De plus le phénomène d'évaporation peut entraîner la migration de la chaux, celle-ci étant à l'origine de l'apparition d'efflorescences en surface des parements.

VI.3 SUIVI DE L'HYDRATATION DU CIMENT PAR CALORIMETRIE ISOTHERME

Plusieurs auteurs ont utilisé la calorimétrie pour caractériser le pouvoir retardateur des adjuvants. PREVITE [79] a montré que le pouvoir retardateur d'un saccharide est lié à sa masse moléculaire et à sa stabilité en milieu alcalin. Ainsi le sucrose et le raffinose de masses moléculaires plus élevées que le glucose possèdent un pouvoir retardateur plus fort. Cette tendance est valable pour des **oligomères**, nous avons cherché à savoir si cela est applicable aux **polymères**. D'après BRUERE [19], un adjuvant stable en milieu alcalin sera un faible retardateur, la dégradation alcaline générant des fonctions carbonyles α hydroxylées.

Le suivi de l'hydratation par calorimétrie isotherme permet d'établir le pouvoir retardateur de l'adjuvant en milieu concentré (E/C égal à 0,4). Cette technique présente l'avantage d'assurer un suivi continu de l'hydratation. Nous avons repris la caractérisation de SAUVAT *et al.* [83] qui définit 3 temps sur une courbe calorimétrique : t_1 correspondant à la fin de la période d'induction et au minimum du flux de chaleur, t_2 et t_3 étant les temps du

maximum des 2^{èmes} et 3^{èmes} pics. L'attribution de ces 2 pics est assez controversée (§III.3.1). L'évolution de la quantité de chaleur dégagée est obtenue par cumul des valeurs de flux de chaleur.

VI.3.1 INFLUENCE DE LA NATURE DE L'ADJUVANT

Afin d'évaluer l'effet de la masse moléculaire nous avons effectué des mesures calorimétriques de formules contenant des HEC modèles de masses moléculaires comprises entre 90 000 et 1,310⁶ Da.

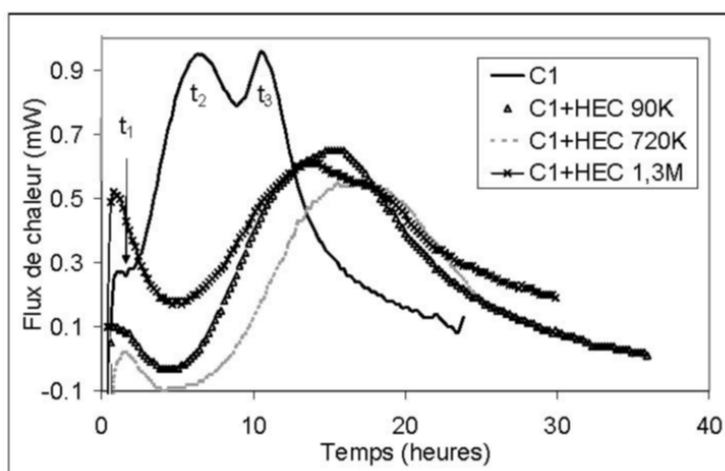


figure 82. Courbe calorimétrique de l'hydratation des ciments contenant les molécules HEC modèles

On constate sur la figure 82 que le pic d'hydratation qui était dédoublé pour le témoin ne forme plus qu'un seul pic pour les ciments adjuvés. Le temps de début de prise défini par t_1 ne varie pas de façon significative quand la masse moléculaire de HEC augmente, **cependant il intervient 3 heures après celui du témoin**. Il apparaît que ces adjuvants possèdent un effet en milieu concentré qu'ils n'avaient pas en milieu dilué (résultats de conductimétrie §V.1.5). L'évolution de la quantité de chaleur dégagée est retardée lorsque les adjuvants HEC sont introduits.

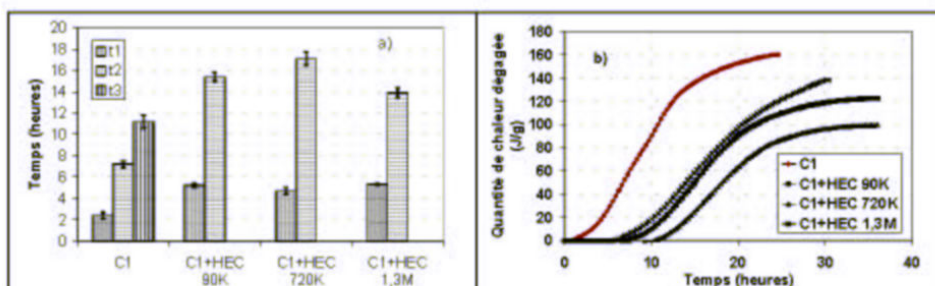


figure 83. Comparaison de l'hydratation des formules "C₁+HEC modèles" : a) temps caractéristiques b) quantité de chaleur dégagée

Les valeurs des temps t_1 , t_2 et t_3 ne varient pas non plus de façon significative lorsque l'on compare les formules avec les éthers de cellulose commerciaux et celles avec les éthers de cellulose modifiés (figure 84). La modification des éthers de cellulose présente donc un rôle secondaire sur l'hydratation du ciment. Ceci rejoint les résultats obtenus par conductimétrie en milieu dilué. On remarque cependant un léger effet de la modification des éthers de cellulose sur la quantité de chaleur dégagée. Celle-ci est différente d'une part entre les formules "C₁+MHEC 10000" et "C₁+MHEC 6000m" et d'autre part entre "C₁+HECb" et "C₁+HECb_m".

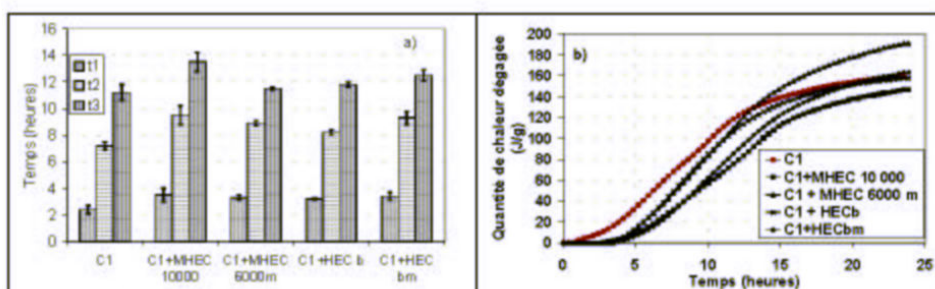


figure 84. Comparaison de l'hydratation des formules "C₁+éthers de cellulose" : a) temps caractéristiques b) quantité de chaleur dégagée

A l'exception des HEC modèles, le pouvoir retardateur des dérivés cellulosiques est faible, tant du point de vue des temps caractéristiques que de la quantité de chaleur dégagée.

Sur la figure 85, on remarque que l'éther d'amidon retarde l'apparition des temps t_1 , t_2 et t_3 . La dextrinification de l'amidon natif va modifier l'action de l'adjuvant sur la cinétique d'hydratation du ciment : les formules contenant les adjuvants AN et AM₁ présentent des courbes relativement proches de celle du témoin, alors que le ciment contenant AM₂ présente une période d'induction qui dure plus longtemps et qui s'achève au bout de 8 heures. Ceci

rejoint les résultats de l'hydratation en milieu dilué où la courbe conductimétrique de "C₁+AM₂" présente un palier de 10 heures environ. On constate également que le pic d'hydratation des formules "C₁+EA" et "C₁+AM₂" est beaucoup moins intense que celui correspondant au témoin. L'évolution de la quantité de chaleur dégagée est ralentie pour "C₁+EA" et retardée pour "C₁+AM₂".

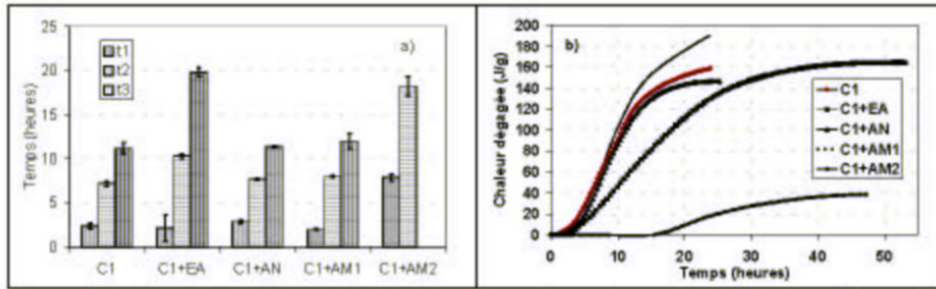


figure 85. Comparaison du pouvoir retardateur des amidons : a) temps caractéristiques b) quantité de chaleur dégagée

VI.3.2 EFFET DE LA TENEUR EN ADJUVANT

Nous avons fait varier la concentration par rapport au ciment des adjuvants EA et AM₂. On remarque sur la figure 86 que l'augmentation de la concentration en AM₂ de 0,1 à 0,5% provoque un retard croissant de l'apparition des temps t₁, t₂, et t₃. Dans le cas de "C₁+AM₂", on retrouve les résultats de RAMACHANDRAN *et al.* [80] qui a montré qu'il existait une relation linéaire entre la durée de la période d'induction et la concentration de la plupart des retardateurs.

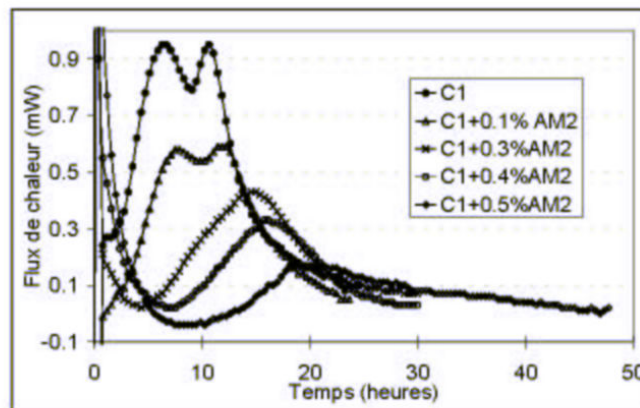


figure 86. Courbes calorimétriques de l'hydratation de "C₁+AM₂" pour une concentration en AM₂ croissante

En revanche, une augmentation de la concentration de EA n'engendre pas de décalage important des temps t_1 , t_2 , et t_3 . On retrouve une évolution conforme aux résultats obtenus par conductimétrie où l'augmentation de la concentration en AM_2 forme progressivement un palier alors que celle de EA diminue la pente sans créer de palier. La quantité de chaleur dégagée au bout de 24 heures est d'autant plus faible que la concentration en adjuvant EA et AM_2 augmente (figure 87).

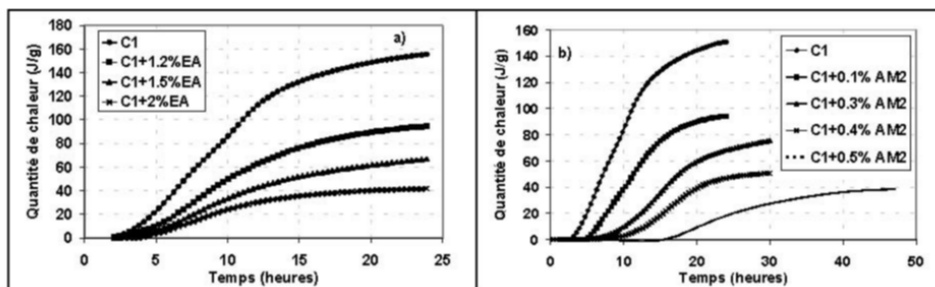


figure 87. Quantité de chaleur dégagée en 24 heures pour des concentrations croissantes en a) EA et b) AM_2

Les adjuvants EA et AM_2 retardent fortement l'hydratation du ciment. Le dégagement de chaleur engendré par la réaction d'hydratation se produit majoritairement sur les 24 premières heures pour C_1 alors qu'il se prolonge bien au-delà pour " C_1+EA " et " C_1+AM_2 ".

Cette étude par microcalorimétrie isotherme a confirmé les résultats obtenus par conductimétrie en milieu dilué. Ainsi les éthers de cellulose **modifiés** dont nous disposons n'entraînent pas de variation significative de la cinétique d'hydratation par rapport aux éthers de cellulose. La quantité de chaleur dégagée en 24 heures diminue sensiblement pour les formules " C_1+EA " et " C_1+AM_2 ". Pour cette dernière, AM_2 inhibe l'hydratation pendant pratiquement 10 heures quel que soit le rapport E/C utilisé. Le pouvoir retardateur des composés "HEC modèles" semble être différent suivant le rapport E/C utilisé (§V.1.5). La dissolution des adjuvants est tributaire de la valeur du rapport E/C, la teneur en polysaccharides étant déterminée par rapport au ciment. Les conditions de travail en milieu dilué et en milieu concentré sont donc complémentaires pour déterminer le pouvoir retardateur d'un adjuvant.

VI.4 DETERMINATION DE LA POROSITE ET DE LA REPARTITION POROSIMETRIQUE

D'après SILVA *et al.* [90], la taille des pores peut être un paramètre déterminant sur les propriétés du matériau à l'état frais et à l'état durci (tableau 18).

tableau 18 *Classification de la taille des pores et propriétés associées.*

| Désignation | Diamètre des pores | Propriétés affectées |
|------------------------------------|--------------------|---|
| Phases hydratées (porosité du gel) | <10 nm | Retrait, fluage |
| Petits capillaires | 10-50 nm | Résistance, perméabilité, fluage, retrait |
| Grands capillaires | 50 nm-1µm | Résistance et perméabilité |
| Grands capillaires et air entraîné | > 1µm | Résistance |

La plupart des travaux dont ceux de OHAMA [75] montrent que le volume poreux total des mortiers tend à diminuer lorsque le rapport polymère/ciment augmente. SILVA [90] a montré au contraire que l'addition de 0,5% ou de 1% de HEC avait pour effet d'augmenter la porosité totale des pâtes de ciment. Pour cet auteur, la distribution porosimétrique d'une pâte de ciment non adjuvantée présente 2 populations : la première est centrée sur 3.9 nm, la deuxième allant de 40 à 75 nm. En présence de HEC, il distingue 2 populations supplémentaires : la première allant de 100 nm à 500 nm, la seconde correspondant à des pores d'une taille supérieure à 100µm. Il explique cette première population supplémentaire, par l'élimination de l'eau lors du séchage, provenant de la rétention du polymère, la seconde est attribuée à un entraînement d'air plus important en présence de polymère.

La porosimétrie au mercure permet de déterminer la porosité et la distribution porosimétrique des échantillons. Les analyses sont menées sur des ciments adjuvantés à 0,5% en masse par rapport au ciment à plusieurs échéances. La figure 88 représente les répartitions porosimétriques des pâtes de ciment hydratées à 1 jour. La distribution d'une pâte de ciment non adjuvantée présente 3 populations identiques à celle de la pâte constituée de "C₁+AM₂". La première est centrée sur 0,015µm, la deuxième sur 0,037µm, la troisième allant de 0,1 à 0,5µm. Le ciment qui contient EC possède également les 2 premières populations, la répartition de la troisième est plus étroite et plus intense allant de 0,06µm à 0,34µm. La distribution de la pâte contenant EA possède 4 populations, les deux premières sont identiques aux autres formules, la troisième et la quatrième allant respectivement de 0,25 à 0,8µm et de 1,5 à 3,6µm. Les populations supérieures à 1µm correspondent à la macroporosité générée par l'entraînement d'air.

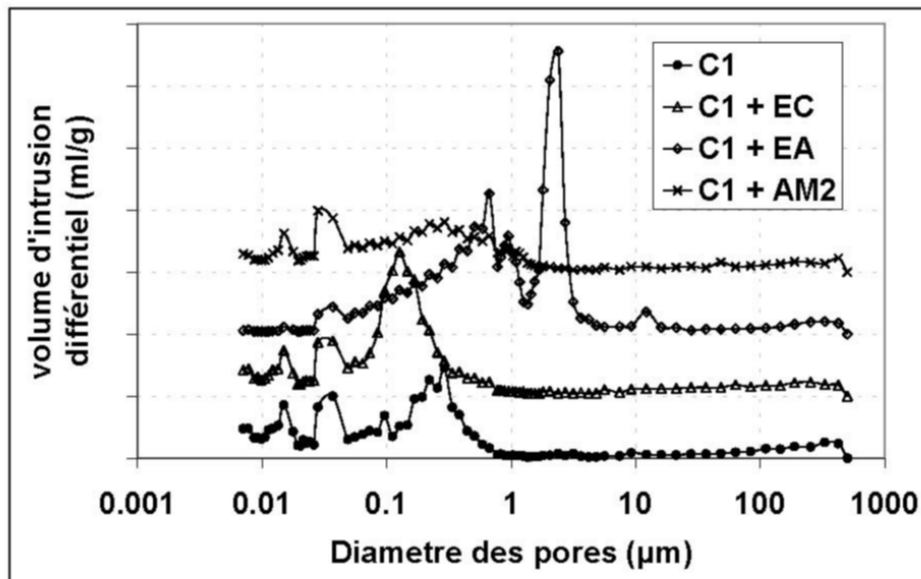


figure 88. Répartition de la porosité à 1 jour d'hydratation

Les observations sur les répartitions poreuses inférieures à 2 jours d'hydratation restent valables à 7 jours et 28 jours. Selon SILVA *et al.* [90], la comparaison des distributions porosimétriques nécessite de prendre quelques précautions, car les polymères peuvent recouvrir la paroi des pores ce qui peut changer l'angle de contact avec le mercure. Ceci peut affecter la valeur du diamètre correspondant à chaque pic, mais pas la position relative des pics et la valeur du volume poreux total.

Le volume poreux total de la pâte de ciment est dépendant de la nature du polysaccharide introduit (figure 89). Au bout d'une journée d'hydratation, le ciment qui contient AM₂ présente le même volume poreux que le témoin. En revanche les pâtes de ciment formulées avec EC et EA présentent des volumes poreux de respectivement 26,2% et 40,5%. Le rapport E/C plus élevé pour le ciment contenant EA (0,34 au lieu de 0,28) peut être la cause d'une augmentation de la porosité de cet échantillon. Pour le ciment contenant EC en revanche l'augmentation du volume poreux est bien imputable à la présence du polysaccharide. Globalement la porosité de nos échantillons diminue quand la durée d'hydratation augmente, ce qui rejoint les résultats de COOK *et al.* [25]. C'est pendant les 2 premiers jours d'hydratation que le volume poreux évolue le plus.

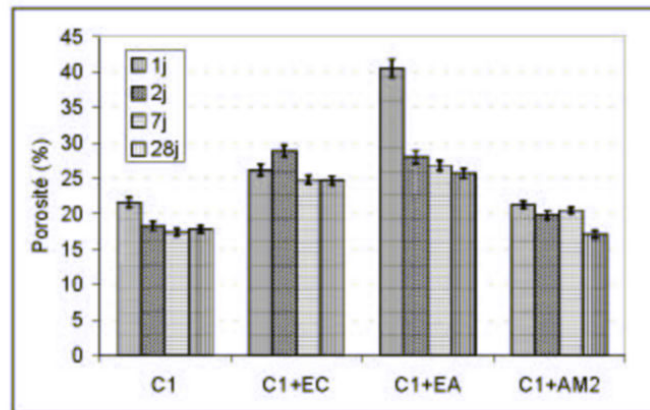


figure 89. Porosité des échantillons déterminée par porosimétrie au mercure

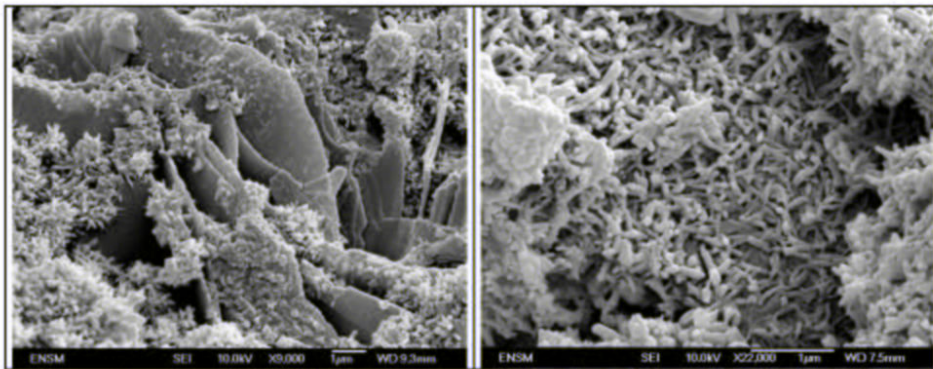
VI.5 MICROSTRUCTURE DU CIMENT HYDRATE

VI.5.1 INFLUENCE DE LA NATURE DU POLYSACCHARIDE

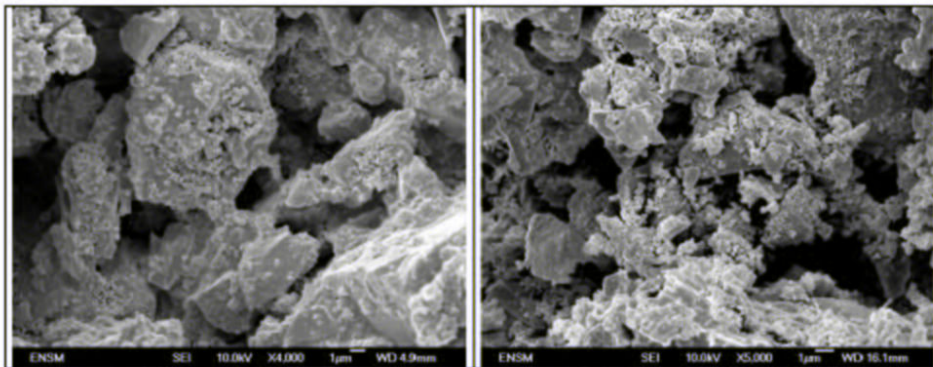
La microstructure des échantillons peut varier pour les pâtes de ciment contenant des polymères. Par exemple SILVA *et al.* [91] a montré que les phases hydratées peuvent être en partie recouvertes par un film polymérique. Nous avons donc voulu savoir si la microstructure des pâtes de ciment était modifiée par l'introduction de polysaccharides. Deux options sont possibles : l'étude peut être réalisée à échéance constante ce qui permet de mettre en évidence principalement le retard d'hydratation, ou à avancement de réaction constant permettant de mettre en évidence plus facilement des différences de morphologie. Nous avons choisi la première façon de procéder en raison d'un manque de données pour déterminer l'avancement de la réaction.

Les observations par MEB sont effectuées sur des fractures d'échantillons massifs. La réaction d'hydratation est stoppée par rinçage à l'éthanol anhydre. Les échantillons sont ensuite stockés dans un dessiccateur sous un vide de 8×10^{-2} Pa.

Pour un ciment témoin hydraté 8 heures, la microstructure fait apparaître un matériau continu constitué d'hydrates pour lequel la portlandite est facilement reconnaissable grâce à sa structure en feuillets au centre de l'image (photo6a). Les petits cristaux de forme aciculaire qui constituent un réseau dense sont des CSH. Pour un ciment adjuvanté avec EC (photo6b), on ne distingue pas de différence importante dans la microstructure, la quantité d'hydrates et en particulier celle des CSH est équivalente à celle d'un ciment témoin.

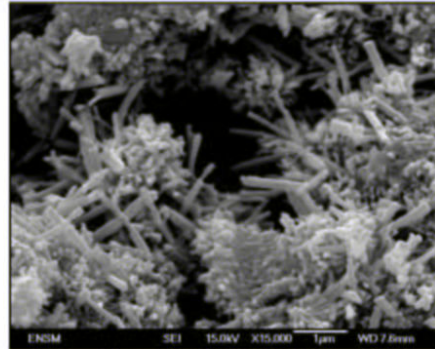
Photo 6a : C₁ hydraté 8 heuresPhoto 6b : C₁+EC hydraté 8 heures

En revanche la microstructure du ciment contenant EA présente moins d'hydrates que celle du témoin, les espaces intergranulaires sont de dimension plus grande et en nombre plus important (photo7a). La structure est constituée de gros cristaux anhydres dont la taille peut atteindre une dizaine de microns. A la surface de ces grains anhydres, on ne distingue pas de CSH de forme aciculaire. La microstructure de la pâte constituée de "C₁ + AM₂" montre également moins d'hydrates que celle du témoin, les cristaux de CSH plus nombreux que dans le cas de "C₁+EA" sont sous forme de paillettes au lieu d'être aciculaires (photo7b). Ces observations vont dans le même sens que celles de MILESTONE [65] qui a montré que les grains de C₃S sont recouverts de CSH en forme de paillettes lors de l'hydratation en présence de 0,1% de glucose, de lignosulfonates, ou de 0,01% de gluconates au lieu d'être de morphologie aciculaire pour un ciment sans adjuvant.

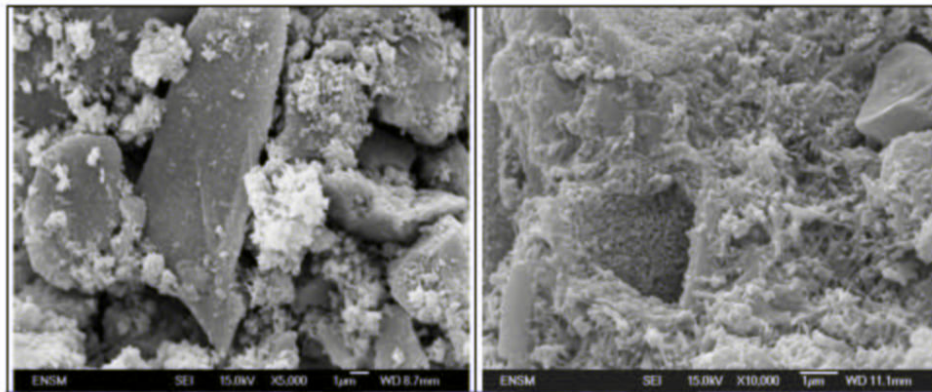
Photo 7a : C₁+EA hydraté 8 heuresPhoto 7b : C₁+AM₂ hydraté 8 heures

VI.5.2 INFLUENCE DE LA DUREE D'HYDRATATION

L'observation du témoin (hydraté 24 heures) montre que la structure est continue et constituée essentiellement d'hydrates. On peut distinguer en plus du réseau dense formé par les CSH, l'apparition d'aiguilles d'ettringite qui vont s'enchevêtrer (photo8). Ce réseau constitué d'hydrates sera à l'origine des résistances mécaniques des pâtes de ciment durcies.

Photo 8 : C₁ hydraté 24 heures

La microstructure de "C₁+EA" à 24 heures d'hydratation fait apparaître une quantité toujours importante de cristaux anhydres ce qui s'explique par le retard d'hydratation (photo9a). Au bout de 24 heures, la microstructure de "C₁+EA" présente moins d'hydrates que celle de C₁ hydraté 8 heures. En revanche la microstructure de "C₁+AM₂" présente plus d'hydrates que "C₁+EA". Il semble donc ici que le pouvoir retardateur de EA et AM₂ soit modifié par rapport aux résultats obtenus par conductimétrie en milieu dilué. Ceci va pouvoir être vérifié par analyse thermique.

Photo 9a : C₁+EA hydraté 24 heuresPhoto 9b : C₁+AM₂ hydraté 24 heures

VI.6 ANALYSE THERMIQUE

L'analyse thermique est une technique classique pour étudier l'effet des adjuvants sur l'hydratation du ciment en milieu concentré. Elle permet la quantification des hydrates formés et du carbonate de calcium. La bibliographie est assez abondante sur l'étude de l'hydratation du ciment en présence d'adjuvant pour des échéances supérieures à 1 jour. Plusieurs travaux ont également porté sur l'hydratation des phases pures durant les 24 premières heures. Le but de notre étude est de déterminer les quantités d'hydrates formés pour les ciments adjuvés avec les polysaccharides d'abord aux jeunes âges (<24h), puis à de plus longues échéances.

VI.6.1 ETUDE SUR LE CIMENT BLANC

VI.6.1.1 Influence de l'atmosphère de séchage

L'atmosphère de séchage peut agir sur les quantités de portlandite et de calcite formées. Pour cela nous avons procédé à 2 essais, l'un avec un séchage d'une pâte de ciment à l'air, l'autre avec un séchage sous balayage d'azote. Les différences obtenues concernant la quantité de portlandite et de calcite sont très faibles. Nous avons toutefois décidé de procéder au séchage des échantillons dans un dessiccateur saturé en eau et sous balayage d'azote, VALLEE [103] ayant montré que la carbonatation était beaucoup plus faible dans ces conditions.

VI.6.1.2 Influence du rapport E/C sur la quantité d'hydrates formés

La valeur du rapport E/C peut influencer les cinétiques de réaction. Comme les gâchées sont effectuées à maniabilité constante, les valeurs de E/C de nos formules varient entre 0,27 et 0,34 selon le polysaccharide introduit. Les différences observées sur les quantités d'hydrates formés pourraient alors être aussi bien imputables aux variations des valeurs de E/C qu'à la présence du polysaccharide. Nous avons donc étudié l'évolution de la formation des hydrates d'un ciment témoin pour les 2 valeurs de E/C égales à 0,27 et 0,34. La figure 90 montre que le rapport E/C a une influence secondaire sur la quantité de portlandite formée du moins lorsque l'on augmente le rapport de 0,27 à 0,34. Les retards d'hydratation observés avec les ciments adjuvés seront donc bien attribuables à la présence des polysaccharides.

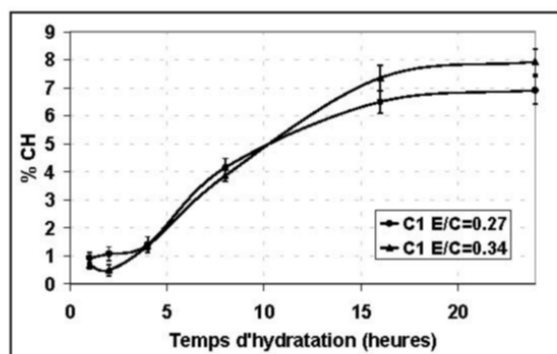


figure 90. Comparaison de la quantité de portlandite pour des rapports E/C différents

VI.6.1.3 Influence de la nature de l'adjuvant

Les échantillons de ciment hydratés avec 0,5% d'adjuvant et stoppés conformément à la méthode détaillée au §III.3.2 sont caractérisés par ATG/DSC. L'évolution des courbes DTG de C_1 et de C_1+EA est représentée sur la figure 91 et la figure 92. Les autres courbes sont disponibles en Annexe 6. Les différences entre l'évolution de la courbe DTG du témoin et celle du ciment contenant EC sont relativement faibles. L'intensité du pic de décomposition de la portlandite (à environ 450°C) est la même pour les 2 formules quel que soit le temps d'hydratation. Le pic de décomposition du gypse (à environ 145°C) n'est plus observable dans les 2 cas à partir de 8 heures d'hydratation. Un épaulement à 170°C apparaît à partir de 16 heures d'hydratation, il correspond vraisemblablement au pic de décomposition du monosulfoaluminate de calcium (MSA).

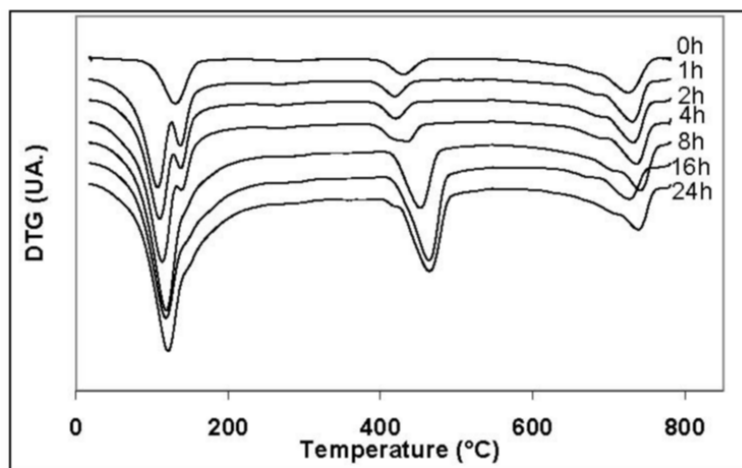


figure 91. Courbes DTG de C_1 de l'anhydre jusqu'à 24 heures d'hydratation

En revanche, l'intensité du pic de décomposition de la portlandite augmente moins rapidement que le ciment témoin pour les ciments contenant AM_2 et EA. La disparition du pic attribué à la décomposition du gypse est également moins rapide dans le cas des ciments adjuvants que dans le cas du ciment témoin.

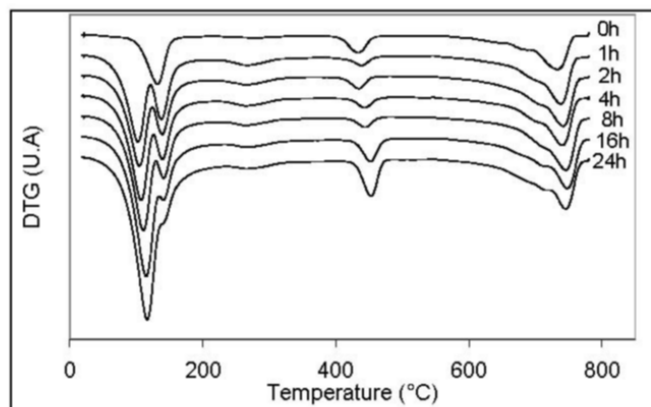


figure 92. Courbes DTG de " C_1+EA " de l'anhydre jusqu'à 24 heures d'hydratation

Sur les courbes DTG de " C_1+EA " et de " C_1+EC ", il apparaît un pic entre 280 et 300°C. D'après certains auteurs dont MONOSI *et al.* [67], ce pic correspond à la décomposition des aluminates de calcium hydratés hexagonaux C_4AH_{13} et C_2AH_8 . MILESTONE [64] a montré (par ATD et DRX) que l'hydratation de C_3A sans gypse et en présence de 0.5% de glucose ou de ses produits d'oxydation aboutit à la stabilisation de la phase hexagonale C_4AH_{13} pendant 7 jours. L'introduction de certains polysaccharides pourrait donc favoriser la formation de ces phases hexagonales.

Les polysaccharides que nous ajoutons se décomposent également à cette température. Nous avons donc utilisé sur " $C_1+1,5\% EA$ " (hydraté 16heures) une technique couplée TG-IRTF qui permet d'analyser par spectroscopie infra-rouge les gaz issus de la décomposition thermique (figure 93). Vers 280°C, on s'aperçoit que les bandes correspondant aux liaisons C-H et CO sont intenses mais que celle de l'eau est inexistante : il n'y a donc pas de décomposition d'hydrates à cette température. Ceci laisse supposer que l'on dégrade bien le polysaccharide et que les adjuvants ne favorisent pas la formation de phases hexagonales.

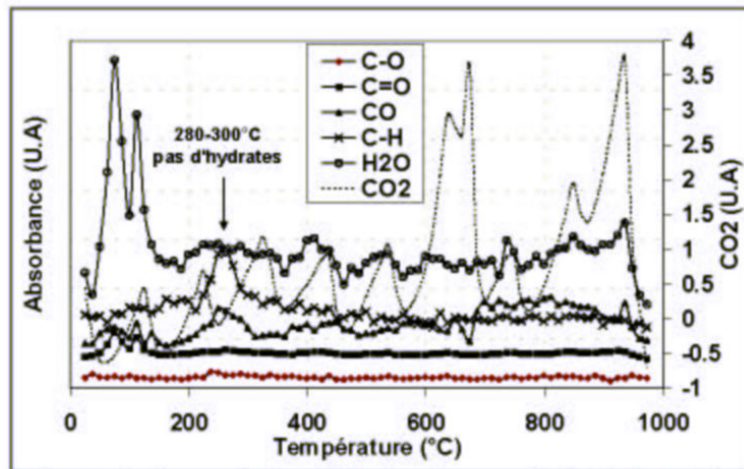


figure 93. Analyse des gaz émis lors de l'analyse thermique de "C₁+1,5%EA" hydraté 16h

VI.6.1.4 Quantification des hydrates formés

Pour réaliser la quantification de l'ettringite et du gypse nous avons effectué un agrandissement de la zone de 20 à 200°C. D'après BENSTED [8] et ODLER *et al.* [73], il est possible, jusqu'à 4 heures d'hydratation, d'attribuer les 2 premiers pics à la décomposition de l'ettringite et du gypse. Au-delà de cette échéance, le pic de décomposition des CSH se superpose à celui de l'ettringite, la quantification des phases respectives devient alors délicate. On ne distingue pas de différence significative dans l'intensité des pics de décomposition du gypse et de l'ettringite entre C₁ et "C₁+EC". Cet adjuvant ne perturbe donc pas de façon importante l'hydratation de la phase C₃A.

En revanche quelle que soit l'échéance, l'intensité du pic de décomposition de l'ettringite est inférieure à C₁ pour "C₁+EA" et équivalente à C₁ pour "C₁+AM₂". L'intensité du pic de décomposition du gypse décroît également moins rapidement que C₁ pour "C₁+EA" et "C₁+AM₂". Ces deux adjuvants modifient de manière significative l'hydratation de la phase C₃A.

Nous avons réalisé une désomation à l'aide du logiciel GRAMS afin de déterminer les quantités respectives en ettringite et en gypse et ainsi confirmer les observations effectuées sur les intensités des pics. Les paramètres de déconvolution sont consignés en Annexe 6. Il est alors possible de déterminer les aires des pics de décomposition de l'ettringite et du gypse, celles-ci étant proportionnelles à la quantité d'hydrates respectifs.

Les résultats de la désommation sont rassemblés sur les figure 94 et 95. Ainsi on remarque que le gypse n'est pas consommé à la même vitesse selon le polysaccharide introduit. Pour le témoin, il est totalement consommé au bout de 16 heures, alors que pour le ciment contenant l'adjuvant EA il subsiste jusqu'à 24 heures d'hydratation. Au bout de 8 heures d'hydratation, la perte de masse n'est plus quantifiable pour "C₁+EC" et "C₁+AN", tandis que celle de "C₁+AM₂" est égale à celle du témoin. Entre 0 et 2 heures, on remarque que seul "C₁+AM₂" présente une perte de masse liée à la décomposition du gypse plus faible que celle du témoin, la perte de masse pour les autres formules étant plus grande. Ceci signifie que la consommation du gypse par rapport au témoin, est accélérée pour "C₁+AM₂" et retardée pour les autres formules.

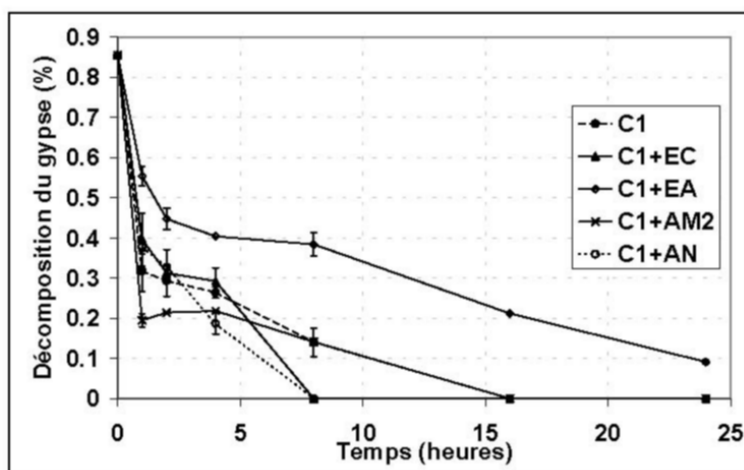


figure 94. Perte de masse attribuée à la décomposition du gypse

La figure 95 confirme les résultats correspondant à la consommation du gypse, on remarque que la perte de masse attribuée à la décomposition de l'ettringite dépend du polysaccharide utilisé. Le témoin présente une perte de masse plus petite que la formule "C₁+AM₂", et plus grande que "C₁+EC", "C₁+EA" et "C₁+AN". La formation de l'ettringite est accélérée par rapport au témoin pour "C₁+AM₂" et retardée pour "C₁+EA". Pour cette dernière formule, on retrouve les résultats de RAMACHANDRAN [81] qui a montré que les adjuvants organiques agissent sur la quantité d'ettringite formée : le sucrose et le raffinose retardant sa formation et non le trehalose.

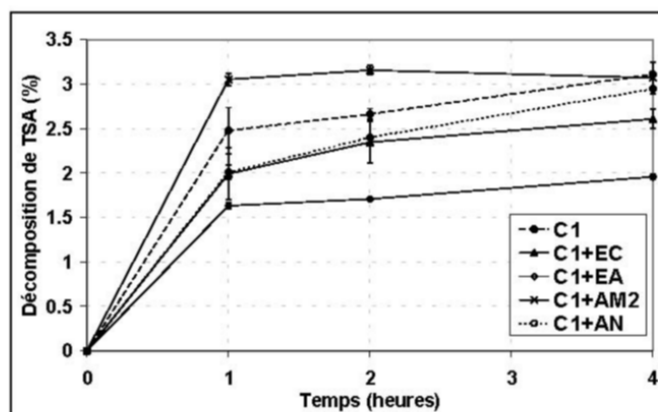


figure 95. Perte de masse liée à la décomposition de l'ettringite

L'hydratation de C_3A (même si cette phase est minoritaire dans le ciment Portland), ou du système " C_3A +gypse", en présence d'adjuvants organiques a été très étudiée en raison de l'influence significative de cette phase sur l'ouvrabilité. D'après MILESTONE [64], le glucose ou les sucres acides ne s'adsorbent pas sur les particules de C_3A anhydres. Il se formerait plutôt un complexe intercouche qui a été caractérisé par l'apparition d'un pic endothermique à $80^\circ C$. Il explique la différence d'action entre les sucres et les sucres acides sur l'hydratation de C_3A par une différence de stabilité de ces molécules en milieu alcalin.

COLLEPARDI *et al.* [23] a étudié l'influence de l'ajout de 0,3% de glucose et de gluconate sur le système " C_3A -gypse" en présence de chaux. Il a montré que dans un tel système, l'ettringite se forme plus lentement. RAMACHANDRAN [81] obtient les mêmes résultats avec du lignosulfonate de calcium. La transformation de TSA en MSA nécessite 3 jours avec l'adjuvant alors qu'en l'absence d'adjuvant la transformation a lieu en 3 heures. Le retard de consommation du gypse pour les formules " C_1+AM_2 " et " C_1+EA " pourrait donc résulter de deux phénomènes : tout d'abord une formation rapide de l'ettringite puis une adsorption des polysaccharides sur celle-ci empêchant sa croissance et ralentissant sa formation.

Nous avons également comparé la quantité de portlandite formée pour les différentes formules. Celle-ci est proche de celle du témoin pour les formules " C_1+AN " et " C_1+EC " (figure 96). En revanche le ciment contenant AM_2 présente un blocage de la formation pendant 8 heures puis retrouve une cinétique de formation équivalente à celle d'un témoin. La formule " C_1+EA " présente un retard de formation qui reste important jusqu'à 24

heures d'hydratation. Les tendances observées en milieu dilué par conductimétrie restent valables en milieu concentré. Ainsi les composés AN et EC agissent très faiblement sur l'hydratation alors que les composés EA et AM2 retardent de manière importante l'hydratation. Le pouvoir retardateur sur la formation de la portlandite en milieu concentré peut alors s'établir dans l'ordre croissant AN<EC<<AM₂<<EA. L'ordre est partiellement inversé par rapport à celui établi en milieu dilué où la précipitation de la portlandite intervient plus tard pour "C₁+AM₂" comparé à "C₁+EA", ceci peut être lié à la vitesse de dissolution de ces composés.

Plusieurs auteurs ont étudié l'hydratation de C₃S en présence d'adjuvants retardateurs de prise. MONOSI *et al.* [68] a montré que le lignosulfonate de sodium bloque complètement l'hydratation de C₃S jusqu'à 14 jours. MILESTONE [65] explique l'effet retard des adjuvants par "l'empoisonnement" des sites de germination. Selon RAMACHANDRAN [81], un pic exothermique à 800°C confirme la présence de complexes intercouches entre le CSH et le lignosulfonate.

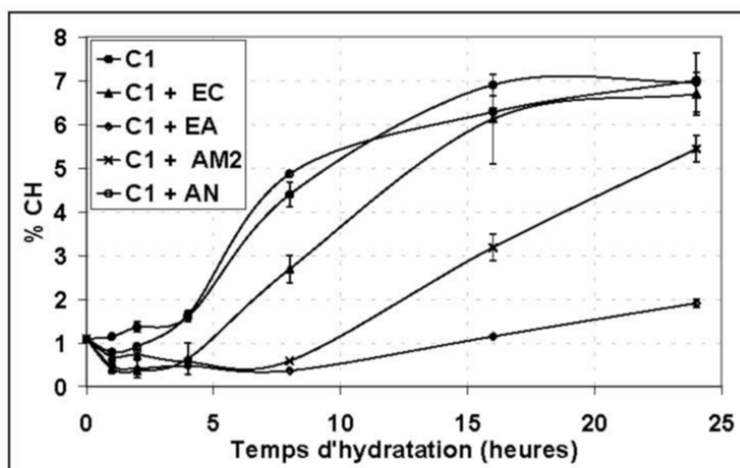


figure 96. Effet des polysaccharides sur la quantité de portlandite formée

SILVA *et al.* [91] a montré qu'il existait une relation entre l'augmentation de la quantité des phases carbonates et la diminution de la quantité de portlandite pour des ciments hydratés en présence du copolymère éthylène/vinyl acétate. Nous avons donc comparé la perte de masse liée à la libération de CO₂ pour chacune des formules (figure 97). La quantité de CO₂ ne varie pas de manière significative par rapport au témoin pour les formules adjuvantées. Contrairement à SILVA, dans le cas de l'adjuvantation par des polysaccharides,

le retard de formation de la portlandite des formules " C_1+AM_2 " et " C_1+EA " ne peut pas être seulement imputable à une formation plus importante de carbonate de calcium.

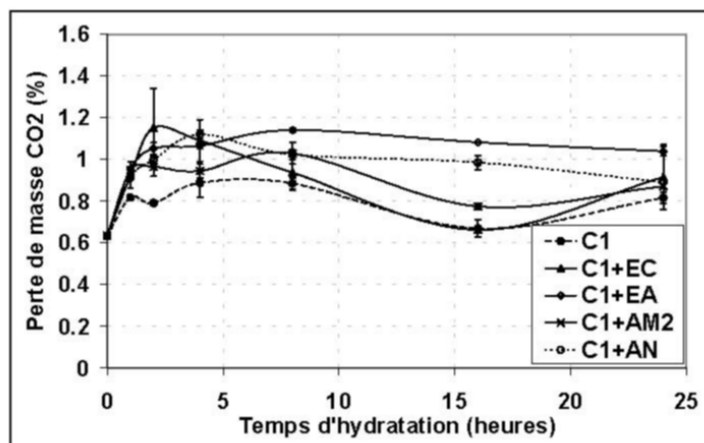


figure 97. Perte de masse liée à la décarbonatation

VI.6.1.5 Effet de la dextrinification de l'amidon natif sur la formation des hydrates

Sur la figure 98, les formules " C_1+AN " et " C_1+AM_1 " présentent une décroissance de la teneur en gypse et une augmentation de la teneur en ettringite qui est équivalente au ciment témoin. On remarque à 8 heures d'hydratation que le gypse est totalement consommé pour ces formules alors qu'il ne l'est pas pour le témoin, ceci traduisant une accélération de la formation d'ettringite entre 2 et 4 heures. La formule " C_1+AM_2 " présente une consommation du gypse et une formation de l'ettringite plus rapide jusqu'à 2 heures d'hydratation, cette dernière étant stabilisée entre 2 et 8 heures. Ces résultats montrent que la dextrinification, en diminuant la masse moléculaire moyenne et en augmentant la fraction soluble de l'amidon, a pour effet de rendre l'adjuvant plus "actif" sur l'hydratation de la phase C_3A .

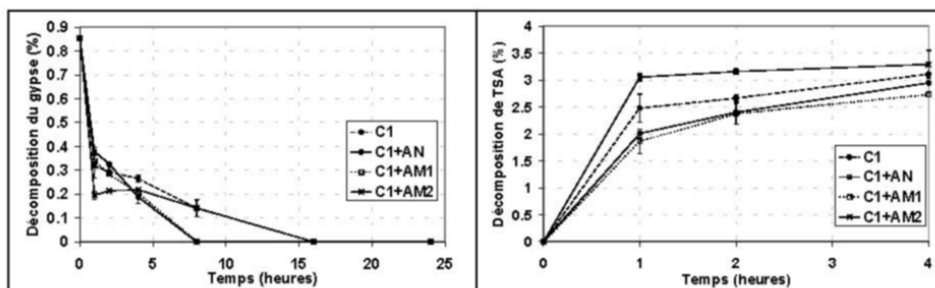


figure 98. Effet de la dextrinification sur la consommation du gypse et la formation d'ettringite

La dextrinification agit également sur la quantité de portlandite formée, celle-ci étant bloquée pendant 8 heures pour "C₁+AM₂", alors qu'elle suit l'évolution du témoin pour les formules "C₁+AN" et "C₁+AM₁" (figure 99). Compte tenu de la faible différence entre AM₁ et AM₂ sur le plan de la masse moléculaire moyenne (11 000 Da et 9000 Da respectivement), c'est la fraction soluble de l'adjuvant qui est l'élément prépondérant sur le pouvoir retardateur des dextrines (la fraction soluble de AM₁ étant comprise entre 5 et 35%, celle de AM₂ est supérieure à 98%).

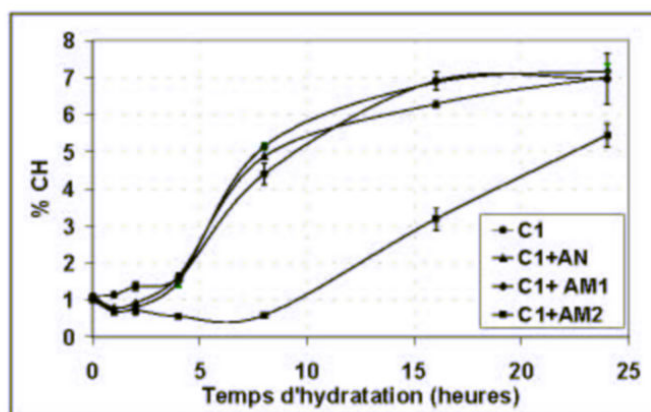


figure 99. Effet de la dextrinification de l'amidon natif sur la formation de la portlandite

VI.6.1.6 Influence de l'augmentation de la concentration en polysaccharides

Les courbes de la figure 100 montrent que plus la concentration de EA et de AM₂ par rapport au ciment augmente et plus la quantité de portlandite formée est faible. Pour des concentrations massiques par rapport au ciment de 1,5% en EA et 3% en AM₂, il y a un blocage total de la formation de la portlandite durant les 24 premières heures.

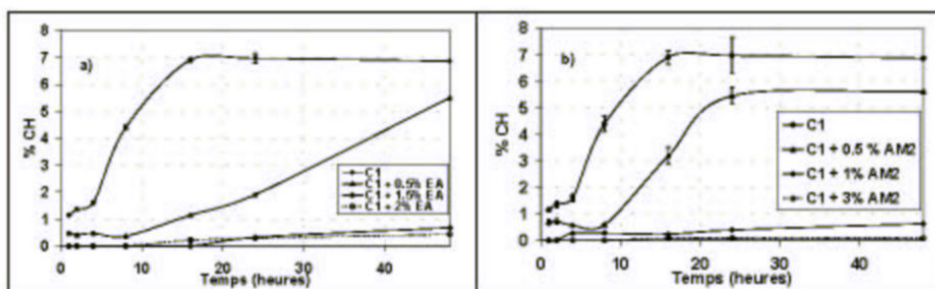


figure 100. Quantité d'hydrates formés pour des concentrations croissantes en a) EA et b) AM₂

VI.6.1.7 Evolution de la formation des hydrates à de plus longues échéances

La comparaison de la quantité d'hydrates formés à plus longues échéances permet d'obtenir des indications sur la durabilité du matériau. Le retard de formation de la portlandite constaté pour des échéances inférieures à 24 heures s'estompe après 2 jours d'hydratation et devient inexistant ensuite. Ceci montre que l'introduction de polysaccharides n'entraîne pas de variation importante sur la quantité de portlandite formée à long terme.

La plupart des auteurs considèrent qu'un ciment est hydraté à 95% au bout de 28 jours. Ainsi BHATTY *et al.* [12] a montré que la vitesse de formation de la portlandite est rapide jusqu'à 3 jours et diminue de façon importante ensuite. Il trouve une quantité de portlandite à 28 jours égale à 97% de celle à 90 jours. Nous retrouvons ce résultat pour le ciment témoin ainsi que pour les ciments adjuvés. Ce qui signifie que le polysaccharide introduit à 0,5% en masse par rapport au ciment n'a d'action que pendant les 2 premiers jours de l'hydratation.

VI.6.2 ETUDE SUR LE CIMENT GRIS

VI.6.2.1 Effet de la dextrine AM₂ sur l'hydratation

Les mêmes essais ont porté sur le ciment gris, nous nous sommes limités à l'étude de l'effet de la dextrine AM₂, cet adjuvant étant un fort retardateur de l'hydratation de C₁. L'évolution des courbes DTG du ciment C₂ et de "C₂+AM₂" sont disponibles en Annexe 6. Le pic de décomposition du gypse pour le ciment non adjuvé a complètement disparu après 8 heures d'hydratation alors qu'il reste intense jusqu'à 24 heures pour l'autre formule. On observe également en présence de l'adjuvant une totale inhibition de la formation de portlandite (absence du pic à 450°C).

VI.6.2.2 Quantification des hydrates formés

Nous avons réalisé le même traitement des courbes que celui réalisé sur le ciment blanc, les paramètres d'intégration sont consignés en annexe 4. Comparé à C₁, on constate pour C₂ que le gypse subsiste en quantité plus importante au bout de 8 heures d'hydratation. Ceci rejoint les travaux de BENSTED [8] qui a comparé l'hydratation des ciments Portland résistants aux sulfates entre 15 minutes et 7 jours à celle des ciments Portland ordinaires par spectroscopie infra-rouge. Il a montré que durant la première heure, le gypse et la phase C₃S

n'étaient pas consommés dans le cas des ciments résistants aux sulfates. Pour ce type de ciment l'ettringite se forme plus tard car elle résulte de l'hydratation de C_4AF qui réagit plus lentement que le C_3A . La figure 101 montre que l'ajout de AM_2 a pour effet de bloquer la consommation du gypse pendant au moins 48 heures. Ce blocage peut résulter de l'interaction entre la phase C_4AF et la dextrine.

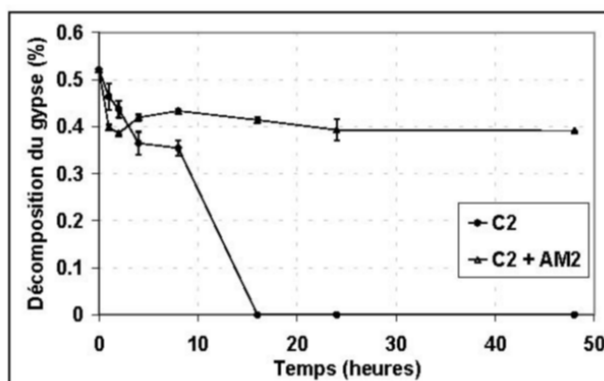


figure 101. Effet de 0,5% de AM_2 sur la perte de masse liée à la décomposition du gypse pour C_2

La figure 102, confirme les observations faites directement sur les courbes DTG : la formation de la portlandite est totalement inhibée en présence de AM_2 .

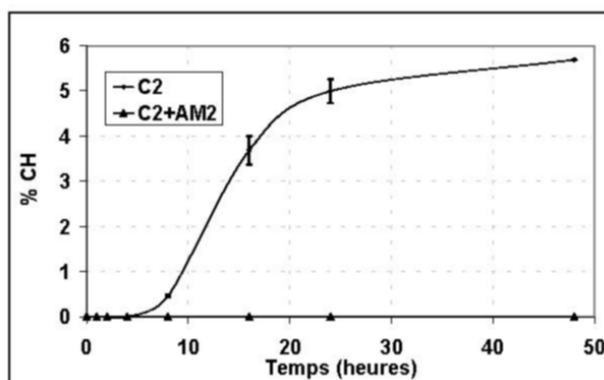


figure 102. Effet de 0,5% de AM_2 sur la quantité de portlandite formée pour C_2

VI.6.3 EFFET DE LA COMPOSITION DU CIMENT SUR LE POUVOIR RETARDATEUR DE LA DEXTRINE

Nous avons comparé l'effet de AM_2 sur le ciment C_1 et sur le ciment C_2 (figure 103). Ce dernier nécessite moins d'adjuvant que C_1 pour observer un blocage total de la formation de la portlandite (0,5% pour C_2 contre 3% pour C_1). La détermination de la quantité de

polysaccharide à ajouter dépend donc de la composition du ciment. Traditionnellement les formulateurs augmentent le dosage en adjuvant pour des ciments à forte teneur en C_3A car cette phase et ses produits d'hydratation ont tendance à "fixer" une quantité importante d'adjuvant. Pour des ciments à faible teneur en C_3A , l'adjuvant exerce alors un effet retard plus grand sur l'hydratation des phases silicates. Ceci rejoint les travaux de RAMACHANDRAN [81] qui a comparé l'effet du lignosulfonate sur l'hydratation de C_3S en présence ou en absence de C_3A . Sans C_3A , le lignosulfonate bloque l'hydratation de C_3S pendant 2 semaines, en présence de C_3A le blocage ne dure que 24 heures. L'addition de C_3A semble inhiber l'effet retardateur de ces adjuvants sur l'hydratation de C_3S . D'autre part, la portlandite se forme plus rapidement pour le ciment C_1 comparé au ciment C_2 , ceci étant vraisemblablement lié à la teneur en C_3S qui est plus grande pour le ciment C_1 .

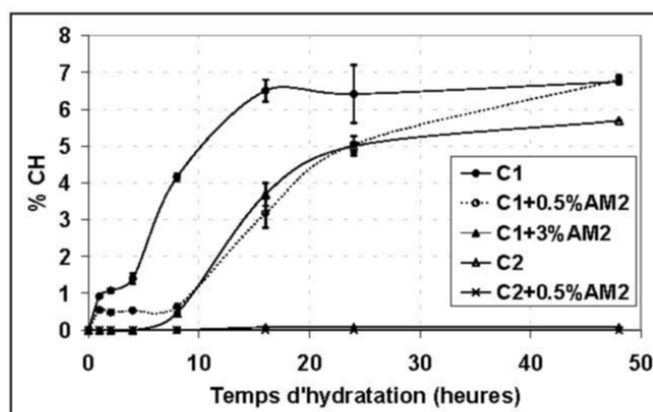


figure 103. Comparaison du pouvoir retardateur de AM_2 suivant la composition du ciment

VI.6.4 CONCLUSIONS DE L'ANALYSE THERMIQUE

Introduits à 0,5% en masse par rapport au ciment, les adjuvants AM_1 et AN perturbent peu l'hydratation du ciment, l'adjuvant EC retarde légèrement la formation de la portlandite, l'adjuvant AM_2 bloque la formation de la portlandite pendant 8 heures, enfin EA retarde la formation de l'ettringite et celle de la portlandite de manière importante. Le pouvoir retardateur par rapport à l'hydratation en milieu dilué est partiellement modifié il s'établit dans l'ordre croissant suivant $AN < AM_1 < EC < AM_2 < EA$. La quantité de portlandite formée est d'autant plus faible que la concentration en EA et AM_2 est grande. Cette étude a montré l'importance de la composition du ciment sur le pouvoir retardateur d'un polysaccharide donné. Il semble que la concentration en polysaccharide à introduire dépende de la teneur en

C_3A du ciment : plus cette teneur est élevée et plus la concentration en adjuvant doit être grande pour observer des effets retards équivalents.

VI.7 DIFFRACTOMETRIE DES RAYONS X (DRX)

L'analyse thermique ne nous a pas permis de déterminer la teneur en ettringite après 4 heures d'hydratation du fait d'une superposition de son pic de décomposition avec celui des CSH. La DRX est employée pour suivre la formation de la portlandite et de l'ettringite ainsi que les consommations des silicates de calcium et du gypse.

VI.7.1 OBSERVATION DES DIFFRACTOGRAMMES

On remarque sur la figure 104 que la formule " C_1+EA " présente des pics correspondant au gypse et au C_3S plus intenses que le témoin alors que ceux correspondant à l'ettringite et à la portlandite sont moins intenses. Ceci rejoint les résultats obtenus par analyse thermique.

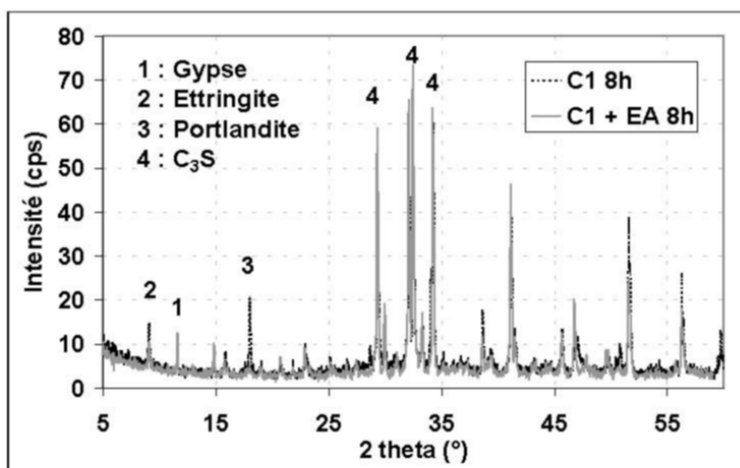


figure 104. Comparaison des diffractogrammes de C_1 et de C_1+EA à 8 heures d'hydratation

La figure 105 montre que les pics correspondant à la portlandite sont beaucoup plus intenses pour le témoin que pour " C_1+AM_2 ". En revanche on n'observe pas de différences significatives dans l'intensité des pics correspondant au gypse et à l'ettringite. De nouveau les résultats d'analyse thermique sont confirmés.

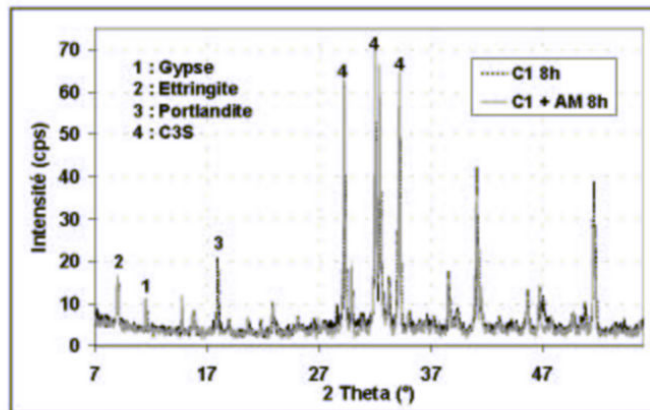


figure 105. Comparaison des diffractogrammes de C_1 et de C_1+AM_2 à 8 heures d'hydratation

FU *et al.* [37] a utilisé l'intensité des pics de diffraction pour suivre la consommation du gypse et l'apparition de l'ettringite. Cependant nous avons préféré réaliser une quantification des phases par la méthode de Rietveld (figure 122) car certaines d'entre elles peuvent s'orienter préférentiellement pouvant ainsi créer des variations dans l'intensité des pics.

VI.7.2 DETERMINATION DES PHASES EN PRESENCE

La figure 106a) montre que " C_1+EA " présente un retard important de la consommation du gypse, alors que seul " C_1+AN " présente une teneur en gypse plus faible que le témoin. La figure 106b) montre que " C_1+EA " présente un retard de formation de l'ettringite à 8 heures et à 24 heures par rapport au témoin. La quantité d'ettringite tend à augmenter pour cette dernière formule et pour " C_1+AM_2 " alors qu'elle tend à diminuer pour " C_1+AN " et " C_1+EC ". Cette augmentation de la teneur en ettringite est vraisemblablement liée à une stabilisation de cette phase et au retard de conversion en MSA.

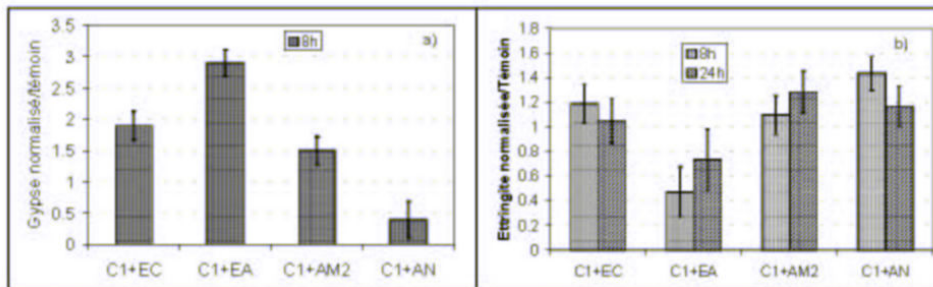


figure 106. Comparaison des teneurs en a) gypse et en b) ettringite à 8h et 24h d'hydratation

En normalisant par rapport au témoin, nous avons comparé les quantités de portlandite déterminées par analyse thermique et par DRX (figure 107). Il y a un bon accord entre les 2 techniques. Au bout de 8 heures d'hydratation les formules "C₁+EA" et "C₁+AM₂" présentent nettement moins de portlandite que le témoin. Au bout de 24 heures d'hydratation la quantité de portlandite de "C₁+AM₂" rejoint celle du témoin, alors que celle de "C₁+EA" reste nettement inférieure.

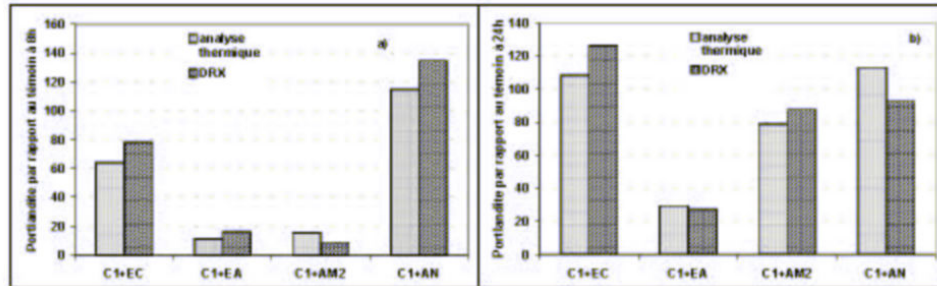


figure 107. Comparaison de la quantification de la portlandite à a) 8h, b) 24h

En raison de la superposition des pics correspondant aux silicates de calcium anhydres, nous avons additionné les teneurs des phases C₃S et C₂S de chaque échantillon et normalisé par rapport aux valeurs du témoin (figure 108). Au bout de 8 heures d'hydratation, la teneur en silicates de calcium n'ayant pas réagi est supérieure au témoin pour "C₁+EA" et "C₁+AM₂". Au bout de 24 heures d'hydratation seul "C₁+EA" présente une teneur en silicates de calcium anhydre supérieure à celle du témoin, ceci expliquant la teneur en portlandite plus faible pour cette formule.

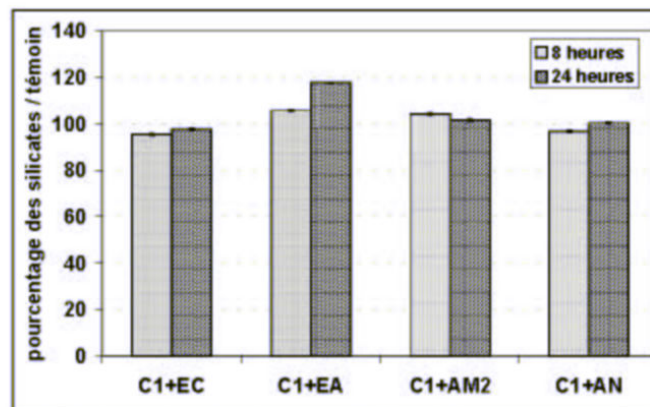


figure 108. Comparaison de la teneur en silicates anhydres par rapport au témoin

Les résultats observés par DRX confirment ceux obtenus par analyse thermique concernant le retard de formation de la portlandite et de l'ettringite. Le suivi de l'ettringite jusqu'à 24 heures est possible, contrairement à l'analyse thermique où il y a une superposition des pics de décomposition des CSH et de TSA. Elle permet de montrer directement que l'adjuvant EA retarde l'hydratation des phases silicates de calcium. L'utilisation de la DRX et de l'analyse thermique ne permet pas de suivre l'évolution des CSH pendant les 24 premières heures d'hydratation. Nous avons donc utilisé la spectrométrie Infra-rouge afin de réaliser une étude qualitative de la formation des CSH et de vérifier leur retard de formation pour certaines formules.

VI.8 ANALYSE QUALITATIVE DES PHASES HYDRATEES PAR SPECTROMETRIE INFRA-ROUGE DU CIMENT

L'évolution de la formation des CSH peut être effectué par spectroscopie infra-rouge. Les longueurs d'onde caractéristiques des hydrates sont rassemblées dans le tableau 19

tableau 19 *Bandes d'absorption des hydrates par spectroscopie infra-rouge*

| Phase | Nombre d'onde | Attribution |
|------------------------|--------------------------|--------------------------|
| CSH | 970 cm^{-1} | $\nu_3 \text{SiO}_4$ |
| C2SH2, CSH (β) | 965-975 cm^{-1} | $\nu_3 (\text{Si-O})$ |
| CH | 3640 cm^{-1} | νOH |
| Gypse | 1140 cm^{-1} | $\nu_3 \text{SO}_4^{2-}$ |
| | 668 cm^{-1} | $\nu_4 \text{SO}_4^{2-}$ |
| | 602 cm^{-1} | |
| Ettringite | 1120 cm^{-1} | νSO_4^{2-} |
| MSA | 1100 cm^{-1} | νSO_4^{2-} |

VI.8.1 EVOLUTION DES CSH

L'analyse par Infra-rouge des ciments hydratés 8 heures (figure 109) montre que C_1 et " C_1+EC " présentent une bande à 970 cm^{-1} , alors que les formules " C_1+AM_2 " et " C_1+EA " possèdent une bande à 930 cm^{-1} . BENSTED [8] attribue à la formation du CSH le déplacement progressif de la bande ν_3 correspondant au C_3S anhydre de 925 cm^{-1} à 970 cm^{-1} . MOLLAH *et al.* [66] a également étudié l'hydratation aux jeunes âges par infra-rouge, il attribue le décalage de 925 à 970 cm^{-1} à la polymérisation des unités silicates SiO_4^{4-} lors de la formation du CSH. Il a également montré que l'hydratation en présence de fluidifiants et en particulier de lignosulfonate de sodium provoque un décalage vers seulement 940 cm^{-1}

traduisant une faible polymérisation des silicates. Comme nous l'attendions la formation des CSH est retardée pour les formules "C₁+EA" et "C₁+AM₂".

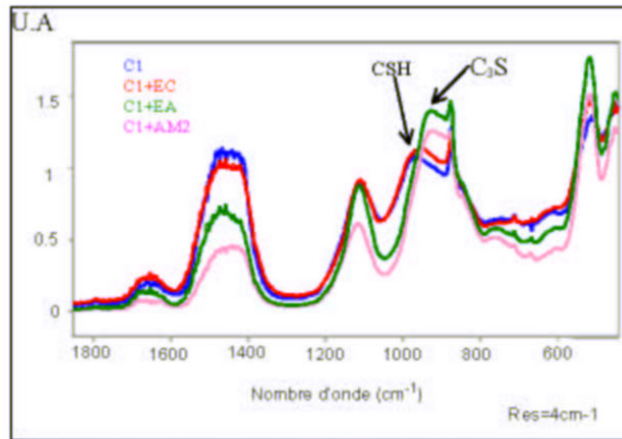


figure 109. Comparaison des ciments hydratés 8 heures

VI.8.2 EVOLUTION DE LA PORTLANDITE

La formation de la portlandite peut être suivie par l'évolution de la bande à 3640 cm^{-1} caractéristique de la vibration de OH. On observe (figure 110) que la bande est plus intense pour C₁ et "C₁+EC" que pour "C₁+AM₂" et "C₁+EA". Ceci confirme les résultats trouvés par analyse thermique et par DRX. Les polysaccharides EA et AM₂ du point de vue de l'hydratation de C₃S ont donc pour effet de ralentir la formation de la portlandite et des CSH.

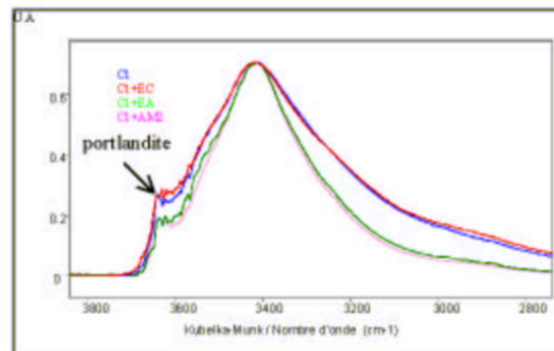


figure 110. Effet des adjuvants sur la formation de la portlandite

VI.8.3 CONCLUSIONS DE L'ETUDE DE L'HYDRATATION EN MILIEU CONCENTRE

Deux familles de composés se distinguent : ceux qui retardent peu l'hydratation (AN, AM₁ et EC) et ceux qui la retardent de manière conséquente (EA et AM₂).

Concernant les pâtes formulées avec les composés EC, AN et AM₁, le retard de formation des hydrates est faible tant du point de vue de l'hydratation du C₃A que du C₃S.

Intéressons nous aux formules contenant les composés EA et AM₂. Ces formules présentent une quantité de chaleur dégagée en 24 heures nettement plus faible que celle du témoin traduisant un retard important de l'hydratation. Cette quantité de chaleur diminue d'autant plus que la concentration en adjuvant est élevée.

Les microstructures de "C₁+EA" et de "C₁+AM₂" à 8 heures d'hydratation illustrent ce retard d'hydratation. Les CSH formés sont moins nombreux et se présentent sous forme de paillettes au lieu d'être aciculaires.

Afin de déterminer les teneurs en hydrates nous avons utilisé la thermogravimétrie. La consommation du gypse est retardée confirmant que la réaction entre le C₃A et les sulfates est inhibée. Entre 0 et 4 heures, la vitesse de formation de l'ettringite est supérieure au témoin pour C₁+AM₂ alors qu'elle est inférieure pour C₁+EA. Entre 8 heures et 24 heures la teneur en ettringite augmente alors qu'elle a tendance à diminuer pour le témoin. Concernant l'hydratation de C₃S, la formation de la portlandite ainsi que celle des CSH est fortement ralentie ou "bloquée".

L'ordre du pouvoir retardateur des polysaccharides est modifié en milieu concentré par rapport à celui déterminé en milieu dilué. Le tableau 20 rassemble la classification des adjuvants par ordre croissant du pouvoir retardateur.

tableau 20 *Ordre du pouvoir retardateur des polysaccharides en milieu dilué et concentré*

| | - | Pouvoir retardateur | + |
|-----------|---|--|---|
| Dilué | | AN<EC<AM ₁ <<EA<<AM ₂ | |
| Concentré | | AN<AM ₁ <EC<<AM ₂ <<EA | |

VI.8.4 COMPARATIF DES RESULTATS EN MILIEU DILUE ET EN MILIEU CONCENTRE

Le tableau 21 rassemble les informations relatives à l'action des polysaccharides sur l'hydratation par les différents moyens mis en œuvre à l'état pâteux et en milieu dilué.

tableau 21 Informations obtenues par les différentes techniques

| Formules | C ₁ +EC | C ₁ +EA | C ₁ +AN | C ₁ +AM ₁ | C ₁ +AM ₂ |
|--------------------------|--|---|--------------------|--|---|
| Conductimétrie | Effet très faible | Ralentissement | Pas d'action | Effet faible | Blocage |
| CI | Pas de différence de concentration | Augmentation de [Ca ²⁺] moins rapide Consommation de [SO ₄ ²⁻] moins rapide | Pas d'action | Pas de différence de concentration | Blocage de l'augmentation de [Ca ²⁺] Consommation de [SO ₄ ²⁻] moins rapide Blocage de la croissance des CSH |
| Calorimétrie | Temps inchangés Faible modification de Q24h (J/g) | Temps retardés Q24h (J/g) faible | Pas d'action | Pas de différence | Temps retardés Q24h (J/g) très faible |
| ATG (quantitatif) | Peu de différences | Retard très important de formation de CH t<4h Retard de formation de TSA Stabilisation du gypse | Pas de différence | Peu de différences | Retard important de formation de CH t<4h accélération de formation de TSA et de consommation de gypse |
| DRX | Pas de différence | Retard très important de formation de CH Augmentation de TSA entre 8 et 24h | Pas de différence | - | Retard important de formation de CH Augmentation de TSA entre 8 et 24h |
| IRTF (qualitatif) | Pas de retard de formation des CSH | Retard très important de formation des CSH | - | - | Retard de formation des CSH |
| GPC | 80% EC résiduel dans la phase aqueuse | 10% EA résiduel dans la phase aqueuse | - | 90% AM ₁ résiduel dans la phase aqueuse | 3% AM ₂ résiduel dans la phase aqueuse |

P/C=0,5% massique

CHAPITRE VII. DISCUSSIONS SUR LES MECANISMES

Rappelons tout d'abord les principaux résultats obtenus pour les différentes formules (tableau 22). Les caractéristiques rassemblées dans ce tableau sont données en comparaison par rapport au mortier ou au ciment **sans adjuvant**.

tableau 22 Principales caractéristiques induites par les polysaccharides sur les propriétés d'usage et la physico-chimie

| Formules | Propriétés d'usage | Hydratation | |
|---------------------------------|--|---------------------------------|---|
| | | Dilué | Concentré |
| C ₁ + EC | rétenion d'eau > 95% Mortier plus consistant | Retard très faible | Retard faible |
| C ₁ +EA | rétenion d'eau < 90% Mortier plus consistant Allongement de la durée de maniabilité | Ralentissement de l'hydratation | Retard important de formation CSH et CH Stabilisation du gypse retard de formation de TSA et MSA |
| C ₁ +AN | rétenion d'eau < 90% Mortier plus fluide | Pas d'action | Pas d'action |
| C ₁ +AM ₁ | rétenion d'eau < 90% Mortier plus fluide | Retard faible | Retard très faible |
| C ₁ +AM ₂ | rétenion d'eau < 90% Substitution partielle de EC possible Mortier plus fluide Allongement de la durée de maniabilité | Blocage de l'hydratation | Retard de formation CSH et CH 0<t<4h accélération de formation TSA et consommation gypse t> 4h Stabilisation du gypse |

Il est délicat de proposer un mécanisme unique de l'interaction valable pour tous les polysaccharides que nous avons étudiés. Plusieurs mécanismes sont avancés dans la bibliographie pour expliquer l'interaction entre le ciment et les polymères :

- adsorption sur les anhydres,
- adsorption sur les hydrates,
- insertion des adjuvants dans la structure des hydrates.



figure 111. Mécanismes possibles d'interaction entre le ciment et les adjuvants organiques

Nous allons envisager chacun de ces mécanismes en tenant compte de leurs limites et en essayant de les transposer à nos cas étudiés. La plupart sont proposés pour expliquer des interactions entre le ciment et les superplastifiants. Très peu de travaux proposent des modèles d'interaction entre le ciment et les sucres. La plupart ne s'appuient pas sur des résultats expérimentaux.

JOLICOEUR *et al.* [50] a réalisé un état de l'art sur l'interaction entre le ciment et les adjuvants organiques. Il exclut le premier mécanisme décrit précédemment qui favorise une interaction entre les anhydres et l'adjuvant. Compte tenu de nos expériences, nous n'avons pas retenu non plus l'hypothèse de l'adsorption des adjuvants sur les phases anhydres puisque ces composés ne semblent pas agir sur la dissolution du ciment dans les premières minutes. Il semble donc que l'interaction intervienne entre les adjuvants et les produits d'hydratation du ciment. JOLICOEUR propose plusieurs mécanismes dont certains sont plus adaptés à d'autres types d'adjuvants organiques que les polysaccharides (figure 112).

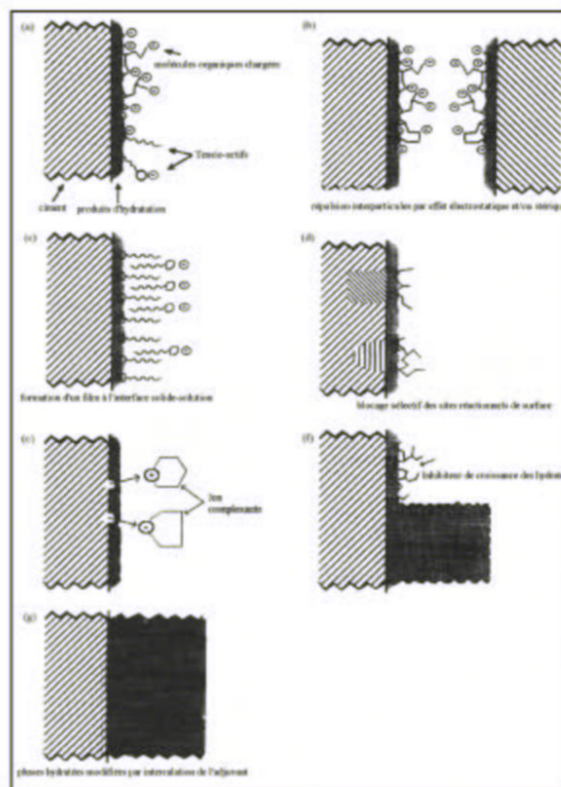


figure 112. Mécanismes pouvant survenir à l'interface ciment-solution selon JOLICOEUR [50]

Le mécanisme (a) de cette figure illustre l'adsorption d'adjuvants possédant des fonctions chargées telles que SO_3^- ou COO^- ou des fonctions polaires telles que OH.

Le mécanisme (b) provoque la création de charges électriques négatives à la surface des grains qui conduit à un phénomène de répulsions intergranulaires et augmente donc la dispersion. Selon cet auteur, l'importance de l'effet stérique et électrostatique dans la répulsion des particules dépend de la nature du polymère (composition, structure, masse moléculaire). Ce mécanisme s'applique très bien pour des superplastifiants mais ne semble pas convenir pour nos adjuvants.

Le schéma (c) traduit la formation de micelles à l'interface solide-solution dans le cas de l'introduction de tensioactifs.

La figure (d) illustre par exemple une chimisorption de polynaphtalène sulfonate sur des sites réactionnels comme les phases aluminates.

Le mécanisme (e) traduit l'action de sucres ou d'acides hydroxy carboxyliques qui augmentent la vitesse de dissolution des espèces Ca^{2+} , SiO_x^{n-} , $\text{Al}(\text{OH})_4^-$ grâce au "déplacement" de l'équilibre par complexation. D'un côté, la complexation accélère la dissolution et la vitesse des réactions initiales (celle de C_3A en particulier). D'un autre côté, la complexation, en augmentant la concentration des espèces ioniques, peut retarder la précipitation d'hydrates insolubles comme la portlandite ou le CSH. Nous observons les mêmes phénomènes lors de l'hydratation en présence de AM_2 . Les concentrations équivalentes en calcium obtenues par 2 méthodes de dosage (chromatographie ionique et spectroscopie d'absorption atomique) laissent toutefois penser que dans notre cas la complexation n'est pas le mécanisme majoritaire.

Le schéma (f) suggère que la germination et la croissance des hydrates peuvent être inhibées. Enfin le mécanisme (g) propose que l'adjuvant peut s'insérer dans la structure des hydrates. Les résultats de POPOVA *et al.* [78] obtenus par RMN du Silicium montrent au contraire que des dispersions de polymères agissant comme superplastifiant n'engendrent pas de variation significative de la structure des CSH. L'action de l'adjuvant se limite alors à une simple adsorption de surface.

FLATT *et al.* [36] propose 3 mécanismes d'action possibles pour un polymère superplastifiant. Une partie du polymère pourrait former une phase organo-minérale. Une autre partie pourrait s'adsorber à la surface des particules. Une dernière partie resterait dans la phase aqueuse. Cette discrimination peut être transposée au système ciment-polysaccharide. Compte tenu de la quantité résiduelle d'adjuvant que nous avons déterminée pour les suspensions contenant EA et AM₂, la partie qui s'adsorbe à la surface des particules et/ou qui forme une phase organo-minérale serait prépondérante. Au contraire les adjuvants EC et AM₁ restent majoritairement dans la phase aqueuse.

OHAMA [75] a également réalisé un état de l'art sur les systèmes ciment-polymères. Il a proposé un mécanisme d'interaction entre les polymères possédant des groupes carboxylates et le ciment Portland. Il peut se former une phase organo-minérale qui s'adsorbe sur la surface ou un polymère réticulé où le calcium joue le rôle d'agent pontant. Il propose la formation d'une "comatrice" dans laquelle les phases hydratées et les polymères s'interpénètrent dans le cas de système ciment-latex. Nous avons mis en évidence l'importance de la formation de molécules possédant des fonctions carboxylates dans le mécanisme de retard de AM₂. Pour cet adjuvant il pourrait donc se former une phase organominérale mais nous ne sommes pas en mesure de confirmer ou d'infirmer son existence.

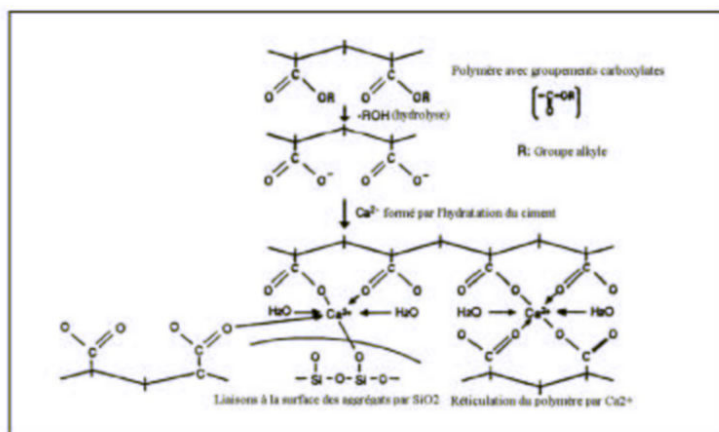


figure 113. Représentation de l'interaction polymère-ciment selon OHAMA [75]

Compte tenu des données bibliographiques et de nos données expérimentales nous allons proposer des mécanismes possibles pour chacun des polysaccharides étudiés. **Les adjuvants ne semblent pas agir sur la formation des premiers germes.** La concentration

des silicates, qui évolue en sens contraire de la quantité de CSH formés, passe par un maximum durant la première demi-heure quelle que soit la formule étudiée. Ainsi la germination-croissance intervient au même moment quel que soit l'adjuvant employé. La formule "C₁+AM₂" présente un arrêt de la décroissance de la concentration en silicates qui peut être lié à une adsorption de l'adjuvant sur les premiers germes empêchant la croissance des CSH.

Le "blocage" pour C₁+AM₂ pourrait être lié à l'adsorption sur les premiers hydrates qui précipitent autour des grains (figure 112c et figure 115). La fin du "blocage" de l'hydratation pourrait s'expliquer par les transformations physico-chimiques des hydrates (CSH β en CSH γ). L'ajout différé de AM₂ sur une suspension de ciment entraîne une diminution du pouvoir retardateur. Par exemple pour une addition effectuée 30 minutes après le début de la réaction, il faut ajouter 1% de AM₂ pour inhiber totalement l'hydratation. Ceci laisse à penser que AM₂ s'adsorbe sur les hydrates. En effet, ceux-ci présentant une surface spécifique plus grande que les grains anhydres, il faut alors plus d'adjuvant pour recouvrir tous les hydrates et "bloquer" l'hydratation. En milieu concentré il se forme moins de germes, l'inhibition de l'hydratation avec AM₂ n'a donc pas lieu.

Pour la formule "C₁+EA", il n'est pas possible d'appliquer ce mécanisme car il n'y a pas de blocage de l'hydratation en milieu dilué. Cet adjuvant conserve en partie son action même après un ajout différé de 90 minutes. Ceci laisse à penser qu'il agit sur la croissance cristalline soit en inhibant la croissance des hydrates soit en bloquant sélectivement les sites réactionnels (figure 112d ou 112f).

Les adjuvants EC et AM₁ présentent une action très faible sur l'hydratation car ils restent dans la phase aqueuse.

Quelle est l'origine du pouvoir retardateur des amidons ? Si l'on se réfère à l'effet de l'amidon natif AN et des dextrines AM₁ et AM₂, il existe plusieurs paramètres caractéristiques pour chaque polymère qui peuvent déterminer le pouvoir retardateur de l'adjuvant. Ceux-ci sont regroupés sur la figure 114.

Trois paramètres favorisent la décomposition de l'adjuvant en milieu alcalin :

- une solubilité élevée,
- une masse moléculaire faible,
- un degré de substitution faible.

L'instabilité du polysaccharide est un facteur favorable pour obtenir un adjuvant à pouvoir retardateur fort. Le pouvoir retardateur de EA, stable en milieu basique, ne peut être expliqué par sa décomposition.

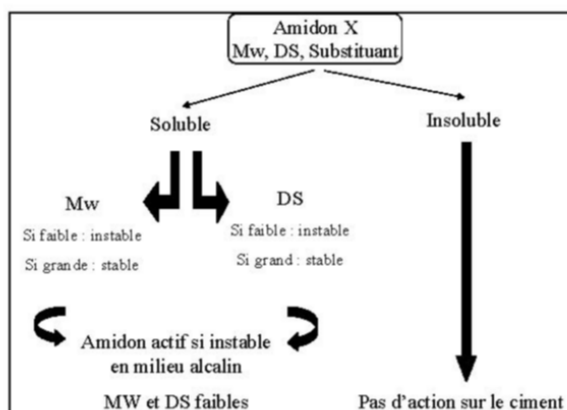


figure 114. Paramètres déterminant l'action de l'amidon sur le ciment

En milieu dilué, il n'est pas possible de mettre en évidence le rôle de la composition du ciment sur le pouvoir retardateur de AM_2 . Au contraire l'ajout de AM_2 provoque un retard de formation de la portlandite plus important pour C_2 que pour C_1 . Nous avons constaté une inversion du pouvoir retardateur de EA et de AM_2 suivant le rapport E/C utilisé pour l'hydratation. Ceci peut être lié à l'influence de ce rapport sur la vitesse de germination des hydrates et sur la vitesse de dissolution des polysaccharides. Pour un rapport E/C élevé le nombre de germes est important et ils vont croître de telle manière que les hydrates vont recouvrir la surface des grains. Pour un rapport E/C faible le nombre de germes est faible et la croissance bidimensionnelle ne sera pas assez rapide pour un recouvrement total des grains (GARRAULT-GAUFFINET *et al.* [41], [42]). Ceci nous amène à proposer plusieurs mécanismes selon les adjuvants que nous avons étudiés (figure 115).

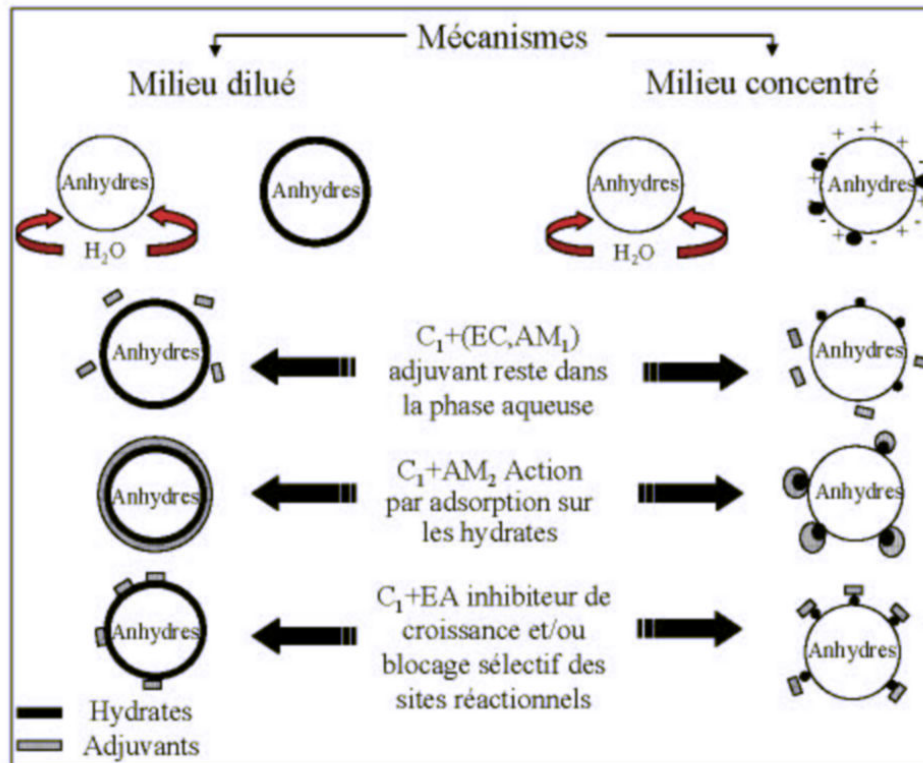


figure 115. Mécanismes possibles d'interaction ciment-polysaccharides

Conclusion et perspectives

CONCLUSION GENERALE

Dans le cadre de ce travail, nous avons étudié l'hydratation du ciment en présence de plusieurs polysaccharides afin de préciser les mécanismes d'interaction. Ces adjuvants entrent dans la composition des mortiers industriels car ils confèrent une propriété de rétention d'eau, et une augmentation de la durée de maniabilité. Peu de travaux ont été consacrés à l'interaction sur le plan physico-chimique. Il faut également souligner que cette étude s'est focalisée à la fois sur le minéral et sur l'organique. Des compétences complémentaires ont été rassemblées : le centre SPIN de l'ENSM-SE pour la partie physico-chimie, le GEMPPM de l'INSA-LYON pour l'étude mécanique, et un laboratoire industriel (WEBER&BROUTIN Servas) pour les propriétés d'usage. Cette thématique de recherche a fait l'objet d'une aide de la région Rhône-Alpes. Ce travail est un nouveau thème et constitue une première étape qui doit permettre au département PC2M du centre SPIN de développer un pôle de compétence dans le domaine de l'adjuvantation des liants hydrauliques.

Une étude préalable a d'abord été réalisée sur les mortiers. Les **propriétés d'usage** telles que la rétention d'eau, la consistance et la durabilité des mortiers sont fortement dépendantes de la nature du polysaccharide introduit (IV.3.4).

Ces premiers résultats ont montré que les dérivés cellulosiques ne semblent pas être des composés incontournables, ils peuvent être partiellement remplacés par un composé à base d'amidon. Outre l'intérêt économique, de telles formulations présentent l'avantage de ne pas diminuer la rétention d'eau, et de conférer aux mortiers une plus grande ouvrabilité.

L'étude des mécanismes d'interaction s'est limitée au système binaire "ciment-polysaccharide". Elle a exigé une connaissance approfondie des matières premières en déterminant la masse moléculaire moyenne et les substituants greffés sur la chaîne (IV.2.7), peu d'informations étant communiquées par les fabricants. Il est nécessaire de rassembler ces informations pour effectuer un travail de fond sur les mécanismes.

Le suivi de l'hydratation a été réalisé en **milieu dilué** afin d'établir les mécanismes et en **milieu concentré** afin de suivre l'évolution de la formation des hydrates (rapport E/C proche des conditions réelles d'emploi).

Les **éthers de celluloses** possèdent un pouvoir retardateur sur l'hydratation du ciment qui est faible aussi bien en milieu dilué (V.1.9 et V.2.6) qu'en milieu concentré (VI.3.1 et VI.6.1.3). L'étude calorimétrique a toutefois montré que les composés HEC modèles retardent de manière plus conséquente l'hydratation du ciment (figure 83).

En plus des propriétés intéressantes qu'ils confèrent au mortier, les **dérivés d'amidons** présentent un pouvoir retardateur exacerbé par rapport aux éthers de cellulose (V.1.1, figure 85 et VI.6.1.4). Ce sont donc des composés intéressants pour étudier les mécanismes. Quel que soit le rapport E/C, le retard d'hydratation est d'autant plus important que la concentration en adjuvant est élevée.

Le **pouvoir retardateur** du polysaccharide dépend de sa structure. Le premier élément discriminant est la dissolution de l'adjuvant (V.4.2). Le second est le comportement des adjuvants en milieu basique (V.4.4). Une masse moléculaire moyenne faible (quelques milliers de daltons) et un degré de substitution faible (<1) sont des paramètres qui favorisent la dégradation du polysaccharide. La dextrine AM₂ qui retarde l'hydratation de manière conséquente cumule ces 2 caractéristiques et forme des carboxylates en milieu basique.

Les travaux **montrent qu'il n'est pas possible de retenir un mécanisme unique**. Nous avons proposé des mécanismes possibles selon la nature de l'adjuvant compte tenu de nos résultats expérimentaux (figure 115).

PERSPECTIVES

Ce travail n'a pas permis de résoudre avec précision les mécanismes d'interaction. Il constitue une étape et fournit des outils pour les approfondir. Nous avons montré pourquoi AM₂ est plus actif que AM₁ et AN. L'adjuvant EC retarde faiblement l'hydratation du fait de sa structure peu favorable à la décomposition. Toutefois l'adjuvant EA qui est dans le même cas que EC possède un pouvoir retardateur puissant.

Les adjuvants que nous avons étudiés sont très différents les uns des autres, il devient alors difficile d'isoler des paramètres influents. Une sélection judicieuse de ces composés en faisant varier les paramètres (Mw, DS, nature du substituant) indépendamment les uns des autres doit permettre de déterminer les conditions d'action du polysaccharide et de faciliter la proposition de mécanismes d'interaction.

Nous ne sommes pas capables actuellement de trancher entre un mécanisme d'adsorption et un mécanisme d'insertion de l'adjuvant dans la structure. Il faudrait avoir recours à la RMN du silicium. Toutefois cette technique est adaptée seulement si l'on travaille sur du C_3S pur. Les mécanismes que nous avons proposés sont volontairement simplifiés en raison de l'étude réalisée sur le ciment. C'est pourquoi un prolongement de ce travail sur des **phases pures** faciliterait la détermination des conclusions et des incompatibilités éventuelles entre un ciment et un adjuvant.

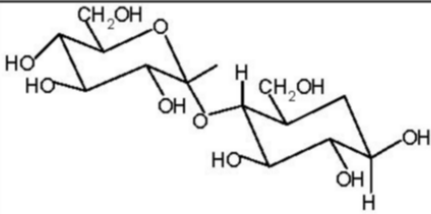
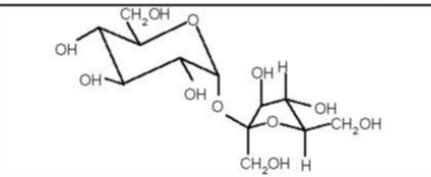
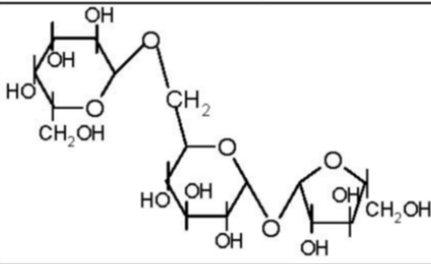
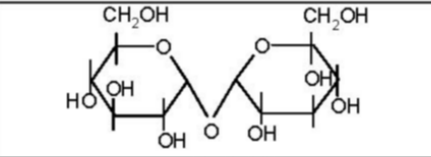
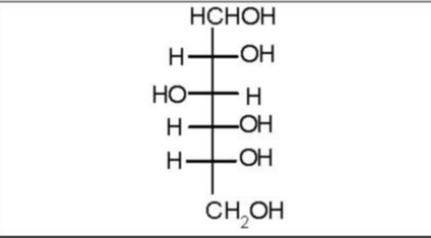
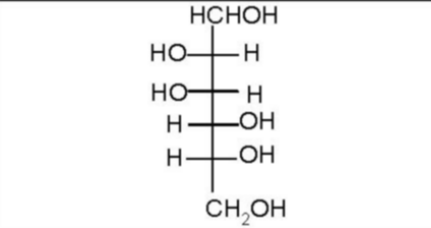
La caractérisation des adjuvants demeure une étape difficile sur les composés industriels. Elle n'a pas permis de déterminer leur structure supramoléculaire dans un milieu basique ou cimentaire. Or celle-ci peut être une clé à la compréhension des mécanismes d'interaction et pourrait être favorisée par l'emploi de composés purs.

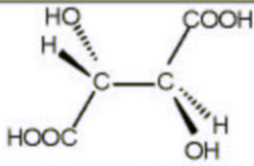
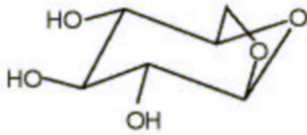
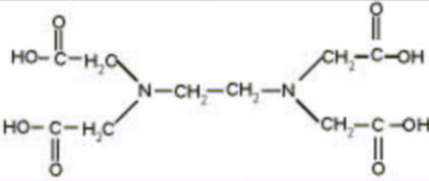
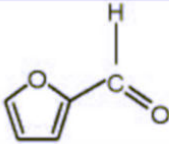




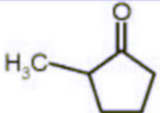
D'un point de vue mécanique, ces résultats doivent permettre au laboratoire GEMPPM d'expliquer certaines caractéristiques des mortiers. La mise au point de l'essai "clivage" a été réalisée sur un mortier contenant EC. L'ajout de EC dans le mortier a pour effet de retarder la prise, de diminuer le module de Young, d'augmenter la porosité, de diminuer le retrait plastique et en phase durcie. Toutes ces propriétés sont influentes sur l'adhérence de l'enduit et doivent être corrélées avec le comportement physico-chimique. L'étude sur les mortiers contenant les autres adjuvants devrait se traduire par des variations plus importantes sur les propriétés mécaniques.

Sur le plan industriel, les résultats obtenus montrent clairement que les propriétés macroscopiques des mortiers peuvent être profondément modifiées par l'addition de polysaccharides. La nature du support doit également être prise en compte afin de proposer des formules d'enduits plus adaptées. Cette étude a montré que des composés tels que les dextrines pouvaient remplacer partiellement les éthers de cellulose dans les mortiers et apporter des propriétés supplémentaires.

ANNEXE 1. GLOSSAIRE DES MOLECULES ORGANIQUES

| N° | Nom | Formule chimique développée |
|----|--------------------------|---|
| 1 | Citrate de calcium | $ \begin{array}{c} \text{H}_2\text{C} - \text{CO}_2\text{H} \\ \\ \text{HO} - \text{C} - \text{COO-Ca}_2^+ \\ \\ \text{H}_2\text{C} - \text{CO}_2\text{H} \end{array} $ |
| 2 | Lignosulfonate de sodium | |
| 3 | β -D-Glucose | |
| 4 | Gluconate de sodium | |
| 5 | Acide gluconique | |
| 6 | Acide salicylique | |

| | | |
|----|----------------------------|--|
| 7 | Maltose |  |
| 8 | Sucrose |  |
| 9 | Raffinose |  |
| 10 | α, α Trehalose |  |
| 11 | D-Sorbitol ou D-glucitol |  |
| 12 | Mannitol |  |

| | | |
|----|-------------------------|--|
| 13 | Acide (+) tartrique |  |
| 14 | Acide succinique | HOOC-CH ₂ -CH ₂ -COOH |
| 15 | Levoglucofuranose |  |
| 16 | EDTA |  |
| 17 | Furfural |  |
| 18 | Propylène glycol |  |
| 19 | methoxy acétaldéhyde |  |
| 20 | 2-methoxy Ethanol |  |
| 21 | 1 hydroxy 2 propanone |  |
| 22 | 3 methyl Cyclopentanone |  |

| | | |
|----|--------------------------------|--------------------------------------|
| 23 | 1,4-butanediol | |
| 24 | 5-methyl 2,3H-furanone | |
| 25 | 3-methoxy 1,2-propanediol | |
| 26 | S-Lactate | |
| 27 | Propionate | $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{COO}^-$ |
| 28 | Isosaccharinate de calcium | |
| 29 | Pyranes | |
| 30 | 2H furane-3-one | |
| 31 | 5 methyl-2- furaldehyde | |
| 32 | 5 hydroxyméthyl-2- furaldéhyde | |

| | | |
|----|------------------------|--|
| 33 | Acide isosaccharinique | $\begin{array}{c} \text{OH} \\ \\ \text{C}=\text{O} \\ \\ \text{HOH}_2\text{C}-\text{C}-\text{OH} \\ \\ \text{HCH} \\ \\ \text{HCOH} \\ \\ \text{CH}_2\text{OH} \end{array}$ |
| 34 | glycolate | $\begin{array}{c} \text{O} \\ // \\ \text{C}-\text{O}^- \\ \\ \text{CH}_2\text{OH} \end{array}$ |

ANNEXE 2. LISTE DES PRINCIPAUX CIMENTS ET ADJUVANTS

Le tableau 23 dresse un inventaire non exhaustif des principaux ciments utilisés.

tableau 23 Les différentes classes de ciment

| Nom | Signification | Composition |
|--------------------|-------------------------------|---|
| CPA-CEM I | Ciment Portland | 95% clinker |
| CPJ-CEM II/A et B | Ciment Portland composé | 65% à 80% clinker |
| CLC-CEM V/A | Ciment laitier et aux cendres | 40% à 64% clinker, 18 à 30 % cendres volantes, 18 à 30 % de laitier |
| CHF-CEM III/A et B | Ciment de haut fourneau | 35 à 64% clinker, reste constitué de laitier |
| CLK-CEM III/C | Ciment de haut fourneau | 81 à 95 % laitier, reste constitué de clinker |
| CA | Ciment alumineux fondu | > 30 % Al_2O_3 |
| CNP | Ciment prompt | Calcaire argileux cuit à température modérée, finement broyé |

Le tableau 24 rassemble les principales caractéristiques conférées aux mortiers et aux bétons par les adjuvants (source SYNAD)

tableau 24 Propriétés conférées au béton par les adjuvants

| ADJUVANTS | Résistance à la compression sur béton | Teneur en air du béton frais | Temps de prise sur mortier | Réduction d'eau | Augmentation de la consistance | Maintien de la consistance | Ressuage | Caractéristiques des vides d'air dans le béton durci |
|---|--|---|---|-----------------|---|--|-----------------|--|
| Referentiel des essais | ISO 4012 | ISO 4848 | EN 480.2 | EN 12 358 | | | EN 480.4 | EN 480.11 |
| Plastifiants réducteurs d'eau EN 934.2 - | 7 - 28 j ≥ 110% du témoin | <=2% du témoin | - | ≥ 5% du témoin | - | - | - | - |
| Superplastifiants EN 934.2 - | 28 j ≥ 90% du témoin | <=2% du témoin | - | - | ≥160mm (différence de Adj/témoin) | Après 30mm ≥ valeur initiale du témoin | - | - |
| Hauts réducteurs d'eau EN 934.2 - | 1 j ≥ 140% 28 j ≥ 115% | <=2% du témoin | - | ≥ 12% du témoin | - | - | - | - |
| Reteneurs d'eau EN 934.2 - | 28 j ≥ 80% du témoin | <=2% du témoin | - | - | - | - | <=50% du témoin | - |
| Entraîneurs d'air - EN 934.2 | 28 j ≥ 75% du témoin | ≥ 2,5% du témoin avec teneur totale de 4 à 6% | - | - | - | - | - | Facteur d'espacement <=0,200mm |
| Accélérateurs de prise EN 934.2 - | 28 j ≥ 80% 90 j ≥ R 28 j | <=2% du témoin | Début à 20° ≥ 30mn, début à 5° <=60% témoin | - | - | - | - | - |
| Accélérateurs de durcissement EN 934.2 - | 20° 1 j ≥ 120% 20° 28 j >=90% 5° et 2 j ≥ 130% | <=2% du témoin | - | - | - | - | - | - |
| Retardateurs de prise EN 934.2 - | 7 j ≥ 80% 28 j ≥ 90% | <=2% du témoin* | Début à 20° ≥ témoin + 90 mn Fin à 20° <= témoin + 360 mn | - | - | - | - | - |
| Hydrofuges de masse ou EN 934.2 - | 28 j ≥ 85% du témoin | <=2% du témoin | - | - | - | - | - | - |
| Superplastifiants retardateurs de prise Règlement n° NF 085 | Résistances en compression sur béton à 3 j : ≥ 90% 7 - 28 et 90 j ≥ 90% | Teneur en air du béton frais <= 6% | Temps de prise Augmentation du début de prise de 1h à 24h - Intervalle entre début et fin de prise < à 6h | - | Ouvrabilité (cône) ≥ 8cm avec = A fluid - A témoin A fluid ≥ 6cm après 30 mm (A) affaissement) | - | - | - |
| Produits de cure NF P 18.370 | Coefficient de protection sur béton à 6h ≥ 90% à 24 h ≥ 85% | - | - | - | - | - | - | - |

ANNEXE 3. TECHNIQUES ET METHODES

A-2.1 Conductimétrie

La conductance électrique G est la mesure de la capacité, d'un corps connu et défini, à conduire le courant électrique. Pour un objet, elle est proportionnelle à sa surface S et inversement proportionnelle à sa longueur l :

$$G = \lambda \frac{S}{l}$$

G conductance en siemens (S)
 λ Conductivité d'un produit donné ($S \cdot cm^{-1}$)
 l longueur (cm)
 S surface (cm^2)

La conductivité λ d'une solution donnée est reliée à la concentration de ses ions et à leur mobilité. Pour une solution diluée, elle est la somme des contributions individuelles de chaque ion : conductivité de l'ion multipliée par sa concentration. La loi de Kohlraush stipule que chaque ion contribue à la conductivité totale indépendamment des autres ions présents dans le milieu.

$$\kappa = \frac{\sum \lambda_i^0 C_i}{1000}$$

κ est la conductivité mesurée en S/cm .
 C_i est la concentration ionique en équivalents/l.
 λ_i^0 est la conductivité ionique limite équivalente spécifique pour chaque ion.

Les valeurs des conductivités équivalentes des principaux ions disponibles dans une suspension de ciment sont consignées dans le tableau 25.

tableau 25 Conductivités équivalentes des ions en solution aqueuse à 25°C ($S \cdot cm^2$ /équivalent)

| Anions | λ_i^0 | Cations | λ_i^0 |
|-------------------------------|---------------|----------------------|---------------|
| OH ⁻ | 198 | H ⁺ | 350 |
| Cl ⁻ | 76 | Na ⁺ | 50 |
| SO ₄ ²⁻ | 80 | K ⁺ | 74 |
| | | Ca ²⁺ | 60 |
| | | 1/3 Al ³⁺ | 61 |

A-2.2 Chromatographie ionique

La chromatographie ionique utilise des résines échangeuses d'ions. La séparation est effectuée grâce à l'interaction plus ou moins forte que les ions développent avec la résine. Cette technique est très utilisée pour la séparation des anions pour laquelle il n'y a pas d'autres méthodes d'analyse rapide. Un supprimeur permet de diminuer la conductivité de l'éluant qui forme le bruit de fond. La conductivité de l'échantillon est alors augmentée et ses contre-ions sont éliminés.

A-2.3 Microcalorimétrie isotherme

Il s'agit d'un calorimètre différentiel isotherme, constitué de deux fluxmètres semi-conducteurs. L'écran thermorégulé permet de travailler de manière isotherme à 25°C (figure 116). Ce dispositif est équipé d'un moteur électrique permettant l'agitation de l'échantillon par l'intermédiaire d'une pale.

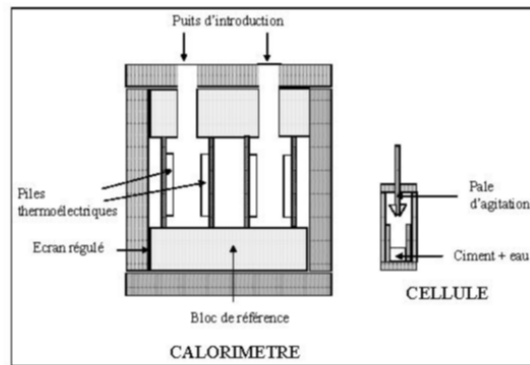


figure 116. Schéma du calorimètre

A-2.4 Diffractométrie des rayons X

Le tableau 26 rassemble les positions en 2θ des principaux pics de diffraction.

tableau 26 *Récapitulatif des pics caractéristiques de DRX du ciment*

| Phases | Positions des pics caractéristiques (°) |
|-------------------|--|
| C ₃ S | 29-30 ; 31 ; 32-33 ; 34,3 ; 38-39 ; 41,2 ; 49-50 |
| C ₂ S | 31 ; 32-33 ; 34,3 ; 39,5 ; 41,2 ; 44-45 |
| C ₃ A | 33,2 ; 47,6 |
| CaCO ₃ | 39,9 ; 43,2 ; 48,5 |
| Portlandite | 18 ; 47,1 |
| Ettringite | 9 |
| Gypse | 12 ; 20,7 |

A-2.5 Porosimétrie au mercure

Le principe réside sur la pénétration de mercure sous pression, dans l'échantillon dont on désire connaître la porosité. Le mercure est un liquide non mouillant, il possède une tension superficielle très élevée (480 mN/m). L'ensemble poreux est assimilé à des capillaires cylindriques. Seule la porosité ouverte est accessible. La force de pénétration du mercure pr^2 va s'opposer à la tension superficielle du solide égale à $\Pi r \delta \cos\theta$. L'égalité entre ces 2 forces permet d'établir la loi de Washburn :

$$P = 2 \frac{\delta}{r} \cos\theta$$

P pression d'intrusion, δ tension superficielle (N/m), r diamètre d'accès des pores (nm), θ angle de contact interfacial (130°). La relation entre la pression et le diamètre des capillaires permet de déterminer la répartition poreuse et le volume poreux de l'échantillon.

A-2.5 Microscopie électronique à balayage

Quand un faisceau d'électrons incident frappe la surface d'un solide, ces électrons peuvent être réfléchis ou absorbés en produisant divers signaux (figure 117). En plus des électrons secondaires, la matière produit des électrons rétrodiffusés, des électrons Auger, et

des rayons X. Si les électrons sont réémis après un choc élastique, il s'agit des électrons rétrodiffusés. Leur nombre par unité de temps est une fonction croissante du numéro atomique moyen de la zone bombardée. Ils fournissent donc des informations de nature chimique. Les électrons incidents peuvent également céder une partie de leur énergie par diffusion multiple sur les atomes (choc inélastique). Les électrons secondaires sont émis avec une très faible énergie à partir d'une faible distance de la surface. Ils sont donc utilisés pour obtenir un contraste topographique de la surface. C'est dans ce dernier mode de fonctionnement que seront faites nos observations.

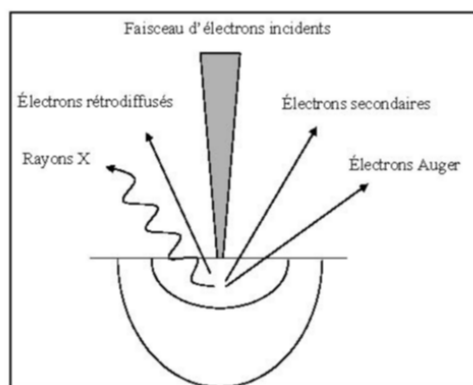


figure 117. Différentes interactions entre un faisceau d'électrons et une surface solide

A-2.6 La granulométrie laser

Le dispositif est constitué d'un faisceau laser, d'une cellule où circulent les particules et de détecteurs. Les particules sont introduites dans le liquide porteur et mises en circulation par une pompe. Les particules éclairées par le laser dévient la lumière de son axe principal. La quantité de lumière déviée et la valeur de l'angle de déviation permettent de déterminer par un calcul matriciel la taille des particules (figure 118). Les particules de grosse taille dévient des quantités importantes de lumière sur des angles faibles par rapport à l'axe de propagation, les petites particules au contraire, dévient des quantités infimes de lumière sur des angles beaucoup plus larges. Les analyses sont effectuées aussi bien sur le ciment que sur les adjuvants.

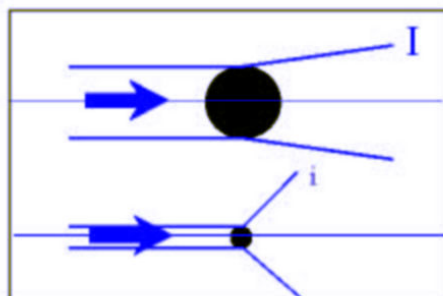


figure 118. Principe de déviation de la lumière suivant le diamètre des particules

La gamme des diamètres mesurables s'étend de $0.05\mu\text{m}$ à $900\mu\text{m}$. La théorie que nous avons utilisée est celle de Fraunhofer, elle assimile les particules à des disques plats et complètement opaques à la lumière. Toutefois cette approximation n'est pas valable pour des particules de diamètre inférieur à $3\mu\text{m}$. En effet pour des dimensions de particules qui avoisinent la longueur d'onde incidente, les phénomènes de réflexion et de réfraction interviennent pour une part non négligeable dans l'intensité diffusée. Il faut alors utiliser la théorie de Mie. Le modèle de Fraunhofer présente l'intérêt de s'affranchir des propriétés optiques (indices de réfraction) de l'échantillon et du milieu porteur, celles-ci n'étant pas toujours disponibles pour le ciment ou pour les polysaccharides étudiés.

A-2.7 La microscopie à force atomique

La microscopie à force atomique (AFM) est sensible aux forces de l'ordre de 10^{-13} à 10^{-5} newtons résultant des interactions entre une pointe très fine et une surface. L'échantillon n'a pas besoin d'être conducteur électrique comme en microscopie électronique. La pointe va être l'objet de forces d'attraction ou de répulsion suivant le relief de l'échantillon (figure 119). Pour mesurer ces forces, la pointe est fixée sur une lame ressort ayant une constante de raideur très faible (0.1 à 10 N/m). Ces forces provoquent une flexion élastique de quelques dixièmes de nanomètres. Le système de détection de la flexion du ressort doit permettre de mesurer des déplacements de la pointe inférieurs à 0.1 nm. Le moyen de détection le plus courant est basé sur la déflexion d'un faisceau laser se réfléchissant sur la surface supérieure du ressort. La raideur k et la déflexion Δz connues, la force F exercée sur la pointe peut être déterminée par la loi de Hooke : $F = k\Delta z$.

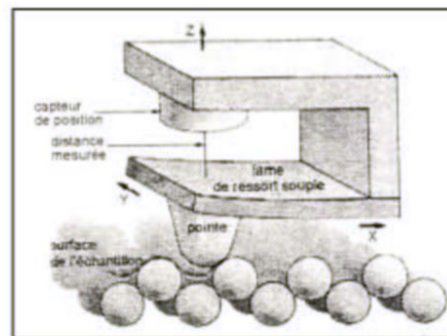


figure 119. Principe de fonctionnement du microscope à force atomique

A-2.8 La spectrométrie infra-rouge

Cette technique d'identification des produits peut être aussi bien utilisée en chimie minérale qu'en chimie organique. Le principe de l'infrarouge est basé sur l'interaction entre un rayonnement électromagnétique du domaine de l'infrarouge et la matière. Dans ce domaine de longueurs d'onde, la matière sous toutes ses formes (gaz, liquide, solide) peut absorber le rayonnement. Lorsque le faisceau effectue un balayage en longueur d'onde de 4000 cm^{-1} à 400 cm^{-1} , l'ensemble des liaisons covalentes sont caractérisées par la mesure de l'absorption d'énergie provenant de la différence d'énergie entre le faisceau incident I et le faisceau transmis I_0 . On obtient ainsi un spectre en pourcentage d'énergie absorbée en fonction des longueurs d'onde. Les pics observés correspondent à des énergies absorbées pour des liaisons atomiques dont l'énergie varie suivant l'environnement. L'identification de ces bandes d'absorption permet d'obtenir les fonctions chimiques présentes dans le produit analysé.

ANNEXE 4. FORMULES DE BOGUE

La formule de Bogue est une **approximation**, elle ne permet pas de remonter avec précision aux concentrations relatives des phases en présence. Certaines conventions doivent être respectées pour pouvoir l'utiliser.

- 1) La composition des 4 phases majeures est C_3S , C_2S , C_3A , C_4AF
- 2) Tout le Fe_2O_3 provient du C_4AF
- 3) L'oxyde Al_2O_3 restant provient du C_3A
- 4) A partir de la quantité de CaO restante ($CaO_{totale} - CaO_{C_3A} - CaO_{C_4AF} - CaO_{chaux\ libre}$) et de la quantité de SiO_2 analysée, on déduit les quantités de C_3S et de C_2S en résolvant un système à 2 équations et 2 inconnues.

Formules de Bogue pour le clinker

$$\begin{aligned} C_3S &= 4.0710 C - 7.6024 S - 1.4297 F - 6.7181 A \\ C_2S &= -3.0710 C + 8.6024 S + 1.0785 F + 5.0683 A \\ C_3A &= - 1.6920 F + 2.6504 A \\ C_4AF &= + 3.0432 F \end{aligned}$$

Formules de Bogue pour un ciment

Pour un ciment, il faut effectuer des corrections sur les teneurs en CaO et SiO_2 , car CaO est également présent dans la chaux libre, les fillers calcaires et le gypse, le SiO_2 est présent dans les ajouts siliceux. Il faut donc appliquer un facteur correctif à CaO en déduisant $0.7SO_3$

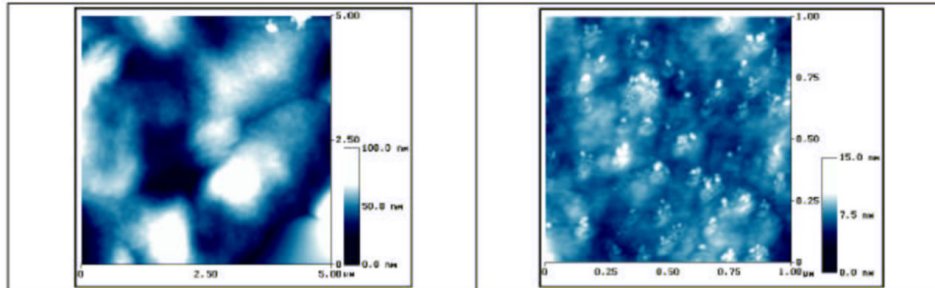
ANNEXE 5. DEPOTS DE POLYSACCHARIDES PAR AFM

Photo 6. Observation du dépôt de HEC B

Sur les dépôts du produit HEC B, on observe également des amas de plusieurs μm . Cependant, la sous-texture est plus difficile à distinguer par rapport à EC 6 000 m. C'est pourquoi nous n'avons pas déterminé leur diamètre.

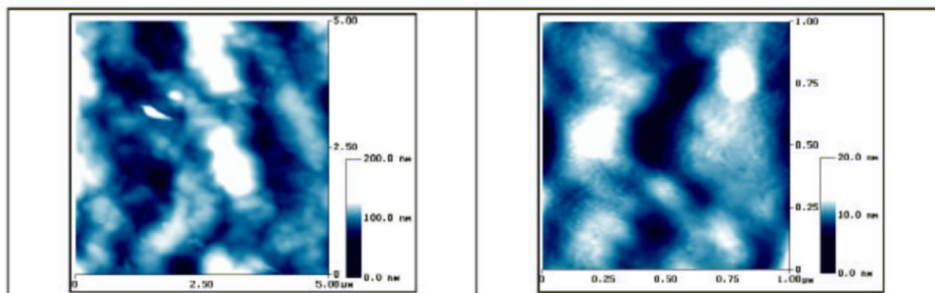


Photo 7. Observation du dépôt de HEC B m

Sur les dépôts de HEC B modifié, les nodules de 100 nm se regroupent également en amas de plusieurs μm . Ici aussi, les grains de la sous-texture sont moins bien définis que pour le dépôt de EC 6000 m, leur diamètre n'ont donc pas été déterminé.

ANNEXE 6. DESOMMATION DES PICS DE DTG

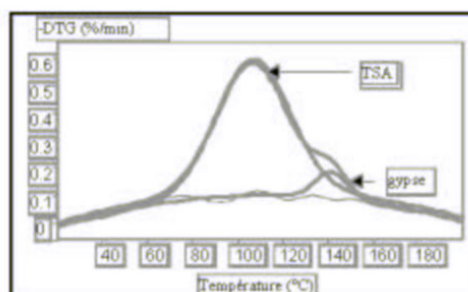


figure 120. Ajustement de la courbe calculée par rapport à la courbe mesurée

La déconvolution est réalisée à partir d'une loi basée sur l'équation d'arrhénius. Les valeurs réelles et calculées sont les données mesurées et calculées. Le bruit de fond est la racine du carré de la moyenne du bruit de fond. La variable n représente le nombre de points et f représente le nombre de variables des pics et de la ligne de base, n-f représente donc le nombre de degrés de liberté.

$$\chi^2 \text{réduit} = \frac{\sum_{i=0}^n \left(\frac{\text{réel} - \text{calculé}}{\text{bruit de fond}} \right)^2}{n - f}$$

| Echantillons | Aire de TSA | Aire de gypse | χ^2 réduit | Bruit de fond | Coefficient de corrélation R^2 | Erreur |
|----------------------------|-------------|---------------|-----------------|---------------|----------------------------------|--------|
| C ₁ anhydre | - | 8.5473 | 47.3274 | 0.0018 | 0.9751 | 0.0122 |
| C ₁ 1h | 27.357 | 2.6714 | 80.8498 | 0.0025 | 0.9835 | 0.0225 |
| C ₁ 1h (2) | 22.184 | 3.6728 | 171.264 | 0.0019 | 0.9753 | 0.0253 |
| C ₁ 2h | 26.006 | 2.999 | 110.301 | 0.0022 | 0.9822 | 0.0236 |
| C ₁ 2h (2) | 27.238 | 2.8686 | 103.926 | 0.0023 | 0.9823 | 0.0238 |
| C ₁ 4h | 31.313 | 2.5015 | 166.462 | 0.0025 | 0.9742 | 0.0323 |
| C ₁ 4h (2) | 30.88 | 2.7873 | 111.119 | 0.0035 | 0.9654 | 0.0370 |
| C ₁ + EC 1h | 20.217 | 3.3808 | 74.05 | 0.0031 | 0.9715 | 0.0268 |
| C ₁ + EC 1h (2) | 17.67 | 4.6211 | 96.1718 | 0.0026 | 0.9673 | 0.0257 |
| C ₁ + EC 1h (3) | 24.55 | 3.22 | 240.708 | 0.0014 | 0.9818 | 0.0226 |
| C ₁ + EC 1h (4) | 17.217 | 4.6088 | 111.671 | 0.0023 | 0.9662 | 0.0252 |
| C ₁ + EC 2h | 25.776 | 2.5424 | 126.612 | 0.0026 | 0.9720 | 0.0298 |
| C ₁ + EC 2h (2) | 21.108 | 3.7076 | 139.263 | 0.0023 | 0.9709 | 0.0270 |
| C ₁ + EC 4h | 24.652 | 3.3280 | 142.371 | 0.0019 | 0.9813 | 0.0237 |
| C ₁ + EC 4h (2) | 26.387 | 2.5246 | 118.672 | 0.0028 | 0.9722 | 0.0309 |
| C ₁ + EC 4h (3) | 27.194 | 2.914 | 128.919 | 0.0020 | 0.9847 | 0.0228 |

| Echantillons | Aire de TSA | Aire de gypse | χ^2 réduit | Bruit de fond | Coefficient de corrélation R^2 | Erreur |
|---|-------------|---------------|-----------------|---------------|----------------------------------|--------|
| C ₁ + EA 1h | 16.69 | 5.3082 | 125.915 | 0.0020 | 0.9725 | 0.226 |
| C ₁ + EA 1h (2) | 15.938 | 5.7718 | 116.621 | 0.0020 | 0.9730 | 0.0216 |
| C ₁ + EA 2h | 17.275 | 4.2083 | 93.8586 | 0.0023 | 0.9740 | 0.0222 |
| C ₁ + EA 2h (2) | 16.863 | 4.7363 | 85.65 | 0.0024 | 0.9740 | 0.0225 |
| C ₁ + EA 4h | 19.859 | 4.0382 | 100.875 | 0.0025 | 0.9739 | 0.0253 |
| C ₁ + EA 8h | 23.77 | 3.5373 | 149.164 | 0.0021 | 0.9758 | 0.0265 |
| C ₁ + EA 8h (2) | 22.23 | 4.14 | 132.581 | 0.0021 | 0.9780 | 0.0244 |
| C ₁ + EA 16h | 30.43 | 2.1026 | 137.479 | 0.0024 | 0.9806 | 0.0287 |
| C ₁ + EA 16h (2) | 31.366 | 2.1330 | 156.334 | 0.0023 | 0.9804 | 0.0293 |
| C ₁ + EA 24h | 37.126 | 0.9656 | 308.761 | 0.0021 | 0.9866 | 0.376 |
| C ₁ + AN 1h | 19.288 | 3.6047 | 106.339 | 0.0021 | 0.9757 | 0.0221 |
| C ₁ + AN 1h (2) | 20.872 | 3.958 | 103.376 | 0.0025 | 0.9749 | 0.0250 |
| C ₁ + AN 2h | 23.769 | 3.3218 | 119.253 | 0.0023 | 0.9786 | 0.0249 |
| C ₁ + AN 2h (2) | 24.22 | 3.2136 | 116.231 | 0.0025 | 0.9760 | 0.0270 |
| C ₁ + AN 4h | 29.509 | 1.6009 | 103.698 | 0.0026 | 0.9824 | 0.0262 |
| C ₁ + AN 4h (2) | 29.405 | 2.1354 | 109.868 | 0.0027 | 0.9797 | 0.0286 |
| C ₁ + AM ₁ 1h | 20.561 | 3.7196 | 109.51 | 0.0023 | 0.9738 | 0.0243 |
| C ₁ + AM ₁ 1h (2) | 15.47 | 2.8134 | 92.6425 | 0.0018 | 0.9768 | 0.0176 |
| C ₁ + AM ₁ 1h (3) | 19.78 | 3.6629 | 91.5593 | 0.0023 | 0.9772 | 0.0220 |
| C ₁ + AM ₁ 2h | 21.818 | 3.1441 | 99.22 | 0.0022 | 0.9798 | 0.022 |
| C ₁ + AM ₁ 2h (2) | 26.418 | 2.4365 | 102.212 | 0.0026 | 0.9792 | 0.0264 |
| C ₁ + AM ₁ 2h (3) | 22.981 | 2.942 | 103.331 | 0.0024 | 0.9781 | 0.0240 |
| C ₁ + AM ₁ 4h | 26.881 | 1.8786 | 99.2087 | 0.0026 | 0.9839 | 0.0260 |
| C ₁ + AM ₁ 4h (2) | 27.723 | 2.2097 | 107.674 | 0.0025 | 0.9809 | 0.0262 |
| C ₁ + AM ₂ 1h | 31.208 | 1.783 | 101.821 | 0.0028 | 0.9814 | 0.0279 |
| C ₁ + AM ₂ 1h (2) | 29.882 | 2.1153 | 19.3149 | 0.0076 | 0.9734 | 0.0336 |
| C ₁ + AM ₂ 2h | 31.047 | 2.1579 | 22 | 0.0068 | 0.9765 | 0.0320 |
| C ₁ + AM ₂ 2h (2) | 32.058 | 2.1192 | 23.2976 | 0.0076 | 0.9716 | 0.0367 |
| C ₁ + AM ₂ 4h | 32.472 | 2.1987 | 20.5849 | 0.0069 | 0.9787 | 0.0311 |
| C ₁ + AM ₂ 4h (2) | 28.927 | 2.1616 | 12.5106 | 0.0099 | 0.9709 | 0.0351 |
| C ₁ + AM ₂ 8h | 35.698 | 1.4967 | 35.068 | 0.0059 | 0.9772 | 0.0347 |
| C ₁ + AM ₂ 8h (2) | 34.503 | 1.3242 | 182.909 | 0.0026 | 0.9759 | 0.0347 |
| C ₁ + 1% AM ₂ 4h | 25.327 | 3.11 | 25.7822 | 0.0060 | 0.9687 | 0.0302 |
| C ₁ + 1% AM ₂ 8h | 25.493 | 2.7646 | 22.823 | 0.0062 | 0.9709 | 0.0299 |
| C ₁ + 1% AM ₂ 16h | 31.77 | 1.9274 | 25.1231 | 0.0071 | 0.9718 | 0.0357 |
| C ₁ + 1% AM ₂ 24h | 34.03 | 1.7213 | 21.9432 | 0.0079 | 0.9724 | 0.0371 |
| C ₁ + 1% AM ₂ 2j | 41.3 | 0.5014 | 18.3232 | 0.0093 | 0.97715 | 0.0397 |
| C ₁ + 3% AM ₂ 1h | 26.95 | 2.8564 | 164.975 | 0.0023 | 0.9745 | 0.0298 |
| C ₁ + 3% AM ₂ 2h | 27.601 | 2.4407 | 274.378 | 0.0018 | 0.9755 | 0.0292 |
| C ₁ + 3% AM ₂ 4h | 28.034 | 2.3591 | 142.629 | 0.0025 | 0.9767 | 0.0298 |
| C ₁ + 3% AM ₂ 8h | 32.015 | 2.0151 | 478.298 | 0.0016 | 0.9744 | 0.0346 |
| C ₁ + 3% AM ₂ 16h | 32.065 | 1.9301 | 179.02 | 0.0026 | 0.9860 | 0.0352 |
| C ₁ + 3% AM ₂ 24h | 32.288 | 1.4712 | 374.116 | 0.0015 | 0.9797 | 0.0308 |
| C ₁ + 3% AM ₂ 2j | 36.561 | 1.2249 | 985.549 | 0.0011 | 0.9795 | 0.0347 |
| C ₂ anhydre | - | 5.2147 | 156.761 | 0.00037 | 0.9854 | 0.0047 |

| Echantillons | Aire de TSA | Aire de gypse | χ^2 réduit | Bruit de fond | Coefficient de corrélation R^2 | Erreur |
|--|-------------|---------------|-----------------|---------------|----------------------------------|--------|
| C ₂ 1h | 6.2646 | 4.9250 | 59.1773 | 0.0008 | 0.9912 | 0.0063 |
| C ₂ 1h (2) | 6.0872 | 4.3598 | 46.0519 | 0.0008 | 0.9905 | 0.0058 |
| C ₂ 2h | 7.9146 | 4.5507 | 71.5117 | 0.001 | 0.9873 | 0.0084 |
| C ₂ 2h (2) | 8.1753 | 4.1913 | 58.333 | 0.0011 | 0.9855 | 0.0088 |
| C ₂ 4h | 9.4524 | 3.8927 | 81.6842 | 0.0011 | 0.9819 | 0.0102 |
| C ₂ 4h (2) | 10.538 | 3.4072 | 129.541 | 0.001 | 0.9805 | 0.0117 |
| C ₂ 8h | 12.237 | 3.3847 | 171.259 | 0.001 | 0.9803 | 0.0124 |
| C ₂ 8h (2) | 11.993 | 3.7064 | 254.899 | 0.0007 | 0.9820 | 0.0117 |
| C ₂ + AM ₂ 1h | 1.8574 | 3.9246 | 80.699 | 0.0004 | 0.9860 | 0.0039 |
| C ₂ + AM ₂ 1h (2) | 1.1973 | 4.0460 | 91.6455 | 0.00035 | 0.9906 | 0.0036 |
| C ₂ + AM ₂ 2h | 2.5114 | 3.8921 | 65.8073 | 0.00045 | 0.9904 | 0.0037 |
| C ₂ + AM ₂ 2h (2) | 1.5874 | 3.8270 | 18.9843 | 0.0013 | 0.9769 | 0.0057 |
| C ₂ + AM ₂ 4h | 2.6696 | 4.1318 | 46.8109 | 0.0005 | 0.9916 | 0.0037 |
| C ₂ + AM ₂ 4h (2) | 2.2761 | 4.2626 | 24.7356 | 0.00092 | 0.9878 | 0.0046 |
| C ₂ + AM ₂ 8h | 3.1522 | 4.3026 | 51.0776 | 0.00053 | 0.9926 | 0.0038 |
| C ₂ + AM ₂ 8h (2) | 3.2394 | 4.3722 | 20.0571 | 0.0009 | 0.9913 | 0.0041 |
| C ₂ + AM ₂ 16h | 3.7630 | 4.1944 | 21.1449 | 0.0010 | 0.9908 | 0.0047 |
| C ₂ + AM ₂ 16h (2) | 4.0945 | 4.0923 | 68.8769 | 0.00056 | 0.9908 | 0.0046 |
| C ₂ + AM ₂ 24h | 5.2353 | 3.7020 | 47.3274 | 0.00071 | 0.9907 | 0.0052 |
| C ₂ + AM ₂ 24h (2) | 4.8199 | 4.1665 | 96.5656 | 0.00048 | 0.9919 | 0.0047 |
| C ₂ + AM ₂ 2j | 7.4347 | 3.9152 | 54.1797 | 0.0011 | 0.975 | 0.0085 |

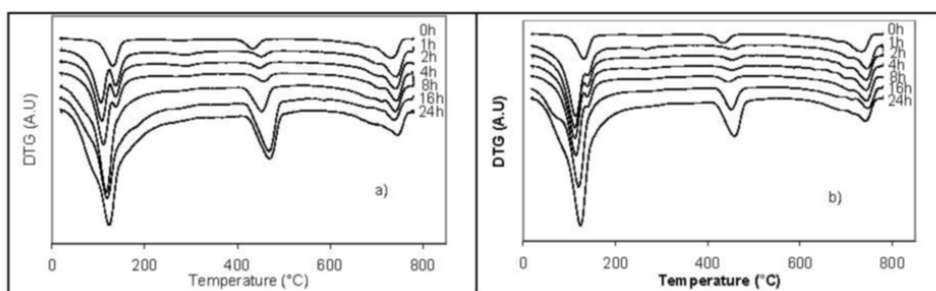


figure 121. Evolution des courbes DTG de a) C₁+EC et b) C₁+AM₂

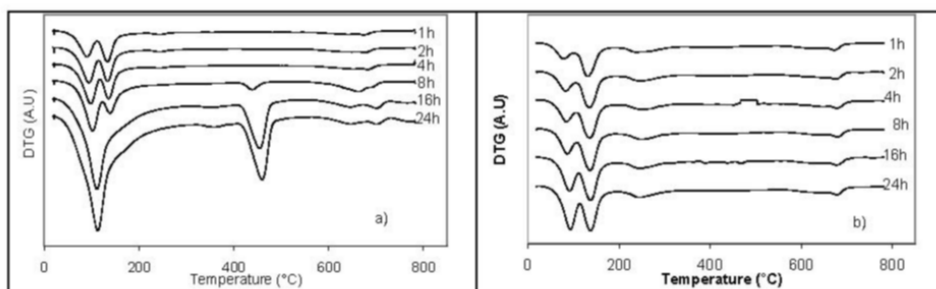


figure 122. Evolution des courbes DTG de a) C₂ et b) C₂+AM₂

ANNEXE 7. METHODE DE RIETVELD

La méthode de Rietveld permet, connaissant les phases en présence, d'ajuster un diagramme théorique au diagramme expérimental par traitement de la forme des pics de diffraction. L'affinement est réalisé par l'algorithme de Newton-Raphson pour minimiser la quantité :

$$\sum_i^N w_i (y_i - y_{ci})^2$$

où y_i est l'intensité brute observée au point i
 y_{ci} représente l'intensité calculée au point i
 $w_i = 1/y_i$ poids de l'intensité i

y_{ci} est déterminé par la somme des réflexions de Bragg

$$y_{ci} = \sum_{j,k} a_j p_{jk} L_{jk} T_{OJ} |F|_{jk}^2 F(2\theta_i - 2\theta_j) P_{jk} + y_{bi}$$

où i = indice du point
 j = indice de la phase $1 < j < 8$
 k = indice des réflexions de Bragg
 a = facteur d'échelle de chaque phase
 p_k = facteur de multiplicité du kème facteur de structure
 L = facteur de polarisation lorentzien
 T_o = facteur Debye-waller
 F = facteur de structure
 Φ = facteur de forme
 P = fonction d'orientation préférentielle

tableau 27 Pourcentages relatifs des phases en présence

| Formule | C ₃ S | C ₂ S | C ₃ A | C ₄ AF | Calcite | Gypse | TSA | CH |
|---------------------------------------|------------------|------------------|------------------|-------------------|---------|---------|---------|----------|
| C ₁ anhydre | 72.8±1.0 | 14.9±0.9 | 4.8±0.5 | - | 4.2±0.3 | 3.3±0.4 | - | - |
| C ₁ 8h | 67.0±1.0 | 14.1±1.0 | 2.8±0.3 | - | 2.2±0.4 | 1.8±0.3 | 5.3±0.7 | 6.9±0.3 |
| C ₁ 24h | 49.8±1.0 | 21.3±1.0 | 3.8±0.4 | - | 3.0±0.3 | - | 6.0±0.9 | 16.1±0.4 |
| C ₁ +EC 8h | 60.2±1.0 | 17.1±0.9 | 4.1±0.3 | - | 5.1±0.5 | 1.9±0.3 | 6.3±0.6 | 5.4±0.3 |
| C ₁ +EC 24h | 48.1±0.8 | 21.3±0.9 | 2.5±0.4 | - | 1.6±0.3 | - | 6.3±0.7 | 20.3±0.5 |
| C ₁ +EA 8h | 73.2±1.0 | 12.5±0.7 | 4.6±0.3 | - | 3.2±0.3 | 2.9±0.4 | 2.5±0.4 | 1.1±0.2 |
| C ₁ +EA 24h | 70.2±0.9 | 13.4±0.7 | 4.8±0.3 | - | 2.2±0.3 | 2.1±0.2 | 4.4±0.5 | 2.8±0.2 |
| C ₁ +AN 8h | 59.2±1.2 | 19.2±1.3 | 3.6±0.3 | - | 0.4±0.1 | 0.4±0.3 | 7.6±0.5 | 9.3±0.3 |
| C ₁ +AN 24h | 48.4±0.8 | 23.0±0.9 | 2.9±0.3 | - | 3.3±0.4 | 0.5±0.3 | 7.0±0.6 | 14.9±0.4 |
| C ₁ +AM ₂ 8h | 72.4±0.9 | 12.1±0.8 | 3.4±0.3 | - | 4.2±0.3 | 2.0±0.3 | 5.3±0.5 | 0.6±0.2 |
| C ₁ +AM ₂ 24h | 53.0±1.0 | 19.2±1.0 | 2.4±0.3 | - | 3.6±0.4 | - | 7.7±0.7 | 14.1±0.4 |
| C ₁ +3%AM ₂ 8h | 73.8±1.0 | 10.7±0.9 | 2.9±0.3 | - | 2.3±0.3 | 2.3±0.3 | 6.9±0.6 | - |
| C ₁ +3%AM ₂ 24h | 73.5±1.1 | 11.8±1.0 | 3.1±0.3 | - | 4.6±0.4 | 1.5±0.3 | 5.5±0.6 | - |
| C ₂ 8h | 58.5±1.1 | 19.0±1.0 | - | 15.6±0.8 | - | 2.1±0.4 | 1.7±0.5 | 3.0±0.6 |
| C ₂ 24h | 46.5±1.3 | 21.7±1.3 | - | 15.3±0.8 | 2.3±0.5 | - | 3.5±0.5 | 10.6±0.5 |
| C ₂ + AM ₂ 8h | 62.6±1.0 | 19.5±1.0 | - | 16±0.6 | - | 1.9±0.3 | - | - |
| C ₂ + AM ₂ 24h | 82.1±1.2 | 6.8±0.9 | - | 9.8±0.7 | - | 1.3±0.3 | - | - |

BIBLIOGRAPHIE

- [1] R.ALEN, E.KUOPPALA, P.OESCH (1996). Formation of the main degradation compound groups from wood and its components during pyrolysis, Journal of Analytical and applied Pyrolysis **36** : 137-148.
- [2] S.J.ANGYAL (1989). Complexes of metal cations with carbohydrates in solution. Avances in carbohydrates chemistry and biochemistry **47**: 2-43.
- [3] M.J.ANTAL (1983). Biomass pyrolysis : A review of the literature Part 1-carbohydrate pyrolysis. Advances in solar energy: 61-111.
- [4] E.BADENS (1998). Etude de l'adsorption de l'eau sur les cristaux de gypse et de son influence sur les propriétés mécaniques du plâtre pris pur et additivé, Thèse AIX-MARSEILLE III.
- [5] E.BALNOIS, K.J.WILKINSON (2002). Sample preparation techniques for the observation of environmental biopolymers by atomic force microscopy. Colloids and surfaces A: Physicochemical and engineering aspects **207**: 229-242.
- [6] P.BARRET, D.BERTRANDIE, D.MENETRIER (1980). Comparative study of CSH formation from supersaturated solutions and C₃S solution mixtures. 7th International Conference on the Chemistry of Cement, Paris.
- [7] P.BARRET, D.BERTRANDIE (1997), Importance of the liquid to solid weight ratio in the powdered solid-liquid reactions, Solid State Ionics **101-103**: 359-365.
- [8] J.BENSTED(1974 September/October). Some applications of infrared and raman spectroscopy in cement chemistry. Part 3-Hydration of Portland cement and its constituents. Cement technology: 440-450.
- [9] J.BENSTED (1983). Early hydration of portland cement-effects of water/cement ratio. Cement & Concrete Research **13**: 493-498.
- [10] J.BENSTED (1987). Some applications of conduction calorimetry to cement hydration. Advances in Cement Research **1 n°1**: 35-44.
- [11] A.BEZJAK, I.JELENIC (1980). On the determination of rate constants for hydration processes in cement pastes. Cement & Concrete Research **10**: 553-563.
- [12] J.I.BHATTY, D.DOLLIMORE, G.A.GAMLEN, R.J.MANGABHAI, H.OLMEZ (1986). Estimation of calcium hydroxide in OPC, OPC/PFA and OPC/PFA/polymer modified systems. Thermochimica Acta **106**: 115-123.
- [13] J.I.BHATTY (1991). A review of the application of thermal analysis to cement-admixture systems. Thermochimica Acta **189**: 313-350.
- [14] J.J.BOON, I.PASTOROVA, R.E.BOTTO, P.W.ARISZ, (1994). Structural studies on cellulose pyrolysis and cellulose chars by PYMS, PYGCMS, FTIR, NMR and by wet chemical techniques. Biomass and bioenergy **7, n°1-6**: 25-32.
- [15] P.BREDY (1990). Etude de la microstructure des liants pouzzolaniques de synthèse. Utilisation de la porosimétrie au mercure. Thèse INSA Lyon.
- [16] E.BREVAL, H.F.W.TAYLOR (1976). C₃A hydration. Cement and concrete research **6**: 129-138.

- [17] P.W.BROWN, J.POMMERSHEIN, G.FROHNSDORFF (1985), A kinetic model for the hydration of tricalcium silicate, Cement and Concrete Research **15**: 35-41.
- [18] G.M.BRUERE (1963). Importance of mixing sequence when using set retarding agents with portland cement. Nature **199**: 32-33.
- [19] G.M.BRUERE (1966). Set-retarding effects of sugars in Portland cement pastes. Nature **212**: 502-503.
- [20] B.CASU, M.CHIRUZZI, F.TEGIACCHI, G.ZOPPETTI (1980). Interaction of aluminates with carbohydrates and aldonates. Proceeding of the 7th International Symposium of Chemistry of Cement, Paris. 558-563
- [21] Y.CHEN, I.ODLER (1992). On the origin of portland cement setting. Cement and Concrete Research **22**: 1130-1140.
- [22] M.COLLEPARDI, L.MASSIDA (1971). Hydration of tricalcium silicate, Journal of American Ceramic Society **54**: 419-422.
- [23] M.COLLEPARDI, S.MONOSI, G.MORICONI, M.PAURI (1984). Influence of gluconate, lignosulfonate or glucose on the C₃A hydration in the presence of gypsum with or without lime, Cement and concrete research **14**: 105-112.
- [24] C.COMPARET, A.NONAT, S.POURCHET, J.P.GUICQUERO, E.GARTNER, M.MOSQUET (1997). Chemical interaction of Di-Phosphonate terminated Monofunctional Polyoxyethylene Superplasticizer with hydrating Tricalcium silicate. Proceeding of the Sixth CANMET/ACI International Conference on Superplasticizers and Other Chemical Admixtures in Concrete.
- [25] R.A.COOK, K.C.HOVER (1999). Mercury porosimetry of hardened cement pastes. Cement & Concrete Research **29**: 933-943.
- [26] S.S.CUTIE, C.G.SMITH (1995). Determination of Methocel A15-LV cellulose ether in blends with microcrystalline cellulose. Journal of chromatography A **693**: 371-375.
- [27] K.E DAUGHERTY, M.J.Jr KOWALESKY. (1968). Effects of organic compounds on the hydration reactions of Tricalcium Aluminate. Proceeding of the 5th Int symp on chem of cements, Tokyo, **IV-45**, 42-52
- [28] A.W.DECHO (1999). Imaging an alginate polymer matrix using atomic force microscopy. Carbohydrate research **315**: 330-333.
- [29] I.M.DEMIATE, N.DUPUY, J.P.HUVENNE, M.P.CEREDA, G.WOSIACKI (2000). Relationship between baking behaviour of modified cassava starches and starch chemical structure determined by FTIR spectroscopy. Carbohydrate polymers **42**: 149-158.
- [30] D.R.DEWACKER, B.MCAD (1996). Cement mortar systems using blends of polysaccharides and cold-water-soluble, unmodified starches. Brevet US n°5,575,840
- [31] S.DIAMOND (1971). Interactions between cement minerals and hydroxycarboxylic-acid retarders: I, Apparent adsorption of salicylic acid on cement and hydrated cement compounds. Journal of The American Ceramic Society **54 n°6**: 273-276.

- [32] R.B.EVANS, O.B.WURZBURG (1967). Production and use of starch dextrins. dans *Starch Chemistry and Technology*. R.L.WHISTLER, E.F.PASCHALL, New-York and London. II, Chap XI, 254-276
- [33] P.FAUCON (1997). Durabilité du béton : physico-chimie de l'altération par de l'eau, Thèse Université de Cergy-Pontoise.
- [34] P.FIERENS, J.P.VERHAEGEN (1976), Induction period of hydration of tricalcium silicate, *Cement and Concrete Research* **6** : 287-292.
- [35] P.FIERENS, J.P.VERHAEGEN (1976), Hydration of tricalcium silicate in paste - Kinetics of calcium ions dissolution in the aqueous phase, *Cement and Concrete Research* **6** : 337-342.
- [36] R.J.FLATT, Y.F.HOUST (2001). A simplified view on chemical effects perturbing the action of superplasticizers. *Cement and Concrete Research* **31**: 1169-1176.
- [37] Y.FU, P.GU, P.XIE, J.JBEAUDOIN (1995). A kinetic study of delayed ettringite formation in hydrated Portland cement paste. *Cement & Concrete Research* **25**: 63-70.
- [38] M.FUKUHARA, S.GOTO, K.ASAGA, M.DAIMON, R.KONDO (1981). Mechanisms and kinetics of C₄AF hydration with gypsum *Cement & Concrete Research* **11**: 407-414.
- [39] M.C.GARCI JUENGER, H.M.JENNINGS (2002). New insights into the effects of sugar on the hydration and microstructure of cement pastes. *Cement & Concrete Research* **32**: 393-399.
- [40] S.GARRAULT-GAUFFINET, A.NONAT (1999), Experimental investigation of calcium silicate hydrate (C-S-H) nucleation, *Journal of crystal growth* **200**: 565-574
- [41] S.GARRAULT, A.NONAT (2001). Hydrated layer formation on tricalcium and dicalcium silicate surfaces : Experimental study and numerical simulations, *Langmuir* **17** : 8131-8138.
- [42] S.GARRAULT-GAUFFINET (1998). Etude expérimentale et par simulation numérique de la cinétique de croissance et de la structure des hydrosilicates de calcium, produits d'hydratation des silicates tricalcique et dicalcique, Thèse Université de Bourgogne, UFR des Sciences et Techniques.
- [43] M.A.GLAUS, L.R.VAN LOON, S.ACHATZ, A.CHODURA, K.FISCHER (1999). Degradation of cellulosic materials under the alkaline conditions of a cementitious repository for low and intermediate level radioactive waste, Part I Identification of degradation products. *Analytica Chimica Acta* **398**: 111-122.
- [44] A.GROBE (1989). *Polymer Handbook*. J.BRANDRUP, E.H.IMMERGUT. New York: 117-170.
- [45] S.A.HAMID (1981). The crystal structure of the 11Å natural tobermorite Ca(SiO₇(OH)_{1.5}).H₂O. *Zeitschrift für Kristallographie* **154**: 189-198.
- [46] W.C.HANSEN (1960). Actions of calcium sulfate and admixtures in portland cement paste, Symposium on admixtures in concrete *ASTM Technical Publication* **266**: 3-37.

- [47] D.HRECZUK-HIRST, D.CHICCO, L.GERMAN, R.DUNCAN (2001). Dextrins as potential carriers for drug targeting : tailored rates of dextrin degradation by introduction of pendant groups. International Journal of Pharmaceutis **230**: 57-66.
- [48] I.JAWED, J.SKALNY (1978). Alkalies in cement : a review II. Effects of alkalies on hydration and performance of portland cement. Cement and Concrete Research **8**: 37-52.
- [49] S.P.JIANG, J.C.MUTIN, A.NONAT (1995). Studies on mechanism and physico-chemical parameters at the origin of the cement setting. I. The fundamental processes involved during the cement setting. Cement and Concrete Research **25 n°4**: 779-789.
- [50] C.JOLICOEUR, M.A.SIMARD (1998). Chemical Admixture-Cement Interactions : Phenomenology and Physico-Chemical Concepts. Cement and Concrete Composites **20**: 87-101.
- [51] C.M.KEARY (2001). Characterization of METHOCEL cellulose ethers by aqueous SEC with multiple detectors. Carbohydrate Polymers **45**: 293-303.
- [52] D.KLEMM, B.PHILIPP, T.HEINZE, U.HEINZE, W.WAGENKNECHT (1998). Etherification of cellulose. dans Comprehensive Cellulose chemistry, WILEY-VCH. **2**: 207-248.
- [53] I.KLUR (1996). Etude par RMN de la structure des silicates de calcium hydratés, Thèse Paris VI.
- [54] C.J.KNILL, J.F.KENNEDY (2003). Degradation of cellulose under alkaline conditions. Carbohydrate Polymers **51**: 281-300.
- [55] T.KONDO, C.SAWATARI, R.St.J.MANLEY, D.G.GRAY (1994). Characterization of hydrogen bonding in cellulose-synthetic polymer blend systems with regioselectivity substituted methyl cellulose. Macromolecules **27**: 210.
- [56] U.LUDWIG, C.URRUTIA (1986). Influence of sucrose on the setting of portland cement. Proceedings of the 8th International Congress on The Chemistry of Cement, Rio de Janeiro. 520-522
- [57] U.LUDWIG, C.URRUTIA (1989). The mechanism of the action of saccharose on the setting and hardening of cements. Zement-Kalk-Gips **8**: 431-436.
- [58] K.LUKE, G.LUKE (2000). Effect of sucrose on retardation of portland cement. Advances in cement research **12 n°1**: 9-18.
- [59] D.R.MACPHERSON, H.C.FISCHER (1960). The effect of water-reducing admixtures and set retarding admixtures on the properties of hardened concrete. Symposium on admixtures in concrete ASTM special technical publication **266**: 201-217.
- [60] S.MAXIMILEN, J.PERA, M.CHABANNET (1997). Study of the reactivity of clinkers by means of the conductometric test. Cement & Concrete Research **27**: 63-73.
- [61] S.MAXIMILIEN (1995). Contribution à l'étude du comportement rhéologique des bétons fluides, Thèse INSA Lyon.

- [62] L.MENTINK J.P.GRAUX (1998). Adjuvants pour liants minéraux à base de disaccharide hydrogéné, liants minéraux adjuvants et leur procédé de préparation. Brevet FR n° 98 01642
- [63] N.B.MILESTONE (1976). The effect of lignosulfonate fractions on the hydration of tricalcium aluminate. Cement and Concrete Research **6**: 89-102.
- [64] N.B.MILESTONE (1977). The effect of glucose and some glucose oxidation products on the hydration of tricalcium aluminate. Cement & Concrete Research **7**: 45-52.
- [65] N.B.MILESTONE (1979). Hydration of tricalcium silicate in the presence of lignosulfonates, glucose and sodium gluconate. Journal of american ceramic society **62** n°7-8: 321-324.
- [66] M.Y.A.MOLLAH, W.YU, R.SCHENNACH, D.L.COCKE (2000). A fourier transform infrared spectroscopic investigation of the early hydration of portland cement and the influence of sodium lignosulfonate. Cement & Concrete Research **30**: 267-273.
- [67] S.MONOSI, G.MORICONI, M.PAURI, M.COLLEPARDI (1983), Influence of lignosulphonate, glucose, and gluconate on the C₃A hydration, Cement & Concrete Research **13**:568-574.
- [68] MONOSI.S, MORICONI.G, (1982), COLLEPARDI.M, Combined effect of lignosulfonate and carbonate on pure portland clinker compounds hydration. III. Hydration of tricalcium silicate alone and in the presence of tricalcium aluminate. Cement & Concrete Research **12**: 425-435.
- [69] A.MOORE, H.F.W.TAYLOR (1968). Crystal structure of ettringite. Nature **218**: 1048-1049.
- [70] K.NIEMELÄ (1990), Conversion of xylan, starch, and chitin into carboxylic acids by treatment with alkali, Carbohydrate research **204**: 37-49.
- [71] S.NILSSON, L-O.SUNDELOF, B.PORSCH (1995). On the characterization principles of some technically important water soluble non-ionic cellulose derivatives. Carbohydrate Polymers **28**: 265-275.
- [72] A.NONAT, X.LECOQ (1996). The structure, stoichiometry and properties of C-S-H prepared by C₃S hydration under controlled conditions. Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy of Cement-Based Materials P.COLOMBET, A-R.GRIMMER, H.ZANNI, P.SOZZANI, SPRINGER: 197.
- [73] I.ODLER and S.ABDUL-MAULA (1984). Possibilities of quantitative determination of the Aft-(ettringite) and Afm-(monosulfate) phases in hydrated cement pastes. Cement and Concrete research **14**: 133-141.
- [74] J.ODLER, H.DORR (1979). Early hydration of tricalcium silicate II. The induction period. Cement & Concrete Research **9**: 277-284.
- [75] Y.OHAMA (1998). Polymer-based admixtures. Cement and Concrete Composites **20**: 189-212.

- [76] T.J.PAINTER (1988). Control of depolymerisation during the preparation of reduced dialdehyde cellulose. Carbohydrate Research **179**: 1-10.
- [77] PLISKIN La fabrication du ciment. Paris, Eyrolles.
- [78] A.POPOVA, G.GEOFFROY, M-F RENOU-GONNORD, P.FAUCON, E.GARTNER (2000). Interactions between polymeric dispersants and calcium silicate hydrates. Journal of american ceramic society **83** [10]: 2556-2560.
- [79] R.W.PREVITE, W.R.GRACE (1971). Some insights on the mechanism of saccharide set retardation of portland cement. Cement & Concrete Research **1**: 301-316.
- [80] V.S.RAMACHANDRAN, M.S.LOWERY (1992). Conduction calorimetric investigation of the effect of retarders on the hydration of portland cement. Thermochemica Acta **195**: 373-387.
- [81] V.S.RAMACHANDRAN (1972). Interaction of calcium lignosulfonate with tricalcium silicate, hydrated tricalcium silicate and calcium hydroxide. Cement and Concrete Research **2**: 179-194.
- [82] R.W.SATTERTHWAITE, J.IWINSKI.D (1973). Starch dextrins. dans Industrial Gums : Polysaccharides and their derivatives. R.L.WHISTLER, Academic Press, New York and London, 2^{ème} Edition, Chap XXVI, 577-587
- [83] N.SAUVAT, R.SELL, E.MOUGEL, A.ZOULALIAN (1999). A study of ordinary portland cement hydration with wood by isothermal calorimetry. Holzforschung **53** n°1: 104-108
- [84] J.SCHUBERT, A.LINDENBAUM (1952). Stability of alkaline earth-organic acid complexes measured by ion exchange. Journal of American Chemical Society **74**: 3529-3532.
- [85] J.SCHULZE (1999). Influence of water-cement ratio and cement content on the properties of polymer-modified mortars. Cement and Concrete Research **29**: 909-915.
- [86] C.SCHWARZINGER, I.TANCZOS, H.SCHMIDT (2001). Pyrolysis-gas chromatography/mass spectrometry and thermal assisted hydrolysis and methylation (THM) analysis of various cellulose ester. Journal of Analytical and Applied Pyrolysis **58-59**: 513-523.
- [87] K.L.SCRIVENER (1984). The development of microstructure during the hydration of Portland cement, Thèse Université de Londres.
- [88] P.SELIGMANN, N.R.GRENNING (1964). Studies of early hydration reactions of portland cement by X-ray diffraction. Highway Research Record **62**: 80-105.
- [89] P.SHILDNECK, C.E.SMITH (1967). Production and Uses of Acid Modified Starch. dans Starch : Chemistry and Technology, Academic press, NEW YORK and LONDON, **II**, Chap IX, 217-234.
- [90] D.A.SILVA., V.M.JOHN, J.L.D.RIBEIRO, H.R.ROMAN (2001). Pore size distribution of hydrated cement pastes modified with polymers. Cement and Concrete Research **31**: 1177-1184.

- [91] D.A.SILVA, H.R.ROMAN, P.J.PGLEIZE (2002). Evidences of chemical interaction between EVA and hydrating Portland cement. Cement and concrete research **32**: 1383-1390.
- [92] N.B.SINGH (1976). Effect of gluconates on the hydration of cement. Cement and concrete research **6**: 455-460.
- [93] N.B.SINGH (1977). Effect of saccharates on the hydration of cements. Indian Journal of Technology **15**: 256-258.
- [94] J.SKALNY, J.F.YOUNG (1980). Mechanisms of portland cement hydration. Proceeding of 7th international congress on the chemistry of cement, Paris, **II-1**:3-45
- [95] J.G.M. De JONG, H.N.STEIN, J.M.STEVELS (1967). Hydration of tricalcium silicate. Journal of Applied Chemistry **17**: 246-250.
- [96] S.SUZUKI, S.NISHI (1959). Influence of saccharides and other organic additives on the hydration of portland cement. Rev. 13th General Meeting of the Japan Cement Engineering Association 34-35.
- [97] M.E.TADROS, J.SKALNY, R.S.KALYONCU (1976). Early hydration of tricalcium silicate. Journal of American Ceramic Society **59** 344-347.
- [98] Y.TANAKA, T.URYU, M.YAGUCHI (1996). Cement compositions containing a sulfated polysaccharide and method, Brevet US n°5,573,589
- [99] H.E.VIVIAN, J.H.TAPLIN (1962). Some chemical additions and admixtures in cement paste and concrete. Proceeding of 4th International Symposium on the chemistry of cement, Washington **VII-1**:909-926
- [100] H.F.W.TAYLOR (1990). Cement chemistry. LONDON, Academic press limited: 187-241.
- [101] N.L.THOMAS, J.D.BIRCHALL (1983). The retarding action of sugars on cement hydration. Cement & Concrete Research **13**: 830-842.
- [102] Y.TONG, H.DU, L.FEI (1991). Comparison between the hydration processes of tricalcium silicate and beta-dicalcium silicate. Cement & Concrete Research **21**: 509-514.
- [103] F.VALLEE (1999). Durabilité des composites polymères / ciment : Application au cas des enduits minces sur isolants, Thèse INPG école française de papeterie.
- [104] K.VERCAMMEN, M.A.GLAUS, L.R.VAN LOON (1999). Complexation of calcium by α -Isosaccharinic acid under alkaline conditions. Acta Chemica Scandinavica **53**: 241-246.
- [105] C.VERNET (1992). La chimie de l'hydratation du ciment, Division Matériaux Technodes S.A.
- [106] R.VOCKA, C.GALLE, M.DUBOIS, P.LOVERA (2000). Mercury intrusion porosimetry and hierarchical structure of cement pastes. Theory and experiment. Cement & Concrete Research **30**: 521-527.

- [107] P.WANG, J.WU (1997). Influence of sucrose on the setting of portland cement. Proceedings of the 10th International Congress on the Chemistry of Cement. 3iii006
- [108] R.L.WHISTLER, J.N.BEMILLER. (1958). Alkaline degradation of polysaccharides. Advances in Carbohydrate Chemistry and Biochemistry **13**: 289-329.
- [109] WOLTER.A Zem.Kalk.Gips **38**: 612.
- [110] O.B.WURZBURG. Starch in the food industry. dans Handbook of food additives, 2^{ème} Edition: 361-411.
- [111] B.Y.YANG, R.MONTGOMERY (1996). Alkaline degradation of glucose : effect of initial concentration of reactants. Carbohydrate Research **280**: 27-45.
- [112] J. F. YOUNG (1968). The influence of sugars on the hydration of tricalcium aluminate. Proceedings of the fifth international Symposium on the chemistry of cement, Tokyo. **II-26**: 256-267
- [113] J.F.YOUNG (1970). Effect of organic compounds on the interconversions of calcium aluminate hydrates, Hydration of tricalcium aluminate. Journal of The American Ceramic Society **53 n°2**: 65-69.
- [114] J.F.YOUNG (1972). A review of the mechanisms of set retardation in portland cement pastes containing organic admixtures. Cement & Concrete Research **2**: 415-433

RESUME : ASPECTS PHYSICO-CHIMIQUES DE L'INTERACTION CIMENT-POLYSACCHARIDES

MOTS CLES : Hydratation du ciment, adjuvants organiques, polysaccharides, mortier

Les polysaccharides sont des retardateurs de prise qui confèrent au mortier une excellente rétention d'eau et une augmentation de la durée de maniabilité. Dans le but de rationaliser l'emploi de ces adjuvants dans les mortiers industriels, nous avons étudié l'effet de leur introduction sur l'hydratation du ciment afin d'élucider les mécanismes d'interaction.

Compte tenu du peu d'informations disponibles sur ces adjuvants et du constat que les propriétés du mortier sont fortement dépendantes du polysaccharide introduit, nous avons tout d'abord réalisé une étude des matières premières. Nous avons ainsi rassemblé des données structurales sur les adjuvants (nature du substituant, masse moléculaire moyenne).

L'étude de l'hydratation du ciment adjuvanté en milieu dilué ($E/C=20$) permet de proposer des mécanismes. Les polysaccharides n'agissent ni sur la dissolution du ciment, ni sur la germination-croissance des premiers hydrates. Le mécanisme prépondérant semble être l'adsorption sur les premiers hydrates ralentissant ou bloquant ainsi l'hydratation.

L'étude en milieu concentré ($E/C<0,5$) se rapproche des conditions réelles d'utilisation. La détermination des teneurs en hydrates montre que, parmi les adjuvants, l'éther d'amidon et la dextrine AM_2 sont les retardateurs les plus forts. Pour ces adjuvants, d'une part l'ettringite est stabilisée et d'autre part les formations des CSH et de la portlandite sont retardées.

Une discussion des différents mécanismes d'interaction possibles est abordée.

ABSTRACT : PHYSICO-CHEMICAL ASPECTS OF CEMENT-POLYSACCHARIDES INTERACTIONS

KEYWORDS : cement hydration, organic admixture, polysaccharides, mortar

Polysaccharides are set-retarding admixtures which contribute to water retention and workability of mortars. In order to rationalise the use of these admixtures in mortars, we studied the effect of polysaccharides on cement hydration with the intention to elucidate interaction mechanisms.

In front of the lack of information concerning these admixtures and the effect of polysaccharides mortars properties, we realised first a study on raw materials. Hence we gathered structural data on admixtures such as substitute nature and the average molecular weight.

Cement hydration in dilute media ($W/C=20$) allows us to propose mechanisms. Polysaccharides neither act on cement dissolution nor on first hydrates nucleation. The predominant mechanism seems to be the adsorption on first hydrates hence slowing down or delaying cement hydration.

The study in concentrated media ($W/C<0.5$) is closer to real conditions of use. Hydrates quantification shows that among the admixture studied starch ether (EA) and dextrin (AM_2) are the more powerful set-retarding admixtures. With these admixtures on one hand ettringite phase is stabilised and on the other hand CSH and portlandite formations are delayed.

A discussion of the different possible mechanisms of interaction is proposed.